広島・鳥取花崗岩の黒雲母の D/H と $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比

—花崗岩の冷却過程における水—

D/H AND $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ RATIOS OF BIOTITES FROM THE HIROSHIMA AND TOTTORI
BATHOLITHS —WATER IN COOLING PROCESSES OF GRANITES

本 間 弘 次 (Hiroji Honma)*

D/H ratios have been obtained for biotites and chlorites from epizonal granites of the Chugoku belt, Southwest Japan. A good correlation between oxygen isotopic features of the rock and D/H ratio of its biotite made it possible to distinguish five types of biotite.

Type-O: Primary biotites. Coexisting minerals are in near oxygen isotopic equilibrium at a magmatic temperature. δD values of biotites vary only from -89 to -96‰.

Type-O': Contamination of magma by some basic materials. Coexisting minerals are not in oxygen isotopic equilibrium. Biotites have relatively high $\delta^{18}\text{O}$ and δD values compared to those of type-O.

Type-I: Chloritization by residual fluids. Biotites are enriched in ^{18}O , but their δD values are well within the range for biotites of type-O.

Type II: Deuteric isotope exchange with meteoric water at high temperatures. Coexisting minerals are depleted in ^{18}O on varying degrees and except for feldspar-biotite pairs they are not in oxygen isotopic equilibrium with each other. δD values of biotites also are low.

Type-III: Deuteric isotopic exchange with meteoric water at low temperatures — hydrothermal alteration. Biotites contain 3.5–4.5% water. Quartz is oxygen isotopically comparable to those in type-O, whereas biotite and many of feldspars are much depleted in ^{18}O . Biotites have very low δD values.

1. ま え が き

日本の花崗岩類に含まれる黒雲母と角閃石の水素同位体比 (D/H) は, Kuroda *et al.* (1974), Kuroda *et al.* (1977) などにより, 精力的に研究され, 共存するこれらの鉱物間の水素同位体平衡の問題・花崗岩マグマの中の水の存在状態・水素同位体比などが明らかにされている。

中国地方に出現する白亜紀～古第三紀の花崗岩類のうち, 広島地盤や鳥取地盤で代表される中国帯の花崗岩は, いわゆる“領家古期”のようなタイプの花崗岩類と比較すると, 黒雲母の緑泥石化が普遍的かつ著しいところに1つの特徴をもつ。また, カリ長石との反応によって, カリ長石との接触部の黒雲母の周縁部が, 蠕虫状形態をとり, 場合によっては, 白雲母が形成されるような作用や, カリ長石粒子間に, 細粒の曹長石集合体を形成する作用なども, この地域の花崗岩に頻繁に認められ

る特徴である。いずれも, 固結後の引続く高温時における後退作用を意味することは疑いなかろうが, このような作用は, 水の存在によって助長される可能性があり, その有無・強弱は, 花崗岩固結の場の特性を強く反映するものと考えられる。

この報告では, 中国帯の白亜紀～古第三紀花崗岩類の黒雲母と緑泥石の D/H を測定し, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比との関連で, これら花崗岩類の固結時および引続く冷却期に存在した水の性格と, その関与した変質過程について論じる。

2. 測定試料

今回 D/H 比を測定したのは, 既に $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の得られている試料の一部で, 山口県岩国市および広島県南部～中部に至る広島地盤からの花崗岩 (花崗閃緑岩2試料を含む) と, 鳥取県三朝町～岡山県奥津町附近の鳥取

* 岡山大学温泉研究所

底盤 (こゝでは、奥津花崗閃緑岩体をも含めている) からの花崗閃緑岩・花崗岩中の黒雲母および緑泥石である。岩石試料の採取地点・岩石学的記載および $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比については、Honma and Sakai (1976) および, Honma (1978) を参照されたい。

測定に供した鉱物試料の多くは 97% 以上の純度をもつ。緑泥石との分離が困難で、この純度の黒雲母試料を得られなかった 4 岩石 (HS 71, HS 74, ON 1, MS 147) については、黒雲母と緑泥石がそれぞれ 90% 以上含まれる 2 種試料を測定し、各試料中の両鉱物の量比と測定値とから、D/H と水含量を推算した。量比の見積りにては最大 5% の誤差が予想される。

3. D/H の測定法と結果

試料からの結合水の焼出しには、白金ルツボを高周波炉で加熱させ試料を熔融させる常法 (Friedman and Smith, 1958) と異なり、外径 7mm・長さ約 20cm の、底を封じた透明石英管を反応管として使用した。大気中 1000°C で約 30 分加熱した反応管をデシケーターに保存し、約 2mg の水を得るべく秤量した試料を、大気中で反応管に入れ、ステンレス製継手でラインに接続する。ガスケットにはテフロンを用いた。反応管の下部 15cm までは、真空中で 130°C に 1 時間保持し、継手上部まではバーナーで約 100°C に加熱、反応管と試料の脱湿をおこなった。

焼出しの最後は、1200°C で 30 分保持した。この加熱により、角閃石試料は完全に熔融するが (角閃石のデータはまだ不充分であるので、本報告で触れない)、黒雲母と緑泥石は熔融しなかった。これらについては、ハンドバーナーで、底から徐々に強熱し、石英管と共に試料を完全に熔融させた。この方法は、当研究所熱水地球化学部門で硫化物の焼出しに用いている方法にヒントを得たもので、注意深くおこなえば (石英管の最下部から上部へ、ゆっくりと熔融させていく) 1400°C 以上に加熱出来、真空の破れることはない。勿論冷却していく際に、熔融部分のみ激しく破碎される。

生じた水および水素ガスを、700°C に加熱した CuO 炉を通じて一度水の形として回収した後、金属ウランによる常法で還元して水素ガス試料を得、質量分析をおこなった。D/H 比は通例に従い、

$$\delta D = \left[\frac{(D/H)_{\text{試料}}}{(D/H)_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 1000 (\text{‰})$$

で定義される δD で表わした (SMOW は標準平均海水)。また、A・B 両鉱物間の同位体分別は、 $\Delta_{A-B} (= \delta_A - \delta_B)$ で示すが、これは Δ が小さい場合には、 $1000 \ln \alpha_{A-B} (\alpha$

は同位体分離定数) にほぼ等しい。

焼出過程を含めた重複測定で、 δD 値の再現性は $\pm 1.5 \text{‰}$ の範囲に収まる。従って、今回得られた測定値同士の議論には、この範囲の精度を期待して差えない。しかし、今回の測定に当って、従来の方法とのクロスチェックをして居らず、従って、公表されているデータとの比較をする際には、若干大きな誤差を覚悟しなければならない。

水含量と D/H の測定値を Table 1 に示す。

Table 1

Hiroshima batholith				
	biotite		chlorite	
	δD	H ₂ O	δD	H ₂ O
HS 5	-90.2	3.2		
HS 7	-94.5	3.3		
YN 37	-89.6	3.4		
HS 8	-99.7	3.4		
HS 1	-93.6	3.1		
HS 58	-93.1	3.6		
HS 71	-89.3	3.2	-88.3	7.2
HS 74	-92.4	3.4	-92.6	7.6
HS 76	-95.9	3.6		
HS 12	-95.0	3.5		
HS 60	-110.9	3.5		
HS 17	-96.6	3.3		
HS 78	-100.3	4.0		

Tottori batholith

	biotite		chlorite	
	δD	H ₂ O	δD	H ₂ O
MS 70	-89.2	3.2		
ON 4	-101.0	3.4		
MS176	-107.0	3.5		
MS 69	-91.9	3.1		
MS 67	-108.8	3.5		
ON 1	-113.5	3.6	-107.2	8.1
ON 6	-77.1	4.2		
MS 10	-81.8	3.4		
MS 9	-85.5	3.4		
NA 3	-89.8	3.4		
MS147	-93.6	3.6	-91.3	8.9
MS 56	-102.6	4.3	-112.7	8.6

$\delta D: \text{‰}(\text{SMOW})$, H₂O: H₂O content (wt. %)

4. D/H と $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比からみた黒雲母の分類

共存鉱物の $\delta^{18}\text{O}$ 値と、黒雲母および緑泥石の δD 値を Figs. 1~3 に示す。岩石の酸素同位体的特徴と、黒雲母の重水素濃度との間には、極めて深い相関関係が認められ、この地域の花崗岩類中の黒雲母は、4つのタイプに分類される。

(1) 黒雲母タイプ O: 花崗岩中の黒雲母の初生的 D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比

Fig. 1 Oxygen and hydrogen isotope ratios of minerals from rocks of the Hiroshima batholith. Rocks are arranged in order of increasing distance from the southern boundary of the batholith.

Fig. 2 Oxygen and hydrogen isotope ratios of minerals from the Okutsu small zoned pluton of the Tottori batholith.

Fig. 3 Oxygen and hydrogen isotope ratios of minerals from the Ningyo-toge, Ogamo and Kurami granites of the Tottori batholith.

広島底盤 (Fig. 1) では、その分布の南限 (領家帯へ向けて) に近づくにつれ、岩石中の各鉱物の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、系統的に高くなる (この問題については, Honma and Sakai, 1976 に論じられている) が、共存鉱物間の酸素同位体分別はほぼ一定で、マグマ温度 (Bottinga and Javoy, 1974 のスケールによると $500\sim 600^\circ\text{C}$) では酸素同位体平衡にあることを示している。鳥取底盤 (Figs. 2, 3) では、多くの岩石 (MS 69, 70; 9, 10, 147 など) の石英の $\delta^{18}\text{O}$ 値は $8.5\sim 9.0\%$ と、ほぼ一定で、このようなものでは、共存鉱物間の ^{18}O 分別も、ほぼ一定、かつ広島底盤で見られたのと同様である。このような岩石中の黒雲母の δD 値は、 $-89\sim -96\%$ の狭い範囲に集中し、平均値が -92% である。これらの黒雲母は、他のものに比べ、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比、D/H 比とも高い。

このような特徴は、マグマ中の水の D/H 比がほぼ均一だったこと、しかも固結以降、これと D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の著しく異なる水 (例えば両者ともに著しく低い地表水) などの関与した、二次的・局所的な変化を黒雲母がうけていないことを示す。このような、マグマ期からの初生的な性質を維持している黒雲母をタイプ O とする。

鳥取底盤には、共存鉱物の多くが他に比べ ^{18}O に富み、かつ黒雲母の δD 値が異常に高い岩相が見られる。それは、苦鉄質小点紋に富む人形峠花崗岩及び、小鴨花崗岩中のそれと類似した岩相 (NA 3) であって、Honma (1978) は、このタイプの花崗岩が、ある種の塩基性物質により汚染された小鴨花崗岩の一岩相である可能性を指摘している。この種の D/H 比の異常に高い黒雲母をタイプ O' とする。

(2) 黒雲母タイプ I: 冷却過程に必然的に伴われる緑泥石化作用

広島底盤中の HS 71, 74, 76 (Fig. 1) に代表されるもので、HS 36 もこのタイプであろう。このタイプの黒雲母を含む岩石では、黒雲母の $\delta^{18}\text{O}$ 値が異常に高いため、石英と黒雲母間の ^{18}O 分別が、高温における平衡値よりもさらに小さくなっている。既述の如く、中国帯の花崗岩では、黒雲母の緑泥石化が普遍的に著しい。ここに挙げた黒雲母の場合は特に著しく、容量で約 $1/2$ が緑泥石に変化している。

No. 9 (HS 71) と No. 11 (HS 74) の場合、Table 2 に見られるとおり、黒雲母と緑泥石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の加重平均 (δM) は、同じ岩石中の石英とマグマ温度で平衡な ^{18}O 分別をもつ黒雲母のもつべき $\delta^{18}\text{O}$ 値の範囲内に入る。また、黒雲母と緑泥石の δD 値はほぼ等しく、かつタイプ O の黒雲母のそれと同等である。Godfrey (1962) は、

Table 2

	δ_{Bt}	δ_{Chl}	$\Delta_{\text{Bt-Chl}}$	δ_{M}	$\Delta_{\text{Qt-Bi}}$	$\Delta_{\text{Qt-M}}$	$T^{\circ}\text{C}$
No.9	+6.46	+4.65	1.81	+5.56	4.33	5.24	640
No.11	+6.17	+4.76	1.41	+5.47	4.07	4.78	710

Bt: biotite, Chl: chlorite, Qt: quartz, M: weighted average for biotite and chlorite, $T^{\circ}\text{C}$: isotopic temperature for primary quartz-biotite (=M) pairs.

花崗岩質岩石中の共存する黒雲母と緑泥石9ペアの δD 値を測定し、岩体内部で黒雲母の δD 値が大きく変動する場合でも、両鉱物の δ 値はほぼ等しく、緑泥石のそれが平均2.1‰高いことを明らかにしている。花崗岩質岩石中の黒雲母と、その緑泥石化によって生成された緑泥石とが平衡にある場合に、この程度の分別があるものと期待される。HS71とHS74およびMS147 (Fig. 3) 中の両鉱物は、このような関係にあるものと考えられる。黒雲母-緑泥石ペアによる酸素同位体温度計はまだ得られていないが、Garlick and Epstein (1967) による黒雲母・緑泥石およびこれらと共存する各種鉱物の ^{18}O 分配のデータから、Bottinga and Javoy (1974) の温度スケールを用いて推算すると、HS71とHS74の4黒雲母-緑泥石値 (Table 2) は、この緑泥石化の温度として、450~500°Cを与える。

Fig. 4は、HS71中の著しい緑泥石をうけた黒雲母のスケッチである。緑泥石中には、レンズ状の形態を示すカリ長石と、針状のルチルが含まれている。この試料の、矢印で示す位置でのEPMAによるトレースをFig. 5に、黒丸印その他の地点での定量結果をTables 3, 4に示す。黒雲母・緑泥石とも、それぞれ組成がほぼ均一であり、Fe/Mg比は両者でほとんど等しい。緑泥石が黒雲母と著しく異なる点は、KおよびTi含量が著しく低いことと水含量が高いことである。黒雲母の緑泥石化の過程を量的に取扱ったChays (1955) は、若干のカ

Fig. 4 Sketch of a chloritized biotite flake from HS71. Bt: biotite, Chl: chlorite, K-f: K-feldspar

Fig. 5 EPMA scanning profile along the position shown by an arrow in Fig. 4

Table 3 Chemical composition of biotite, HS71. (Analyst: K. Tazaki)

	Bt-1	Bt-2	Bt-3	Bt-4	Bt-5	Bt-6
O = 22						
Si	5.743	5.769	5.735	5.645	5.704	5.683
Al	2.257	2.231	2.265	2.355	2.296	2.317
Al	0.709	0.765	0.733	0.604	0.477	0.526
Ti	0.247	0.229	0.203	0.372	0.323	0.369
Fe	4.199	4.118	4.192	4.181	4.255	4.117
Mn	0.179	0.172	0.193	0.182	0.190	0.186
Mg	0.353	0.338	0.353	0.301	0.439	0.441
Ca	0.011	0.012	0.012	0.004	0.005	0.004
Na	0.041	0.029	0.041	0.025	0.046	0.035
K	1.611	1.702	1.706	1.685	1.743	1.723
Fe / Mg+Fe	0.922	0.924	0.922	0.933	0.907	0.903

Table 4 Chemical composition of chlorite and K-feldspar, HS71 (Analyst: K. Tazaki)

	Bt-av.	Chl-1	Chl-2	Chl-3	K-fel
O = 28					
Si	5.713	5.493	6.144	5.747	12.124
Al	2.287	2.507	1.856	2.253	-
Al	0.636	2.660	2.825	2.647	3.888
Ti	0.291	0.021	0.081	0.039	0.009
Fe	4.177	8.164	6.989	7.898	0.036
Mn	0.184	0.353	0.272	0.337	0.026
Mg	0.371	0.669	0.613	0.701	-
Ca	0.008	0.013	0.022	0.015	-
Na	0.036	-	0.027	0.008	0.088
K	1.695	0.031	1.230	0.237	3.577
Fe/Mg+Fe	0.919	0.924	0.919	0.919	-

Bt-av.: mean chemical composition of biotite, Chl-1: a thin chlorite seam.

リ成分の系外への移動を伴う、しかし大きく見るとほぼ閉鎖系に近い反応を考えている。今回の分析データは、これに加えて、Tiについても、ほぼ閉鎖系が考えられることを示している。

これらD/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比、主化学組成にみられる諸特徴は、この種黒雲母の緑泥石化が、マグマ期に存在したものとほぼ近いD/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比をもつ、ごく少量の水の添加によって行なわれた可能性を強く示している。

このタイプの緑泥石化が、この地域の花崗岩類に普遍的に行なわれていることと合わせ考えると、この緑泥石化は、マグマの固結・冷却過程における、残液（残留流体相）による、この種花崗岩に本質的な、高温での変質作用の一部であると考えられる。

(3) 黒雲母タイプ II: 固結後～後の高温時における、局所的な地表水との同位体交換

広島底盤の HS 8, HS 76 (Fig. 1), 奥津花崗閃緑岩の ON 4, MS 176 (Fig. 2) では、同種・一連の岩石と比べ、全ての鉱物が著るしく ^{18}O に乏しい。また、石英および角閃石と他の共存鉱物間の ^{18}O 分別が異常に大きく、これら鉱物間の、明らかな非平衡関係を示す。一方、長石類と黒雲母間の $\delta^{18}\text{O}$ 値には大きな変化がなく、Bottinga and Javoy (1974) のスケールで 500°C 前後の同位体温度を与える。黒雲母の δD 値も、 $\delta^{18}\text{O}$ 値同様著るしく低い。このような諸特徴は、岩石ないし固結作用の進んだマグマと、D/H 比・ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の共に低い地表水起源の水との同位体交換による (Taylor, 1971) と考えるのが最も妥当である。

これらの岩石は、他の、タイプ O のものと同様きわめて新鮮で、既述の如き若干の緑泥石化以外に、特に著るしい変質作用の痕跡を示さない。すなわち、このタイプの二次的作用は、肉眼的・顕微鏡的には検出が不可能である。これは、この種の、局所的な地表水の混入と同位体交換が、変質粘土鉱物の多くのものの安定条件以上の高い温度でおこなわれたことを示すものであろう。

(4) 黒雲母タイプ III: 冷却後期に地表水の関与した変質作用

広島底盤の HS 60 (Fig. 1), 奥津岩体の MS 67 と ON 1 (Fig. 2), 倉見花崗岩 MS 56 (Fig. 3) の黒雲母は、3.5~4.3 重量パーセントの水を含み、その多くは、いわゆるハイドロマイカに属するものかも知れない。いずれも光沢のよい緑黒色を呈している。

このタイプの黒雲母を含む岩石中の石英は、タイプ O の岩石とはほぼ同等の $\delta^{18}\text{O}$ 値をもっている (MS 56 の石英のもつ高い $\delta^{18}\text{O}$ 値については Honma, 1978 で論じた) が、黒雲母と多くのカリ長石・斜長石は、著るしく ^{18}O に乏しくなっている。黒雲母の D/H 比の低下は、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比以上に顕著である。これらは、低温に於ける、D/H 比・ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の共に低い地表水の混入、それとこれら鉱物の同位体交換で説明される (後述)。石英の $\delta^{18}\text{O}$ 値が変化しないのは、長石や黒雲母と異なって、大結晶の石英が、二次的同位体変化に強いこと (Honma and Sakai, 1976)、特に低温では殆んど変化しないと予想されること、および測定した石英試料は、大粒の、透明度のよい、初生的と思われるもので、この変質過程で生じ

たと思われる再結晶性のものを含まないためであらう。

この型の変質作用は、中国帯の花崗岩の随所に、やまとまった範囲にわたっておこなわれており、多くの場合、長石の白色化、緑黒色黒雲母、および著るしい緑泥石化を伴う。

5. 考 察

Fig. 6 に、黒雲母の D/H 比と $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の相関を示す。この図によって、前述の 4 つのタイプの黒雲母が明瞭に区分される。

Fig. 6 Plot of δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ of biotites from rocks of the Hiroshima and Tottori batholiths. Also shown are estimated isotopic compositions of water in equilibrium with type-O, O, I and II biotites at 500°C using the values of -2.9‰ for biotite-water fractionation of isotopes of oxygen in both batholiths and -53‰ and -47‰ for those of hydrogen in the Hiroshima and Tottori batholiths respectively (H stands for the Hiroshima batholith and T for the Tottori batholith). The average for rain water at Misasa is after Matsubaya (unpublished data) and meteoric water line after Craig (1961).

(1) 黒雲母タイプ O と平衡 (= マグマ中の) 水の同位体組成

分析された黒雲母の多くは、タイプ O に属する。広島底盤内部および広島底盤と鳥取底盤との間の、黒雲母の $\delta^{18}\text{O}$ 値の大きな変動については、領家帯との関係の深さで説明されている (Honma and Sakai, 1976)。このタイプの黒雲母の δD 値は、ほぼ $-90 \sim -94\text{‰}$ 附近に集中している。

Suzuoki and Epstein (1970) の実験結果によると、関係する温度範囲では、黒雲母と水が水素同位体平衡にある場合、水に D が濃集する、すなわち、水の δD 値の方が高い。そして、Fe/Mg 比の大きな黒雲母ほど、水と

の D/H 分別は大きくなり、他の組成が同じとすると、Fe/(Fe+Mg) 比の 0.1 の変化によって、分別の大きさは約 6% 変化する。公表されたデータ (Murakami, 1969; 先山, 1978) と、広島南部のものに関する筆者の未公表データによると、黒雲母の Fe/(Fe+Mg) 比は、広島底盤の花崗岩質岩の場合、凡そ 0.7~0.8 ないしそれ以上、花崗閃緑岩で 0.6 前後、また、三朝-奥津地域の花崗岩で 0.55~0.7 前後、花崗閃緑岩ではこれよりやや低いものが多い。従って、固結の温度をほぼ等しいとするなら、広島底盤のマグマ期に存在していた水は、鳥取底盤に存在していた水より、平均して 6% 程重かったことになる。平衡温度を 500°C として、Suzuoki and Epstein (1970) により概算すると、黒雲母と水の水素同位体分別は、前者では約 -53‰、後者では約 -47‰ である。従って、マグマの固結過程で黒雲母と水が、仮りに 500°C で平衡にあったとすると、広島底盤と鳥取底盤のマグマ中に存在していた水の δD 値は、それぞれ凡そ、-39‰ および -45‰ となる。また、鳥取底盤中の O' タイプのもの (マグマへの或る種の塩基性物質の汚染が考えられる) では、この水の δD 値が、-35‰~-43‰ となり、広島底盤のものと同じ程度になる。なお、これらの見積りが、極めて粗いものであることを断っておく。

(2) 地表水との同位体交換反応における、黒雲母の同位体組成変化と水/岩石比

Taylor (1971) は、浸透する地表水と岩石との同位体交換反応に対し、閉鎖系での平衡モデルを考え、反応に関与する水と岩石の量比、いわゆる水/岩石比 (W/R 比) を次の式で与えている。

$$W/R = \frac{\delta R_{fin} - \delta R_{ini}}{\delta W_{ini} - \delta W_{fin}}$$

但し、 δR_{ini} , δW_{ini} および δR_{fin} , δW_{fin} は、順に、交換反応前の岩石と水の δ 値、交換反応後の岩石と水の δ 値である。また、完全平衡モデルであるから、 $\delta W_{fin} = \delta R_{fin} - 4R-w$ ($4R-w$ は $\delta R - \delta W$ で、その反応温度での岩石と水との同位体分別) である。

同位体組成を変化させながら水が浸透する場合、岩体各部分での δW_{ini} として元の (反応系に入る以前の) 地表水の δ 値をとるならば、得られる W/R 比は、実際に反応に関与した水と岩石との量比とは等しくない。しかし、得られた W/R 比は、“元の地表水” との同位体交換の程度を示す物差しにはなり得る。

いわゆる W/R 比は、反応に関与しない鉱物を含めた総体的議論に用いられているが、ここでは、同位体交換を行い易い (平衡に達し易い) 斜長石と黒雲母とについ

て推算してみた。一定の量の水と鉱物が存在する場合、その量比は、重量でみるか、酸素の原子数でみるか、また水素の原子数でみるかによって、次の表の如く大きく異なる。

	weight ratio	atomic ratio	
		oxygen	hydrogen
Plagioclase	$(W/P)_{wt} = 1$	$(W/P)_O = 2.0$	$(W/H)_H = 25$
biotite	$(H/B)_{wt} = 1$	$(W/B)_O = 2.3$	

例えば黒雲母の場合、黒雲母と重量比で 1 の量の水が関与したとすると、酸素については約 2.3 倍、水素については約 25 倍の量の水が関与したことになる。すなわち、水素については、酸素についての約 11 倍の水の量に相当する。一般的に云うと、少量の水との交換反応で黒雲母の δ 値が変化する場合、 δD 値は、 $\delta^{18}O$ 値よりも顕著な変動を示すことになる。

(3) 黒雲母タイプ II を生じた過程：地表水との高温における同位体交換

仮りに 500°C における平衡を考えると、黒雲母と水の酸素同位体分別は、Bottinga and Javoy (1974) のスケールでは -2.9‰ であり、また、水素同位体分別は先述のとおり、広島底盤で -53‰、鳥取底盤で -47‰ 程度となる。これらの値を用いて、タイプ O, O', I および II の黒雲母と共存していたと考えられる水の同位体組成をプロットしたのが、Fig. 6 上部の曲線である。

Fig. 6 で、広島底盤のタイプ O (および I) とタイプ II (HS 8, HS 78) を結ぶ水の曲線の左下端部 (黒丸印黒雲母の左端が HS 78, 次が HS 8) が水平に近いことは、同程度の平衡温度を想定すると、水素についてはこれらタイプ II の黒雲母が、地表水と完全に近い程の同位体交換を行ったことを意味する。HS 8, HS 78 と共存した水の δD 値は、前述の方法による ($T=500^\circ\text{C}$, $4\text{黒雲母}-\text{水}=-53\text{‰}$) 見積りでは、約 -47‰ となる。これは、鳥取県三朝町付近での降水の δD 値に近い (三朝町での降水の δD と $\delta^{18}O$ 値はそれぞれ平均 -50‰ および -8‰ である。松葉谷治未公表データ)。

花崗岩形成時のこの地域の地表水の δ 値として、現在の三朝町付近での値を取り、水/鉱物比を計算した (Table 5)。この計算に用いた基礎的データは、表の下部に挙げてある。なお、 $4D$ 黒雲母-水 値は、Suzuoki and Epstein (1970) から粗い推定をし、 $4^{18}O$ 鉱物-水 値は、Bottinga and Javoy (1974) のスケールによる。

広島底盤の HS 8, HS 78 では、500°C ないしそれよりごく僅かに高い温度で、3 種の水/鉱物比が見事なバ

Table 5

 δD value of final (equilibrated) water and water/mineral ratio

T°C	HS8				HS78			
	(W/P) _O	(W/B) _O	$\delta\text{D}_{\text{W.fin}}$	(W/B) _H	(W/P) _O	(W/B) _O	$\delta\text{D}_{\text{W.fin}}$	(W/B) _H
400	0.49	0.37	-30	0.5	-	1.3	-30	0.5
500	0.41	0.36	-42	3.2	-	1.2	-42	3.2
550	0.43	0.36	-51	∞	-	1.2	-51	∞

T°C	ON4				MS176			
	(W/P) _O	(W/B) _O	$\delta\text{D}_{\text{W.fin}}$	(W/B) _H	(W/P) _O	(W/B) _O	$\delta\text{D}_{\text{W.fin}}$	(W/B) _H
400	0.17	0.14	-43	1.6	0.74	0.52	-49	17
500	0.15	0.13	-55	∞	0.61	0.50	-61	∞
550	0.13	0.13	-63	∞	0.55	0.49	-65	∞

Data used for water/mineral ratio estimation

	δO_P		δO_B		$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}}\right)_\text{B}$	δO_B	
	ini	fin	ini	fin		ini	fin
HS 8	+9.4	+4.5	+5.8	+1.6	0.7	-90	-100
HS 78	-	-	+5.0	-0.4	0.7	-90	-100
ON 4	+7.3	+5.5	+3.7	+2.1	0.6	-90	-101
MS176	+7.3	+1.9	+3.7	-2.9	0.6	-90	-107

 $\delta\text{D}_{\text{W.ini}} = -50$ (o/oo), $\delta^{18}\text{O}_{\text{W.ini}} = -8.0$ (o/oo)

ランスを示す。この結果は、Fig. 6 に於ける黒雲母の δ 値 ($\delta\text{B}_{\text{fin}}$) の変化を説明し、また、これら黒雲母と共存する水の δ 値 ($\delta\text{W}_{\text{fin}}$) が図上部の曲線のようなトレンドを示すことを裏付ける。

一方、鳥取底盤の場合、タイプ O からタイプ II へ、そしてタイプ II の中 (Fig. 6 の左下端の白丸が MS 176、次が ON 4) で、 δD および $\delta^{18}\text{O}$ 値が大きな変化をするにも拘らず、これらの黒雲母を結ぶ曲線の勾配は大きい。広島底盤の場合と同じく平衡温度を 500°C とすると、タイプ O → タイプ II の過程に関与した地表水の δ 値は著しく低くなければならない。Table 5 に示した結果は、地表水の δD 値として広島底盤の場合と同じく -50‰、平衡温度として 400°C (ON 4 の場合) ないしそれよりごく僅かに高い (MS 176) 温度を与えると、3 種の水/鉱物比が見事にバランスをとることを示している。即ち、この二次的過程が、広島底盤の HS 8 や HS 78 の場合よりもやや低い、400°C 程度の温度で行なわれたとすると、浸透した地表水の δD 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値は、現在の当地域の地表水および広島底盤形成時のその地域の地表水とほぼ同じ、それぞれ -50‰ および -8‰ 程度のものではあったことになり、また、これら黒雲母と平衡にあった水の Fig. 6 におけるトレンドは、タイプ II をとりまく部分で、広島底盤の場合と同等になる。花崗岩形成時の両地域の地表水の δ 値が大きく違っていたとする積極的な根拠はなく、また、次の項でのタイプ III の黒雲母に関する考察結果からみても、タイプ II の黒雲母の、広島底盤と鳥取底盤間に見られるトレンドの違

いは、地表水との同位体交換過程での温度差で説明するのが最も妥当であろう。

(4) 黒雲母タイプ III を生じた過程：地表水との低温における同位体交換

このタイプの黒雲母は、 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 相関図 (Fig. 6) で、タイプ O からタイプ II へのトレンドよりも下方にプロットされる。

前述の如く、Suzuki and Epstein (1970) によれば、400°C 以上の実験範囲で、 δD 黒雲母-水の絶対値は、温度の低下とともに増大する。HS 60 と ON 1 の δD 値 (Table 1) は、それぞれ -110.9 と -113.5 で、関係した地表水の δD 値が前項で推定したようなタイプ II の場合と同等の -50‰ とするならば、これらの黒雲母の δD 値を生じた過程での Δ 黒雲母-水 値は、大量の地表水と平衡に達したとして -61 ~ -64‰ であり、完全な平衡に達しなかったとすれば、分別はもっと大きくななければならない。先山 (1978) によると、ON 1 の黒雲母の $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ は 0.59 で、他の鳥取底盤のもの平均値に近い。従って、400°C (タイプ II の ON 4、MS 176 の場合に前項で推定した温度) よりも低い温度でも、それ以上の温度で見られたと同様に、黒雲母と水間の D/H 分別が温度の低下とともに (負で) 大きくなる傾向が続く可能性がある。一方、 $\delta^{18}\text{O}$ 黒雲母-水 値は、500°C で約 -3‰、200°C で約 -2‰ 程度と推定され、この温度範囲では、温度の変化に対して、ごく僅かしか変化しない。

黒雲母タイプ III を生じた同位体交換反応に対して前

Table 6.

	$\delta^{18}O_Q$	$\delta^{18}O_B$	$\Delta^{18}O_{Q-F}$	δDB	INTERPRETATION
TYPE O'	(high)	?	(small)	high	contamination of magma?
TYPE O	normal	normal	normal	normal	primary (magmatic) biotite
TYPE I	normal	high	normal	normal	essential chloritization
TYPE II	low	low	large	low	exchange with meteoric water at high temperature
TYPE III	normal	low	(normal)	low	low temperature alteration

Q: quartz B: biotite F: feldspar

述の平衡モデルを考えると、この反応の黒雲母と水の間の D/H 分別が (絶対値で) 64‰ より相当程度大きかったものと考えなければ、 δD - $\delta^{18}O$ 図 (Fig. 6) に於けるこのタイプの黒雲母の位置を説明できない。この考えでは、タイプ II とタイプ III は、温度の差による、基本的には連続的なものと見做されることになる。

一方、同位体交換の反応定数は、鉱物種ごと、また酸素と水素とで、一般には異なる筈である。従って、非平衡の同位体交換反応、例えば大量の水が十分に同位体交換を行なわないで循環する場合には、共存鉱物ごと、および酸素と水素に関する水/鉱物比は、前項で扱ったようなバランスをとらず、 δD - $\delta^{18}O$ 図におけるトレンドも、完全平衡の場合とは異なったものとなる。Fig. 1 で、HS8 の角閃石の $^{18}O/^{16}O$ 比は石英同様、カリ長石・斜長石や黒雲母程大きくは低下しない。これは、角閃石が、二次的酸素同位体交換に強いことを示している。一方、筆者の未公表データでは、この角閃石の δD 値は -97.1‰ で、黒雲母の δD 値より、ごく僅か (2.6‰) 高く、水素に関しては、黒雲母と角閃石は粗くみては平衡に近いと推定される。すなわち、この角閃石は、地表水と、水素に関してはほぼ完全に近く、酸素に関しては僅かな程度に同位体交換をしたものと考えられる。このような関係は、低温でやゝ多量の水が循環するような場合には、黒雲母と水との間にも成立つ可能性があるかも知れない。そのような過程では、黒雲母は、 δD - $\delta^{18}O$ 相関図上で、強く下方へ変位することになる。

今まで、“低温での過程”と述べてきたが、斜長石の $\delta^{18}O$ 値が最も著しく低下している ON1 (Fig. 2) の場合から、この温度の下限を粗く見積ってみる。ON1 の斜長石 (平均約 An 20) の $\delta^{18}O$ 値は +1.4‰ であって、循環した地表水の $\delta^{18}O$ 値を -8‰ とすると、この斜長石と水との同位体交換での $\Delta^{18}O_{\text{斜長石-水}}$ 値は、完全に平衡に達していたとして 9.4‰、不完全な同位体交換であるならこれにより小さくしなければならない。O'Neil and Taylor (1967) によって、350°C 以上の温度での斜

長石と水との間の酸素同位体分別定数が与えられているが、 $10^3 \ln \alpha$ と T^{-2} との関係の直線性からみて、このデータを 350°C より若干低い温度範囲へまで外そうすることには無理がなさそうである。このようにして求められる、ON1 における同位体交換の温度の下限は 190°C である。なお、混入する地表水の $\delta^{18}O$ 値を -7~-9‰ ととしても、求められる下限温度は、209~173°C と、あまり変らない。

6. 結 論

中国帯の花崗岩の黒雲母の D/H 比と $^{18}O/^{16}O$ 比は、各種の水の関与する過程で、互いに深い相関をもちながら変化する。これらの黒雲母には、Table 6 に見られるようなタイプが識別され、それぞれの D/H 比と $^{18}O/^{16}O$ の特徴は、マグマ中に存在した水の同位体組成、地表水の同位体組成、鉱物と水との間の同位体分別およびそれから得られる交換温度の見積りと、鉱物ごとおよび水素と酸素に関する水/鉱物量比のバランスなどによる、同位体交換過程の解析によって説明が可能である。

謝 辞

D/H 測定にあたって懇切な援助を与えられた、本研究熱水地球化学部門の酒井 均氏・木島 宣明氏・堤真氏・EPMA による鉱物の分析をして戴いた地質学部門の田崎耕市氏に厚く御礼申上げる。加々美寛雄氏には、有益な討論をして戴き、山浦裕子氏・後藤京子氏・麻田 斉氏には、技術的援助を賜った。

引用文献

- Bottinga, Y. and Javoy, M. (1974), Oxygen isotope geothermometry of igneous and metamorphic rocks. *Trans. Am. Geophys. Abs.*, 55, 477-478.
Chays, F. (1955), Potash feldspar as a by-product of the biotite-chlorite transformation.

- J. Geol.*, **63**, 75-82.
- Craig, H. (1961), Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**, 1702-1703.
- Friedman, L. and Smith, R.L. (1958), The deuterium content of water in some volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **15**, 218-228.
- Garlick, G. and Epstein, S. (1967), Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 181-214.
- Godfrey, J.D. (1962), The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, 1215-1245.
- Honma, H. and Sakai, H. (1976), Zonal distribution of oxygen isotope ratios in the Hiroshima granite complex, Southwest Japan. *Lithos*, **9**, 173-178.
- Honma, H. (1978), $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of plutonic rocks of the Misasa-Okutsu area, Central San-in, Southwest Japan (*In preparation*).
- Kuroda, Y., Suzuoki, T., Matsuo, S. and Kanisawa, S. (1974), D/H fractionation of coexisting biotite and hornblende in some granitic rock masses. *岩鉱*, **69**, 95-102.
- , ———, Murakami, N., Kanisawa, S. and Kinugawa, T. (1977), D/H ratios of biotites and hornblends from some granitic rocks in the Chugoku district, Southwest Japan. *J. Geol. Soc. Japan*, **83**, 719-724.
- Murakami, N. (1969), Two contrastive trends of evolution of biotite in granitic rocks. *Japan. 岩鉱*, **62**, 223-248.
- O'Neil, J.R. and Taylor, H.P. (1967), The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *Am. Mineralogist*, **52**, 1414-1437.
- 先山 徹 (1978), 岡山県北部奥津花崗閃緑岩体の岩石学的研究. 岡山大学修士論文.
- 鈴置哲朗・Epstein, S. (1972), 含水ケイ酸塩鉱物-水間の水素同位体の分配. *地球化学*, **5**, 8-44.
- Taylor, H.P. (1971), Oxygen isotope evidence for large-scale interaction between meteoric ground waters and Tertiary granodiorite intrusions, Western Cascade Range, Oregon. *J. Geophys. Res.*, **76**, 7855-7874.