

平成22年 4月 14日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19740326
 研究課題名 (和文) 極限領域変成岩中の硫化鉱物が記録する形成時期・示強変数情報・起源の解明
 研究課題名 (英文) Constraining the timing and intensive variables of sulfide formation and its origin in ultrahigh-pressure and ultrahigh-temperature metamorphic rocks
 研究代表者 河上 哲生 (KAWAKAMI TETSUO)
 京都大学大学院理学研究科・助教
 研究者番号：70415777

研究成果の概要 (和文)：

海洋地殻がコース石安定温度圧力領域に達して出来た超高压変成岩中の硫化鉱物を調べることにより、高压下では鉄・銅・ニッケル・コバルトが一緒に挙動していたが、減圧に伴い銅を含む硫化鉱物が独自の挙動を開始し、さらなる減圧で、コバルトやニッケルを含む硫化鉱物も独自の挙動をはじめたことを示唆する組織を見いだした。以上の観察は、硫化鉱物とその中に含まれる元素の挙動が、温度だけでなく圧力にも支配されていたことを示唆する。

研究成果の概要 (英文)：

Microtextures and mode of occurrence of sulfides in coesite-grade ultrahigh-pressure metamorphic rocks imply that Fe, Cu, Ni and Co coexisted in the single sulfide phase in high pressure condition whereas decompression firstly caused Cu- and Fe-bearing sulfide to behave independently and secondly caused independent behavior of Co-, Ni- and Fe-bearing sulfides by further decompression. This observation implies that the behavior of sulfides and the elements therein are controlled not by temperature change alone but by pressure change as well.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：地球惑星科学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：①岩石・鉱物・鉱床 ②地殻・マントル物質 ③地球化学 ④地質学 ⑤テクトニクス

1. 研究開始当初の背景

硫化鉱物の研究は1960-80年代に盛んに行われ、特に常圧での実験は様々な系で大変充実している (e.g. Toulmin & Barton, 1964;

Geochim. Cosmochim. Acta)。天然岩石中の硫化鉱物の記載的研究も盛んに行われたが、これらは主として、鉱床学的な目的によるところが大きく、現在でも、鉱床学的立場から

の研究は続けられている。一方で、変成岩中の硫化鉱物の研究は、1970–80年代にかけてさかんに行われ、岩石のマトリクスにおける硫化鉱物の記載が進んだ。その主な成果は磁硫鉄鉱アイソグラッドの発見 (e.g. Carpenter, 1974, GSA Bulletin; Tracy & Robinson, 1988, Am. J. Sci.)、変成度上昇に伴う脱硫黄現象の発見 (e.g. Ferry, 1981, Am. Min.)、硫化鉱物に富む変成岩中の他のマフィック鉱物が Mg に富む組成になるのは Fe²⁺ が硫化鉱物に選択的に取り込まれるためであることの発見 (e.g. Tracy & Robinson, 1988)、などである。また、Fe-Ti 酸化鉱物との共生を用いて、酸素 fugacity (f(O₂)) をはじめとする共存流体の組成が求められた (e.g. Itaya et al., 1985, CMP)。しかし、硫化鉱物は珪酸塩鉱物に比べ、反応が速く、低温でも反応する (Barton, 1970, Rev. Min.) ため、変成ピーク時の情報などは一切残し得ないと一般的に考えられるようになった (e.g. Ague et al., 2001, J. Petrology)。

しかし、これまで行われてきた膨大な記載はほぼ全てが岩石のマトリクスに限られている。現在では、岩石のたどった変成履歴は斑状変晶の組成累帯構造や、それに包有されるレリック変成鉱物を用いて編まれるのが常識となっている。端的な例は、超高压変成岩の超高压の証拠であるダイヤモンドやコクス石の産状である。これらはザクロ石やジルコンに包有されて見つかると、母岩は強く後退変成を受け、超高压の証拠は残していないことが多い。硫化鉱物が珪酸塩鉱物に比べ、反応が速く、低温でも反応することを考え合わせると、マトリクスを記載しただけのこれまでの硫化鉱物研究の大部分は、後退変成期の影響を受けた結果を観察しており、ピーク変成期以前の情報を取り出せていない可能性が高い。

Kawakami et al. (2006, Lithos) は、東南極リュツォ・ホルム岩体に産する高温・超高温変成岩サンプルを用い、マトリクスに産する硫化鉱物と、高温・超高温変成作用時に安定であった鉱物中の包有物として産する硫化鉱物の種類・組成を比較・検討した。その結果、マトリクスの硫化鉱物は包有物の硫化鉱物とは種類も組成も異なり、後退変成作用の影響を強く受けていることがわかった。その一方で、(クラックを通じてマトリクスに繋がっていない本当の) 包有物として産する硫化鉱物は、ホスト鉱物によってマトリクスの鉱物や流体との反応から守られた結果、高温・超高温時の情報を固溶体組成として記録していることが初めてわかった。すなわち、硫化鉱物包有物は現在、ラメラ組織などを有しており、低温で安定な硫化鉱物数種(磁硫鉄鉱、黄銅鉱、ペントランド鉱)の集合体になっているが、これを一相時の組成に復元してや

ると、一般の高温変成岩よりも超高温変成岩の硫化鉱物包有物の方が広い固溶体組成領域を持つことがわかったのである。J. Brown et al. (SGGMP Newsletter, 2006) は同様の研究をニューカレドニアの藍閃石片岩やエクロジャイトを用いて行い、マトリクスと包有物の硫化鉱物の違いを確認した。つまり、斑状変晶などに包有されていて、クラックでマトリクスと繋がっていないような、閉鎖系の状況下におかれた硫化鉱物包有物であれば、昇温変成期・ピーク変成時の情報を現在まで保持しうるのである。

通常の高圧変成岩については既に J. Brown et al. (2006) がニューカレドニアのサンプルを体系的に観察・記載しており、高温～超高温変成岩については Kawakami et al. (2006) で観察・記載されているが、超高压変成岩ではこうした先行研究がなく、新しい知見が得られる可能性が高い。

2. 研究の目的

硫化鉱物の安定性に関する実験研究はほとんど全てが常圧でおこなわれているため、圧力が硫化鉱物の安定性や固溶体組成、相変化に及ぼす影響はよくわかっていない。通常の高圧変成岩との比較により、圧力依存性がある現象を検出できるかもしれない。

変成ピーク時に安定であった鉱物に包有される硫化鉱物・Fe-Ti 酸化鉱物の組み合わせを用いることにより、適切に f(O₂)–f(S₂) 履歴を解読し、既にほぼ構築されている温度・圧力・時間履歴に組み込む。

この際、ザクロ石など主要造岩鉱物中に見られる微量元素の組成累帯構造と硫化鉱物・Fe-Ti 酸化鉱物の消長の関係も詳細に観察し、温度・圧力・時間履歴と f(O₂)–f(S₂) 履歴の結合のための当時間面を表す時間パラメータとして用い、年代測定可能な鉱物の消長と相関がないかを調べる。

また、ザクロ石などに含まれる硫化鉱物中の硫黄の起源について、同位対比を決定することで考察する。

以上に加え、東南極リュツォ・ホルム岩体産の高温～超高温変成岩についても既に記載済の試料を中心に研究を行い、共存する酸化鉱物や主要変成鉱物中の微量元素による組成累帯構造などと絡めた議論を行う。

極限変成作用の端成分である超高温変成岩と超高压変成岩で同じ手法の有用性が確認されれば、「硫化鉱物がいつの時点の、どのような情報を記録しているのか」を、変成岩一般で明らかにでき、プレート収束域での流体やメルトが関係した深部プロセスの詳細・厳密な理解に貢献できる。

3. 研究の方法

用いるサンプルは以下の通りである。

エクロジャイト：Zhang et al. (2009)によって岩石学的記載・温度圧力履歴の推定がなされ、650°C, 3.0GPa程度の最高変成条件からの等温減圧過程が推定されている、中国北ツァイダム (Qaidam) に産する超高压変成岩である。

高温～超高温変成岩：申請者が第44次南極地域観測隊で採取してきたリュツォ・ホルム岩体のものを用いる。同地域の一般的な岩石学的研究は既に詳しくなされており、硫化鉱物についても Kawakami et al. (2006)で詳しい記載がされている。

これらを、反射・偏光顕微鏡下で検鏡観察し、硫化鉱物・酸化鉱物の産状を Kawakami et al. (2006)にならい、①包有物、②マトリクス、③クラックでマトリクスに繋がる包有物 (pseudo-inclusion) にわけて詳細に記載する。その後、これらを京都大学設置の電子線マイクロプローブ JEOL8105 を用いて反射電子線像による観察と定量分析を行い、特に包有物のうちラメラなどで複数相に分かれているものについてはX線元素マッピングを併用して包有物 (一相時) の組成を復元する。また、包有しているホスト鉱物の化学分析も行う。

特定の硫化鉱物・酸化鉱物に濃集する微量元素を決定し、観察された硫化鉱物・酸化鉱物の消長と、ザクロ石など主要変成鉱物中の当該微量元素による組成累帯構造形成の因果関係について調べ、スポット年代測定可能な鉱物 (ジルコン、モナズ石、燐灰石など) が反応に関係していないか調べる。

これらの作業から、変成作用のどの時期 (温度・圧力) に取り込まれた硫化鉱物がどのような化学組成をしているのかについて読み取っていく。

硫化鉱物・酸化鉱物の組み合わせ及び組成データを元に、観察事実を満たす酸素・硫黄 fugacity 条件について、 $f(O_2) - f(S_2)$ ダイアグラム上で考察する。また、硫化鉱物の相変化や組成変化を引き起こす圧力依存性のある反応がないかに注目して、組織の解析を行う。

十分大きな硫化鉱物包有物が得られた場合は、SHRIMP で *in situ* 分析もしくはFIBなどでサンプルを切り出したうえで硫黄同位体比を測定し、硫黄の起源を考察する。

4. 研究成果

(1) 極限領域変成岩中の硫化鉱物が記録している情報について

北中国ツァイダム(Qaidam)に産するエクロジャイト中の硫化鉱物について、ピーク圧力時に加え、次の2段階の減圧減温過程における硫化鉱物の挙動を読み取ることに成功

した。

① ザクロ石中に包有される硫化鉱物は、現在は複数相の集合体となっており、磁硫鉄鉱+コバルトを含むペントランド鉱+iss や磁硫鉄鉱+コバルトを含むペントランド鉱の組合せを示す。これらを一相に復元した組成が超高压変成時に安定だった硫化鉱物組成であると考えられる。従って、超高压時 (コース石安定領域) には鉄・銅・ニッケル・コバルトと一緒に挙動していたと推察される。

② オンファス輝石中に包有される硫化鉱物は時に輝石内で「爆発」していることがあり、銅を含む硫化鉱物が他の硫化鉱物の集合体から外に「飛び散って」いる組織を見いだした。これは超高压からの減圧時に硫化鉱物のうち銅を含む相が分相ないしは熔融するなどして体積増加し、それがホスト鉱物である輝石を破壊した組織であると解釈できる。この組織は、減圧の過程で、銅が新鉄性から親銅性の挙動に変化したことを示唆する。

③ 岩石のマトリクス中では、後退変成期の角閃石に取り囲まれた硫化鉄などが産するが、その周囲には銅硫化物に加えコバルトやニッケル硫化物が分布しており、②の段階以降にコバルトやニッケルも独自の挙動をはじめたことを示唆する。以上の観察は、硫化鉱物とその中に含まれる元素の挙動が従来考えられた温度だけでなく、圧力にも支配されている証拠であろう。

上述のように、マトリクスに産する硫化鉱物でも後退変成の時期を特定できれば、変成岩の形成過程の中で硫化鉱物がどのように挙動を変化させたのかについて知見を与え、非常に有用であることが分かった。すなわち、硫化鉱物は、それを包有する主要な変成鉱物の形成タイミングをしっかり抑え、現在は分相している硫化鉱物の一相時の組成や分相プロセスに注目することにより、「各変成ステージにおける硫化鉱物に濃集して含まれる微量元素 (Cu, Ni, Co など) の、温度・圧力依存による挙動の変化を記録している」と言えそうである。特に、圧力依存性のある現象を見いだしたことは、今後の高温高压実験での確認の必要性を提示できたと共に、変成作用中の硫化鉱物の挙動に関して、新しい視点を与えるものである。

本研究で得られた硫化鉱物包有物は非常に小さく、現在の技術では SHRIMP などによる同位対比の *in situ* 分析が困難であった。そのため、硫黄の起源については今後の分析技術開発を待たねばならない。

(2) 高温変成岩中のリンの不連続累帯構造

の成因について

主として東南極リュツォ・ホルム岩体スカレピークスハルセン産ザクロ石-珪線石片麻岩 (Kawakami & Motoyoshi, 2004) について、リン酸塩鉱物の産状とザクロ石中の微量元素であるリンによる組成累帯構造を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

まず、ザクロ石はリンによる不連続な組成累帯構造により、リンに富むリム部とリンに乏しいコア部に分けることが出来た。コア/リム境界が不規則な形状をしており、かつコアとリムに包有されるアルミノ珪酸塩の違い(コアで藍晶石、リムで珪線石)がコアとリムの形成圧力の違いを示すことから、この境界はザクロ石の融食・再成長境界であると結論した。ザクロ石中のリン濃度の変化は、包有されるリン酸塩鉱物組合せの変化を伴っていた。すなわち、コアではモナズ石+燐灰石が包有される一方、リムではモナズ石のみが包有された。異なるザクロ石粒を比較する際の等時間面としてリンによるコア/リム境界を用いると、ザクロ石中のリンによる不連続な組成累帯構造形成とリン酸塩鉱物組合せの変化をP-Tパスとリンクして考えることができる。リンに乏しいザクロ石コア部は主として昇温期に藍晶石から珪線石の安定領域で成長し、その間おそらく燐灰石がザクロ石のリン濃度をバッファーしたであろう。一方リンに富むザクロ石リム部は降温期に流体に飽和したソリダス付近でメルトから直接晶出し、このとき燐灰石が存在せずモナズ石のみが存在、ザクロ石中のリン濃度はバッファーされなかっただろう。ザクロ石の融食はこれらのザクロ石成長ステージ間の減圧時に起きたと考えられる。

より一般的にリン酸塩鉱物の消長と、ザクロ石中のリンによる組成累帯構造の関係を理解するためには、温度圧力時間履歴のよく制約されたサンプルを用いてさらなるケーススタディの蓄積が必要であるが、リュツォ・ホルム岩体の他の露岩をはじめとして、角閃岩相高温部~グラニュライト相の変成作用を受けているタイや領家変成帯など世界各地の試料でも同様のリンの累帯構造が確認できることから、一般に、高温泥質変成岩中では、ザクロ石内部に包有される硫化鉱物-酸化鉱物組合せの変化を解析する上での等時間面として、リンの累帯構造が有用であるといえることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

1. Kawakami, T. & Hokada, T. 2010, Linking

P-T path with development of discontinuous phosphorus zoning in garnet during high-temperature metamorphism — an example from Lützow-Holm Complex, East Antarctica. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 105, in press. 査読有

2. Satish-Kumar, M., Hokada, T., Kawakami, T. & Dunkley, D. J., 2008, Geosciences research in East Antarctica (0°E to 60°E): Present status and future perspectives. *Geological Society of London Special Publications*, 308, 1-20. 査読有
3. Kawakami, T., Grew, E. S., Motoyoshi, Y., Shearer, C. K., Ikeda, T., Burger, P. V. & Kusachi, I., 2008, Kornerupine *sensu stricto* associated with mafic and ultramafic rocks in the Lützow-Holm Complex at Akarui Point, East Antarctica: What is the source of boron? *Geological Society of London Special Publications*, 308, 351-375. 査読有

[学会発表] (計18件)

1. Kobayashi, T., Hirajima, T., Kawakami, T. & Svojtka, M., 2009, Metamorphic history of garnet-rich gneiss at Ktiš in the Lhenice shear zone (Moldanubian Zone of the southern Bohemian Massif) inferred from inclusions and compositional zoning of garnet. *Granulites & Granulites 2009 (Czech Republic)*, 2009. 6. 13-15.
2. Kawakami, T., Osanai, Y., Nakano, N., Miyamaoto, T., Yonemura, K. & Charusiri, P., 2008, Upper-amphibolite facies partially-molten metamorphic rocks from Khao Chao, Eastern Thailand. *Proceedings of the International Symposia on Geoscience Resources and Environments of Asian Terranes GREAT2008, 4th IGCP 516, 5th APSEG (Bangkok)*, 2008.11.24-26, p. 251-253.
3. Kawakami, T. & Hokada, T., 2008, Linking P-T path with the behavior of phosphates and development of phosphorus zoning in garnet during high-temperature metamorphism accompanying partial melting. *The 5th International Symposium on Gondwana to Asia & 2008 IAGR Annual Convention. (Seoul) Abstract Volume*, p.83.
4. Kawakami, T., Grew, E. S., Motoyoshi, Y., Shearer, C. K., Ikeda, T., Burger, P. V. & Kusachi, I., 2007, Kornerupine *sensu stricto* associated with mafic and ultramafic rocks in the Lützow-Holm Complex at Akarui Point, East Antarctica: What is the source of boron? *Goldschmidt 2007 (Cologne)*

5. 河上哲生, 平島崇男, David J. Ellis, Andrew Christy & Lifei Zhang, 2010, 中国北 Qaidam 産エクロジヤイト中に保存された超高压変成作用時の硫化鉍物-酸化鉍物組合せ. 変成岩などシンポジウム 2010 (広島), 2010.3.20-22.
6. 河上哲生 & 外田智千, 2009, 東南極リュツォ・ホルム岩体スカレビークスハルセンに産するザクロ石珪線石片麻岩の CHIME モナズ石年代. 第 29 回極域地学シンポジウム (東京), 第 29 回極域地学シンポジウム講演要旨. p. 37-38.
7. 中村 文, 北村雅夫 & 河上哲生, 2009, 流体の局所的流入に伴う黒雲母の形成とアルカリ長石に見られる組織的特徴. 日本鉱物科学会 2009 年度年会 (札幌). 日本鉱物科学会 2009 年度年会講演要旨集. p.50.
8. 河上哲生, 平島崇男, David J. Ellis, Andrew Christy & Lifei Zhang, 2009, 中国北 Qaidam 産エクロジヤイト中に保存された超高压変成作用時の硫化鉍物-酸化鉍物組合せ. 日本鉱物科学会 2009 年度年会 (札幌). 日本鉱物科学会 2009 年度年会講演要旨集. p.54.
9. 河上哲生 & 外田智千, 2009, 東南極リュツォ・ホルム岩体スカレビークスハルセンに産するザクロ石珪線石片麻岩の CHIME モナズ石年代. 日本地質学会第 116 年学術大会 (岡山), 日本地質学会第 116 年学術大会講演要旨, p.143.
10. 河上哲生, 小山内康人, 外田智千, 中野伸彦, 宮本知治, 米村和紘 & Punya Charusiri. 2009, タイ東部 Khao Chao に産する高度変成岩類の CHIME モナズ石年代. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会 (千葉), 日本地球惑星科学連合 2009 年大会予稿集 CD-rom.
11. 山口勇央 & 河上哲生, 2009, 領家変成帯青山高原地域西部の変成分帯およびジルコンの組織観察. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会 (千葉), 日本地球惑星科学連合 2009 年大会予稿集 CD-rom.
12. 中村 文, 北村雅夫 & 河上哲生, 2009, 東南極リュツォ・ホルム岩体明るい岬に産する黒雲母ザクロ石片麻岩の変成温度推定と流体の局所的流入による黒雲母形成過程. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会 (千葉), 日本地球惑星科学連合 2009 年大会予稿集 CD-rom.
13. 河上哲生 & 外田智千, 2008, 部分熔融を伴う高温変成岩の温度圧力履歴とザクロ石のリンによる組成累帯構造およびリン酸塩鉍物の挙動の関係. 第 28 回極域地学シンポジウム (東京), 第 28 回極域地学シンポジウム講演要旨. p.113.
14. 小林記之, 平島崇男, 河上哲生, マルチン-スフォイッカ, 2008, ザクロ石の組成累帯構造と包有物から見たボヘミア地塊南部 Lhenice shear zone の泥質片麻岩の変成履歴. 日本鉱物科学会 2008 年度年会 (秋田). 日本鉱物科学会 2008 年度年会講演要旨集. p.7.
15. 河上哲生, 2008, 副成分鉍物の挙動を利用した部分熔融岩へのアプローチ. 日本鉱物科学会 2008 年度年会 (秋田). 日本鉱物科学会 2008 年度年会講演要旨集. p.6.
16. 河上哲生, 2008, 副成分鉍物の挙動から制約する地殻の部分熔融過程. 大陸地殻セミナー. 2008.7.11. つくば (産業技術総合研究所).
17. 河上哲生 & 外田智千, 2008, Linking P-T path with the behavior of phosphates and development of phosphorus zoning in garnet during high-temperature metamorphism accompanying partial melting. 南極地質研究集会 (八王子), 2008.7.12-13.
18. 河上哲生 & 鈴木和博, 2008, 領家変成帯青山高原地域に産するミグマタイトの CHIME モナズ石年代. 日本地球惑星科学連合 2008 年大会 (千葉), 日本地球科学連合 2008 年大会予稿集 CD-rom.

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
 - (1) 研究代表者
河上 哲生 (KAWAKAMI TETSUO)
京都大学大学院理学研究科・助教
研究者番号：70415777
 - (2) 研究分担者 ()
研究者番号：
 - (3) 連携研究者 ()
研究者番号：