

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 17 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540492

研究課題名（和文） 低温生成クロライトに適用できる地質温度計の開発と応用

研究課題名（英文） Development of geothermometer suitable for estimating the formation temperature of trioctahedral chlorite and its application

研究代表者

井上 厚行（INOUE ATSUYUKI）

千葉大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30150270

研究成果の概要（和文）：

クロライト（緑泥石）は続成-変成作用あるいは熱水変質作用といった広範な地質学的環境に出現する普遍的な造岩鉱物のひとつである。この鉱物は原岩組成や生成の物理化学条件に依存して広い範囲の組成変化を呈する特徴をもつ。その特徴から、逆に生成条件に関する情報を引き出すことができる。特に、化学組成から生成温度を読み取る「温度計」をクロライトの地質温度計という。われわれは低温生成のクロライトに適用できる地質温度計を新たに開発し、いくつかのフィールドに応用することによってその信頼性を検証した。

研究成果の概要（英文）：

Chlorite is a common rock-forming mineral that is found in a variety of geologic environments including diagenetic, low- to high-grade metamorphic, and hydrothermally altered rocks with different bulk rock compositions. It displays a wide range of non-stoichiometric compositional variations depending on bulk rock composition and physicochemical conditions prevailed at the formation. The variation of chemical composition in chlorite, therefore, is useful to take off the information on the physicochemical conditions of the formation; the use of chlorite composition for estimating the formation temperature is called chemical chlorite geothermometry. We developed a convenient geothermometer applicable to low-temperature chlorites and also verified the validity by applying it to several fields in the present study.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：粘土鉱物、クロライト、地質温度計、熱水系、炭酸塩鉱物の炭素酸素同位体組成

1. 研究開始当初の背景

私は、条件変化に対応した粘土鉱物の構造・化学組成の変化機構を明らかにすること、

そしてその結果に基づいて地殻表層環境解析の精密化を目指している。その一環として本研究ではクロライト（緑泥石）の化学組成

変化からその生成温度を推定する「地質温度計」の開発と応用に焦点を当てた。

クロライトは、極めて広範囲の地質環境（続成作用、低度—高度変成作用、熱水変質作用）にみられる代表的な造岩鉱物のひとつである。その固溶体組成は、全岩組成のほかに、温度、圧力、流体中の揮発性ガス成分 (S_2 , O_2 , CO_2) の活量、および溶存金属イオンの活量などといった物理化学的条件に依存して広範囲の変化を示す特徴をもつ。このことは逆に、クロライトの化学組成や構造変化を知ることによって生成の物理化学的条件に関する情報を引き出すことができる可能性を示唆している。高度変成岩中のクロライトを用いた生成温度・圧力の推定に関しては、固溶体熱力学の適用によってすでにある程度の成功を収めているが、低温生成のクロライトは高度変成岩のクロライトとは異なる化学組成変化の特徴を示し、変成岩と同様の手法による解析にはこれまで成功していなかった。これまでに経験的な地質温度計はいくつか提案されていたが、どの方法も常に合理的な結果を与えるものでなく、信頼性に乏しかった。そのため、続成作用、低度変成作用、熱水変質作用といった低温低圧環境で起こる鉱物生成過程に関するわれわれの知識は極めてプリミティブなものである。

2. 研究の目的

このような現状を鑑み、本研究の目的の第一は、続成作用、低度変成作用、熱水変質作用といった環境で生成するクロライトに適用可能で、信頼性の高い、しかも簡便な地質温度計を開発することである。温度・圧力の正しい推定値が得られれば、その他の生成の物理化学的条件も正しく推定できるようになる。第二の目的は、クロライトの化学組成や結晶構造が物理化学的条件変化に対してどのように応答するのかということ明らかにするとともに、その結晶化学的意味を理解することである。

第一の目的に対しては、 Fe^{3+} 量を考慮した固溶体熱力学に基づき、低温生成のクロライトへ適用できる地質温度計を開発し、各種の地質環境解析に応用することである。地質温度計の開発自体に意味があると考えられるが、応用面においても、たとえば、鉱床や地熱帯地域の試料、あるいは海洋底変成作用を被った試料に適用することによって、鉱石鉱物の沈殿・生成過程や水—岩石相互作用をこれまで以上に詳細に解析することが可能となり、その物理化学的過程を明確にすることができる。

第二の目的に対しては、本研究期間中では完成を見なかった。今後はより適当な試料の収集を行うとともに、共同研究者との連携を図り将来の課題として取り組んでいく予定

である。

3. 研究の方法

温度計の開発には、フランス人研究者らと共同で、かれらのデータ（メスバウアー法で Fe^{3+} の定量を行った）を使って実施した。その検証と応用の目的で、以下の研究を実施した。

(1) XPS による Fe^{3+} の定量法の確立

鉱物の化学分析は現在 EPMA によるものが主体であり、その方法ではクロライト構造中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の区別は容易ではない。しかし、温度推定には Fe^{3+} の含有量が重要な量であるため、独立に Fe^{3+} 量を決定しなければならない。 Fe^{3+} の決定はメスバウアー法によるのが一般的であるが、その他の方法も開発する必要があった。そこで、本研究ではX線光電子分光 (XPS) 法を用いた Fe^{3+} 定量法をルーティン化することに努めた。研究対象とした試料は北海道豊羽鉱床周辺の変質帯から得られたコア試料と野外調査で採取した試料である。同時に、各種の浅熱水性鉱床から得られたクロライトについても XPS 法で Fe^{3+} 定量を試みた。XPS による Fe^{3+} の定量は、装置を保有している国際農林水産業研究センター（つくば）の八田珠郎博士と共同で実施した。

(2) 北海道豊羽試料の薄片作製・観察および EPMA 分析

得られた試料について、多数の薄片を作製し、偏光顕微鏡観察を行うとともに EPMA 分析を実施した。これは学生との共同研究である。

(3) 流体包有物の均質化温度の測定と炭酸塩鉱物の CO_2 同位体測定

上記の実験と平行して、推定した温度の信頼性を確かめるために、流体包有物の充填温度、共存する炭酸塩鉱物の CO_2 同位体組成の測定を実施し、比較検討した。これは学生との共同研究である。

4. 研究成果

低温生成のクロライトにも適用できる地質温度計は、これまでもいくつか提案されていた。その一つは、クロライトの四面体シート中の Al 含有量の変化から温度を推定する方法。もう一つは、化学組成をクロライト固溶体の端成分の活量で表現し、熱力学的な関係から推定する方法である。前者の方法は簡単ではあるが、必ずしも満足のいく結果を与えなかった。後者においては、近年実験や天然の岩石の解析から、クロライト端成分の熱力学的データが完備されるようになってきたため、それらに基づいて、われわれは半経験的で実用的な温度計の開発に取り組んだ。その結果得られた成果は以下のとおりである。

(1) 低温生成のクロライトは高度変成岩中のものと比較して異なる Si に富み、空席に富むといった組成的特徴をもつ。このような特徴を持つクロライトにも適用できる温度計で、しかも複雑な計算によらず簡単な方法によって温度の推定が可能な温度計を開発した。類似の地質温度計は Walshe (1986) や Vidal (2001) によって提案されていた。われわれの温度計は、低温生成クロライトの特徴である $Si > 3\text{phfu}$ の組成にも適用できるように、クロライト固溶体の端成分として既存の研究とは異なる成分を選択した。その結果、Vidal らのモデルよりも広い範囲の組成に適用可能となった。Walshe のモデルとは異なり、*sudowite* を空席の端成分として選択した。この点は Vidal と同様である。一方で、Vidal はクロライト構造中における陽イオンの占有において、秩序構造を仮定して活量モデルを構築した。しかし、低温生成のクロライトの結晶構造は厳密には決定されていないので、われわれは陽イオンの占有に対して無秩序分配を仮定した。以上のような、いくつかの点で従来のモデルとは異なる過程に基づいて温度計を開発した。

引用文献

- Vidal, O., Parra, T., and Trotet, F. (2001) A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural polytypic assemblages in the 100° to 600°C, 1 to 25 kb range. *American Journal of Science*, 301, 557-592.
- Walshe, J. L. (1986) A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems, *Economic Geology*, 81, 681-703.

(2) 上述のように、低温生成のクロライトの生成温度の正確な温度推定は、いかに精度よく構造中の空席の量（あるいは Fe^{3+} 量）を見積もるかに依存している。鉱物中の Fe^{3+} 量の定量法にはいくつかあるが、われわれは X線光電子分光 (XPS) 法を適用し、 Fe^{3+} の定量に成功した。 Fe^{3+} 含有量はすべての試料について、常に独立に決定できるわけではないので、今後は多くの試料について Fe^{3+} 含有量と鉱物組み合わせの関係性を明らかにし、 Fe^{3+} が決定できない場合には、どの程度を仮定すればよいかという指針を示したいと考えている。

(3) 開発したクロライト温度計を北海道豊羽熱水系の変質帯生成に適用した。あわせて、流体包有物の均質化温度の測定、炭酸塩鉱物

の炭素、酸素同位体組成を測定し、温度計の信頼度を検証するとともに、豊羽熱水系の発達史をより詳細に理解することに成功した。この結果は豊羽鉱床 (Pb-Zn-Mn を主体とする多金属鉱脈型鉱床) の成因の理解にも貢献するものと信じている。

この科学研究費補助金で得られた成果は、学術論文として 3 編を公表した (論文④から⑥)。そのうち 1 編 (Inoue et al., 2010、論文⑤) は *Resource Geology* における 2010 年度 Best Article Award に採択された。学会発表としては 4 件行った。このうち、2 件の国際学会での講演は本研究に関する招待講演である。これらの研究の成果はすでに国内外の研究者により利用され、いくつかの成果が生み出されている。論文引用も次第に増えているので今後さらなる発展が期待できる。

この研究で得られた結果のうち、北海道豊羽熱水系の発達史に関するレビューを現在投稿準備中である。また、種々の鉱床からのクロライト Fe^{3+} の決定と酸素分圧の推定に関する研究については現在も継続中である。

上記研究のほかに、期間内において 3 編の研究論文 (論文①から③) を公表した。これらの研究は次の新しいテーマである。

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 6 件)

- ① Inoue, A., Utada, M., and Hatta, T., Halloysite-to-kaolinite transformation by dissolution and recrystallization during weathering of crystalline rocks, *Clay Minerals* (掲載確定)
- ② Noda, H., Kanagawa, K., Hirose, T., and Inoue, A., Frictional experiments of dolerite at intermediate slip rates with controlled temperature: Rate weakening or temperature weakening, *Journal of Geophysical Research B (Solid Earth)* 116, B07306, doi: 10.1029/2010JB007945, 2011, 12pp.
- ③ Inoue, A., Shape transformation of halloysite particles, *Clay Science* 15, 2011, 19-32.
- ④ Nitta, M. and Inoue, A., Carbon and oxygen isotope compositions of calcite and rhodochrosite from geothermal exploratory drills TH-4 and TH-6 near the Toyoha deposit, Hokkaido, Japan, *Resource Geology* 61, 2011, 159-173.
- ⑤ Inoue, A., Kurokawa, K., and Hatta, T., Application of chlorite geothermometry to hydrothermal alteration in Toyoha geothermal system, southwestern Hokkaido, Japan, *Resource Geology* 60, 2010, 2-70.

- ⑥ Inoue, A., Meunier, A., Patrier-Mas, P., Rigault, C., Beaufort, D. and Vieillard, P., Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites, *Clays and Clay Minerals* 57, 2009, 311-322.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 新田美由紀、井上厚行、炭酸塩鉱物の酸素、炭素同位体組成変化からみた北海道豊羽熱水系変質帯の生成機構、第 55 回粘土科学討論会、2011 年 9 月 14 日、鹿児島大学
- ② Inoue, A., Hydrothermal alteration around Toyoha polymetallic vein-type ore deposit, Hokkaido, Japan, EUROCLAY 2011, 2011.6.28, Antalya, Turkey (招待講演)
- ③ 井上厚行、ハロイサイトの形態変化に関する一考察、第 54 回粘土科学討論会、2010 年 9 月 8 日、名古屋大学
- ④ Inoue, A., Application of chlorite geothermometer to low-temperature rock alteration, 2010 Trilateral Meeting of Clays (TMC), 2010.6.10, Sevilla, Spain (招待講演)
- ⑤ 井上厚行、黒川恭平、八田珠郎、クロライト地質温度計その 2 : 北海道豊羽熱水性鉱脈型鉱床周辺の変質帯への応用、第 53 回粘土科学討論会、2009 年 9 月 10 日、岩手大学

[図書] (計 1 件)

- ① 井上厚行 (編集、分担執筆)、粘土ハンドブック第 3 版、技報堂出版、2009、990pp

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 厚行 (INOUE ATSUYUKI)
千葉大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号 : 30150270