

角閃石の含水量, XFe, D/H

黒田, 吉益
信州大学理学部地質学教室

鈴置, 哲朗
気象庁海洋気象部

松尾, 禎士
東京工業大学理学部化学教室

<https://doi.org/10.15017/4495886>

出版情報 : 九州大学理学部研究報告. 地質学. 13 (2), pp.191-200, 1980-02-29. 九州大学理学部
バージョン :
権利関係 :



角 閃 石 の 含 水 量, X_{Fe} , D/H

黒田 吉益*・鈴置 哲朗**・松尾 禎士***

Water content, X_{Fe} and D/H of amphibole

Y. KURODA, T. SUZUOKI and S. MATSUO

Abstract

The relationship between water content (wt %) and X_{Fe} value ($Fe/(Fe+Mg)$) of hornblendes from granitic rocks, gabbroic rocks and ultramafic rocks (mainly hornblende) does not show the relationship between those values of ideal formulae. The magnesian varieties contain excess water to the ideal contents and the ferruginous ones contain deficient water to those. The ferruginous hornblendes contain large amounts of fluorine and the total fluidal amounts exceed the ideal values.

In $\delta D-X_{Fe}$ diagram the hornblendes from the plutonic rock series are plotted in a narrow belt, which is nearly parallel to the inclination of Suzuoki-Epstein's experimental line, and the estimated δD value of ambient water related to the formation of these rocks is $-30 \pm 10\%$.

The amphiboles from kimberlite nodules, alkali basalt nodules, anorthosites and some metamorphic rocks show different patterns from those of plutonic rocks series in the water content- X_{Fe} and $\delta D-X_{Fe}$ relations.

I. は じ め に

岩石や鉱物の水を定量するときには、ベンフィールド法その他のきちんとした方法で行うのが本当であるが、一般には空気中で試料粉末を灼熱し、その減量をもって H_2O (+) と表現している場合が多く、人々はその値をもって岩石や鉱物の含水量と信じているようである。灼熱減量による水の値は全くあてにならないといってよい。とくに、他の揮発性成分、例えば F とか Cl を含んでいる場合には何を測定したのか、それこそ訳が分からないからである。それに酸化等の諸種の反応のことも考え合せると、ますますあやしくなってくる。灼熱減量はやはり Ig. loss とするべきであろう。

私達は岩石や鉱物中に含まれる水の酸素同位体から、火成作用、変成作用における水の役割を推定する研究をすすめているが、そのさい、岩石・鉱物からの水を完全にとり出す必要にせまられている。そのために、FRIEDMAN and SMITH (1958) や GODFREY (1962)

等にしたがって改良された方法により、水を完全に抽出し、それを水素に還元し、その体積をはかり、水の量を計算している (KURODA et al. 1974 a)。もちろん、含水量の測定のためのためなら、それほどのことをする必要は必ずしもないわけであるが、私達の場合は酸素同位体の測定という仕事が後にひかえているので、このような方法をとっているのである。非常に多くのくり返し実験を行なった結果、含水量の誤差はきわめて小さいことが確かめられている*。また、その結果は、同じ試料を山谷 (1978 a, b) が KARL FISCHER 滴定法により定量したものとも完全に一致している。

ところで、かつて、角閃石の含水量は圧力に比例して多くなるのではないかと推定した実験データや天然の事実を報告したことがある (KURODA et al. 1974 b, 1975 a)。しかし、その後、さらに多数のデータがふえるにつれて、必ずしもそのようにかんたんな結論にならないことが判明してきた。角閃石の含水

*例えば、 H_2O が 4.30% (wt) 含まれている白雲母について、100 回近い実験の結果、 $\pm 0.06\%$ の誤差しかない。もちろん、この誤差は実験試料の水の絶対量にも影響される。 H_2O の気体として 1 mL 以上ある場合には、この精度は間違いなく保たれている。

*信州大学理学部地質学教室

**気象庁海洋気象部

***東京工業大学理学部化学教室

昭和54年7月10日受理

量, D/H あるいは Fe/Mg などの化学組成はもちろんそれを含む岩石に支配されるわけで, その岩石の成因を反映しているはずである. 現在, 多くの問題があることは指摘できるが, 結論は得られていない. ここに, 今まで得られた事実を指摘して, 多くの方々の御批判や助言を頂ければ幸である.

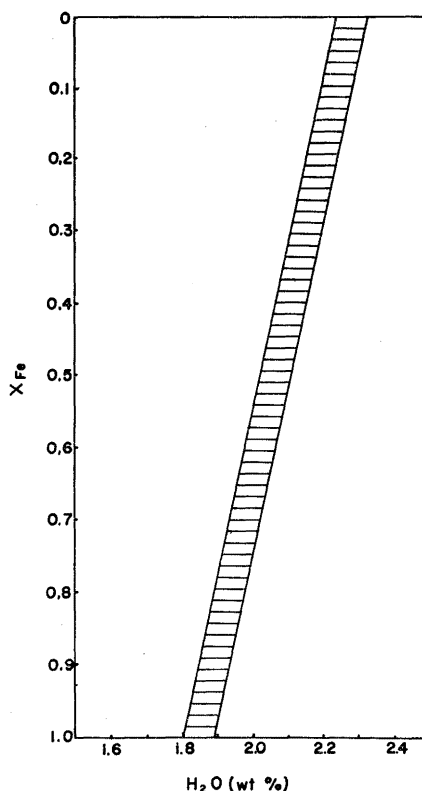
ここに引用するデータはすでに発表済みのものもあるが未発表のものも多い. それらのデータや試料の提供については, 信州大学理学部地質学教室の山田哲雄博士をはじめ, 多くの学生諸君に負うところが大きい. 人数の関係でそれぞれの御名前をあげることはさしつかえるが, 深く感謝の意を表わす. また, F の未発表データの図示を許され, 未発表試料の提供をされた東北大学の蟹沢聰史博士には深甚の謝意を表明する. 名古屋大学の諏訪兼位博士にも未発表試料を提供していただいたことについて感謝する.

II. 角閃石の含水量

普通角閃石は一般的に $\text{Na}_{0-1} \text{Ca}_2 (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{3-5} (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{2-0} [\text{Si}_{6-8} \text{Al}_{2-0} \text{O}_{22}] (\text{OH})_2$ と表わされるし, 透角閃石は $\text{Ca}_2 \text{Mg}_5 \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$, 直閃石は $\text{Mg}_7 \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$ と表わされる. したがって, 角閃石の H_2O の wt% を求めるとき, 理想式の通り $(\text{OH})_2$ 分の mole 数があつたとしても, その wt% は化学組成によって異なってくる. そこで, 普通の火成岩に産出する普通角閃石の組成について, $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ の変化によって H_2O の wt% がどのように変化するかを計算してみた. その結果を第1図に示す. かなりの組成のばらつきを入れても, 図の横線で示すはんに入ってしまう. 一般的にいうと, Fe が多くなると H_2O の wt% は下がり, Mg が多くなると上ることになる. もっとも, 私達が今のところ扱っている角閃石は, ほとんどが普通角閃石の範ちゅうに入るものである.

ふつう深成岩といわれている花崗岩～閃緑岩～はんれい岩類と角閃石岩, 角閃石かんらん岩およびそれに伴うはんれい岩等の岩石中の角閃石の含水量と X_{Fe} の関係を第2図に示す*. より塩基性のものが X_{Fe} が小さくなることは当り前のことであるが, 全体の点の分布をみると第1図の理想的な含水量と X_{Fe} の関係のはんいを横切っていることがわかる. このこ

*本論文で図示している資料は1974年以後の KURODA *et al.* の一連の論文に発表されているものが多いが, 未発表のものも含まれている. それらについては別の機会にきちんと数値を示したいと考えている.



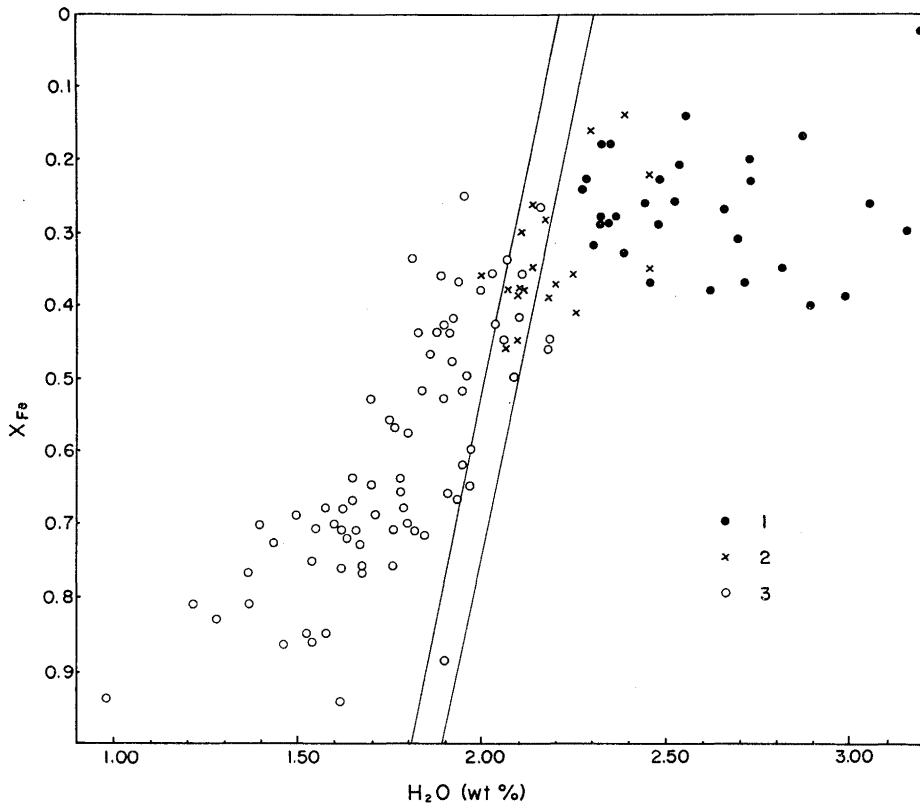
第1図 角閃石の理想的な含水量 (wt%) と $X_{\text{Fe}}(\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}))$ との関係

とは Fe の多いものの方では理想式よりはるかに水の少ないものが多く, Mg の多いものでは理想式よりはるかに水が多いものが多いことを示している.

このことは後で述べる F のデータと考え合わせても, 一体何を意味するのか, 今のところ判然としない.

ところで, 角閃石とともに代表的な含水珪酸塩鉱物である黒雲母については, 今のところこのような関係はみられない. 黒雲母の含水量はいろいろの原因によって変動がはげしいようである. その例として, 北上山地の白亜紀花崗岩類中の共存する黒雲母-角閃石のペアの含水量と X_{Fe} の関係を第3図に示した. これからもわかるように, 黒雲母の含水量はきわめてばらついているにもかかわらず, 角閃石の含水量はほぼ一定した値を示している. このことは, 含水量を論ずる場合は角閃石の方が意味があるということの証拠とも考えられる.

黒雲母や角閃石の OH の位置には F (ときには Cl) が含まれることが期待される. 私達がしらべたすべての角閃石についてその分析をしたわけではないが, 花



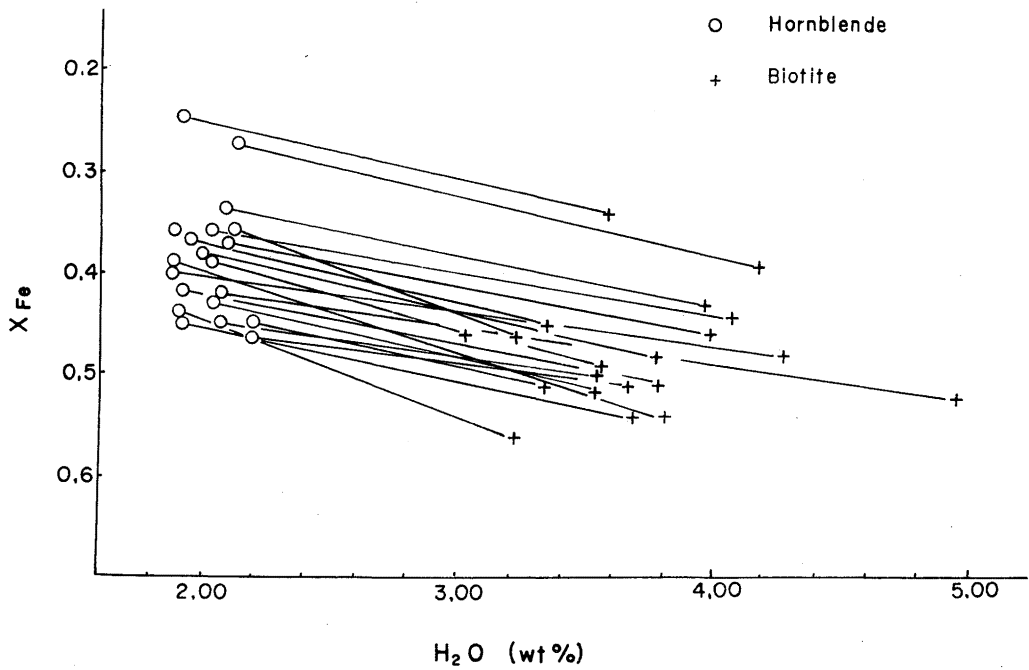
第 2 図 深成岩類中の角閃石の含水量と X_{Fe} との関係
1: 超塩基性岩—塩基性岩類, 2: はんれい岩類, 3: 花崗岩類
中央の 2 本の斜線は第 1 図の斜線と同じ。

崗岩類の中のいくつかのものについては, KANISAWA et al. (1979) が同じ試料について F を報告している。それらの F の量を含水量に加えると第 4 図に示すようになる*。この図からわかるように, F の量まで加えるとほぼ理想的な含水量から, それをやや上まわる量となる。このとき, Fe が多く含水量の少ないものには F がより多く含まれているような傾向があり, 流体相としては Fe の多いものがとくに乏しいという結果にはなっていない。残念なことに, もっとも含水量の多い超塩基性岩—塩基性岩の角閃石についての F のデータが今のところない。もし, これらにも F がかなり含まれていることになれば, 流体相としてはますます過剰に含まれていることになるう。

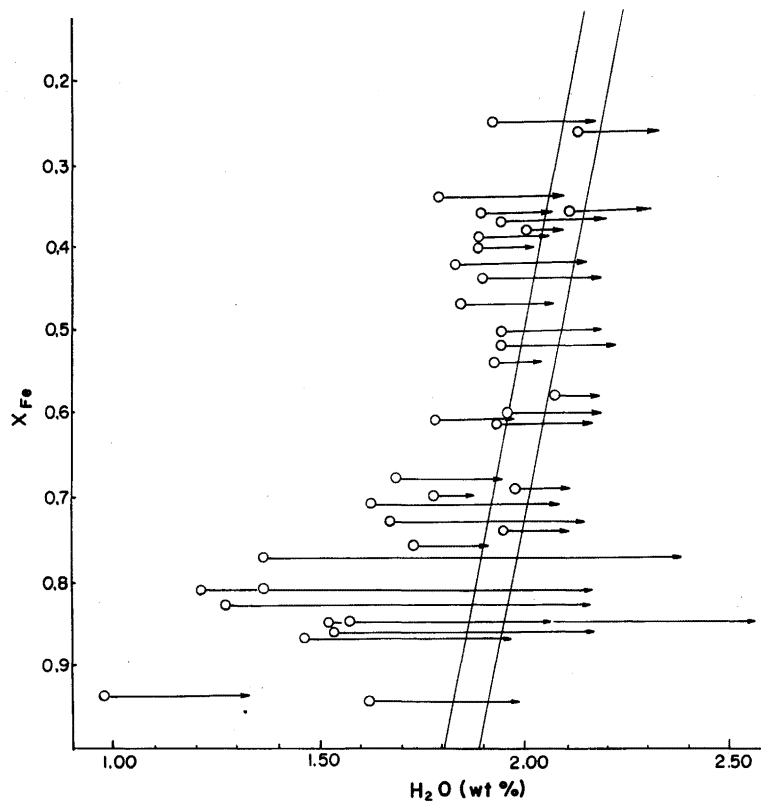
次に数は少ないが, キンバーライトの雲母ノジュール等キンバーライト関係の岩石の角閃石類 (KURODA et al. 1975 b ほか), アルカリ玄武岩のノジュールの

角閃石 (KURODA et al. 1974 b, 1977), 斜長岩の角閃石 (未発表) についてしらべてみた (第 5 図)。その結果は, これらの岩石の角閃石はふつうの深成岩系列の角閃石とは含水量において異なっていることを示している。それらは後述するように, D/H についてももちろん異なっている。F の分析は全部について行なわれていないので, 結論とはいえないが, 次のような特徴が考えられる。キンバーライト関係岩は含水量は少なくとも F が多く, 全体としての流体相は理想的な値に近いが, それを上まわっている。アルカリ玄武岩のノジュールは含水量も少なく, F の量も少ない。このことは D/H がきわめて高いことも合わせ考えると, 玄武岩マグマ中で熱せられながら上昇した結果, 脱水したせいであるという以前の考え (KURODA et al. 1974 b) と矛盾しない。斜長岩の角閃石は F のデータがないが, 後述するようにその D/H がとくに高い値でないことから考えると F は多いということが期待されよう。

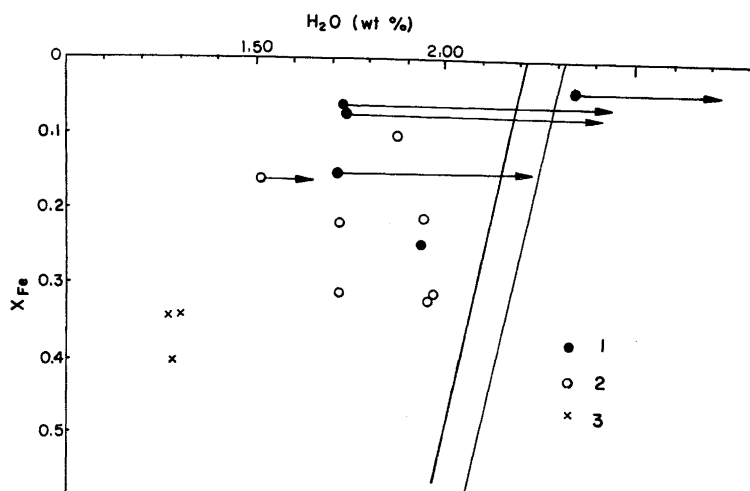
*ここには蟹沢聡史博士が分析された未発表のデータもたくさん図示させて頂いている。



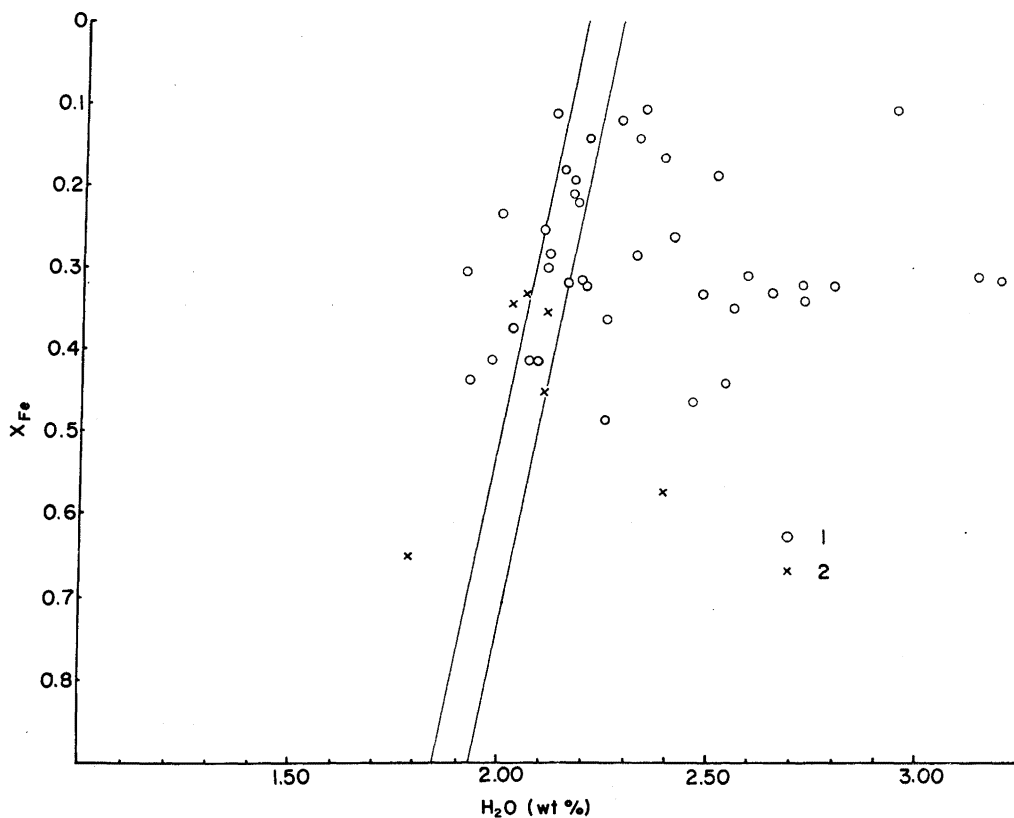
第 3 図 北上山地白亜紀花崗岩中の共存する黒雲母—角閃石のペアの含水量と X_{Fe} の関係



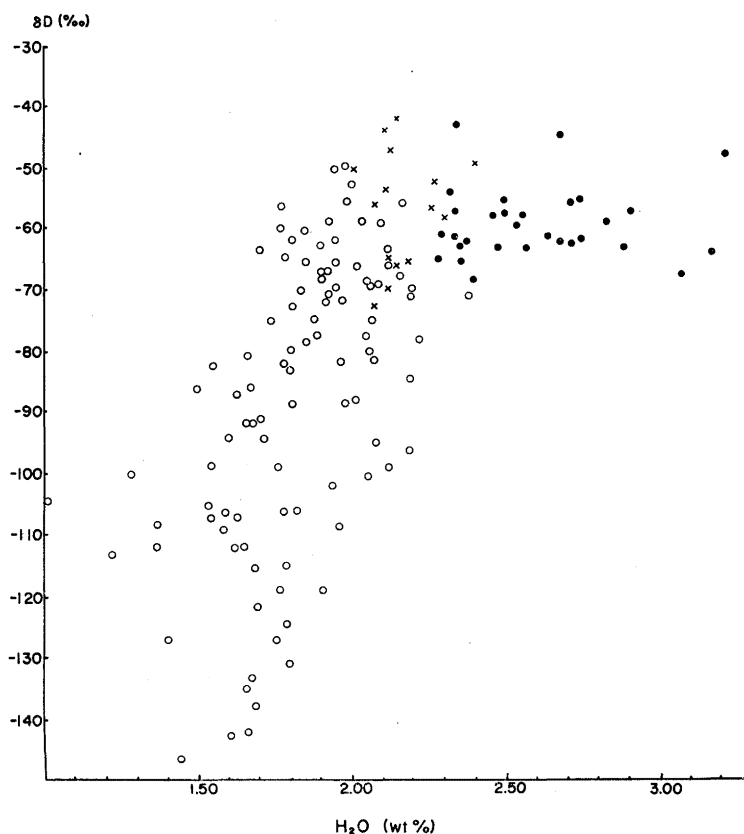
第 4 図 花崗岩類中の角閃石の含水量, F の値と X_{Fe} の関係
○印が含水量, 矢印が F の量を示す



第 5 図 キンバーライト関係岩(1), アルカリ玄武岩のノジュール(2), 斜長岩(3)中の角閃石の含水量, F の値と X_{Fe} の関係
矢印は F の量を示す



第 6 図 変成岩中の角閃石の含水量と X_{Fe} の関係
1: 塩基性変成岩, 2: 黒雲母片麻岩中の塩基性部分



第7図 深成岩類の角閃石の含水量と δD の関係
マークは第2図と同じ

最後に変成岩中の角閃石についてかんたんにふれておく(第6図)ここで変成岩というのは、きわめてかぎられたもので主として KURODA et al. (1978a) を中心とし、未発表のものを加えている。緑色片岩相、藍閃石片岩相、グラニュライト相等のものは含まれていない。塩基性岩源の変成岩であることを反映してか、含水量- X_{Fe} の関係では深成岩系列の超塩基性～塩基性岩ものとあまりちがわない。しかし、D/Hの方ではかなり異なっている。

Ⅲ. D/H と含水量の関係

角閃石の D/H と X_{Fe} の間には SUZUOKI-EPSTEIN (1976) の実験から推定できるように、もし形成温度(厳密には同位体平衡温度)と形成に関与した水の δD が同じであるならば、 X_{Fe} の0.1の差は δD の6.4‰となるような関係がある(黒田吉益ほか1979)。 X_{Fe} が大きくなるとその率で δD は低くなるのである。したがって、深成岩系列の角閃石について、 X_{Fe}

と含水量について前述のような関係がある以上、含水量と δD の間にも何らかの相関関係があるかも知れない。

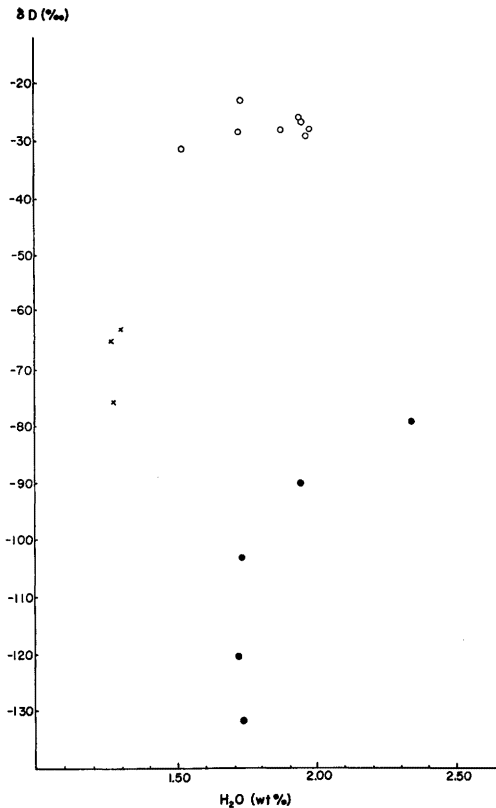
第7図に第2図と同じ試料を δD -含水量の関係で示してある。あまりはっきりとはしていないが、大ざっぱに言えば含水量が低いほど δD も低くなっているようにみえる。

参考のために、第5図、第6図で示したキンバーライト関係岩、アルカリ玄武岩のノジュール、斜長岩、変成岩の角閃石の δD と含水量の関係も第8図、第9図に示した。しかし、このかぎりではあまり相関関係がなさそうである。

Ⅳ. 今後の課題

以上の問題と関係のある角閃石の δD に関するいくつかの課題を整理しておく。

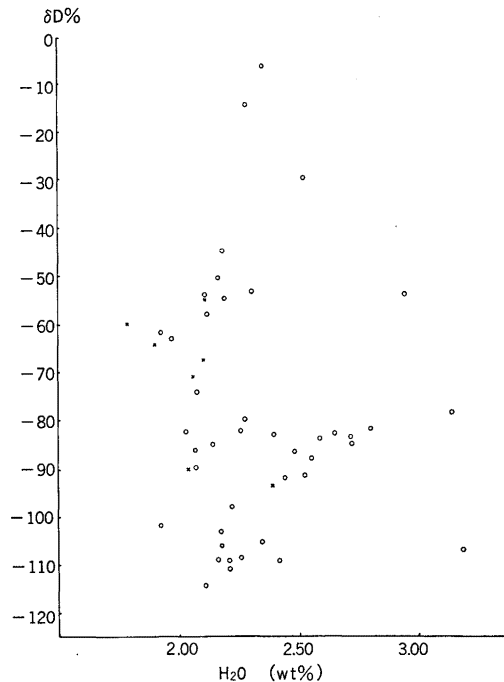
第2図であげた深成岩系列の岩石の角閃石について δD と X_{Fe} の関係を求めてみると第10図のようにな



第 8 図 キンバーライト関係岩, アルカリ玄武岩のノジュール, 斜長岩の角閃石の δD と含水量の関係
マークは第 5 図と同じ

る。全体的にみると平衡型花崗岩およびはんれい岩は SUZUOKI-EPSTEIN の実験からみちびかれる -64 の傾斜にほぼ平行した一定幅をもった範囲にプロットされる。これはこのような深成岩系列の岩石がほぼ似たような起源の水と関係しながら形成されたことを示すものである。その形成温度の見積りは問題であるが、深成岩である点からして $1,000 \sim 700^\circ\text{C}$ ぐらいだと考えると、関係した水の δD は $-30\text{‰} \pm 10\text{‰}$ ということになり、以前北上山地白亜紀花崗岩で推定したマグマの水 (KURODA et al. 1974a) の値と一致する。

このような水の実体は何であるかは、今のところはっきりしないが、もしかすると、地殻下部あるいは上部マントルにおいてマグマが生じるときに関係した水なのかも知れない。なお、この図にキンバーライト関係岩、アルカリ玄武岩のノジュール、変成岩などのものを入れると、上の範囲からはずれ、ばらばらになってしまう。ただ、斜長岩のものはこの範囲に入る (第 11 図)。



第 9 図 変成岩中の角閃石の δD と含水量との関係
マークは第 6 図と同じ

ここで特記しておかなければならないのは領家帯の伊奈川型の花崗岩である*。この花崗岩はその特徴的な岩相と巨大な底盤として知られているが、第 10 図に示すように花崗岩類としてはきわめて異質な分布を示している。この成因については今後の研究にまたねばならない。

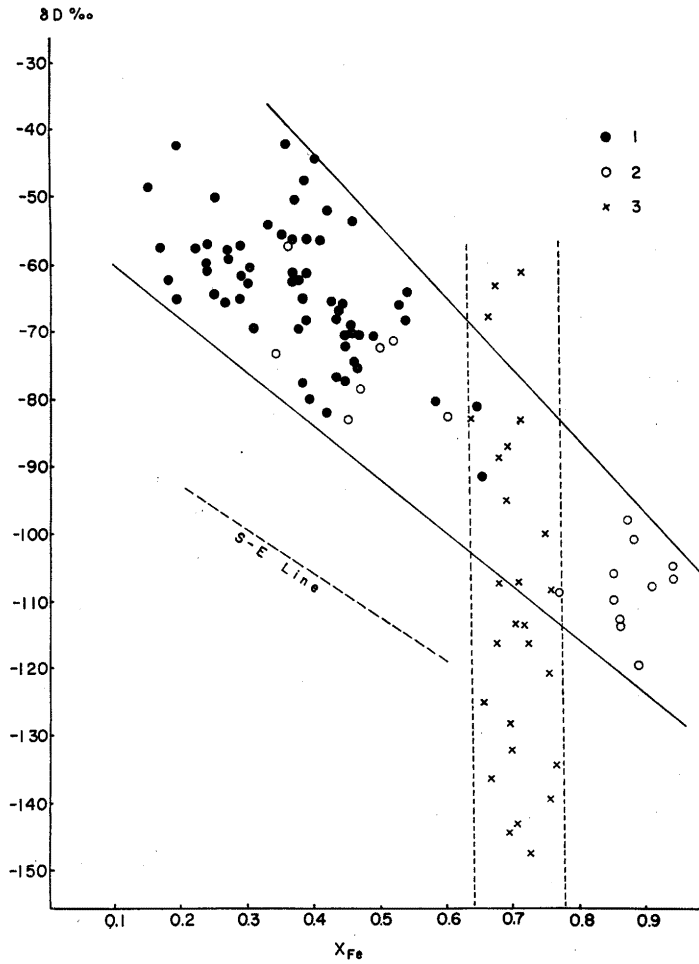
ところで、花崗岩には水素同位体的に平衡型と非平衡型とが存在することがあきらかにされている。

(KURODA et al. 1978b, 黒田吉益他 1979)

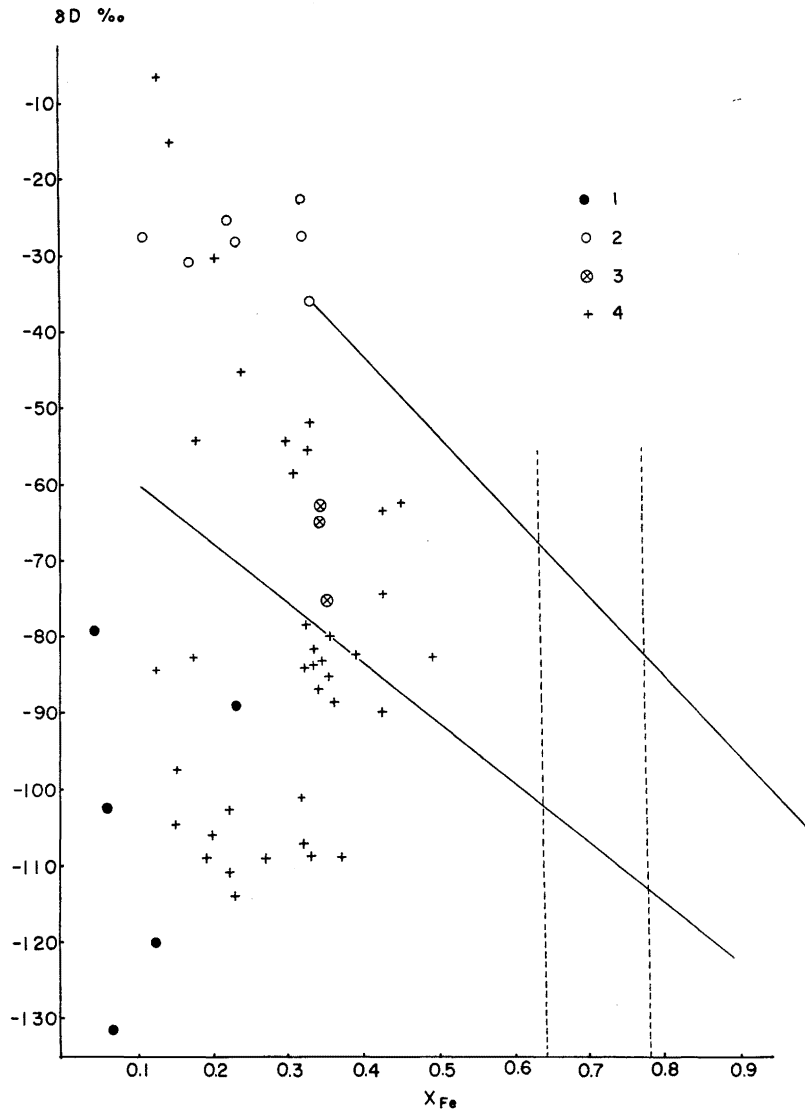
第 10 図は一応それを区別してあるが、第 10 図でみるかぎり差はない。そこで、第 12 図にそれを区別して含水量と X_{Fe} の関係を示した。黒田他 (1979) は非平衡型の角閃石は含水量が少なく、 X_{Fe} が大きいとして、それが自由な水のないマグマから晶出したせいであると論じた。たしかに、大きくいえば、そのような傾向があるが、中には平衡型と非平衡型が入りまじっていることもあり、判然と区別されるわけではない。

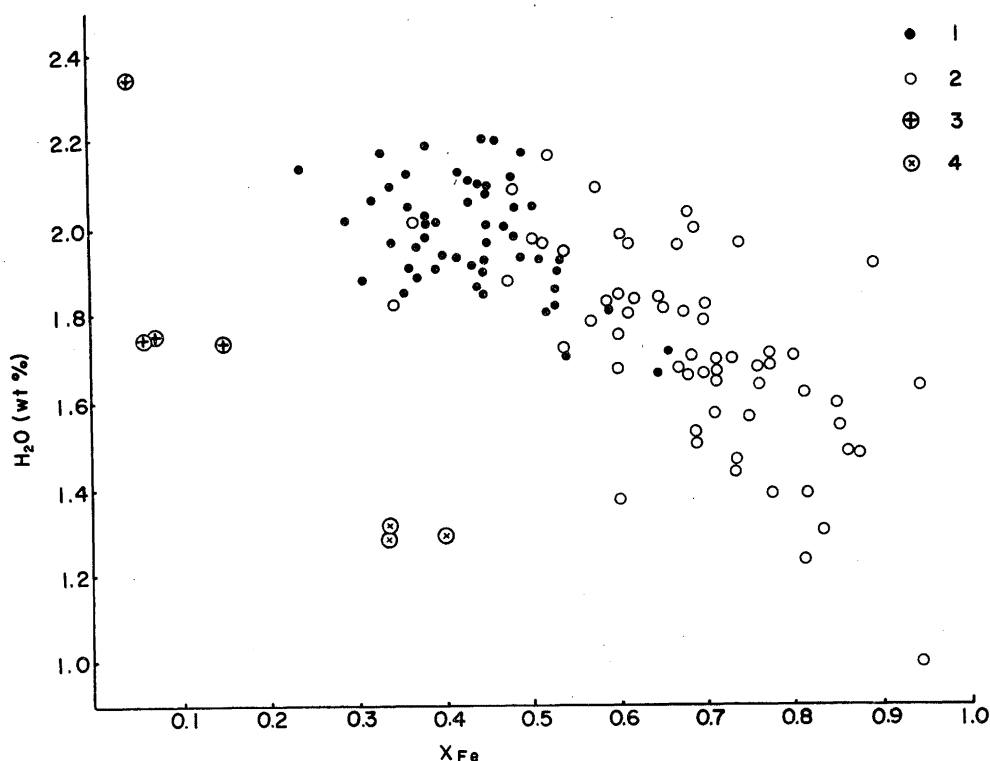
この点でも今後資料をふやし、更にくわしい研究をすることが必要であろう。

*主として未発表資料による。



第10図 深成岩系列の岩石の角閃石の δD と X_{Fe} の関係
 1: 平衡型花崗岩およびはんれい岩, 2: 非平衡型花崗岩, 3: 伊奈川型花崗岩





第 12 図 平衡型(1), 非平衡型(2)花崗岩, およびキンバーライト関係岩(3), 斜長岩(4)の角閃石の含水量と X_{Fe} との関係

引用文献

- FRIEDMAN, I. and SMITH, R. L. (1958): The deuterium content of water in some volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 218-228.
- 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.
- KANISAWA, S., TANAKA, H. and NAKAI, Y. (1979): Behaviour of fluorine in granitic rocks from the Abukuma Plateau, the Ryoke Zone, and the San-in Zone, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 85, 123-134.
- KURODA, Y., SUZUOKI, T., MATSUO, S. and KANISAWA, S. (1974a): D/H fractionation of coexisting biotite and hornblende in some granitic rock masses. *Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, 69, 95-102.
- , ———, ——— (1974b): A preliminary study on D/H ratios of hornblendes from granites and ultramafic-mafic rocks. *Geochem. Jour.*, 8, 135-139.
- , HARIYA, Y., SUZUOKI, T. and MATSUO, S. (1975a): Pressure effect on water content of amphiboles. *Geophys. Research Lett.*, 2, 529-531.
- , SUZUOKI, T., MATSUO, S. and AOKI, K. (1975b): D/H ratios of the coexisting phlogopite and richterite from mica nodules and a peridotite in some South African kimberlites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 52, 315-318.
- , ———, ——— (1977): Hydrogen isotope composition of deep-seated water. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 60, 311-315.
- , ONUKI, H., MURAKAMI, N. and KINUGAWA, T. (1978a): D/H ratios of hornblende, epidote and white mica from some mafic metamorphic rocks in Japan. *Geochem. Jour.*, 12, 213-221.
- , ———, ——— (1978b): Hydrogen isotope fractionation in granitic magma genesis. *Abstract Papers, Inter. Geodynamics Conf. West Pacific and Magma Genesis, Tokyo*, 282-283.
- 黒田吉益・山田哲雄・鈴置哲朗・松尾禎士 (1979): 花崗岩マグマと水. 月刊地球, 1, 433-441.
- SUZUOKI, T. and EPSTEIN, S. (1976): Hydrogen fractionation between OH-bearing silicate minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1229-1240.
- 山谷和久 (1978a): KARL FISCHER 滴定法によるフッ素含有鉱物中の水の定量 (その1) —フッ化水素を水に変化するための充てん剤の検討—. 日化, 1978, 967-971.
- (1978b): KARL FISCHER 滴定法によるフッ素含有鉱物中の水の定量 (その2). 日化, 1978, 1492-1497.