

氏名・(本籍)	いた や てつ まる 板 谷 徹 丸
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 6 2 9 号
学位授与年月日	昭和 5 4 年 3 月 2 7 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 地学専攻
学位論文題目	Sulfide and oxide minerals, sphene and carbonaceous matter in the Sanbagawa metamorphic rock, and their roles in metamorphism (三波川変成岩中の硫化鉱物, 酸化鉱物, 榭石及び炭質物の変成作用における役割について)
論文審査委員	(主査) 教授 植 田 良 夫 教授 砂 川 一 郎 教授 青 木 謙 一 郎 教授 苮 木 浅 彦 助教授 大 貫 仁

論 文 目 次

Abstract

Introduction

Outline of Geology and Petrography

PART I

Chapter 1 Sulfide and Oxide Minerals, and Sphene

Chapter 2 Retrograde Minerals

Chapter 3 Fluid Phase in Metamorphic Rock

Chapter 4 Summary

PART II

Chapter 1 Carbonaceous Matter and its Graphitization

Chapter 2 Thermal Structure of Apparent Lower Member in the
Sanbagawa Metamorphic Belt, Central Shikoku

Chapter 3 Summary

Acknowledgements

References

Plates

Appendix I

Appendix II

Appendix III

論文内容要旨

一 部

変成岩中の構成種である流体相が変成作用において、物質移動や鉱物の安定関係に重要な役割を演じていることは以前より想像されて来た。しかし、この問題は、流体相の性質についてさえもいまだ十分に理解されて来ていない。そこで、私は、四国中央部三波川帯白髪山地域の泥質片岩、塩基性片岩及び石英片岩中の硫化鉱物、酸化鉱物、sphene 及び炭質物を検討することにより、変成岩中の流体相の性質を理解することに務めた。

流体相中の種々のガスのフュガシターは鉱物の共生関係から熱力学的計算あるいは単純な系に関する実験をあてはめて推定される。このとき使われる鉱物は主として、硫化鉱物、酸化鉱物、sphene 及び graphite である。しかし、硫化鉱物、酸化鉱物及び sphene の化学組成及び共生関係は母岩の物理化学的变化に敏感であるため、現在の変成岩中のこれらの鉱物の共生関係は、累進変成作用において、安定に存在していたとは限らない。そこで、正確に流体相の性質を理解するためには、これらの鉱物の産状を正確に記載し、累進変成作用における彼らの安定関係及び共生関係を決定する必要がある。

三波川変成岩中に普遍的に生じている硫化鉱物及び酸化鉱物は pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, magnetite, hematite, ilmenite 及び rutile である。ときどき bornite 及び covellite も観察される。これらの鉱物及び sphene の産状及び化学組成、酸化鉱物と garnet 間の $Fe^{2+}-Mn$ 分配、garnet 中の包有物の観察及び相律に基いて、泥質片岩、塩基性片岩及び石英片岩中での彼らの安定関係及び共生関係が決定された。炭質物（又は graphite）を普遍的に含むことで、極端に還元状態にある泥質片岩中の硫化鉱物、酸化鉱物及び sphene の安定関係と共生関係は含 hematite 塩基性片岩中の彼らの安定関係と共生関係とは以下に示されているように明らかに異なる。

泥質片岩の場合

Chlorite 帯 : sphene + pyrite + chalcopyrite (+ pyrrhotite)

Garnet 帯 : sphene + rutile + pyrite + pyrrhotite + chalcopyrite

Biotite 帯 : ilmenite + pyrrhotite + chalcopyrite

含 hematite 塩基性片岩の場合

Chlorite 帯 : sphene (± pyrite ± chalcopyrite)

Garnet 及び Biotite 帯 : ilmenite + rutile (± magnetite ± pyrite + chalcopyrite)

硫化鉱物、酸化鉱物及び sphene の安定関係には強い全岩組成依存性がある。しかし、これらの鉱物の産状と母岩の性質との間には次のような関係も見られる。それは、含 pyrrhotite 泥質

片岩と含 pyrrhotite 塩基性片岩ならびに含 hematite 塩基性片岩と含 hematite 石英片岩との間には、それぞれ硫化鉱物、酸化鉱物及び sphene の安定関係が類似していることである。又含 pyrrhotite 片岩は含 hematite 片岩より rutile の産状が希であることである。

高変成度側で生じている rutile 及び pyrrhotite の形成に sphene 及び pyrite がそれぞれ関与していることが彼らのモード分析等により明らかとなった。その形成反応には珪酸塩鉱物も関与しており、多成分系での安定関係が流体相中の CO_2 、 O_2 及び S_2 を buffer していることが明らかとなった。

本地域の magnetite と rutile はほぼ純粋な Fe_3O_4 と TiO_2 である。対して、ilmenite と hematite は相当量の MnO を含む。彼らの MnO 量の最大はそれぞれ 24.1 及び 2.1 wt. % である。そこで本地域の Fe-Ti 酸化鉱物の共生関係は $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MnO}$ 系でのみ記述される。一般に、天然で希な magnetite + rutile を含む鉱物組合せが本地域でしばしば見られる。ときには magnetite + hematite + ilmenite + rutile の 4 相共存の組合せも見られる。これらは 4 成分系で記述される安定な鉱物組合せである。

広域変成作用の最盛期に引続く後退変成作用においても、鉱物間の反応関係は進行する。本地域にしばしば見られる sphene, rutile 及び ilmenite からなる composite grains ならびに Fe_9S_{10} intermediate pyrrhotite 及び Fe_7S_8 pyrrhotite は後退変成作用で形成された "retrograde minerals" である。後退変成作用で形成された ilmenite の化学組成は非常に小さい範囲で変化する。その範囲は約 100 μm で、変成作用の最盛期における範囲 (普通の thin section の大きさ) より明らかに小さい。この後退変成作用において albite 変晶が形成され、retrograde minerals を包有した。

変成岩中の硫化鉱物、酸化鉱物及び sphene の産状と化学組成を調べることは、完全な岩石記載の達成に寄与するだけでなく、後退変成作用の性格を明らかにするとともに、累進変成作用における流体相中の CO_2 、 O_2 及び S_2 等のフュガシターを推定させてくれる。又、それは流体相の性質を理解するときの不可欠な情報ともなる。

硫化鉱物及び酸化鉱物の共生関係を基に、graphite と平衡にある C-H-O-S 流体中の種々のガスのモル分率が $T = 400^\circ\text{C}$ 、 $P_s = P_f = 6\text{k bar}$ で計算された。この条件は、biotite isograd 付近の泥質片岩に相当する。主要なガスは H_2O ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.96$) であり CO_2 (0.03) と CH_4 (0.01) は微量成分である。 CO 、 H_2 、 SO_2 、 COS 、 H_2S 、 S_2 、 S_8 、 O_2 は全体で 0.0008 以下である。 O_2 及び S_2 ばかりでなく CO_2 の微量ガスが変成作用において一露頭のスケールで不均一であったことが観察された。このことから、 H_2O 以外のガスは全て、三波川変成作用においては inert component としてふるまっていたと結論された。

二 部

変成堆積岩中に普遍的に生じている炭質物の化学組成及び結晶構造は変成温度の上昇とともに系統的に変化し、高変成度側で graphite のそれに達していることが知られている。このような変化を石墨化と呼ばれて来た。この炭質物の石墨化は変成温度によってのみ支配されていると想像されて来た。しかし、炭質物の物理化学的性質が複雑なために、その石墨化における詳細はいまだ十分に理解されて来ていない。そこで、私は、単純な広域変成作用を受けた四国中央部三波川帯の泥質岩中の炭質物について詳しく検討することにした。

四国中央部三波川変成帯の泥質片岩を三繩層の下部から上部まで50m - 500m間隔に採集し、これらの試料から化学的処理による炭質物の分離抽出を行った。そして、それらの元素分析とX線粉末法による回折 pattern の観察を行った。比較のため、三波川変成帯の最も低変成度地域とされている秩父帯北帯における泥質岩中炭質物の観察も行った。

本地域の泥質岩中の炭質物は変成作用の進行とともに CH_4 と H_2O を放出し、炭素量が増大することが、元素分析の結果から明らかとなった。又、地層にはほぼ直交する route で採集された試料では、層序の見かけ上の下位から上位に向かって、又、変成度の上昇とともにその H/C 比は徐々に減少する。炭質物のX線 pattern (Cu-K α , $2\theta \doteq 26^\circ$ 付近)では、一個の試料で broad peak と sharp peak が split して見られることがある。この sharp peak は常に well ordered graphite の(002) peak に相当するものであり、その出現と回折強度は broad peak の回折 pattern ならびに変成度に無関係である。このことから、この sharp peak は detrital graphite による回折 peak と考えた。以下、broad peak をもたらず炭質物における石墨化を検討する。この broad peak の回折強度、半価巾及び見かけ上の d_{002} が層序の見かけ上の下位から上位に向かって、又、変成温度の上昇とともに徐々に変化し、garnet 帯中位で well ordered graphite のそれに達している。このような石墨化における回折 pattern の変化は、工業用炭素の加熱実験によって明らかにされて来たその石墨化におけるX線回折 pattern の変化と同じである。炭質物の見かけ上の d_{002} 値を地質断面にプロットしたとき、その減少 pattern は $d_{002} \doteq 3.5 \text{ \AA}$ 付近に変曲点を持つ。この減少 pattern は汗見川、白滝及び行川の各ルートにおいて確認された。

天然における炭質物の石墨化に関する公表された data をまとめると、広域変成岩地域では、その変成タイプにあまり関係なく、well ordered graphite が $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で出現していることが明らかとなった。対して、granite による接触変成岩地域では 600°C 付近からでないと出現しないことも、又、特に、dolerite の小規模貫入岩による変成作用においては、最高温度が 1000°C に達したとしても ordered graphite が生じていないことも確認された。このことは、炭質物の石墨化は温度のみでなく変成時間にも依存することを意味する。このような石墨化の時間依存性は石油コークス等の高温加熱実験による石墨化の研究から期待されることであ

る。又、実験結果から期待されるある温度上昇率で加熱されたときの時間に対する d_{002} 値の減少 pattern は、泥質岩中炭質物の d_{002} 値を地質断面にプロットして得られる pattern と同じである。このように、天然における炭質物の石墨化も、石油コークスの場合と同様に時間と温度の関数にある kinetic な process であると結論された。しかしながら、一変成帯内では、その d_{002} 値は相対的変成温度の有効な指標になることも明らかになった。

四国中央部三波川変成帯の高変成度地域は珪酸塩鉱物の相解析によりその温度構造は詳しく理解されて来ている。しかし、その低変成度地域は広い地域を占めるが、この地域を細分しうる変成温度の有効な指標はなく pumpellyite - actinolite facies として一括されて来た。だが、泥質片岩中の炭質物の d_{002} 値はこの低変成度地域の変成温度の指標になることが明らかとなり、この地域の温度構造を詳しく論じられるに至った。

炭質物の d_{002} 値の測定は走向にはほぼ直交するルート 6 本（行川、汗見川、白滝、中七番、別子、中之川）を選び、100 m - 500 m 間隔に採集した試料について行った。小島等（1956）の層序に従うと、三縄層下部より主部さらに上部へと見かけ上、上位層へゆくに従って、炭質物の d_{002} 値は 3.75 \AA から 3.356 \AA へと徐々に減少するが、大生院層へゆくと 3.372 \AA となり、僅かに増大する。一方、三縄層下部からさらに下位層に至っては、逆に d_{002} 値は最小 3.55 \AA まで減少する。この d_{002} 値の減少する層準は小島等（1956）の模式地の層序と詳しく対比されていないが、小歩危層に対比される可能性はある。三縄層主部から大生院層にかけての変成温度の変化（ d_{002} の変化）は、これまで珪酸塩鉱物の相解析によって確認されたものと同じである。三縄層下部及びそれより下位層については、従来、下位へゆくほど変成温度は低下すると漠然と考えられていたが、炭質物の d_{002} 値の変化によると、三縄層下部から下位の小歩危層へゆくほど変成温度は上昇する。この変成温度の上昇は、僅かなもので pumpellyite の消滅や garnet の出現までの変成度に至っていない。このように、層序の見かけ上、中位に最も低変成度の岩石が生じていることを見出したことは、Banno, et. al. (1978) が提唱した広大な横臥褶曲の向斜軸を今回初めて明らかにしたことになる。

論文審査の結果の要旨

板谷徹丸提出の学位論文は「三波川変成帯中の硫化鉱物、酸化鉱物、榊石及び炭質物の変成作用における役割について」と題する英文論文で、Part I と Part II の2部に分けて表題の如く諸鉱物、炭質物の変成作用における役割りについて論じたものである。

Part I では変成岩中の流体相が変成作用において、鉱物の安定関係や物質移動に重要な役割りを演じていることから、板谷は四国中央部三波川帯白髪山地域の泥質片岩、塩基性片岩、石英片岩中の硫化鉱物、酸化鉱物、sphene 及び graphite の産状と共生関係並びに安定関係を調べ、累進変成作用における流体相の性質の解明に努めた。本地域三波川変成帯中に普遍的に生じている硫化鉱物及び酸化鉱物の産状及び化学組成、酸化鉱物と garnet 間の $Fe^{2+}-Mn$ 分配、相律及び garnet 中の包有物の観察等に基づいて、泥質片岩、塩基性片岩及び石英片岩中のそれら鉱物の安定関係及び共生関係を決定した。高変成度側に生じている rutile 及び pyrrhotite の形成には sphene 及び pyrite が夫々関与していることがモード分析等により判明した。又その形成反応には珪酸塩鉱物が関与しており、多成分系での安定関係が流体相中の CO_2 、 O_2 及び S_2 を buffer していることを明らかにした。又硫化鉱物及び酸化鉱物の共生関係を基に、graphite と平衡にある流体中の C-H-S-O 系ガスの mole fraction を $T = 400^\circ C$ 、 $P_f = P_s = 6$ kb の条件で算出した。この条件は biotite isograd 付近の泥質片岩の変成条件に相当する。重要なガスは H_2O ($X_{H_2O} = 0.96$) で、 CO_2 (0.03) と CH_4 (0.01) は微量でその他のガスは全体で 0.0008 以下であった。

Part II では変成堆積岩中に普遍的に含まれる炭質物の化学組成及び結晶構造が変成温度の上昇と共に変化し、石墨化していることから、石墨化は変成温度のみにより支配されると従来推定されていたが、板谷はこの石墨化の現象が十分に解明されていないことに着目し、単純な広域変成作用を受けている四国中央部三波川帯の泥質片岩中の炭質物について詳細な研究を行なった。即ち三繩層の下部から上部まで 50~500 m 間隔に採集した試料から分離した炭質物について元素分析及 X 線粉末法による回折ピークの観察を行なった。本地域の泥質片岩中の炭質物の化学組成は変成作用の進行と共に CH_4 と H_2O を放出し、C 量が増大している。又地層に略々直交するルートで採集した試料では見かけの層序の下位から上位に向って、又変成度の上昇と共にその H/C 比は徐々に減少する。

本地域の三繩層は見かけ上の下部より上部に行くに従い炭質物の d_{002} 値は 3.70 \AA から 3.36 \AA へと徐々に減少する。一方三繩層下部から更に下位層に至っても d_{002} 値は 3.75 \AA から 3.55 \AA へと減少している。この d_{002} の減少する層準は小歩危層に対比される。このように、層準の見かけ上、中位に最も低変成度の岩石が存在していることを明らかにし、Banno, et. al. (1978) が提唱した広大な横臥褶曲の向斜軸の存在を実証した。

審査員等は板谷徹丸提出の学位論文を合格と判定する。