

## 微量ドロマイト試料同位体測定法の開発と応用

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 長井, 洋一, 和田, 秀樹 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00000306">https://doi.org/10.14945/00000306</a>

## 微量ドロマイト試料同位体測定法の開発と応用

長井洋一・和田秀樹

Development and applications of micro-scale isotopic analyses  
for metamorphic dolomites

Yoichi NAGAI and Hideki WADA

### Abstract

A small-scale analytical technique for carbon and oxygen isotopic analyses of dolomite, siderite and magnesite was developed using a batch method. Carbonate samples were reacted with conc-phosphoric acid at 100 °C in vacuo.

Using this batch method, standard calcite and dolomite samples were examined to check the minimum size of samples required. CO<sub>2</sub> gas greater than 10 μl can be precisely measured with the conventional certainty. For smaller samples, isotopic results are affected by some contaminations evolved during reaction at 100 °C with phosphoric acid.

Metamorphic calcite and dolomite collected from the Kasuga contact aureole, Gifu Pref. were examined using the small-scale analyses. Within a hand specimen size, a large oxygen isotopic heterogeneity up to 6‰ was observed.

**Key words:** dolomite, micro-scale isotope, contact metamorphism

### I. 緒 言

炭酸塩を含む変成岩の成因や変成過程を解明するには、その炭素と酸素の同位体比が重要な手掛かりになる。特に、変成過程での水—岩石間の相互作用を知り、変成過程において炭酸塩岩中で起きた交代作用等における物質移動を考える上で、dolomite-calcite間の微細な同位体組成の変化を知ることが不可欠である。dolomiteやcalciteの変成反応過程についての同位体地球化学的研究は、Shieh and Taylor(1969), Sheppard and Schwarcz (1970), Wada and Suzuki (1983), Taylor and Bucher-Nurminen (1986), Dunn and Valley (1990)らにより行なわれている。

炭酸塩鉱物の炭素、酸素同位体比の測定には、一

般に炭酸塩鉱物の粉末試料を濃リン酸（通常100%リン酸と書かれるが、これは誤りで、普通に使われている和田ほか(1982)の製法では主成分はピロリン酸である）と反応させて生成したCO<sub>2</sub>ガスを質量分析計に導入する方法（McCrea, 1950）で行われる。calciteやaragoniteのような濃リン酸と反応しやすい鉱物の場合、最近では試料を次々に一つの反応容器中に落下させ、反応させるシステムが用いられている（和田ほか, 1982）。即ち、60℃の水を循環させたガラス製恒温容器中で粉末calciteの試料は濃リン酸と15分以内で反応が終了する（McCrea, 1950; 和田ほか, 1982）。しかし、これに対してdolomiteは25℃で72時間反応させても反応は完了しない（Epstein et al., 1964）。50℃においても100%の収率を得るまでに24時間かかる（Al-Aasm

et al., 1990).

magnesiteを95℃でリン酸と反応させた場合についてのmagnesiteと生成炭酸ガスとの間の炭素同位体分別係数の値は, Cornides and Kusakabe (1977) により求められている. また, Rosenbaum and Sheppard (1986) ではdolomite, ankerite, sideriteについて, 反応温度100℃での鉱物—二酸化炭素間の酸素同位体分別係数を報告している.

最近, 飛騨変成帯の結晶質石灰岩中のcalcite, graphiteの鉱物粒子のスケール(1~2 mm径)においても同位体的不均質が存在することが指摘されている(Wada, 1988; Arita and Wada, 1990). 従ってdolomiteについても, 同様に微小領域における同位体的不均質の存在が想像される. そのためにdolomiteなどのリン酸と難反応性の炭酸塩鉱物についても微量試料による同位体測定法の開発が必要である. このような鉱物粒子内や粒子ごとの試料による微量測定が可能になれば, 炭酸塩岩石中の同位体的不均質の原因や, 炭酸塩—珪酸塩間での交代作用にともなう同位体交換の機構をより高い精度で議論することができるであろう.

本研究では, ドロマイト等の炭酸塩鉱物の微量試料の測定を行なう場合, 従来の方法の問題点を整理し, 既存の質量分析計を使用して微量限界について考察し, 岐阜県春日地域の変成ドロマイト岩の同位体組成の微細構造について予備的な結果を報告する.

## II. バッチ法による微量炭酸塩試料の処理方法について

### i) バッチ法と同位体比の補正

Dolomiteの微量試料をリン酸と反応させるために, バッチ法と呼ばれる封入法を採用した(Fig. 1). 外径9 mmのPyrexガラス管の一端を封じ, その先端から3 cmほどの位置にある凹みにリン酸(1~2 ml)を入れる. このガラス管の奥にステンレス製のカップ(3 mm φ)に入れたドロマイトの粉末試料数mgをあらかじめ置いておく. 反応管を水平に保ったまま  $12\sim 13 \times 10^{-3}$  Torrまで排気した後, ガスバーナーで反応管を封じ切る(この封入にはFig. 2の真空ラインを用いる). このように試料とリン酸を封入した反応管を100℃のoil bathに浸して15分

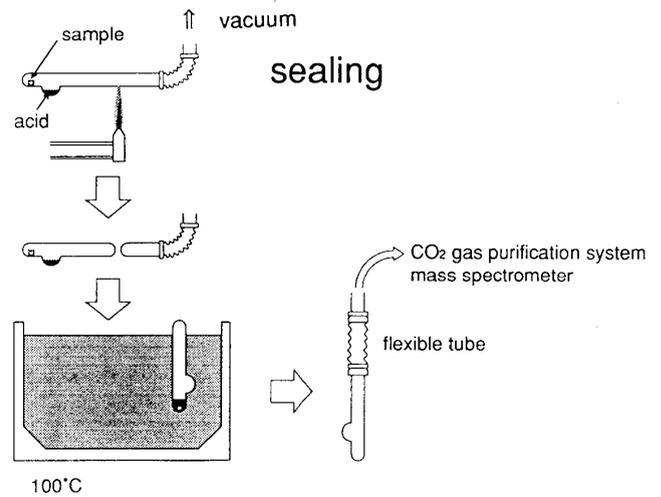


Fig. 1. Schematic flow chart of experimental procedure of batch method for CO<sub>2</sub> extraction from carbonate.

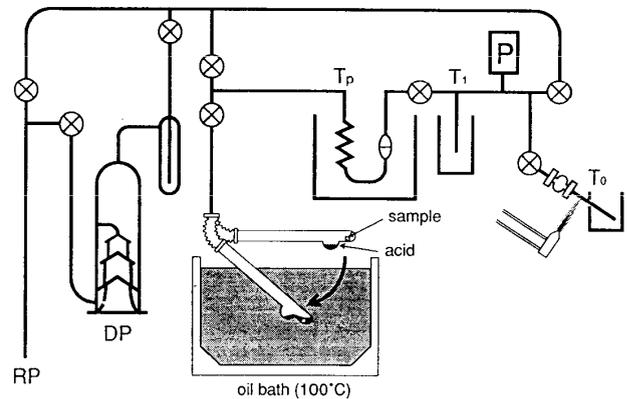


Fig. 2. CO<sub>2</sub> gas extraction system. CO<sub>2</sub> gas is released from a carbonate mineral by reaction with conc-phosphoric acid at 100 °C, purified and sealed in a glass tube of 6 mm φ. Abbreviations are as follows; RP: rotary pump, DP: oil diffusion pump, T<sub>p</sub>: Horibe trap (Horibe et al., 1973), T<sub>1</sub>: volumetric trap and T<sub>0</sub>: glass tube trap.

間水平に保ち, 反応管が十分温まったのち垂直に起こしてリン酸を流し込み, 試料と反応させる. 反応終了後に反応管を恒温槽から取りだし, Cajon社製フレキシブル接合管を使い, 試料精製用真空ラインの中で反応管を割り二酸化炭素ガスを取り出す. 試料ガスは, n-pentaneを液体窒素で凍らせたトラッ

Table 1. Corrections of oxygen isotopic fractionation between CO<sub>2</sub>-siderite, CO<sub>2</sub>-dolomite and CO<sub>2</sub>-ankerite through the reaction with phosphoric acid at 100.00°C with respect to that of CO<sub>2</sub>-calcite at 60.00°C.

Mineral	1000ln α CO <sub>2</sub> -carbonate at 60.00°C	1000ln α CO <sub>2</sub> -carbonate at 100.00°C	Correction ‰ with respect to WSD MAT-250, Shizuoka Univ.
calcite	8.87	7.86	0
siderite	10.02	8.87	0.1
ankerite	10.17	8.95	-0.18
dolomite	10.23	9.01	-0.24

プで水分を除去した上、質量分析計へ導入し同位体比の測定をする。

MAT-250質量分析計による同位体比測定に際しては、南ドイツのSolnhofen産のlimestoneの粉末を60°Cでリン酸分解して得られたCO<sub>2</sub>をリファレンスガス (Working Standard) として用いている (和田ほか, 1982)。このリファレンスガスの炭素・酸素同位体比は、国際標準試料であるNBS-20 (calcite) を60°Cでリン酸と反応させたCO<sub>2</sub>ガスに対して評定をした。測定に際しては、トリプルコレクターで得られる<sup>13</sup>Cに対応する質量数45<sup>+</sup>のイオン電流に対する<sup>17</sup>Oの補正 (Craig, 1957) を行なっている。静岡大学が保有している4つのNBS-20標準試料は、4つともに均質である (和田ほか, 1982)。

今回は、dolomiteを100°Cでリン酸と反応させて発生したCO<sub>2</sub>ガスを、上記のように60°Cで分解したSolnhofen limestoneリファレンスガスと比較するために、60°CにおけるCO<sub>2</sub>-calcite間の、酸素のfractionation factorの値も必要になる。岡山大学地球内部研究センターのNBS-20を25°Cで反応させたCO<sub>2</sub>ガスを静岡大学のMAT-250で測定した結果、炭素同位体比 (δ<sup>13</sup>C/PDB) は-1.06‰となり、Craig (1965) および Blattner and Hulston (1978) の推奨値と完全に一致した (和田・岩木, 1991)。一方、酸素の同位体比は、NBS-20の値を Coplen, et al. (1983) の値 (26.64‰/SMOW) とした場合に比べ1.33‰大きな値となった。つまり、25°Cと60°Cで反応させとりだしたCO<sub>2</sub>ガスの同位体比は、前者が1.33‰だけ大きくなる。後述するように、100°Cで分解した場合は、60°Cで反応させた

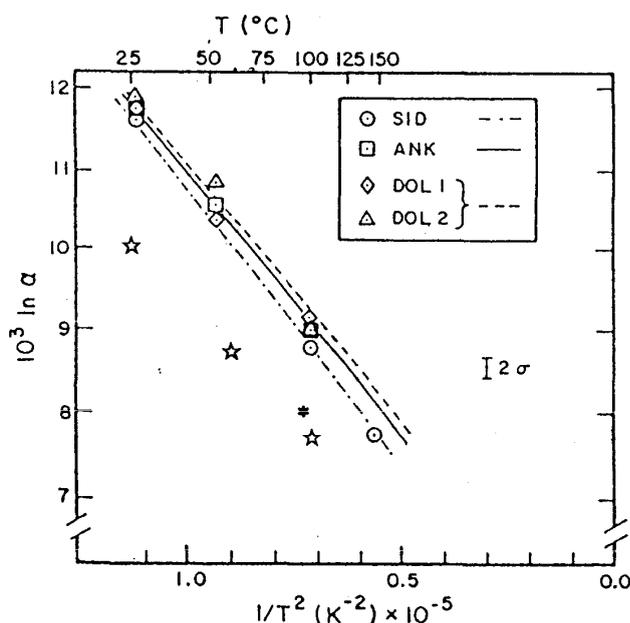


Fig. 3. Relationship between fractionations ( $10^3 \ln \alpha$  CO<sub>2</sub>-carbonate) with phosphoric acid and temperature ( $1/T^2$ ). After Rosenbaum and Sheppard (1986). Cornides and Kusakabe (1977) for magnesite (\*). SID: siderite, ANK: ankerite and DOL: dolomite. Calcite (☆): this study at 60° and 100 °C and modified from Sharma and Clayton (1965) at 25 °C (see text).

CO<sub>2</sub>ガスに比べ、酸素同位体比が1.01‰小さな値となる。calciteとリン酸との25.00°Cにおける反応時のfractionation factorは10.20‰と報告されている (Rosenbaum and Sheppard, 1986) ので、60°Cでリン酸と反応させた場合のfractionation factor は  $10^3 \ln \alpha$  CO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub>=8.87‰となる。したがって炭酸塩鉱物のδ<sup>18</sup>O値は、リン酸との反応で生成したCO<sub>2</sub>のδ<sup>18</sup>O測定値に上記の各種鉱物の100°Cにおける分別

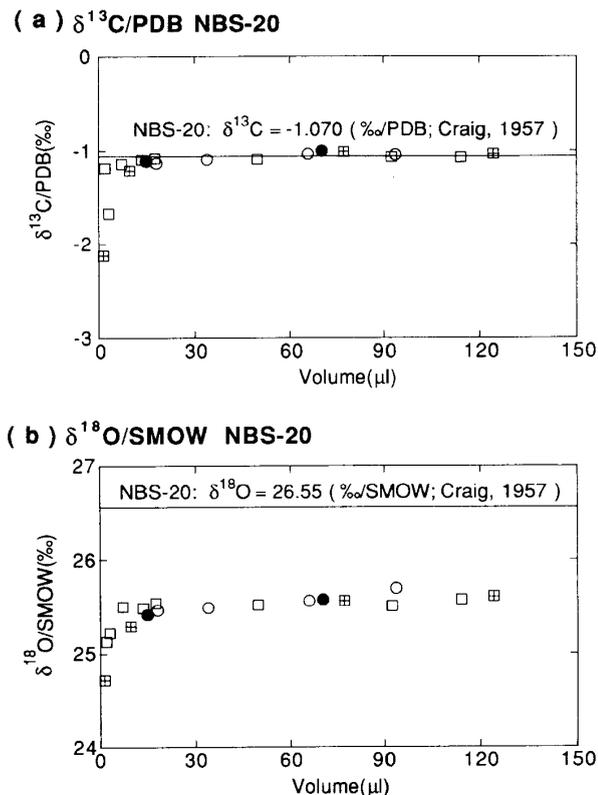


Fig. 4. Relationship between volume of CO<sub>2</sub> gas evolved from calcite and the measured  $\delta^{13}\text{C}$ (a) and  $\delta^{18}\text{O}$ (b) values. Four different CO<sub>2</sub> extraction methods were used using NBS-20 calcite: (1) extraction by batch method using 9 mm  $\phi$  pyrex glass tube( $\circ$ ), (2) extraction by batch method using pre-heated glass tube (9 mm  $\phi$ ) at 600 °C and 1 hour( $\bullet$ ), (3) direct extraction from reaction glass tube (9 mm  $\phi$ ) at 100 °C( $\boxplus$ ), (4) direct extraction from pre-heated reaction tube (9 mm  $\phi$ ) at 600 °C, 1 hour( $\square$ ).

係数 (Table 1) を加えた値となる。なお、Rosenbaum and Sheppard (1986) は、dolomite, siderite, ankeriteのそれぞれに対し、25°Cから100°Cまでの温度について (sideriteは150°Cまで)、リン酸との反応におけるCO<sub>2</sub>ガス-炭酸塩間の酸素同位体分別の値を求めた。それによると、3種の鉱物それぞれに対する同位体分別係数の温度依存性は下記の式で近似される (Fig. 3)。

$$\text{Siderite: } 10^3 \ln \alpha = 6.84 \times 10^5 (1/T^2) + 3.85$$

$$\text{Ankerite: } 10^3 \ln \alpha = 6.68 \times 10^5 (1/T^2) + 4.15$$

$$\text{Dolomite: } 10^3 \ln \alpha = 6.65 \times 10^5 (1/T^2) + 4.23$$

Fig. 3には、Cornides and Kusakabe (1977)

の95°Cにおけるmagnesite, および本研究における calciteの25°C (Rosenbaum and Sheppard, 1986に示された値), 60°C, 100°Cでの分別係数も示した。

#### ii) バッチ法の問題点と微量試料の測定結果

ドロマイトの微量測定方法としてバッチ法を採用した場合の問題点は以下の通りである。(a) 封入管中において、生成したCO<sub>2</sub>ガスに対しガラス管の内壁に吸着していた大気CO<sub>2</sub>が混入して、その同位体組成に影響を与える;(b) 100°Cでの反応終了後、室温にもどして質量分析計に接続する際に、反応管中のCO<sub>2</sub>ガスが濃リン酸および水との間で同位体再平衡化が起こる、という2つが考えられる。

そこで下記の4通りのCO<sub>2</sub>を生成させる実験を行った。

- (1) 空焼き処理をしていない反応管を使用し、バッチ法で100°Cで反応させ、室温にした後ガスを取りだし測定する。
- (2) 実験直前に500°Cで5時間の空焼き処理をした反応管を使用し、(1)と同様にバッチ法を適応する。
- (3) 空焼き処理をしていない反応管を100°Cの恒温槽に浸したままでガスを取り出す (Fig. 2の精製ラインシステムを使用)。
- (4) 実験直前に500°Cで5時間の空焼き処理をした反応管を使用し、(3)と同様に100°CでCO<sub>2</sub>ガスを回収する。

実験には、ドロマイト標準試料の適当なものがないため、国際標準試料NBS-20のcalciteを使用した。100°Cにおける反応時間はいずれの場合も15分であった。

NBS-20 calcite標準試料を用いた微量反応実験による生成ガスの測定結果をFig. 4に示した。この結果 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 値のどちらもガスの量が10 $\mu\text{l}$ 以上の試料では生成法の違いに関係なく極めて一定である。全試料 (n=18)を平均すると $\delta^{13}\text{C} = -1.177 \pm 0.278$  (‰/PDB),  $\delta^{18}\text{O} = 25.442 \pm 0.226$  (‰/SMOW)となるが、10 $\mu\text{l}$ 以上の試料 (n=13)だけを用いると平均値は $\delta^{13}\text{C} = -1.066 \pm 0.039$  (‰/PDB),  $\delta^{18}\text{O} = 25.542 \pm 0.070$  (‰/SMOW)となる。 $\delta^{18}\text{O}$ の標準偏差 (1 $\sigma$ )は $\delta^{13}\text{C}$ のその約2倍である。これは通常の測定時のノイズレベルにおける変化(和田ほか, 1982, 1984)と一致している。しかも10 $\mu\text{l}$ 以上

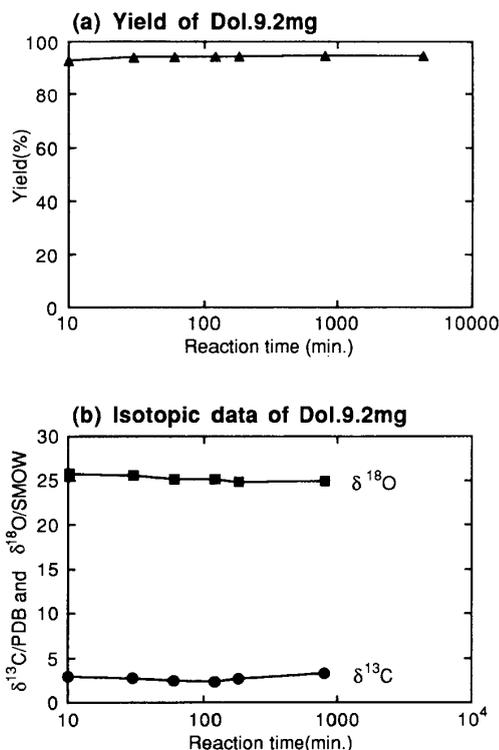


Fig. 5. Results of  $\text{CO}_2$  gas extraction from dolomite samples reacted with conc-phosphoric acid at  $100^\circ\text{C}$ . (a) relationship between reaction time and sample gas yield (%). (b) Relationship between reaction time and measured  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values.

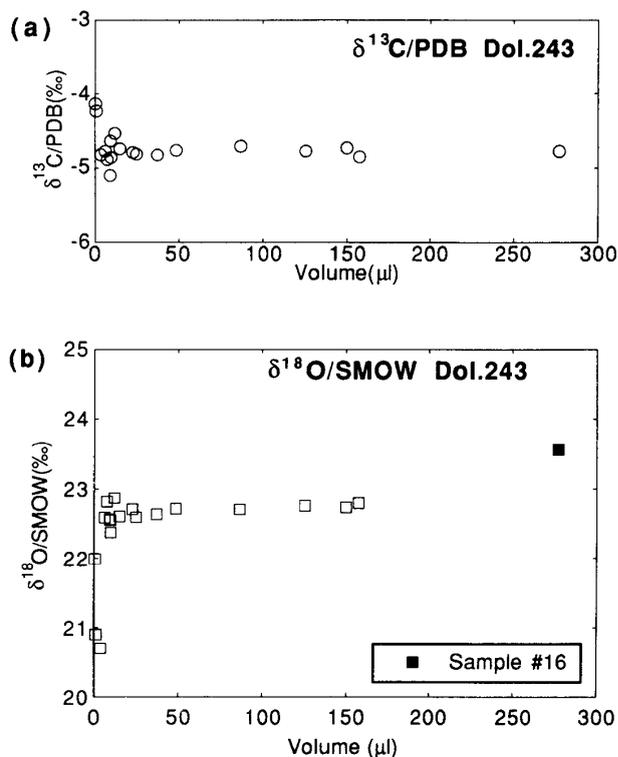


Fig. 6. Relationship between  $\text{CO}_2$  gas volume evolved from Kamui-Kotan metamorphic dolomite at  $100^\circ\text{C}$  and measured  $\delta^{13}\text{C}$  (a) and  $\delta^{18}\text{O}$  (b) values. Note that  $\delta^{18}\text{O}$  value of Sample #16 is extracted before attaining the reaction temperature of  $100^\circ\text{C}$ .

の試料での  $\delta^{13}\text{C}$  の平均値は、NBS-20の国際的に認知された値  $\delta^{13}\text{C} = -1.070$  (‰/PDB; Craig, 1957) に一致している。

一方、Fig. 4において  $10\mu\text{l}$  以下の試料ではガスが少ないほど、 $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta^{18}\text{O}$  の値が小さくなっていく傾向がある。ブランクテストとして濃リン酸だけを約  $1\text{ml}$  封入し、 $100^\circ\text{C}$  の oil bath に浸した反応管からは  $0.01\mu\text{l}$  程度の  $\text{CO}_2$  が生ずる。

以上のことから、 $10\mu\text{l}$  以上の試料では反応管を室温にもどして  $\text{CO}_2$  を回収することによる同位体再平衡は認められない。しかし  $10\mu\text{l}$  以下の超微量試料ガスの場合、吸着  $\text{CO}_2$  などの影響が明らかに存在する。

### iii) $100^\circ\text{C}$ における dolomite の分解

$100^\circ\text{C}$  における dolomite とリン酸との反応時間、収率および生成した  $\text{CO}_2$  の同位体比の変動の有無について実験を行なった。また、バッチ法による微量 dolomite 試料の同位体比の測定を行なった。

Fig.2の反応システムを用いて粉末 dolomite  $9.2\text{mg}$  を  $100^\circ\text{C}$  でリン酸と反応させ、反応開始から時間を追ってガスを取りだし、順次 n-pentane-liquid  $\text{N}_2$  trap を通して水を除去したのち、 $6\text{mm}$   $\phi$  の Vycol tube に真空封入した。封入したガラス管はCajon社製のCrackerを使い(和田ほか, 1984)質量分析計のInletに導入して収率(試料を純粋な dolomite と仮定して求めた)を調べ、同位体比を測定した。試料は春日村の dolomitic marble からリン酸処理により calcite を分解除去したもので、X線粉末回折では純粋な dolomite であることが確認されている。

Fig. 5 (a) に示したように、最初の10分間の反応で収率は92%を越え、その後約72時間(4330分)の間に95%まで増加した。但し、収率は各封入ガスの体積の累計を示す。また $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ の測定値は反応開始から一定な値を示した(Fig. 5 (b))。

次に、dolomite試料について、前述のNBS-20を用いた実験と同様に微量試料と同位体比の関係を求めた。ここでは前処理をしない反応管を用いたバッチ法で行なった。試料には北海道神居古潭変成帯のdolomiteの結晶を砕いて粉末状にしたものを用いた。この試料もX線粉末回折により他の炭酸塩(calcite)が含まれていないことを確認した。

結果をFig. 6に示した。全試料(n=18)の平均値は $\delta^{13}\text{C} = -4.726 \pm 0.222$  (‰/PDB)、 $\delta^{18}\text{O} = 22.492 \pm 0.674$  (‰/SMOW)であるが、 $10\mu\text{l}$ 以上の試料(n=11)では $\delta^{13}\text{C} = -4.758 \pm 0.085$  (‰/PDB)、 $\delta^{18}\text{O} = 22.779 \pm 0.276$  (‰/SMOW)となる。さらに、 $20\mu\text{l}$ 以上の試料(n=8)のみの平均値は $\delta^{13}\text{C} = -4.785 \pm 0.048$  (‰/PDB)、 $\delta^{18}\text{O} = 22.891 \pm 0.065$  (‰/SMOW)であった。

このように通常の測定誤差(標準偏差)内で再現性を得るためには、dolomite試料では $20\mu\text{l}$ 以上のガスが必要である。 $20\mu\text{l}$ 以下の場合、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 値のばらつきは前述のcalciteの場合とすこし異なる。 $\delta^{18}\text{O}$ は小さくなる傾向が認められるが $\delta^{13}\text{C}$ は大きな値を示す場合が多い。この原因は今のところ特定できないが、前述のcalciteの結果を考え合わせると、ガラス表面に吸着した空気中の $\text{CO}_2$ によるところが大きいと思われる。反応管を恒温槽に浸しておく時間は、dolomiteの場合15分では反応が完了しないため、2時間とした。反応管をこれだけ長時間高温状態に保ったことによってガラスの内壁からより多くの大気 $\text{CO}_2$ が遊離し、 $20\mu\text{l}$ 以下の試料ガスにまで同位体的影響がおよんでいるとも考えられるが、今後確認の必要がある。

以上の結果から、dolomiteは $100^\circ\text{C}$ で濃リン酸と極めて速く反応し、しかもその間発生するガスの同位体比は時間的に変化することなく一定の値を保っていることがわかった。

バッチ法によるdolomiteの微量測定では、反応管を長時間 $100^\circ\text{C}$ の恒温槽に浸しておくことと試料ガス

の汚染が増加するると考えられる。

### III. 春日村接触変成帯のドロマイト岩の同位体組成

#### i) 過去の記載と研究

岐阜県揖斐郡春日村の接触変成帯は、主に石灰岩、ドロマイト、砂泥質岩、塩基性火山岩類、チャートから成る二畳紀の古生層が白亜紀末期の花崗岩の貫入により熱変成を被ったものである。

鈴木(1975)およびSuzuki(1977)は花崗岩との接触面から母岩側へ約3km追跡されるこの変成帯を、鉱物組み合わせに基づいて変成度の違う4つのゾーンに区分した。また、泥質および石灰質の変成岩について記載を行ない、さらにdolomiteと共存するcalcite中の $\text{MgCO}_3$ 含有量を調べ、Sheppard and Schwarcz(1970)で与えられたcalcite-dolomite solvus温度計を適用し、地質構造、鉱物組み合わせとの関連を考慮して変成温度を推定している。

Wada and Suzuki(1983)では、春日村でサンプリングした graphite の結晶を含む晶質ドロマイト岩の試料中において calcite-graphite、および dolomite-graphite の炭素同位体分別( $\Delta^{13}\text{C}_{\text{cc-gr}}$ 、 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{dol-gr}}$ )の値を求め、前述のSuzuki(1977)でも用いられたcalcite-dolomite solvus温度計に基づいてcalcite-graphiteおよびdolomite-graphiteの同位体地質温度計を提唱した。Wada and Suzuki(1983)はdolomite-calcite間でも炭素同位体分別( $\Delta^{13}\text{C}_{\text{dol-cc}}$ )を求めているが、温度とfractionationとの間にあまりよい相関は得られなかった。

dolomite と calciteが共存する変成炭酸塩岩では、一般に高温からの冷却過程でmagnesiumを含むcalciteがexsolutionを起こしてdolomiteのラメラを生ずる。その結果長さ数100mmの微小なdolomiteの結晶粒子がcalcite結晶内部に晶出した組織を持つものがしばしば観察される。dolomite-calcite間の同位体分別を求めるためには、このような岩石試料から共存するdolomite、calciteの鉱物を粒子別に採り出して個別に同位体比を測定するのが理想的である。しかしながら、1ヶの鉱物粒子(数mg)のような微量の試料では少なすぎて質量分析計での測定が困難であった。

そこでWada and Suzuki (1983) は2種類の鉱物の $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定するためにdolomiteとcalciteの混合試料をリン酸分解する時の、反応速度の違いを利用してそれぞれの鉱物からの試料ガスを測定する方法 (Epstein et al., 1964) について議論した。Epstein et al. (1964) の方法では、共存するdolomiteとcalciteのうち、calciteは25℃でリン酸と極めて早く反応することから、反応開始から最初の1時間の中で生成したガスをcalcite由来とした。その後生成したガスについては、1～4時間の間は両鉱物からの混合ガスが発生するとし、4時間を過ぎるとcalciteはなくなり、純粋なdolomiteからのガスだけになるとみなした。しかし実際にはdolomiteの多い試料では、最初の1時間のうちに明らかにdolomiteから $\text{CO}_2$ が発生する。このことについてWada and Suzuki (1983) では以下のような合成試料を用いた予備実験を行い、反応時間毎にcalciteとdolomiteに由来する $\text{CO}_2$ ガスの混合比を見積っている。

同位体比のわかっているdolomiteとcalciteの粉末を色々な割合で混合し、それをリン酸と反応させる。このdolomiteとcalciteには、炭素の同位体比が10%以上違うものを用いており、生成したガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値を順次測定することにより、粉末試料の混合比と2種類の鉱物からの $\text{CO}_2$ ガスの混合比との関係を時間を追って知ることができる。実験の結果、dolomiteが90.2mol%の場合、反応開始からわずか1分後のガス(収率6.3%)にdolomite由来の $\text{CO}_2$ がすでに20%も混合していることがわかった。そこでWada and Suzuki (1983) はdolomiteの量比が大きい岩石試料については重液と遠心分離器を用いてcalciteの量比を50%以上に高める処理をした上で、リン酸と反応させることにより、dolomiteの影響のない共存するcalcite  $\delta^{13}\text{C}$ の値を求めることが出来た。

春日村の変成炭酸塩岩試料においてEPMAによるmagnesian calcite中の $\text{MgCO}_3$ 含有量から計算された各試料のcalcite-dolomite solvus温度(T)と $\Delta^{13}\text{C}_{\text{dol-c}}$ 値との間には、Sheppard and Schwarz (1970) で与えられた温度依存式に調和的なものとそうでないものがあることが示された (Wada

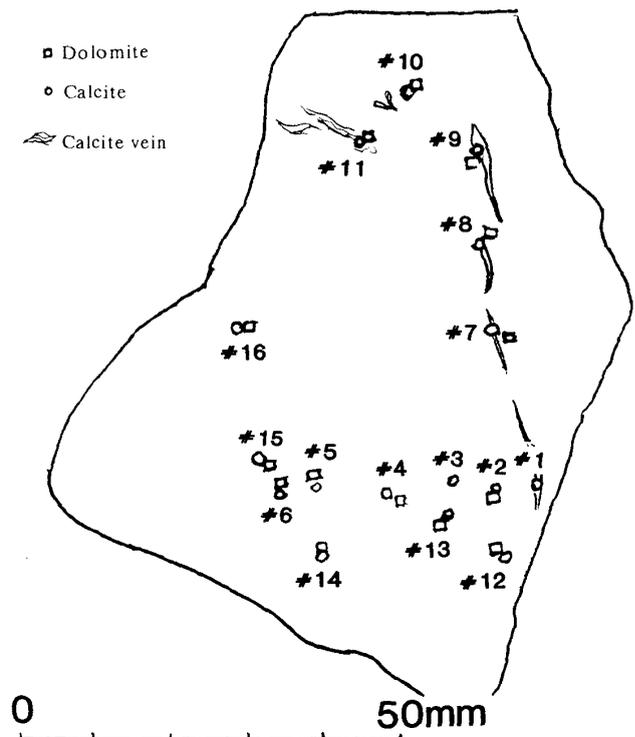


Fig. 7. Sampling points in hand specimen Ks005 collected from the Kasuga contact aureole, Gifu, Japan.

and Suzuki; 1983). この同位体的不調和の原因が、測定試料中でのdolomiteとcalciteのcontaminationによるものか、magnesian-calciteのexsolutionにより形成されたdolomiteとcalciteが本当に不均質な値を示すか、またはスカレン形成などの過程でのdecarbonationによる $\text{CO}_2$ ガスの散逸によるものかはっきり断定できず、同位体的な不均質あるいは同位体のzoningなどについても不明であった。

本研究では、新たに開発したバッチ法(微量測定法)により春日村の炭酸塩試料を分析した。

## ii) 試料と目的、手法

本研究で用いた春日村の炭酸塩試料(Ks005)は、貫入花崗岩体から約200mの距離の露頭からサンプリングしたものである。Alizarin Red S (Hutchison, 1974) で染色した結果、全体にdolomite質でdolomiteは1～2mmの等粒状で、calciteは他形もしくはlamellae状の微細な組織をなして

Table 2. Isotopic results of Ks-005 dolomitic marble, the Kasuga contact aureole.

	Samples	13C Cc	18O/SMOW Cc	18O/SMOW Cc Vein	13C Do	18O/SMOW Do corr.	18O/SMOW Do Vein corr.	13C Do-Cc	18O Do-Cc
1	1	1.61		16.54					
2	2	1.57	23.91		1.71	23.18		0.14	-0.73
3	3	1.54	24.62						
4	4	1.65	24.81		1.74	23.25		0.09	-1.56
5	5	1.63	24.27		1.77	23.53		0.15	-0.68
6	6	1.46	23.66		1.68	23.27		0.22	-0.39
7	7	1.64		24.88	1.79		21.61	0.15	-3.28
8	8	1.31		24.09	2.81		16.55	1.50	-7.55
9	9	1.41		20.91	1.50		22.25	0.09	1.34
10	10	1.35		24.36	1.58		22.26	0.22	-1.78
11	11	1.20		24.04	1.51		22.03	0.31	-2.01
12	12	1.21	23.81		1.19	21.65		-0.02	-2.16
13	13	1.34	24.13		1.61	23.52		0.27	-0.61
14	14	1.44	24.30		1.24	22.52		-0.20	-1.78
15	15	1.22	22.39		1.63	23.10		0.41	0.71
16	16	1.36	24.13		1.85	23.39		0.49	-0.74

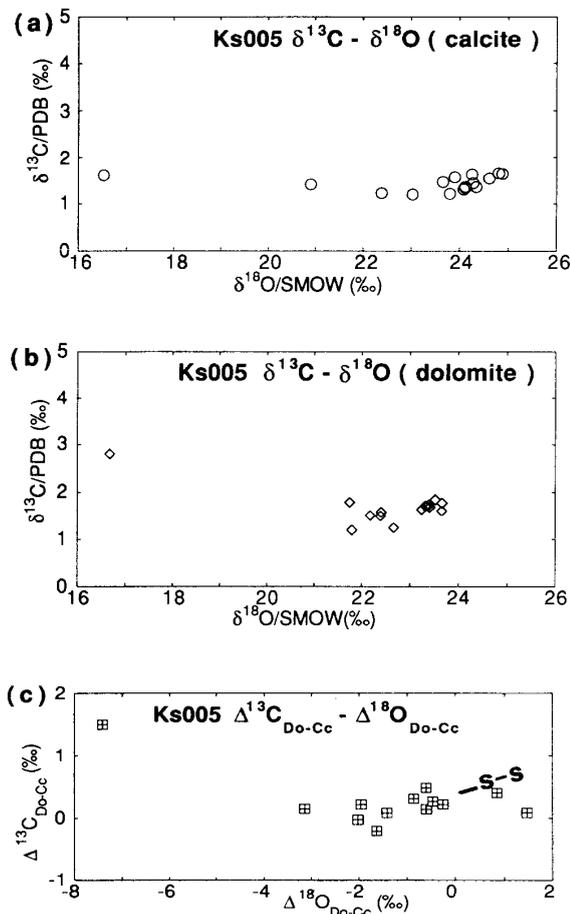


Fig. 8.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of calcite (a) and dolomite (b) and carbon and oxygen isotopic fractionations between calcite and dolomite (c) obtained for dolomite-calcite pairs from Ks005. Solid line indicated by S-S is a linear function between  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{dol-cc}}$  and  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{dol-cc}}$  from 480 °C to 680 °C, derived from Sheppard and Schwarcz (1970).

いる。この試料について、dolomite-calcite間の炭素および酸素の同位体分別の値( $\Delta^{13}\text{C}_{\text{dol-cc}}$ ,  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{dol-cc}}$ )を求めることを試みた。共存するdolomite-calciteの単結晶粒子(1~2 mm)の内部から、デンタルドリルを用いて鉱物同士が互いに混じらないように採取した。calciteは60°Cの専用反応容器で、dolomiteは前述のバッチ法により100°Cでそれぞれ個別にリン酸と反応させ、生成した $\text{CO}_2$ ガスから水分を除去精製したのち、質量分析計で同位体比を測定した。

### iii) 結果と議論

Ks005についてcalcite-graphite炭素同位体地質温度計に基づく変成温度と貫入岩contactからの距離との相関図(鈴木, 1975, Wada and Suzuki, 1983)から、試料Ks005の採取地点における変成温度は580°Cと推定された。そこで次式で近似されるdolomite-calcite温度計(Sheppard and Schwarcz; 1970)にこの温度を代入し、計算される両鉱物間の炭素・酸素同位体分別係数と、実際の測定データから求められる値とを比較した。

$$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{dol-cc}} = 0.18(10^6/T^2) + 0.17 \Rightarrow$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{dol-cc}} = 0.415 \text{ at } 580^\circ\text{C}$$

$$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{\text{dol-cc}} = 0.45(10^6/T^2) - 0.40 \Rightarrow$$

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{dol-cc}} = 0.211 \text{ at } 580^\circ\text{C}$$

この温度計による値と本研究の測定値から与えられた分別の値の分布とを比較すると(Fig. 8(c)),  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{dol-cc}}$ のプロットは温度計と調和しており、偏差

も比較的小さい ( $1\sigma = 0.39\%$ )。これに対し  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{dol-cc}}$  の分布は、大きな変動幅をもち ( $1\sigma = 2.10\%$ )、一定の値を示さないことが明らかである。中でも岩石試料上 (Fig. 7) で calcite vein {熱水流体が移動した痕跡} が見られる付近から Picking した粉末試料の中には、マイナス側へ著しく偏った分別の値を示すものがある (#8)。この vein の同位体組成からは、源岩の炭酸塩岩体とは酸素の同位体比が異なる成分を含む流体により形成されたと考えられ、全体の同位体平衡関係は成り立っていないと推定される。

また、この岩石試料中には olivine または pyroxene のノジュール状のスカルン鉱物の濃集した部分 (4~5 mm 径の黒ずんだ領域) がまだら状に点在しており、その周囲には幅 1 mm 内外の calcite のふちどりが生じていることがしばしば観察された。このことは、本試料の中でも decarbonation 反応がいたる所で起きた事を示している。従来、これらの高温反応では、それほど大きな同位体の分別が起きるとは考えられていなかった (Bucher-Nurminen and Sheppard, 1986)。本研究の微小領域の calcite-dolomite の測定からはスカルン反応の際に大きな同位体分別があったことは明らかである。これらについては更に詳細な 3 次元的測定とモデル化が必要となる。

以上の結論をまとめると、春日村変成帯の炭酸塩岩中では共存する dolomite-calcite 鉱物間の同位体分別は  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{dol-cc}}$  においては一定値を示し、ほぼ同位体平衡が成り立っていると考えられるが、一方の酸素  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{dol-cc}}$  の場合は花崗岩からもたらされた熱水の影響による炭酸塩岩体中の酸素の同位体変質が鉱物レベルで確認され、このことから酸素に関しては変成温度における同位体平衡が成り立っていないことが明らかになった。

## 謝 辞

岡山大学地球内部研究センターの日下部実博士と名古屋大学理学部地球惑星科学科の清棲保弘博士には草稿を査読いただき、多くのコメントをいただいた。記して感謝いたします。

## 引用文献

- AL-AASM, I. S., TAYLOR, B. E. and SOUTH, B. (1990), Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **80**, p. 119-125.
- ARITA, Y. and WADA, H. (1990), Stable isotopic evidence for migration of metamorphic fluids along grain boundaries of marbles. *Geochem. J.* **24**, 173-186.
- BLATTNER, P. and HULSTON, J. R. (1978), Proportional variation of geochemical  $\delta^{18}\text{O}$  scales - an interlaboratory comparison. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 52-62.
- COPLEN, T. B., KENDALL, C. and HOPPLE, J. (1983), comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, **302**, 236-238.
- CORNIDES, I. and KUSAKABE, M. (1977), Preparation of carbon dioxide from magnesite for isotopic analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **287**, 310-311.
- CRAIG, H. (1957), Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133-149.
- DUNN, S. R. and VALLEY, J. W. (1992), Calcite-graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marble, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada. *Jour. metamorphic Geol.*, **10**, 487-501.
- EPSTEIN, S., GRAF, D. L. and DEGENS, E. T. (1964), Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. *Isotopic and Cosmic Chemistry*, ed. by CRAIG, H., MILLER, S. L., WASSERBURG, G. J., 169-180.
- HORIBE, Y., SHIGEHARA, K. and TAKAKUWA, Y. (1973), Isotope separation factor of carbon dioxide-water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *Jour. Geophys. Res.*, **78**, 2625-2629.
- HUTCHISON, C. S. (1974), *Laboratory handbook of petrographic techniques*. p. 27, John Wiley and Sons Inc., New York.
- MCCREA, J. M. (1950), On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, **18**, 849-850.
- ROSENBAUM, J. and SHEPPARD, S. M. F. (1986),

- An isotopic study of siderites, dolomites, and ankerites at high temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1147-1150.
- SHARMA, T. and CLAYTON, R. N. (1965), Measurement of  $O^{18}/O^{16}$  ratios of total oxygen of carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1347-1353.
- 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.
- SHIEH, Y. N. and TAYLOR, H. P. JR (1969), Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks. *J. Petrol.*, **10**, 307-331.
- 鈴木和博 (1975), 岐阜県春日村の接触変成帯に発達する特異な交代変成岩と脈について. 地質雑, **81**, 487-504.
- SUZUKI, K. (1977), Local equilibrium during the contact metamorphism of siliceous dolomites in Kasuga-mura, Gifu-ken, Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **61**, 79-89.
- TAYLOR, B.E. and BUCHER-NURMINEN, K. (1986), Oxygen and carbon isotope and cation geochemistry of metasomatic carbonates and fluids - Bergell aureole, Northern Italy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1267-1279.
- 富田俊弘 (1982 MS), 岐阜県春日村の接触変成地域における堆積岩中の炭素質物質の石墨化について. 静大卒論.
- WADA, H. (1988), Microscale isotopic zoning in calcite and graphite crystals in marble. *Nature* **331**, 61-63.
- 和田秀樹・岩木賢典 (1991), 飛騨変成帯, 打保岩体周辺の流体移動の酸素同位体研究, 岡山大学地球内部研究所共同利用研究報告.
- 和田秀樹・藤井 昇・新妻信明 (1982), MAT250による超微量炭酸ガス試料の安定同位体比測定法, 静岡大学地球科学研究報告, **10**, 103-112.
- 和田秀樹・長井洋一・安藤隆丸・新妻信明 (1991), MAT-250 による同位体比測定のための微量炭酸ガス試料精製用新型トラップ. 静岡大学地球科学研究報告, **17**, 161-167.
- 和田秀樹・新妻信明・斉藤常正 (1982), 超微量試料による炭素・酸素同位体比の測定について. 静岡大学地球科学研究報告, **7**, 35-50.
- WADA, H. and SUZUKI, K. (1983), Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 697-706.