

低温熱水による花崗片麻岩からのストロンチウムおよびルビジウムの溶脱とそのRb-Sr年代学的意味

浜本, 礼子
九州大学理学部

大田, 登紀子
九州大学理学部

柳, 晦
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4494728>

出版情報：九州大学理学部研究報告．地球惑星科学．18 (2), pp.97-102, 1994-12-26. 九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

低温熱水による花崗片麻岩からのストロンチウムおよび ルビジウムの溶脱とその Rb-Sr 年代学的意味

浜本礼子・大田登紀子・柳 哮

Sr and Rb extraction by low-temperature hydrothermal solution from a granite gneiss sample and its implication for the Rb-Sr geochronology

Reiko HAMAMOTO, Tokiko OHTA and Takeru YANAGI

Abstract

Sr, Rb, and major elements extraction experiment by hydrothermal solution from a powdered granite gneiss sample revealed that strontium tends to be more dissolved into low-temperature hydrothermal solution than rubidium does, and that lower strontium isotope ratios of the solution associated with major chemistry indicate much dissolution of feldspar minerals. These results give an explanation to a fact that weakly altered whole rock samples tend to yield an Rb/Sr whole rock isochron age younger than the geological estimate.

はじめに

Rb-Sr 系を用いて岩石の全岩アイソクロン年代を測定する場合、その年代が信頼できるためには地質時代を通じてその系が閉じていたという保証が必要である。しかし軽度の風化や変質によって、測定結果が地質学的期待値よりも若い年代を与えることがしばしばある (GOLDICH and GAST, 1966; FULLAGAR and RAGLAND, 1975; FAURE and BARBIS, 1983; YANAGI et al., 1983; AWWILLER, 1994)。そのため風化や変質に際し、岩石中の Rb や Sr がどのように挙動するか予め調べておかなければならない。これまでの風化 (GERLING and OVCHINNIKOVA, 1962; GOLDICH and GAST, 1966; BOTTINO and FULLAGAR, 1968; DASH, 1969; BLAXLAND, 1974)、河川水 (FISHER and STUEBER, 1976; GOLDSTEIN and JACOBSEN, 1988)、温泉水 (NOTSU et al, 1988 and 1991) 等の研究によって風化や熱水変質に際し、普通ストロンチウムがより選択的に溶脱される可能性が示されている。熱水と種々の岩石との反応の実験でも同様にストロンチウムが選択的に溶脱することが報告されている (SAVAGE et al., 1992)。しかし、これらの研究は Rb, Sr 濃度や

Sr 同位体比、さらには主成分元素の挙動を同時にしらべ、変質による変化の方向を示し、変質のアイソクロン図上での効果を実験的に確認したものではない。

そこで低濃度塩酸性の温水で低温熱水を代表し、低温熱水と岩石を反応させた場合、Rb, Sr や Sr 同位体比、さらには主成分元素がどのように挙動し、その結果がアイソクロン図上でどう反映されるか、また熱水の温度はどのような効果をもつか検討した。

試料及び分析方法

実験は、岩石粉末を 90℃, 0.1N 塩酸溶液中に時間を変えて放置し、溶出した Rb, Sr および主成分元素の濃度と Sr 同位体比を測定したものである。

試料とした岩石は、韓国小白山陸塊の花崗片麻岩で、構成鉱物は石英、カリ長石、斜長石、黒雲母、白雲母、珪線石、コーディエライト、ザクロ石、磁鉄鉱である。この岩石の Rb-Sr 全岩年齢は $1690 \pm 28\text{Ma}$ (浜本ほか, 1989) である。試料岩石は古く、したがって鉱物間の Sr 同位体比の開きは大きい。また試料の Rb および Sr の含有

量はそれぞれ167.6ppm, 147.3ppmと高く、ほぼ等量含まれている。

試料岩石を粉碎しさらにメノウ乳鉢で粒径2 μm 以下の微粉末にしたもの10グラムを0.1N塩酸溶液20グラムとともにテフロンヴァイルに入れて密封し、さらにテフロンヴァイルからの蒸発を防ぐために底に水を張った大型ガラス容器に入れ、ふたをして、大型ガラス容器ごとあらかじめ90℃に設定しておいた恒温器に入れた。塩素は低温熱水中の主要な元素であり、0.1N塩酸溶液で熱水を代表した。実際の熱水に含まれるそのほかの化学種については実験の対象からはずしている。同一粉末試料から10個のサンプルをつくり、それぞれ時間を変えて(最長192日間)恒温器に放置した後、遠心分離器により不溶成分を取り除き、溶液のみを回収し分析に供した。水を張った大型ガラス容器に入れ蒸発をふせぐ手段を講じても完全に蒸発を防ぐことはできなかった。Table 1に恒温器に放置した日数と、蒸発量および割合を示している。放置時間にもなって蒸発量は増加し、192日間で6.85 g (33.6%)蒸発している。蒸発の割合は試料によって異なるが、1日および4日のものを除けば蒸発速度を0.2%/day以下にとどめている。

溶液試料の5 gをSrとRbの定量とストロンチウム同位体比の測定に、残液を誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP)による主成分元素の定量に供した。SrとRbの定量とストロンチウム同位体比の測定用の溶液に ^{84}Sr と ^{87}Rb スパイクを加え、それを二分し、一方はそのまま蒸発乾固したのち質量分析計によりRbの定量を行った。他方はバリウム共沈法とイオン交換法によってSrを分離、回収し質量分析計によりSr定量とSr同位体比の測定を同一試料で同時に行った。測定方法はYANAGI (1990)に従った。Rb, Srの定量誤差はそれぞれ3%および1%以内、Sr同位体比の誤差は平均 ± 0.0001 である。

また主成分元素(Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K)の定量にはセイコー電子工業製SPS1200ARを用いた。ICPによる分析では標準液(和光純薬製原子吸光分析用単体標準液)により検量線を作成して、定量を行った。

RbおよびSr, 主成分元素の定量値にたいして蒸発量の補正は行っていない。

実験結果と検討

(1) Sr 同位体組成

Rb, Sr濃度およびSr同位体比の測定結果をTable 2, Fig. 1, Fig. 2に示す。64日のSr同位体比, 160日, 192日のSrの定量, Sr同位体比の測定は成功しなかった。

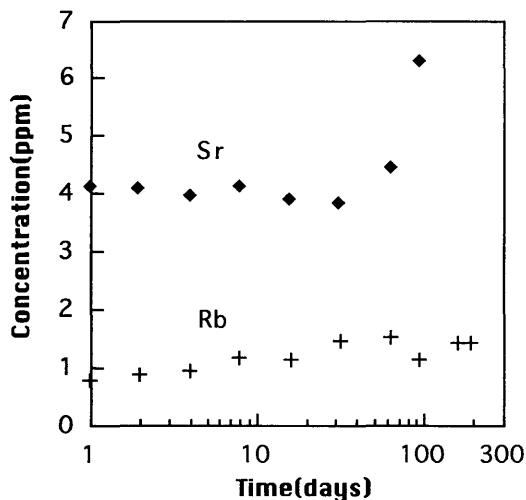
Table 1 Sample and evaporation rate

Date	Sample weight (g)	0.1NHCl(g)	Evaporated H ₂ O(g)	Evaporation rate(wt%/day)
1	10.0000	20.1000	0.5475	2.72
2	10.0049	20.0373	0.0867	0.21
4	10.0037	20.7453	0.6871	0.83
8	10.0333	20.1731	0.0341	0.02
16	10.0568	20.0368	0.0220	0.01
32	10.0021	20.0169	0.0577	0.01
64	10.0038	20.2400	0.6728	0.05
96	10.0250	20.0711	2.3623	0.12
160	10.0052	20.1392	6.5644	0.20
192	10.0038	20.3763	6.8480	0.18

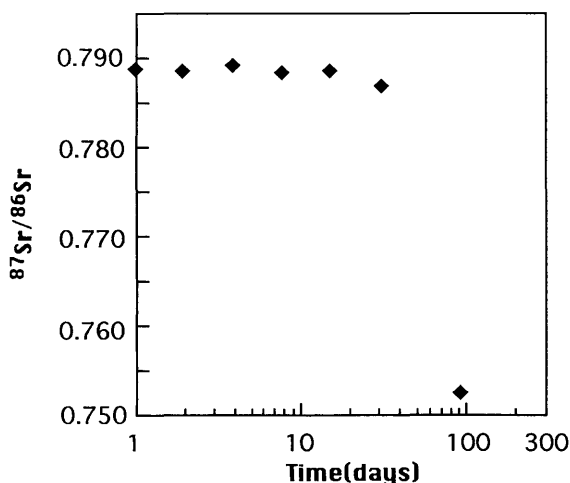
岩石試料のRbとSrの含有量はほぼ等しいのに対し、溶液に溶けだしたRbは0.9ppm~1.6ppm, Srは4.0ppm~6.3ppmと、SrはRbよりも選択的に多く溶出している。Rb濃度は32日までは徐々に上がり、それ以降は1.5ppmで安定し、定常状態に達する。Sr濃度は32日までは約4 ppmを維持し、それ以降64日, 96日と期間が長くなると上昇し、96日で6.34ppmへ急増加する(Fig. 1)。Sr同位体比の時間変化はSrの濃度変化と呼応している。16日まではほぼ0.7886を維持し、その後32日で0.7871, 96日で0.7526と急降下する(Fig. 2)。試料岩石のSr同位体比は0.79493であり、溶液中のSr同位体比はそれよりも低く、放射性起源より普通ストロンチウムが選択的に熱水中に溶け出していることを示している(Fig. 2)。

Table 2 Rb and Sr analytical data

Date	Rb(ppm)	Sr(ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	0.92	4.10	0.652	0.7886
2	0.92	4.14	0.650	0.7886
4	1.00	4.01	0.728	0.7893
8	1.23	4.18	0.859	0.7884
16	1.20	3.94	0.886	0.7887
32	1.50	3.88	1.128	0.7871
64	1.58	4.50	—	—
96	1.18	6.34	0.540	0.7526
160	1.47	—	—	—
192	1.47	—	—	—

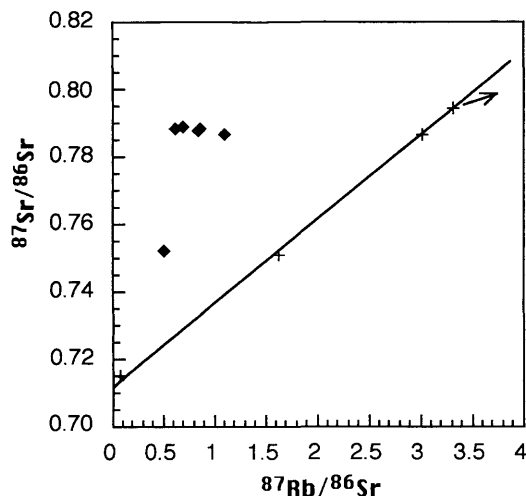


第1図 Sr と Rb 濃度の時間変化
Fig. 1. Variations with time in concentration of Sr and Rb in the solution.



第2図 ストロンチウム同位体組成の時間変化
Fig. 2. Variation with time in strontium isotope composition of the solution.

この結果をアイソクロン図で検討する (Fig. 3). 図中の直線は試料岩石を含む花崗片麻岩の全岩アイソクロンである (浜本ほか, 1989). 実験に用いた試料は図中で Sr 同位体比がもっとも高いものである. 溶液の Rb/Sr 比は試料岩石よりも小さくかつ Sr 同位体比も低い (Fig. 3). 従って, 溶け残っている試料は溶液とは逆方向, すなわち $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ がともに高くなる方向へ変化し, 図中で溶液と元の粉末試料を結ぶ直線の延長上を矢印の方向に, 従ってアイソクロンの下方に移動することがわかる. すなわち, 熱水



第3図 アイソクロン図上での溶液の変化と小白山陸塊の花崗片麻岩の全岩アイソクロン
Fig. 3. Variation of the solution on the Rb-Sr isochron plot and the whole rock isochron for the granite gneiss from the Sobe-kusan massif. Solid diamond; solution samples, plus; granite gneiss samples.

変質によって試料岩石の図上の位置は若返りの方向へ移動することになる.

これまで弱い変質によって全岩アイソクロン年代が若く算出される例が前述の通りしばしば報告されてきた. 年代の若返りは, 放射性起源の Sr の選択的溶脱により Sr 同位体比が低くなるか, Rb と Sr の溶解度の差によって Rb/Sr 比が大きくなるのかのいずれかと考えられてきた (GOLDISH and GAST, 1966; FULLAGAR and RAGLAND, 1975; YANAGI et al., 1983). この実験により, 90℃程度の熱水変質では Sr がより多く溶脱すること, それは変質した岩石の Rb/Sr 比の増加をもたらし, それと併せ普通ストロンチウムのより選択的溶脱は変質岩石の年代を若返らせることがわかった. 試料岩石の中で放射性起源のストロンチウムを多量に保持するのは黒雲母であるが, 黒雲母は低温変質に際しかなり良く年代を保持している事実 (YANAGI et al., 1988) と併せ, このことは興味ある結果である.

(2) 溶液の主成分分析

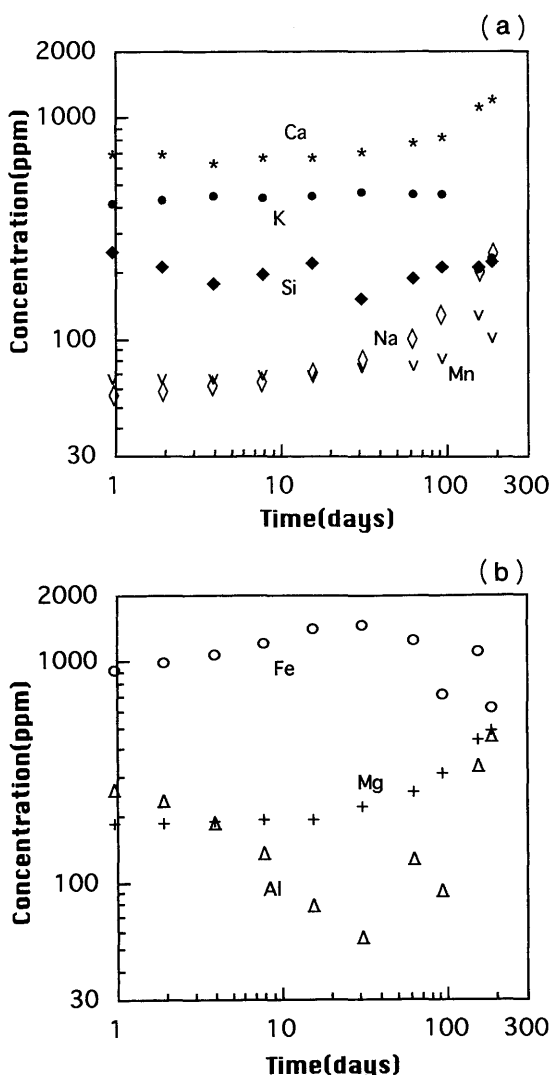
ICP による溶液の主成分元素組成についての分析結果を Table 3, 各元素の濃度と全溶質量の時間変化をそれぞれ Fig. 4a, 4b, Fig. 5 に示す. 試

Table 3a Major element composition of sample solutions

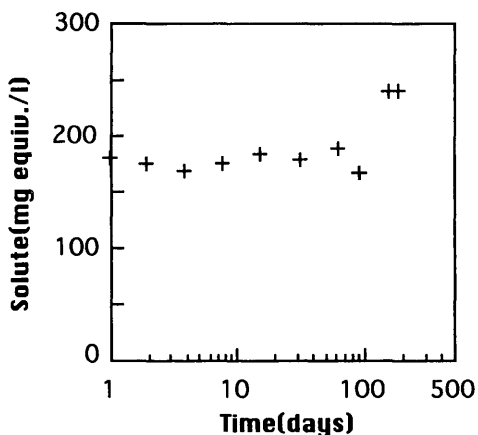
solution	Si(ppm)	Al(ppm)	Fe(ppm)	Mn(ppm)	Mg(ppm)	Ca(ppm)	Na(ppm)	K(ppm)
1	254	263	928	69.1	185	666	56.4	412
2	217	234	999	69.7	185	674	58.8	425
4	184	187	1090	70.2	190	609	62.9	442
8	202	135	1230	72.0	193	647	65.3	437
16	225	78.6	1440	71.9	194	640	71.4	438
32	157	56.3	1490	77.7	220	678	81.8	462
64	193	128	1270	79.8	259	747	102	452
96	219	92.8	724	86.8	314	801	132	451
160	218	337	1120	135	442	1090	203	206
192	229	465	625	106	493	1190	250	234

Table 3b Chemical composition of sample powder

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Total
powder	71.95	13.80	5.41	0.04	2.02	0.89	1.45	3.75	0.65	0.04	100.00



第4(a)(b)図 溶液中の主成分元素組成変化
 Fig. 4.(a)(b) Variation with time in concentration of major elements in the solution.



第5図 全溶質量の時間変化
 Fig. 5. Variation with time of total solute in the solution.

料溶液を100倍に希釈して測定したため、Tiは十分な発光強度を得ることができなかった。

1日でFeは930ppm、Caは670ppm、Kは410ppmと熱水中に多量に溶脱し、その後の変化は最初の1日での変化に比べて小さい。そのほかの元素も第1日目でかなり溶け出している。これは粉末試料の粒子表面が粉砕によって活性状態にあるためと、最初溶液が微塩酸性溶液であるための初期変化と見られる (Fig. 5)。全溶質のmg当量はその後96日間一定している。このレベルは塩酸濃度の約1.8倍である。各元素の濃度の時間変化をみると、Ca、Mn、Na、Mgは時間経過とともに増加している。初期変化の後、Caは32日目までは変化なくほぼ一定しているが、その後著しく増加しており、その変化形式はSrの変化形式に類似している。Kは96日目までは変化がみられないが、その後激減する。Siは第1日目に250ppmと多く溶脱したのちはほぼ一定である。

Al と Fe とは逆相関の変化をしている。第 1 日目で Al, Fe とともに多量に溶出するがその後 32 日まで Fe はそのまま増加し, Al はしだいに減少する。これは最初過剰に溶けだした Al が溶液中で沈澱をつくったものと思われる。64 日以降再び Al は変動しながら徐々に増加する。Fe は 32 日目にピークを示しその後次第に減少し, それに伴って残滓中に赤茶色の沈澱物が増加する。

次に溶脱した主成分元素組成と試料岩石の主成分組成を比較して溶脱による組成変化の特徴を検討して見る。溶質についての各成分の百分率を求め, それと試料岩石組成との比較を示したのが Fig. 6 である。試料岩石の割合と同じであれば, Fig. 6 の 1 : 1 の直線上にあるはずであるが, 実際には溶脱に難易があることがわかる。Mn, Ca, Fe は非常に溶脱しやすく, もっとも溶脱しやすい Mn は岩石より相対的に最大 50 倍も溶質中に濃縮している。K, Na, Mg も溶液中により溶脱している。一方 Si, Al は溶脱しにくく, とくに Si は試料岩石の含有率の 10% 比しか溶質中に占めていない。変質にともなって岩石は Al と Si に富む物質に向かって変化する。これらの実験結果は低温変質で観察される事実によく対応している。

溶脱し易い元素を Sr, Rb との関係でみると, Ca 溶脱の時間変化は Sr 溶脱の時間変化とよく対応しており, Na 溶脱の時間変化とも類似してい

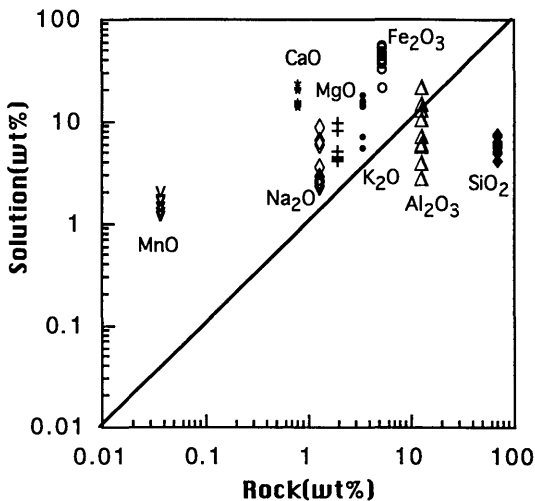
ることから, これらの元素の 64 日以降の濃度の上昇は長石類の溶解によるものと考えられ, Sr 同位体比の降下から主として斜長石が溶解したと考えられる。Na, Ca の増加にともなう Al の急増は斜長石の溶解を支持している。Rb と K その他の元素との関係は明瞭ではないが, Rb が溶脱しにくいことと, Rb が主としてその中に含まれる黒雲母が変質しても Rb-Sr 系に関しては動きにくい事実 (YANAGI et al., 1988) とは調和している。

(3) 温度による Sr の溶解度変化

温度と Sr の溶解度との関係を八丁原地熱地帯からの熱水について調べた結果を Fig. 7 に示す。地熱地帯からの熱水には天水の混入による若干の希釈の可能性はあると見られるが, Fig. 7 にみられるように Sr 濃度と熱水温度との間には, 明らかな逆相関がみられる。このことは岩石からの熱水による Sr の溶脱は高温の変質あるいは変成作用では起こり難くなることを示している。

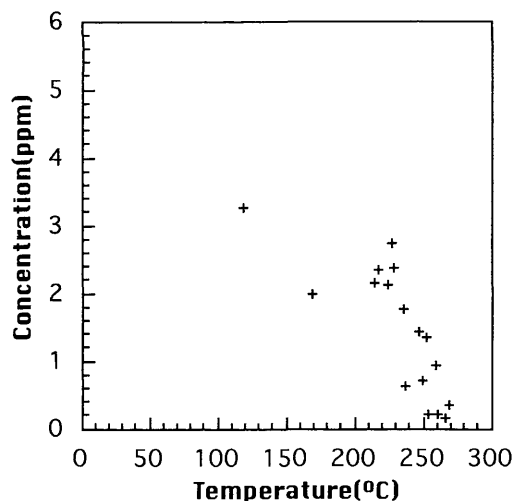
まとめ

岩石が熱水による変質を受けた場合, Rb や Sr, Sr 同位体比, さらには主成分元素がどのように挙動するかを, 90℃ の低濃度塩酸溶液中への岩石粉末からの元素の溶脱実験によって検討した。



第 6 図 試料岩石の主成分組成と溶質の主成分組成の比較

Fig. 6. Correlation in major element concentration between the rock and the solution.



第 7 図 Sr 濃度と熱水温度

Fig. 7. Sr concentration vs. geothermal solution temperature.

その結果, Rb より Sr が, 放射性起源より普通ストロンチウムが選択的に溶け出すこと, またそのことは熱水変質を受けた岩石の年代を若返らせることがわかった. 主成分元素分析結果とあわせて溶液中の Sr は主として斜長石の溶解によるものと考えられる. 溶液中への溶脱は元素によって異なり, Mn, Ca, Fe は非常に溶脱しやすく, 逆に Si, Al は溶脱しにくい. 従って変質により岩石は Si と Al に富む物質へと変化する.

また天然での温度と Sr の溶解度との関係を, 八丁原地熱地帯からの熱水について調べた結果, Sr 濃度と熱水温度との間には逆相関が認められた.

文献

- AWWILLER, D. N. (1994): Geochronology and mass transfer in Gulf Coast mudrocks (south-central Texas, U. S. A.) : Rb-Sr, Sm-Nd and REE systematics. *Chem. Geol.*, **116**, 61-84.
- BOTTINO, M. D. and FULLAGAR, P. D. (1968): The effects of weathering on whole-rock ages of granitic rocks. *Amer. Jour. Sci.*, **266**, 661-670.
- BLAXLAND, A. B. (1974): Geochemistry and geochronology of chemical weathering, Butler Hill granite, Missouri. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 843-852.
- DASH, E. J. (1969): Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1521-1552.
- FISHER, R. and STUEBER, A. M. (1976): Strontium isotopes in selected streams within the Susquehanna River basin. *Water Resources Res.*, **12**, 1061-1086.
- FAURE, G. and BARBIS, F. C. (1983): Detection of neoformed adularia by Rb-Sr age determinations of granitic rocks in Ohio. In: S. S. AUGUSTITHIS, ed., *Leaching and Diffusion in Rocks and their Weathering Products*, p. 307-320. Theophrastus Pub. S. A., Athens.
- FULLAGAR, P. D. and RAGLAND, P. C. (1975): Chemical weathering and Rb-Sr whole rock ages. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1245-1252.
- GERLING, E. K. and OVCHINNIKOVA (1962): Causes of low age values determined on micas by the Rb-Sr method. *Geochemica*, **9**, 865-875.
- GOLDICH, S. S. and GAST, P. W. (1966): Effects of weathering on the Rb-Sr and K-Ar ages of biotite from the Morton Gneiss, Minnesota. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1**, 372-375.
- GOLDSTEIN, S. J. and JACOBSEN, S. B. (1988): Nd and Sr systematics of river water suspended material : implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **87**, 249-265.
- 浜本礼子・柳 哮・南 基彦 (1989) : 韓国小白山地塊の変成岩類の年代. 日本地質学会講演要旨集, **96**, 110.
- NOTSU, K., WAKITA, H. and NAKAMURA, Y. (1988): Strontium isotopic composition of oil field and gas-field water, Japan. *Appl. Geochem.*, **3**, 173-176.
- NOTSU, K., WAKITA, H. and NAKAMURA, Y. (1991): Strontium isotopic composition of hot spring waters, Japan. *Appl. Geochem.*, **6**, 543-551.
- SAVAGE, D., BATEMAN, K. and RICHARDS, H. G. (1992): Granite-water interactions in a flow-through experimental system with application to the Hot Dry Rock geothermal system at Rosemanowes, Cornwall, UK. *Appl. Geochem.*, **7**, 223-241.
- YANAGI, T. (1990): A new method of accurate determination of isotopic composition and concentration of strontium in a spike solution used for geochronological works. *Mass Spectroscopy*, **38**, 193-198.
- YANAGI, T., WAKIZAKA, Y. and SUWA, K. (1983) Rb-Sr whole rock ages of granitic rocks from the Seychelles islands. *Eighth Preliminary Rept. African Studies, Nagoya Univ.*, **5**, 23-36.
- YANAGI, T., BAADSGAARD, H. STELCK, C. R. and McDUGALL, I. (1988): Radiometric dating of a tuff bed in the middle Albian Hulcross Formation at Hudson's Hope, British Colombia. *Can. J. Earth Sci.*, **25**, 1123-1127.