炭素同位体地質温度計による飛驒変成帯の変成温度について

和田 秀 樹*

Metamorphic temperature determined by the carbon isotopic geothermometry
for the Hida metamorphic belt, central Japan

Hideki WADA*

Abstract Carbon isotopic geothermometry is applicable to crystalline limestones, because metamorphism transforms carbonaceous matter in limestone to graphite involving isotopic exchange with calcite. Using the carbon isotope geothermometer obtained by Wada and Suzuki (1982), the lowest metamorphic temperature of the crystalline rocks in the Hida metamorphic belt, central Japan, is estimated to have been about 550°C in the Kurobe-gawa area. There was a sequential increase in the metamorphic temperatures from 650°C in the Toga and Arashima-dake areas to 690°C in the Takahara-gawa and Nagato-gawa areas with the highest value of 730°C in the Kamioka mining district. These values indicate that the central zone of the Hida metamorphic belt has been exposed to metamorphism of higher grade than the marginal zones. In the central zone of the Hida metamorphic belt a high grade metamorphism (granulite facies) preceded the medium grade metamorphism of the amphibolite facies which is now observed in the mineral assemblages of gneissose rocks.

In the Upper Kurobe-gawa area, carbon isotopic geothermometry reveals that progressive contact metamorphism related to intrusions of the Funatsu granite took place after the regional metamorphism.

ま え が き

火成岩・変成岩などの構成鉱物間の酸素、或いは、硫化物鉱物間のイオウなどの安定同位体の分配から、それらの鉱物の生成温度を求める方法は、同位体地質温度計と呼ばれる。このような鉱物間の安定同位体分別係数の温度依存性を利用した地質温度計の最大の利点は、通常それらの圧力依存性が無視でき、温度を独立に推定できることである。

炭素による同位体地質温度計としては、天然ガス田や石油井の付随水中のメタン—炭酸ガス間の炭素同位体分別係数から、地下の温度構造の推定が試みられている (NAKAI, 1960; 中井ほか, 1973/74)。また、変成作用

を受けたドロマイト質石灰岩中のドロマイトと方解石間の炭素同位体分別係数の温度依存性も求められている (SHEPPARD & SCHWARCZ, 1970) が、地質温度計としては感度が悪い。一方、石灰質変成岩中の方解石と石墨の炭素同位体を利用した地質温度計は有効であろうと推定されていたが、現実の試料から得られた炭素同位体分別係数は、同程度の変成温度を受けたと考えられる試料についても一定値を示さず、試料により大きな不均一を示し、地質温度計としては決して満足されるものではなかった (BOTTINGA, 1969)。そこで著者は、変成作用を受けた、珪酸塩成分の少ない石灰岩中の方解石と共存する石墨の炭素同位体組成を測定した。その結果、方解石と石墨間の炭素同位体分別係数は、鉱物組合わせから推定される変成度とよい相関関係をもつことが明らかにされた (WADA & OANA, 1975; WADA, 1977b)。

炭素同位体分別係数の温度依存性は、BOTTINGA (1969)

1981 年 7 月 23 日受理

* 静岡大学理学部地球科学教室. Institute of Geosciences, Shizuoka University, Ohya, 836, Shizuoka, 422 Japan.

が、理論的に 0°C から 700°C の温度領域について計算をした。方解石-石墨間の実験的な同位体交換反応は、石墨の安定性が高いため極めて遅く、実験的に両者の分別係数の温度依存性を求めることは困難である。そこで、石墨の代りに、無定形炭素であるカーボンブラックを使った実験が筆者によって行なわれた(和田, 1975)。最近, VALLEY & O'NEIL (1981)は、高変成度の大理石中の方解石-石墨間の炭素同位体分別係数を他の地質温度計で標準化し、600~800°C で炭素同位体地質温度計を提唱している。

この様に、方解石-石墨間の炭素同位体分別を地質温度計として利用するためには、それらの温度依存性を、広い温度領域においてあらかじめ別の方法で決める必要がある。WADA & SUZUKI (1982)は、ドロマイトと共存する方解石中の $MgCO_3$ 含有量から変成温度を推定する方法(ソルバス地質温度計)によって温度を決定し、その温度に基づいて、共存する方解石-石墨間の炭素同位体分別係数の温度依存性を求めた。

この論文では、WADA & SUZUKI (1982)によって得られた炭素同位体地質温度計の有効性を示すため、日本の代表的変成帯である飛騨変成帯から得られた試料について同位体変成温度を求め、それらの意味するものについて論ずる。

地 質 概 説

飛騨変成岩類は、主に中部地方北部富山県と岐阜県にまたがる飛騨高原に分布し、福井県や石川県にもその一部と思われる小岩体の分布が認められている (Fig. 1)。飛騨変成岩類の変成史は、複雑であり、最近の新しい発見(広井, 1978)や放射年代の測定値などが報告されているが、未だ時代論、変成度等に多くの問題を含んでいる。飛騨高原の変成岩類はその分布地域から東部岩体(黒部川流域, 片貝川上流地域, 早月川上流地域), 中央岩体(常願寺川上流地域, 和田川流域, 神岡とその周辺地域), 西部岩体(庄川上流地域, 小鳥川流域)に分けられる(諏訪・小林, 1966)。

この報告では、東部岩体の黒部川流域, 西部岩体の続きと考えられる利賀地域及び荒島岳地域から採取された石灰岩について研究を行なった。ここでは、これらの地域の他に、後の議論に必要な神岡とその周辺地域についての地質的背景を概説する。

黒部川流域

飛騨東北端部に位置する当地域には、石灰岩を含む結晶片岩類が分布しており、最近 HIROI *et al.* (1978)によ

Fig. 1. Index map of the Hida metamorphic belt, central Japan. Regend is as follows: 1; Hida metamorphic rocks, 2; Funatsu granitic rocks, 3; Cretaceous granitic rocks. A; Arashima-dake area, K; Kurobe-gawa area, M; Kamioka mining district and Takahara-gawa area, N; Nagato-gawa area, S; Senno-tani area, T; Toga area. Arashima-dake, Kurobe-gawa, and Toga areas are studied in this paper.

り、上記晶質石灰岩中から、石炭紀後期のものと認められる化石が発見された。そして、広井(1978)は、黒部川地域に分布する飛騨変成岩類を、上記結晶片岩類からなる宇奈月グループと、エボン山衝上断層を境に西側に分布し、片麻岩類を主体とする片貝川グループに分けた。結晶片岩のうち、泥質片岩類には、十字石や藍晶石が変成鉱物として報告されており(石岡, 1949)、中圧型の角閃岩相の広域変成作用が知られている。また、いわゆる船津花崗岩類が広く分布し、それらによる低圧の接触変成作用も知られている(広井, 1978)。

神岡とその周辺地域

当地域に分布する変成岩類は、急傾斜した波長の短い南北方向の褶曲軸をもつ片麻岩類、石灰岩を主体として

いる。当地域の東部および南部には船津期の花崗岩類が広く分布する。茂住・栃洞といった鉱床地域には、飛驒中部岩体に特徴的な、著しく不均質で粗粒な含透輝石閃長岩質岩が多量に分布し、伊西岩と呼ばれている。伊西岩と鉱床は常に付随する様に分布しており、この岩石は、鉱床生成に密接な関係があると考えられている(秋山, 1980)。また、鉱床地区には伊西岩にとりまかれる様にして、変塩基性岩が分布している。茂住・栃洞鉱床のヘデン輝石スカルンを伴う高温交代鉱床は、晶質石灰岩の一部を交代して生成されたものである。

当地域の変成作用は、他の飛驒地域と同様複雑である。しかし鉱物相の研究から、変成作用の主体は、角閃岩相に属するものと考えられている(野沢他, 1975)。

利賀地域

富山市の南西約 30 km にあるこの岩体は、南北に延びた約 5×2 km のブロックとして分布する。この岩体は、船津花崗岩類にとりまかれていて、飛驒変成岩の西部岩体の一部と考えられる片麻岩類や晶質石灰岩から成っている(浅見, 1979)。

晶質石灰岩は、スカルンの薄層や、石灰質片麻岩や角閃岩の小岩体を挟在することがある。

ASAMI & ADACHI(1976)の研究により、当地域の変成相は、泥質岩中に産する十字石—堇青石—珪線石で特徴付けられ、含十字石に於いては、最も高い変成度を示すことが明らかにされている。

荒島岳地域

福井県東端部の荒島岳付近には、飛驒変成岩類の一員が分布している。変成岩類の分布は、第三紀の安山岩類によって東部の九頭竜川流域と西部の真名川流域とに分けられており、さらに、手取層群や船津期のものと考えられる花崗岩類にとりまかれている。変成岩類は、主に塩基性片麻岩類および晶質石灰岩からなり、片麻岩類は、多くの角閃岩を挟在する。西部の真名川流域においては、晶質石灰岩類が片麻岩類中に薄く何枚も挟まれるが、九頭竜川流域では、石灰岩が片麻岩類中に囲まれ、かなり厚い岩体をなす。変成岩類は、黒雲母—ホルンブレンド—斜長石、珪灰石—透輝石、珪線石—黒雲母—白雲母(±紅柱石)、ザクロ石—黒雲母等の組合せで特徴づけられる(浅見, 1979)。

晶質石灰岩は、局部的に種々のスカルン鉱物を含み、石墨は、塵埃状に石灰岩の縞状の濃い部分に濃集している。

当地域の変成度は、鉱物組合せから、角閃岩相の珪線石亜相と推定されるが、当地域の泥質片岩中に、緑泥石

やセリサイトと共存するクロリトイドの斑状変晶が発達しており、広域変成作用以降に後退変成作用があったと推定されている(浅見, 1979)。

試料とその産状

この研究で取扱った試料は、全て、飛驒変成作用を受けた晶質石灰岩であり、主として方解石からなり、他に石英、珪灰石、石墨等を含んでいる。共生鉱物については、Table 1 に記載してある。

飛驒変成帯の石灰岩中に含まれる石墨は、X線粉末法によれば、全て明瞭な鋭い(002)面の反射を示し、LANDIS(1971)による分類では、fully ordered graphite である。飛驒地域の石墨は、特に後に述べる神岡地域を含む中央岩体において特徴的に、肉眼的に石墨結晶粒の識別が可能で、最大数 mm 程度の鱗片状結晶に達するものが多い。結晶粒は、大体、周囲の片麻岩の片理の方向、あるいは、石灰岩のレンズの伸びの方向に平行にならんでいる。鏡下では、石墨は、再結晶した方解石結晶中にとり込まれて産するもの、方解石結晶の境界に成長しているものがある。又、黒部川地域の全ての試料と他の地域のいくつかの試料では、細粒の石墨の結晶が、石灰岩全体を灰色ないしは暗灰色に染めるよう散在している。又、石灰岩は、しばしば輪郭の不明瞭な、明暗の縞状に見えることがあり、縞状模様は石墨の細粒結晶が暗部に濃集しているためである。

石灰岩は、周囲の片麻岩や結晶片岩類と調和的なレンズ状岩体として存在する。その厚さは、数 10 cm から数 10 m まで種々変化している。黒部川地域の結晶片岩類に産する晶質石灰岩は、暗灰色～灰色の縞状構造をもち、1～2 mm の方解石の結晶からなる緻密な等粒状組織をもつ。

黒部川中流から上流の鐘釣および礪平の石灰岩は、灰白色の縞状構造をもつが、しばしば数 mm から 1 cm 程度の方解石の結晶粒をもつ糖質状石灰岩である。

利賀、荒島岳地域から得られた石灰岩は、灰色から黒色の中粒から粗粒縞状石灰岩である。石墨は細粒のものからしばしば肉眼的に認められる程度の結晶も含まれる。

実験方法

採取された石灰岩試料約 100 g を、ステンレス乳鉢で粉碎し、約 4 N の HCl で炭酸塩鉱物を完全に除き残渣を洗滌乾燥させ、石墨の炭素同位体測定用試料とする。別に粉碎した試料からその一部を更にめのう乳鉢で

Table 1. Isotopic results and contents of carbonate and graphite of crystalline limestones collected from the Hida metamorphic belt, central Japan.

Sample NO.	Locality	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}^*$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{graphite}}^*$ ‰	Content of carbonate %	Content of graphite %	Minerals**
Kurobegawa area						
TI35T01	W-Kanetsuri	+1.1±0.0	-3.6±0.0	96.2	0.008	Cc, Wo, Cpx, Ga, Gr.
TI35T03	W-Kanetsuri	+1.4±0.0	-3.0±0.0	97.2	0.038	Cc, Qt, Cpx, Gr.
TI110407D(1)	Keyakidaira	+2.2±0.1	-2.2±0.1	85.6	0.31	Cc, Wo, Cpx, Ga, Qt, Gr.
TI110407D(2)	Keyakidaira	+2.1±0.1	-2.1±0.2	85.8	0.14	Cc, Qt, Cpx, Ga, Gr.
Toga area						
MA73081114	Takanuma	-0.5±0.1	-5.0±0.0	75.2	0.36	Cc, Qt, Cpx, Tr, Gr.
MA73081403	Tochiore	+0.9±0.0	-3.3±0.1	68.7	1.6	Cc, Qt, Gr.
MA74072704	Tochiore	+1.5±0.1	-3.4±0.0	39.9	0.34	Cc, Qt, Gr.
Arashimadake area						
1, MA68060907	Itakura	+2.8±0.0	-2.8±0.2	67.4	0.14	Cc, Qt, Ph, Gr, Ore, Sp, Ap.
2, MA68060908	Itakura	+4.2±0.1	+0.1±0.1	88.0	0.30	Cc, Qt, Gr, Ap, Ore.
3, MA68060909	Itakura	-3.7±0.0(3)	-7.7±0.1	96.0	3.53	Cc, Gr.
4, MA68060911	Itakura	+2.7±0.1	-1.3±0.2	70.9	0.40	Cc, Qt, Gr, Cpx, Ga, Sp.
5, MA68071901	Itakura	-1.6±0.1	-5.5±0.1	87.2	0.98	Cc, Gr, Qt.
6, MA69081805	Tandoguchi	+4.6±0.1	+0.6±0.2	93.6	0.25	Cc, Qt, Gr with Wo-Qt-Cpx vein
7, MA69081807	Otani	+4.5±0.1	-1.3±0.1	96.4	0.02	Cc, Qt, Gr, Sp, Ore, Ap.
8, MA68082302	Managawa Dam	+2.2±0.1	-1.9±0.0	91.5	0.88	Cc, Qt, Cpx, Pl, Gr, Ap, Sp.
9, MA68082304	Managawa Dam	+2.5±0.1(5)	-1.8±0.2(4)	60.0	0.25	Cc, Qt, Gr, Pl, Sp, Ap.

* Analytical error is average deviation from the mean. Numbers in parentheses indicate number of separate analyses.

** Ap: apatite, Cc: calcite, Cpx: clinopyroxene, Ga: garnet, Gr: graphite, Ore: opaque minerals, Ph: phlogopite, Pl: plagioclase, Qt: quartz, Sp: sphane, Tr: tremolite, Wo: Wollastonite.

200 メッシュ程度に粉碎し、炭酸塩の炭素同位体測定用試料とする。

ここで、十分な量の石墨を得るためには、石灰岩中の石墨含有量が少ないために上記程度の量が試料として必要となるが、一般に石灰岩中の炭酸塩や石墨の上記試料内での炭素同位体組成は、かなり均質と考えられる(WADA, 1977b)。しかし、同位体の平衡領域といったものも不明である故、可能な限り小領域について測定する事が望ましい。特に縞状模様の石灰岩の場合、石墨含有量の変化の少ない様、縞状模様に平行な切片を切りとり、試料とした。

方解石の同位体測定は、従来からの方法によった。即ち、粉碎した方解石を 25°C 真空中で試薬特級の正リン酸に五酸化リンを加えた飽和リン酸と 1 時間反応させ、放出された炭酸ガスを、ドライアイス-アルコールのトラップを通して精製した(McCREA, 1950)。

石墨は数ミリグラムに相当する炭素を含む前述酸処理試料を石英ボートに入れ、約 2/3 気圧の酸素雰囲気下の石英管中で、950°C まで加熱燃焼させ、さらに 750°C に加熱した CuO₂ 炉を通し燃焼を完全にする。生成され

た炭酸ガスは、液体窒素のトラップで捕集し、残った酸素を排気する。試料中に硫化物が存在する場合、燃焼の際、炭酸ガスと共に亜硫酸ガスが生成される。この場合は、MIZUTANI & OANA (1973) によって開発された、正ペンタン融点法によって、炭酸ガスと亜硫酸ガスとを分離し、純粋な炭酸ガスを得る。

この様にして精製した炭酸ガスは、同位体比測定用の質量分析計で測定した。使用した質量分析計は名古屋大学理学部地球科学教室の Varian Mat 社製、CH 7 型質量分析計である。

炭素同位体組成の表記法

天然物における $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、通常標準物質の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比からの偏差として測定され、その表記は次の様に定義されている。

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{試料}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準}}} - 1 \right) \times 1,000$$

標準物質は、USA South Carolina PeeDee 層から産出した箭石(*Belemnitella americana*)の一個体 PDB-Chicago であるが、実際の測定の標準としては、NBS

が配布している石灰岩(Solenhofen 産石灰岩, NBS-20 CRAIG, 1957)を用いて規準化した。

石灰岩中に共存する方解石と石墨の炭素同位体分別係数 (α) は、次の様に定義される。

$$\alpha_{\text{Cc-Gr}} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Cc}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Gr}}}$$

Cc, Gr は、それぞれ方解石、石墨を表わす。

α は一般に、十分 1 に近く、

$$1,000 \ln \alpha_{\text{Cc-Gr}} \cong \delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Gr}}$$

となる。 $1,000 \ln \alpha_{\text{Cc-Gr}}$ は、 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ として表記され、この論文では、この $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ を、単に fractionation と呼ぶ。

方解石-石墨間の炭素同位体地質温度計

WADA & SUZUKI(1982)は、広い変成領域にわたって石灰岩中の方解石と石墨とが、同位体平衡に達していると考えられることから、共存する方解石-ドロマイト系でのソルバス温度計により求められた温度を基準に、炭素同位体分別係数の温度依存性を決める、経験的地質温度計を提案した。方解石-ドロマイト系における固溶体関係は、HARKER & TUTTLE(1955)や GOLDSMITH & NEWTON(1969)らによって実験的に研究され、このソルバス温度計は、最も信頼されている地質温度計のひとつである。WADA & SUZUKI(1982)は、高温領域で起こる Mg-方解石中の離溶や後退変成作用に於ける再平衡等の問題を、EPMA を使用した分析法で解決した。

この様にして求められた結果は、Fig. 2 に示してある。この図には、BOTTINGA(1969)による計算値ならびに和田(1975)による方解石カーボンブラックの実験結果および VALLEY & O'NEIL(1981)が求めた経験式も表わされている。WADA & SUZUKI(1982)の結果は高温部で VALLEY & O'NEIL(1981)の経験式とよい一致を示している。BOTTINGA(1969)と WADA & SUZUKI(1982)の結果は、約 470°C で交叉し、それより高温側では、BOTTINGA の温度計によるものの方が高い値を与え、低温側では逆になっている。しかし、何故この差が現われるかは、今のところ説明がつかない。この論文では、WADA & SUZUKI(1982)による、次式で表わされる方解石-石墨炭素同位体地質温度計を適用した。

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}} = 5.6 \times 10^6 T^{-2} (^\circ\text{K}) - 2.4$$

結果と考察

Table 1 は、今回研究に用いた黒部川地域、利賀地域、および荒島岳地域の晶質石灰岩中の方解石、石墨の

Fig. 2. Temperature dependence of carbon isotopic fractionation in calcite-graphite system. Thin solid line with B and dashed line with V+O are BOTTINGA(1969)'s calculation and VALLEY and O'NEIL(1981)'s empirical result, respectively. Solid circles are the experimental results by WADA(1975). Thick, solid line with W+S is a fractionation curve obtained by WADA and SUZUKI(1982) which is applied to the present study.

炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$ 値)、それぞれの含有量、および共生鉱物種を示してある。

Fig. 3 は、今回測定した結果に加え、既に公表されている飛驒変成帯各地から得られた晶質石灰岩中に共存する方解石および石墨の炭素同位体組成について、縦軸に方解石の $\delta^{13}\text{C}$ 値を、横軸に石墨の $\delta^{13}\text{C}$ 値をとり図示したものである。図中の太い実線は、方解石-石墨間の fractionation 0‰ の線である。又細い実線群は、WADA & SUZUKI(1982)の炭素同位体地質温度計に基づく、各温度の fractionation を図示している。

この図からわかる様に、方解石および石墨共に $\delta^{13}\text{C}$ 値として 10‰ 程度の分布域を持ち、飛驒変成帯各地域ごとの特徴はみられない。しかし、各地域ごとの fractionation の大きさは、それぞれ、かなり収束した値をもつことがわかる。この事は、既に WADA(1977b)に述べられている様に、各地域の晶質石灰岩中の方解石と石墨間において、炭素同位体交換平衡が成り立っていることを示唆している。

Table 2 には、今回の測定結果と WADA(1977b) の結

Fig. 3. Relationship between $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{Gr}}$ of marbles collected from the Hida metamorphic belt. Diagonal solid line represents zero fractionation. Thin solid lines indicate carbon isotopic fractionation between calcite and graphite at the temperatures indicated.

	$\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ (‰)	Temperature (°C)	Reference
Arashima-dake area	$+4.1 \pm 0.3$ (7)	660 ± 20	a
Toga area	$+4.4 \pm 0.2$ (2)	640 ± 20	a
Kurobe-gawa area			
Keyakidaira	$+4.4 \pm 0.1$ (2)	640 ± 10	a
Kanetsuri	$+5.0 \pm 0.5$ (5)	600 ± 50	a + b
Takataki-Ishiwadani	$+6.0 \pm 0.3$ (6)	550 ± 20	b
Kamioka area			
Takahara-gawa	$+3.5 \pm 0.5$ (17)	690 ± 40	b
Nagato-gawa	$+3.5 \pm 0.2$ (3)	690 ± 20	b
Mining district	$+3.1 \pm 0.5$ (12)	730 ± 50	b

Table 2. Maximum metamorphic temperature estimated by carbon isotopic geothermometer in the Hida metamorphic belt, central Japan.

* Numbers in parentheses indicate number of analyses.
* Reference, a: Present Work, b: WADA (1977b).

果から各地域ごとの $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ の平均値および, WADA & SUZUKI (1982) に基づく炭素同位体温度を示した. 以下では, 今回測定した各地域の結果を説明し, 更に既存の結果を加えて考察する.

黒部川地域

黒部川流域の樺平, 鐘釣地域の方解石の $\delta^{13}\text{C}$ 値は, $+1.1$ から $+2.2$ ‰ であり, 既に公表されている黒部川流域の鐘釣の石灰岩の値と一致している (WADA, 1977

b). 又, 共存する石墨の $\delta^{13}\text{C}$ 値は -3.6 ‰ から -2.1 ‰ であり, 方解石—石墨間の炭素同位体の fractionation は, 樺平から得られた 2 試料は $+4.2$ と $+4.4$ ‰ でありよく一致している. 西鐘釣から得られた 2 試料は, $+4.4$ と $+4.7$ ‰ である. WADA (1977b) は, 鐘釣地区の東鐘釣から得た含石墨晶質石灰岩の $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ として $+5.1$ と $+5.5$ ‰ を, 西鐘釣からは $+5.4$ ‰ という値を報告している. これらの結果を加えると鐘釣の

$\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ の平均値は、 $+5.0 \pm 0.5\%$ になる。

この値は、WADA (1977b) の同地域の高滝—イシワ谷地区の fractionation である $+6.0 \pm 0.3\%$ に比べ、明らかに小さい (Table 2)。このことは、高滝—イシワ谷地区が、広域変成作用の十字石—藍晶石で特徴づけられる中圧中間群の変成作用を受けたのに比べ、樺平・鐘釣両地域が、更に船津期の花崗岩による高温低圧型の接触変成作用を受けていることにもよるものと考えられる。つまり WADA (1977b) にも述べられている様に、複変成作用を受けた地域において、累進的変成作用の場合、炭素同位体地質温度計の示す温度は、より新しい時代に起きたより高温の変成作用を示すであろうことを意味している。

樺平と鐘釣の温度差は前者の試料が少なく、又、後者の変動が大きいため明確な事は云えない。樺平と鐘釣付近の炭素同位体による温度は、それぞれ $640^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ および $600^\circ \pm 50^\circ\text{C}$ であり、高滝—イシワ谷地区の十字石—藍晶石帯の温度は、 $550^\circ \pm 20^\circ\text{C}$ である。

利賀地域

利賀地域の3地点から得られた晶質石灰岩中の方解石の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、 -0.5 から $+1.5\%$ を示し、通常の見成石灰岩の範囲 (KEITH & WEBER, 1964) にある。共存する石墨の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、 -5.0 から -3.3% であり、方解石—石墨の fractionation は、 $+4.2$ から $+4.9\%$ である。

当地域の石灰岩は、炭酸塩以外の物質 (石英が主要構成鉱物) を多量に含んでいて、MA 74072704 では、約 60% が非炭酸塩鉱物である。石灰岩が不純物を多量に含むと、炭酸塩鉱物と石墨の同位体平衡が達成されないことがある (WADA & SUZUKI, 1982)。これは、石墨が石英や珪酸塩にとりかこまれるため、方解石との同位体交換が妨害されるためと考えられる。上記試料が最大の fractionation をもつことと、非炭酸塩物質を多量に含むことは関係があるかもしれない。又、上記試料の石墨は、直径 1 mm 程度の肉眼で識別できる六角平板状の結晶以外に、微細な結晶のものも含むのに対し、他の二つの石墨は、ほとんど鱗片状石墨であるという産状の違いがある。

試料数が3であるため、地域的差異があるか不明であるが、以上の事から利賀地域の最高変成度における方解石—石墨の fractionation は、 $+4.4\% \pm 0.2\%$ であり、炭素同位体温度は、 $640^\circ \pm 20^\circ\text{C}$ と推定される (Table 2)。当地域の泥質岩起源の片麻岩の研究から、鉱物組合せは斜長石—石英—黒雲母—珪線石—堇青石—

十字石であり、紅柱石もしばしば伴う (ASAMI & ADACHI, 1976)。彼らによれば、この組合せから利賀地域は、中圧型のいわゆる Buchan-type の変成作用を受け、紅柱石の代りに珪線石を主に産することとしている。この様な鉱物組合せの温度は、HOSCHEK (1969), RICHARDSON (1968), EVANS (1965), RICHARDSON *et al.* (1969) らの相図から 670°C 前後と推定されている。炭素同位体温度 640°C との差は、鉱物安定相の実験の信頼性や誤差、同位体温度計における誤差を考慮する場合、明確な差があるとは言えない。

荒島岳地域

荒島岳地域の9試料のうち、試料番号1～7は九頭竜川地域、8と9は真名川地域からのもので、試料番号2～5は、ほとんど同じ地点から採取されたものである。試料番号1～7の方解石の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、この石灰岩が、片麻岩類に囲まれた一連の層をなしているにもかかわらず、 -3.7 から $+4.6\%$ とかなりばらついている。しかし、試料番号1と7を除いた九頭竜川、真名川両地域の7試料の方解石—石墨の fractionation の値は、 $+3.9$ から $+4.3\%$ (平均値 $+4.1 \pm 0.2\%$) とかなり一定した値を示し、同位体平衡に達しているものと考えられ、同位体変成温度は $660^\circ \pm 20^\circ\text{C}$ である (Table 2)。

試料番号1の $\Delta^{13}\text{C}$ 値は 5.6% 、7は 5.8% と、他の試料に比べて明らかに大きな値を示す。試料番号1に関しては、石灰岩中の不純物である非炭酸塩鉱物が、これらの試料の中では最も多く、平衡に達しなかった可能性もある。試料番号7は、石墨含有量が極めて低いという特徴があるが、何故 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ が大きくなるかは不明である。

以上から、真名川、九頭竜川両地域の間での差はないと考えられ、変成温度は $660 \pm 20^\circ\text{C}$ と推定される。荒島岳地域の泥質変成岩の特徴的な鉱物組合せは、珪線石—黒雲母、白雲母—斜長石—石英±紅柱石、十字石—ザクロ石—黒雲母—斜長石—石英である (浅見, 1979)。利賀に比べると堇青石の産出が認められていない。これは源岩の化学組成によるもので、変成度は利賀地域と同じ角閃岩相の珪線石亜相になると考えられる。この様に利賀、荒島岳両地域は、炭素同位体からも、岩石学的な見地からも、ほぼ同一の変成温度条件であったことが推定される。

飛驒変成作用の温度分布

前述の様に、黒部川、宇奈月グループの暗灰色晶質石灰岩を含んだ一連の地層は、十字石—藍晶石を含む泥質岩で特徴づけられる広域変成作用を受けている。これら

の變成岩の炭素同位体地質温度計による變成温度は、WADA(1977b)による高滝—イシワ谷地区の試料から $550^{\circ}\pm 20^{\circ}\text{C}$ となり、他の飛驒變成岩と比較して、明らかに低い温度を示している。宇奈月グループに属する石灰岩は、暗灰色の細粒から中粒の石灰岩であるが、石墨は、全て極く細粒であり、神岡地域の様な他の飛驒地域に見られる様な肉眼的に観察できる程度の鱗片状石墨結晶は、発見されていない事も特徴的である。同位体測定値は未だないが、片貝川上流に分布する宇奈月グループに属する晶質石灰岩は、全て灰色中粒の縞状石灰岩であり、高滝—イシワ谷地区の晶質石灰岩と似ている。一方、片貝川より北東を流れる田糲川・布施川、および片貝川より南西を流れる早月川上流(Fig. 1)には、片貝川グループの變成岩類が分布し、それらの中の晶質石灰岩は、灰白粗粒であり、石墨は肉眼的に識別可能な鱗片状石墨結晶を含んでいて、飛驒帯中央岩体の神岡地域に産する石灰岩と似ている。

この様に、石墨の結晶粒についても、宇奈月グループと片貝川グループとは異なった特徴を有している。そして、宇奈月グループの一部は、深成岩に捕獲されたり、ルーフペンダントとなり、その際、鐘釣や棒平の試料にみられる様により高温($600^{\circ}\sim 640^{\circ}\text{C}$)の接触變成作用を受けたものと推定される。このことは、広井(1978)による岩石学的から、中圧型變成相系列の十字石帯の變成作用のあと、十字石が紅柱石や堇青石に置換された低圧型の接触變成作用を受けたであろうとする結論と一致する。

一方、利賀・荒島岳各地域の炭素同位体の値からは、両地域の變成温度が、ほぼ $640^{\circ}\sim 660^{\circ}\text{C}$ であり、岩石学的な結論からも、すでに述べたように両地域とも似た条件が推定されており、この両地域の變成温度がほとんど同じであったと結論できる。

神岡およびその周辺地域の石灰岩中の方解石、石墨の炭素の同位体組成および $\Delta^{13}\text{C}$ 値についてはすでに、WADA(1977b)によって報告されている。Table 2 に示される様に、高原川沿い地域の鱗片状石墨を有する 17 個の石灰岩の $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ の値は、 $+3.5\pm 0.5\text{‰}$ であった。同様に、長棟川流域の 3 個の試料の平均は、 $+3.5\text{‰}$ であり、千野谷の 1 試料では、 $+2.6\text{‰}$ であった。

更に神岡の高温交代鉱床である栃洞・円山および茂住地区に産する晶質石灰岩では、 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ の値は、 $+2.5$ から $+4.1\text{‰}$ までの範囲に入り、平均値は、 $+3.1\pm 0.5\text{‰}$ であった。この様に神岡とその周辺地域では、晶質石灰岩の $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ の値から見ると、神岡の鉱床分布

地域は周辺地域である高原川および長棟川流域よりより小さな $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ の値を示している様に見える。又、高原川、長棟川流域の $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ の値を他の飛驒變成地域と比べても、明らかに小さな値を示している。今回の炭素同位体地質温度計によれば、計算される變成温度は、鉱床分布地域で、 $730^{\circ}\pm 50^{\circ}\text{C}$ 、高原川、長棟川流域で、共に $690^{\circ}\pm 40^{\circ}\text{C}$ となる。なお天然地域から得られた試料は $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ 値が $+4.8\text{‰}$ 、温度は 600°C となった。

以上の様に、飛驒變成帯の中央岩体に属す神岡地区は、鉱床分布区域を除いても、炭素同位体温度は、 $690^{\circ}\pm 20^{\circ}\text{C}$ であり(Table 2)、黒部川地域の宇奈月グループの變成温度である 550°C はもとより、利賀・荒島岳の両地域より高温を示している。SUZUKI(1977)は、神岡地域より 30 km 余り南西の小島川流域で、グラニュライト相を示す岩石を発見しており、又、FUJIOYOSHI(1973)は、早月川上流域の石灰岩中の泥質岩ノジュールの中に、コランダム—スピネル—ハイパーシンの組合せを発見し、グラニュライト相もしくは、輝石ホルンフェルス相の變成作用があったのではないかと述べている。早月川の場合、船津期の高圧接触變成作用の可能性も考えられる。しかし、現在飛驒變成岩類の露出地域のうち、より内側の分布域においてのみ高變成度岩が見出されていることから、周辺部より中央部の變成度がより高かった可能性が、指摘されている(ASAMI & ADACHI, 1976)。今回の炭素同位体による結果は、この變成度の帯状構造をより鮮明なものにしている。

神岡地域内にあって、栃洞—円山—茂住といった鉱床分布地域では、周囲の高原川および長棟川より、 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-Gr}}$ の値が、平均値にして 0.4‰ 小さい(Table 2)。鉱床地域は、鉱床生成に密接に関連したと推定されている伊西型の閃長質岩石が著しく発達した地域でもある。もし、伊西岩が石灰岩と花崗岩質片麻岩とのミグマタイト化によるものとするならば、そのような變成時期に石灰岩中の方解石の炭素同位体組成が変化したかも知れない。それは、結晶化した石墨は、同位体的にも極めて安定な鉱物であり、後退的變成作用では少なくとも、周囲の方解石とは、同位体交換は起こさないと推定される(和田, 1975)が、方解石は、再結晶などにより変化する可能性があるからである。

Fig. 4 は、高原川沿いの 2 ケ所の晶質石灰岩と伊西岩との接触部において 1 cm ごとに方解石の炭素同位体組成とその含有量を測定したものである。一般に、伊西岩との接触部では石灰岩中に石墨は消失しており、

Fig. 4. Variations of $\delta^{13}\text{C}$ values and carbonate contents of limestone in two contact zones between limestone and the Inishi rocks at the Takahara-gawa area.

Fig. 4 の場合、接触部から約 5 cm は、石墨が含まれていない。

図中において方解石の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化は、bleached zone では接触面にかけて 0.5‰ 程度の低下が認められている。石墨を含んだ石灰岩での変化は、接触面からの距離には無関係の様に思われる。特に sk-2 においては bleached zone では、含石墨部に対して急激に約 1‰ $\delta^{13}\text{C}$ 値の低下がある。このような $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化は、伊西岩との接触部では、一般的である (WADA, 1977 a)。

又、Fig. 3 に見られる様に、高原川沿いの石墨を含んだ石灰岩 17 個の方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 値の平均値は、+2.4‰ であり、長棟川の 3 試料のそれは +0.7‰ である。一方、栃洞一円山一茂住地区の方解石 12 個の $\delta^{13}\text{C}$ 値の平均値は、+3.1‰ であり、鉱床地域の $\delta^{13}\text{C}$ 値の方がむしろ高い値を示しており、この限りにおいて、神岡地域において鉱床地域の石灰岩の $\delta^{13}\text{C}$ 値が低下したとは考えられない。

変成作用での石灰岩と結晶片岩との接触部における方解石の同位体比の変化は、RYE *et al.* (1976) によっても研究されている。彼らによれば、高温 (650°~700°C) の変成作用を受けた薄い石灰岩でさえ、方解石の $\delta^{13}\text{C}$ 値は変化しにくく、特に岩体中央部において起源とする海成炭酸塩の炭素同位体組成を保持していることが示されている。

これらの事から、伊西岩類が生成された変成時期に、石灰岩は、境界部の 10 cm 前後の領域のみ影響を受け、炭素同位体組成の低下と石墨の消失が起きたものと推定される。また、神岡地域における多量のスカルン鉱物を生成した高温交代作用は、周囲に残された石灰岩の $\delta^{13}\text{C}$

値を変化させていない (WADA, 1978)。この事は、少なくとも鉱床生成に関連した高温交代作用による石墨一方解石系の炭素同位体組成に与える影響はなかったと推定される。

一方、伊西岩の生成された変成時には、その変成作用が飛驒の複変成作用の中で累進的であるならば、その変成時期に方解石—石墨系の炭素同位体組成が決定され、後退的であるならば、それ以前の同位体組成を保持しており、伊西岩の形成時期には、前述の接触部のみ影響されたと考えられる。

以上の様に炭素同位体の示すところでは、神岡鉱山周辺地域が他の利賀・荒島岳地域より高温条件にあり、またその時期は、神岡の鉱床生成以前であり、伊西閃長質岩の生成された変成時期か、それ以前であったと考えられる。

今後の課題

以上の様に炭素同位体地質温度計が、特に飛驒変成帯の様な複変成作用を受けた変成帯の温度推定の上で、履歴した最高温度を保持していることを示し、複変成作用の温度解析に対して重要な手段となり得ることを述べた。今回の炭素同位体の測定をした石灰岩試料は、既存の資料を補うものであり、飛驒変成帯の温度構造を今までとは全く異った視点から見ることができる。一方、最近の黒部川地域の宇奈月グループから発見された化石による時代論への新知見 (HIROI *et al.* 1978)、同じく広井 (1980) による宇奈月グループ内で変成分帯が可能であること、又、加納 (1975, 1980, 1981) による、飛驒変成帯の地質構造解析等、この変成帯の変成史を解析する上での重要な研究が進んでいる。黒部川地域宇奈月グループ

の結果についても、今回の研究で扱った試料は、広井(1980)による第2帯(十字石—緑泥石—白雲母—石英の鉱物組み合わせ)と第3帯(藍晶石—黒雲母の組み合わせ)にまたがっている。今後は、宇奈月グループの変成分帯に沿った試料採取および同位体測定、礫平、鐘釣以外での船津花崗岩類による複変成作用についての同位体研究が必要であろう。一方黒部川地域以外での、飛驒変成岩類についてもこの研究によって全体的な温度構造の傾向が得られたので、更に中央岩体の精査と、飛驒変成岩類の中で最も広い分布域をもつ西部岩帯の試料の研究が必要である。今回の報告では炭素同位体と同時に測定される、石灰岩の酸素同位体組成については言及しなかったが、広域変成作用における石灰岩中の酸素同位体組成の変化は変成作用時に関与した水や珪酸塩鉱物との間の同位体交換の問題と関係するもので、変成作用の性質を知るのに役立つと思われる。これらの結果については稿を改めて報告する予定である。

謝辞 本研究をすすめるにあたり、名古屋大学理学部地球科学教室の中井信之教授には、質量分析計使用の御便宜を計っていただき、また中井研究室の多くの方々には、貴重な御助言をいただいた。岡山大学教養部の浅見正雄博士は、貴重な試料を提供してくださり、薄片観察の結果を御教示くださった。又、本稿の査読をもしていただいた。又、名古屋大学の稲崎富士氏(現在、建設省土木研)には、貴重な試料を提供していただいた。ここに心からの感謝の意を表わすものである。

文 献

- 秋山伸一, 1980: 飛驒帯の地質構造と神岡型鉱床群の鉱化について—神岡鉱山の地質鉱床に関する広域的研究(その1)—。鉱山地質, **30**, 345—362。
- 浅見正雄, 1979: 飛驒帯荒島岳・利賀・和田川地域の泥質変成岩。日本列島の基盤, 加納 博教授記念論文集, 41—49。
- ASAMI, M. and ADACHI, M., 1976: Staurolite-bearing cordierite-sillimanite gneiss from the Toga area in the Hida metamorphic terraine, central Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **82**, 259—271。
- BOTTINGA, Y., 1969: Calculated fractionation factors for carbon and oxygen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 49—64。
- CRAIG, H., 1957: Isotope standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *ibid.* **12**, 133—149。
- EVANS, B. W., 1965: Application of a reaction rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz. *Am. Jour. Sci.*, **263**, 647—667。
- FUJIYOSHI, A., 1973: On the occurrence of the characteristic minerals from the pelitic gneisses in the Tateyamagawa(Upper Hayatsukigawa) area, central Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **79**, 761—770。
- GOLDSMITH, J. R. and NEWTON, R. C., 1969: P-T-X relations in the system CaCO_3 - MgCO_3 at high temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.*, *Schairer* **267-A**, 160—190。
- HARKER, R. I. and TUTTLE, O. F., 1955: Studies in the system CaO - MgO - CO_2 . part 2: Limit of solid solution along the binary join CaCO_3 - MgCO_3 . *Am. Jour. Sci.*, **253**, 274—282。
- 広井美邦, 1978: 飛驒変成帯宇奈月の地質。地質雑, **84**, 521—530。
- , 1980: 飛驒帯・宇奈月泥質片岩の岩石記載。金沢大学教育学部紀要, 自然科学編, No. 28, 69—87。
- HIROI, Y., FUJI, N. and OKIMURA, Y., 1978: New fossil discovery from the Hida metamorphic rocks in the Unazuki area, central Japan. *Proc. Japan Acad. Ser. B*, no. 6, 268—271。
- HOSCHEK, G., 1969: The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **22**, 208—232。
- 石岡孝吉, 1949: 富山県黒部川下流宇奈月付近の staurolite と Kyanite. 地質雑, **55**, 156。
- 加納 隆, 1975: 飛驒変成帯東部における船津期重複変形と重複変成作用について。地質雑, **81**, 595—609。
- , 1980: 飛驒変成帯西部地域北半部の地質について。地質雑, **86**, 687—704。
- , 1981: 飛驒変成帯のミグマタイト構造。地質雑, **87**, 315—328。
- KEITH, M. I. and WEBER, J. N., 1964: Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1787—1816。
- LANDIS, C. A., 1971: Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **30**, 34—45。
- MCCREA, J. M., 1950: On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, **18**, 849—857。
- MIZUTANI, Y. and OANA, S., 1973: Separation of CO_2 from SO_2 with frozen n-pentane as a technique for the precision analysis of ^{18}O in sulfates. *Mass Spectroscopy Japan*, **21**, 255—258。
- NAKAI, N., 1960: Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan. *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, **8**, 174—180。
- 中井信之・吉田 裕・安藤直行, 1973/74: 石油・天然ガス鉱床の同位体地球化学。地球化学, **7/8**, 87—98。
- NORTHROP, D. A. and CLAYTON, R. N., 1964: Ox-

- ygen isotope fractionations in systems containing dolomite. *Jour. Geol.* **74**, 174—196.
- 野沢 保・河田清雄・河合正虎, 1975: 飛驒古川地域の地質, 地質調査所.
- RICHARDSON, S. W., 1968: Staurolite stability in part of the system Fe-Al-Si-O-H. *Jour. Petrol.*, **9**, 467—488.
- RICHARDSON, S. W., BELL, P. M. and GILBERT, M. C., 1969: Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminum silicate triple point. *Am. Jour. Sci.* **258**, 259—272.
- RYE, R. O., SCHUILING, R. D., RYE, D. M. and JANSEN, J. B., 1976: Carbon, hydrogen, and oxygen isotope studies of the regional metamorphic complex at Naxos, Greece. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1031—1049.
- SHEPPARD, S. M. F. and SCHWARCZ, H. P., 1970: Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **26**, 161—198.
- 諏訪兼位・小林英夫, 1966: 地質見学案内書「宇奈月・猪谷」, 地質学会.
- SUZUKI, M., 1977: Polymetamorphism in the Hida metamorphic belt, central Japan., *Jour. Sci. Hiroshima Univ., series C*, **7**, 217—296.
- VALLEY, J. W., and O'NEIL, J. R., 1981: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ exchange between calcite and graphite: a possible thermometer in Grenville marbles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 411—419.
- 和田秀樹, 1975: カーボンブラックと沈殿カルサイトの炭素同位体交換実験について. 地球化学討論会講演要旨集, **71**.
- WADA, H., 1977 a: Isotopic studies of graphite and carbonates in some metamorphic terranes in central Japan, *Unpubl. Dr.-thesis, Nagoya Univ.*
- , 1977 b: Isotopic studies of graphite in metamorphosed carbonate rocks of central Japan. *Geochem. Jour.* **11**, 183—197.
- , 1978: Carbon isotopic study on graphite and carbonate in the Kamioka mining district, Gifu Pref. central Japan, in relation to the role of graphite in the pyrometamorphic ore deposition. *Mineral. Deposita (Berl.)*, **13**, 201—220.
- and OANA, S., 1975: Carbon and oxygen isotope studies of graphite bearing carbonates in the Kasuga area, Gifu Pref. central Japan. *Geochem. Jour.*, **9**, 149—160.
- and SUZUKI, K., 1982: Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. (in preparation).