

岩石形成過程における ^{18}O の分配*

酒井 均**・本間 弘次**

1 序 論

質量分析法による, 岩石中の ^{18}O 含量の, 精密且つ系統的な研究は, Silverman (1951) によるものが最初と言ってよい. 図1は Silverman (1951) の結果に, その後の Taylor と Epstein (1962) その他の結果を加え, 各種岩石および隕石中の ^{18}O 含量の分布を示したものである. 但し, ^{18}O 含量としては次式で定義される $\delta^{18}\text{O}$ 値を用いた:

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{X}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ST}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

但し, X, ST は夫々未知試料, 標準試料を意味する. 又標準には“平均海水”の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比をとった. 従って, 平均海水は $\delta^{18}\text{O}=0.0\text{‰}$ であり, 又「ある試料の ^{18}O 含量が $+7\text{‰}$ である」と言うことは, この試料が海水に対して, 7‰ だけ ^{18}O を濃縮していることを意味する***.

図1の結果は, Silverman (1951) にとっては意外であった. 即ち彼は, 同位体交換平衡がマグマと固相の間に成立しているならば, 固相中に ^{18}O が濃縮する筈であり, 従って残留マグマは徐々に軽くなる筈であると考えた. 換言すれば, 後期晶出岩(酸性岩)程 ^{18}O 含量が小さい筈であると考えた. 図1の傾向は明らかに逆であり, 酸性岩程 ^{18}O を濃縮している.

約20年前のこの論文で, Silverman はもう一つの重要な事項に, 殆んど気が附いていた. 即ち, 造岩鉱物相互の間に, ^{18}O 含量の一定の差があるのではないかと, 造岩鉱物は, 夫々独自の同位体化学的性質を持つのではないかと, と言う基礎的な事柄に関する認識である. このことは10年後の Taylor と Epstein (1962) の論文によって初めて明らかにされるのであるが, その前に, 図1から得られる情報を整理しておく:

(1) 超塩基性岩も含めて, 塩基性岩の ^{18}O 含量は $+5\sim+7\text{‰}$ の範囲にあり, 前者は後者より, 僅かに軽い傾向を示す. 南アフリカ産キンバレー岩パイプ中の, ざくろ石-輝石岩の ^{18}O 含量は, Garlick (1967) によれば $+5.7\text{‰}$ である. これは恐らく, 上部マントル物質の

^{18}O 含量の代表値と考えてよい.

(2) トナール岩以上の酸性岩**** の ^{18}O 含量は $+7\text{‰}$ 以上の値を示し, 加重平均値は恐らく $+9.2\text{‰}$ 前後である(各種酸性岩の存在比の推定は Poldervaart (1955) による).

(3) コンドライトは, 超塩基性岩よりやや軽い傾向を示すに過ぎないが, エイ・コンドライトは異常に小さな $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を有する. 一方, 炭素質コンドライトは, ^{18}O 含量の変動が著しく, 且つ type I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III の順に ^{18}O を失っていく. これは炭素質隕石の脱水, 還元と共に ^{18}O が失なわれていくことを意味する*****.

さて, Taylor と Epstein (1962) は全岩の ^{18}O 含量を測定すると共に, 造岩鉱物を単離して, 夫々の ^{18}O 含量を比較した. 図2は主としてカリフォルニアバソリスに属する各種岩石についての結果である. この図から次のようないくつかの重要な知見, 乃至予見を得ることができる:

(1) 造岩鉱物間の ^{18}O 含量の差は大きく, 且つ一定の規則性をもつ. 即ち, 磁鉄鉱, 褐鉄鉱の如き金属酸化物では ^{18}O 含量が最も小さく, かんらん石<輝石<灰長石<曹長石<石英の順に ^{18}O を濃縮する. これはけい酸基の重合度の進行と一致している. 但し, 雲母や角閃石のような含水鉱物では ^{18}O 含量が例外的に低い.

(2) 図1に示された全岩の ^{18}O 含量は, 造岩鉱物のその加重平均である. 従って, 全岩の ^{18}O 含量は岩石のモードによって規定される. Silverman (1951) の疑問(前出)に対する, 可能な答えの一つがこのことから与えられる. 即ち, 塩基性岩は“軽い”鉱物であるかんらん石や輝石類に富むため, その $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が低く, 一方酸性岩は, これら軽い鉱物が晶出した後の, “重い”残留マグマから形成されたためその $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が高いとする考えである.

(1) は Taylor と Epstein (1962) によって指摘された, 造岩鉱物の同位体化学的性質を規制する基礎的原理であって, 以下の議論の主テーマの一つとなる. (2) の考えはやはり彼らのものであるが, 一見妥当と思われるこの考えも実は検討の余地がある. すなわち, 脚註で

* 1968年4月, 日本地質学会75周年記念討論会「同位体岩石学・地球化学」で講演

** 岡山大学温泉研究所

*** $\delta^{18}\text{O}$ にはこの他に PDB スケール, SMOW スケールがある. 相互の関係については, 酒井 (1966) を参照されたい.

**** このデータは, 主として大陸の深成岩を対象としており, 一部に流紋岩を加えてある.

***** これらは隕石の成因を考える上で興味ある材料であるが, ここでは取扱わない.

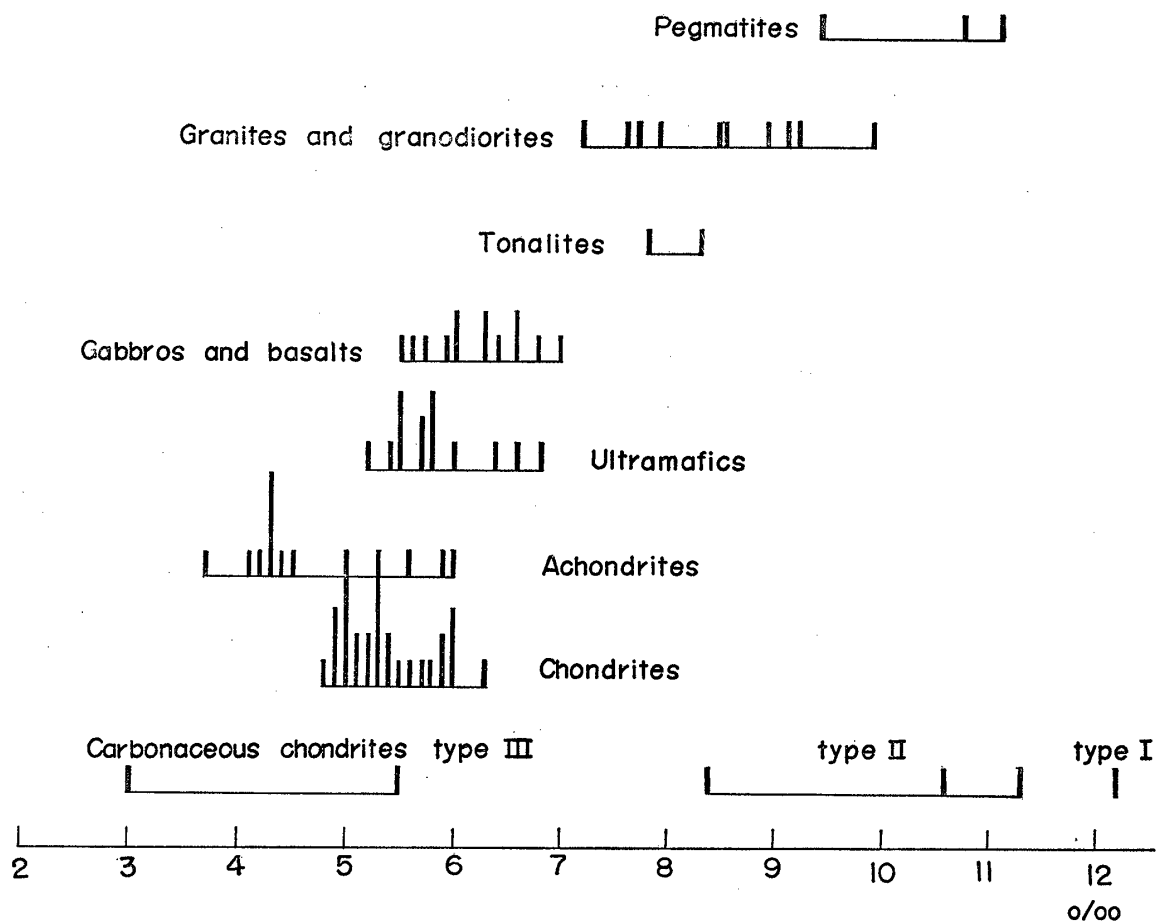


図1 各種岩石の ^{18}O 含量
縦線の長さは資料数を表す。Taylor・Epstein (1962), Silverman (1951), Garlick (1966) の資料による。

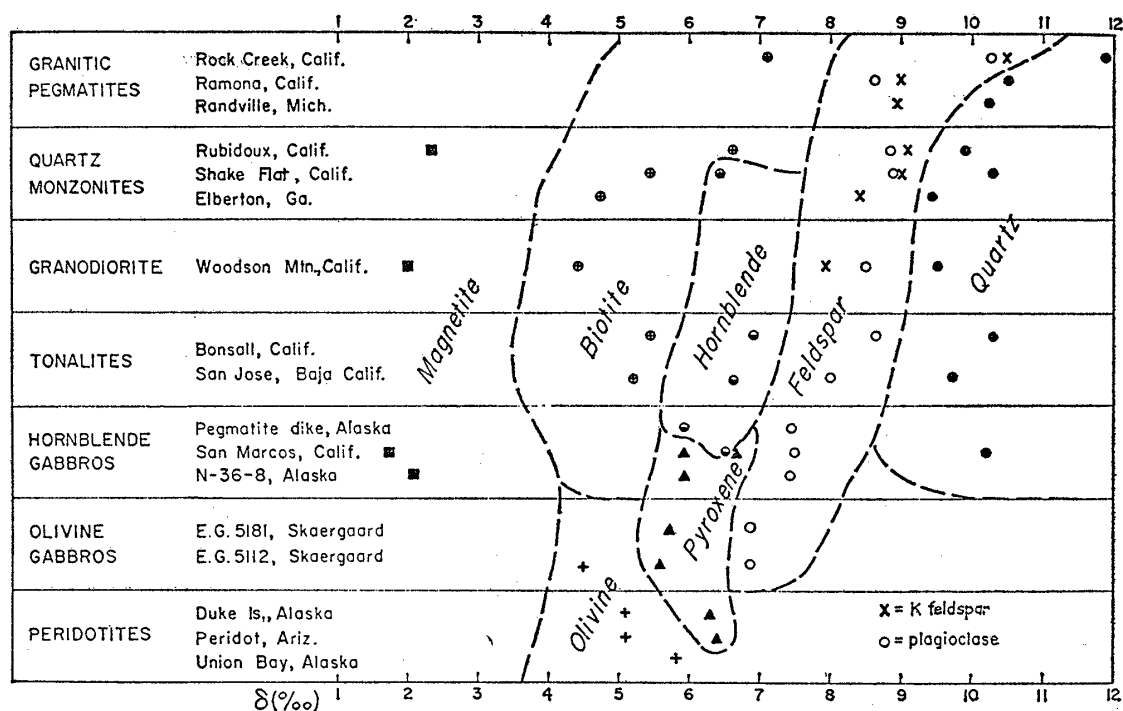


図2 共生する造岩鉱物の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比。Taylor・Epstein (1962) による。

ふれたように、図1の酸性岩のデータの多くは、花崗閃緑岩、花崗岩などに限られ、しかもその中の、系統的な測定は、カリフォルニアバソリスを中心に行なわれたものである。したがって、これらのデータによって、機械的にマグマの結晶作用・分化作用一般が代表されると見ることはできない。現に、各種の分化岩体、火山岩などのデータには、上述の傾向とは著しく異なったものが数多く見られる。したがって、狭い意味でのマグマの結晶作用・分化作用の過程での ^{18}O の分配を調べ、そこから逆に、花崗岩類、大陸地域の火山岩、海洋地域の火山岩などなどの ^{18}O の分配の持つ意味を考察する必要がある。

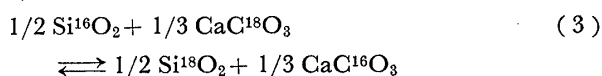
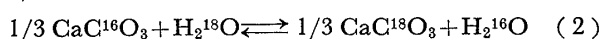
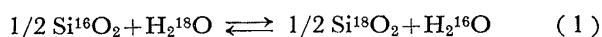
岩石形成過程における ^{18}O の分配を論ずるためには、マグマからの造岩鉱物の晶出、分離および再反応などの過程で、残留マグマの ^{18}O 含量と化学組成が如何に変化するか、換言すれば、マグマの化学的分化と同位体化学的分化との関連性を明らかにしなければならない。又マグマの関与しない反応系についても同様であって、この場合には、水の果す同位体化学的役割を充分考察する必要がある。

このような理由で、以下の議論では、まず、造岩鉱物、特にけい酸塩鉱物の、同位体化学的性質を理論的に考察し、その結果を用いて、岩石形成過程での ^{18}O 含量の変化を、模式的に論じるつもりである。同時に、地質学的な応用例として $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比による地質温度計について述べる。又水の同位体化学的性質についても簡単に考察し、酸性岩の ^{18}O 含量におよぼす、水の影響を論じてみたい。

2. 造岩鉱物の同位体化学

2.1 同位体交換反応と同位体分離定数

熱水鉱床で共存する、石英と方解石の間には、暫々、 ^{18}O の交換平衡が成立している (Clayton と Epstein, 1958)。これは、二つの固相間で直接酸素の交換がおこなわれるのではなく、むしろ熱水と夫々の鉱物の間に、交換平衡が成立していた結果と考えた方がよい。例えば石英と方解石の間の交換平衡は、水を媒体として達成される：

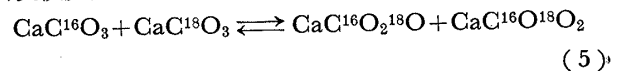


ここで、必要な term を定義するために、反応(2)を考えてみる。同位体交換平衡定数、 $K_{(2)}$ 、は化学反応の場合と同じく次式で定義される：

$$K_{(2)} = \frac{[\text{CaC}^{18}\text{O}_3]}{[\text{CaC}^{16}\text{O}_3]} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]} \quad (4)$$

但し [] はモル濃度を表わす。

実際の炭酸塩中には、 $\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}$ イオンの他に $\text{C}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}^{2-}$ 、 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2^{2-}$ イオンおよび更に ^{17}O が置換したイオンも存在する。今 ^{17}O の存在量を無視しても、4種の同位体組成の異なる炭酸イオン(同位体イオン、又は同位体分子と称する)が水と交換平衡にあり、従って又、相互にも交換平衡が成立している。例えば、これら4種の同位体イオンの存在比は、次の“結晶内交換反応”によって規定されている：



今、炭酸塩中の ^{18}O 、 ^{16}O の分布は全く *at random* におこなわれていると考えると、主成分イオン $\text{CaC}^{16}\text{O}_3$ に対する他の3種イオンの存在比は、次の式で表わされる。

$$\frac{[\text{CaC}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}]}{[\text{CaC}^{16}\text{O}_3]} = \frac{3!}{2!1!} \cdot \frac{X(1-X)^2}{(1-X)^3} = 3 \left(\frac{X}{1-X} \right) \quad (6)$$

$$\frac{[\text{CaC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2]}{[\text{CaC}^{16}\text{O}_3]} = \frac{3!}{2!1!} \cdot \frac{X^2(1-X)}{(1-X)^3} = 3 \left(\frac{X}{1-X} \right)^2 \quad (7)$$

$$\frac{[\text{CaC}^{18}\text{O}_3]}{[\text{CaC}^{16}\text{O}_3]} = \left(\frac{X}{1-X} \right)^3 \quad (8)$$

但し、 $3!/2!1!$ は、炭酸イオンの3ヶの site に ^{16}O 2ヶ又は ^{18}O 2ヶを配分する方法の数であり、 X は炭酸塩全体としての、 ^{18}O のモル分率である。これらの式から、(5)の平衡定数は常に9であることが判る。

扱、同位体交換平衡に達した炭酸塩と水を分離し、夫々の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を適当な方法で測定すると、両者の間の同位体分離定数 $\alpha_{\text{W}}^{\text{Calc}}$ を、次式によって求めることができる：

$$\alpha_{\text{W}}^{\text{Calc}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{C}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{W}}} = \frac{(X/1-X)_{\text{C}}}{(X/1-X)_{\text{W}}} \quad (9),$$

但しC、W は夫々炭酸塩、水を示す。

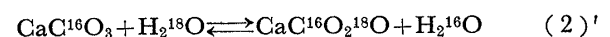
(8)を用い且つ $(X/1-X)_{\text{W}} = [\text{H}_2^{18}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}]$ であるから、

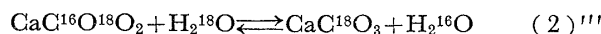
$$\alpha_{\text{W}}^{\text{Calc}} = \frac{[\text{CaC}^{18}\text{O}_3]}{[\text{CaC}^{16}\text{O}_3]} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]} = K_{(2)} \quad (9)'$$

である。同様に(6)、(7)、(8)式を用いると次の関係が得られる：

$$\alpha_{\text{W}}^{\text{Calc}} = K_{(2)} = 1/3 K_{(2)}' = K_{(2)}'' = 3 K_{(2)}''' \quad (10),$$

但し、 $K_{(2)}'$ 、 $K_{(2)}''$ および $K_{(2)}'''$ は、夫々次の交換反応の平衡定数である。





同位体分離定数 α は、常に 1 に非常に近い数である。従って交換平衡定数 $K_{(2)}'$ は 3 に、又 $K_{(2)}'''$ は 1/3 に近い数である。“同位体交換平衡定数は、常に 1 に近い”と言う表現は、広くゆきわたった誤解である。

2.2 同位体分離定数の理論

炭酸塩のような分子イオンを持たない石英についても、上の議論を当てはめることができる。この場合には、結晶の単位セル内の原子群を、仮想的な分子と考えてもよい。何故ならば、単位セルは位置のエネルギーおよび運動（振動）エネルギーについても、繰り返しの最小単位と考えられるためである。例えば β -石英は単位セル中に 3 ケの SiO_2 を有する。従って反応 (3) の $1/2 \text{SiO}_2$ は、本来 $1/6 \text{Si}_3\text{O}_6$ と書くべきものである。ただ、以下の議論では、そこまで厳密な扱いを必要としないので、常識的に SiO_2 を“分子”と考える。

石英と方解石の間の分離定数は次式で表わされる：

$$\alpha_{\text{C}}^{\text{Q}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Q}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{C}}} = K_{(3)} \quad (11)$$

$$= \frac{\left\{ \frac{[\text{Si}^{18}\text{O}_2]}{[\text{Si}^{16}\text{O}_2]} \right\}^{\frac{1}{2}}}{\left\{ \frac{[\text{CaC}^{18}\text{O}_3]}{[\text{CaC}^{16}\text{O}_3]} \right\}^{\frac{1}{3}}}$$

或は：

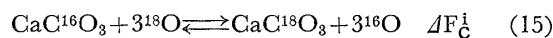
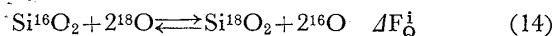
$$\ln \alpha_{\text{C}}^{\text{Q}} = \ln K_{(3)} = -\Delta F_{\text{Q}-\text{C}}^{\text{I}} / RT \quad (12)$$

$$\Delta F_{\text{Q}-\text{C}}^{\text{I}} = 1/2 \Delta F_{\text{Q}}^{\text{I}} - 1/3 \Delta F_{\text{C}}^{\text{I}}$$

$$= 1/2 \{ F(\text{Si}^{18}\text{O}_2) - F(\text{Si}^{16}\text{O}_2) \}$$

$$- 1/3 \{ F(\text{CaC}^{18}\text{O}_3) - F(\text{CaC}^{16}\text{O}_3) \} \quad (13)$$

但しここで、 $\Delta F_{\text{Q}}^{\text{I}}$ および $\Delta F_{\text{C}}^{\text{I}}$ は夫々、石英および方解石の、同位体化合物間の自由エネルギーの差を表わし、次の交換反応の自由エネルギー変化に等しい：



今上の素反応 (14) と (15) の平衡定数を夫々 K^{Q} と K^{C} とすれば、次式が成り立つ：

$$\ln \alpha_{\text{C}}^{\text{Q}} = 1/2 \ln K^{\text{Q}} - 1/3 \ln K^{\text{C}} \quad (16)$$

即ち、 K^{Q} 、 K^{C} は石英および方解石の、同位体化学的性質を表わす基本量である。 K^{Q} 、 K^{C} などに関する統計力学的意義は、Urey (1947) および Bigeleisen と Mayer (1947) らによって論じられた。後者によれば、任意の物質についての量 K^{X} は、その物質中での原子の振動が調和振動モデルで近似できるならば、次式で近似される：

$$\ln K^{\text{X}} = \ln f_{\text{X}} = \sum_i G(u_i) \Delta u_i \quad (17)$$

$$G(u_i) = 1/2 - 1/u_i + \frac{1}{e^{u_i} - 1}$$

$$\Delta u_i = u_i' - u_i = hc(\nu_i' - \nu_i) / kT$$

但し ν_i' と ν_i は、夫々 ^{16}O および ^{18}O を含む同位体

化合物の i 番目の基準振動である。又 f_{X} は Bigeleisen と Mayer (1947) の定義した reduced partition function ratio で同位体置換によって分子の対称が変化しない場合には、 K^{X} にひとしい。以下の議論では、 K^{X} の代りに f_{X} 又は $\ln f_{\text{X}}$ を用いる。

(17) 式から明らかなように、ある物質の酸素の同位体化学的性質は、物質中における酸素の振動エネルギーのみをパラメーターとした温度関数であり、基準振動即ち振動スペクトルの明らかな物質については、 $\ln f$ を容易に計算できる。 $hc\nu/k \ll T$ 、即ち高温では u_i 自身も小さくなるため、(17) 式は更に次の式で近似できる：

$$\ln f_{\text{X}} = \frac{1}{24} \sum \Delta(u_i^2) = \frac{1}{24} \cdot \left(\frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \sum \Delta \lambda_i \quad (18)$$

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2$$

式 (18) は振動スペクトルの知識が充分でない固体の同位体化学的性質を考察する上で重要である。従って、式 (18) の意味する所を若干考察しておく。

2 原子分子の調和振動数は次の式で与えられる：

$$\lambda = \frac{k}{m_1} + \frac{k}{m_2} \quad (19)$$

但し、 k は原子間距離の微小変位に対する力の定数、 m_1 、 m_2 は原子の質量である。複雑な多原子分子や結晶の振動も、もし原子の運動を直交座標系で表現すれば、同じ様に次式で与えられる：

$$\sum \lambda_i = \sum \vec{k}_j / m_j \quad (19)'$$

但し、 m_j 、 $\vec{k}_j$ は夫々 j 番目の原子の質量、およびその原子の微小変化に対する力の定数である (k_j は直交座標系で表現する)。式 (19)' を用いると、酸素の同位体置換による振動数の変化の総和 $\sum \Delta \lambda_i$ を得ることができる：

$$\sum \Delta \lambda_i = \frac{\vec{k}_0 / m_0' - \vec{k}_0 / m_0}{m_0' m_0} \vec{k}_0$$

$$= \frac{2}{16 \cdot 18} \vec{k}_0 = \frac{\vec{k}_0}{144} \quad (20)$$

但し、 $\vec{k}_0$ は酸素原子に働く力の定数、 $\Delta m_0 = m_0 - m_0' = 18 - 16 = 2$ 。(20) を (18) に代入すると、固相の同位体交換に関する最も有用な式 (21) が得られる：

$$\ln f_{\text{X}} = \frac{1}{24} \cdot \left(\frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \cdot \frac{\Delta m_0 \cdot \vec{k}_0}{m_0' m_0}$$

$$= a \times \frac{\vec{k}_0}{T^2} \quad (21)$$

即ち、ある物質の reduced partition function ratio の対数は、その物質中で酸素が結合されている力の強さに比例する。

今、(21) 式を、石英と方解石の間の分離定数に応用

してみる。両者の $\ln f$ は夫々次式で表わされる：

$$\ln f_Q = 2 \times a k_Q^Q / T^2 \quad (22)$$

$$\ln f_C = 3 \times a k_C^C / T^2 \quad (23),$$

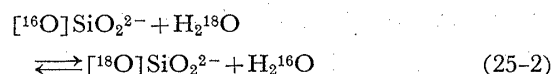
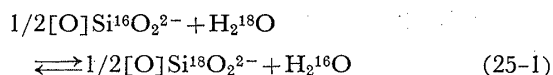
但し、2 および 3 は夫々石英と方解石の、“1 分子” 当りの等価の酸素の数である。従って分離定数は、

$$\ln \alpha_C^Q = \frac{1}{2} \ln f_Q - \frac{1}{3} \ln f_C = \frac{a(k_Q^Q - k_C^C)}{T^2} \quad (24)$$

で与えられる。熱水鉱床などでみられる、多くの石英—方解石対では $\ln \alpha_C^Q > 0$ であり、 $k_Q^Q > k_C^C$ であることが判る。後出のように、振動スペクトルからもこのことは予想できる。

今までの議論では、石英や炭酸塩中の酸素は、すべて同位体化学的に等価と考えたが、これは勿論必ずしも正しくない。例えば方解石の炭酸イオンは site symmetry D_3 を有し等価と考えてよいが、あられ石中では C_s で対称性が著るしく悪い。しかし、炭酸塩中の酸素に働く力の大部分は、炭素原子からの共有原子価力であって、金属イオンからの静電的な力の強さは、恐らく全体の力の 10% に満たないであろう。従って、「金属イオンに対する相対位置の差」に基づく非等価性が k_Q^Q におよぼす影響は、2 次的なものに過ぎない。同様な理由で、金属イオンの種類、結晶構造の差に基づく同位体効果も、2 次的なものであって、常温附近以外では殆んど問題にならない。

これに対し、けい酸塩鉱物では、ネソけい酸塩を除くと、 Si-O^- 、 Si-O-Si 、 Si-O-Al などの「結合様式の異なる酸素」が同一結晶内に現われる。これらの酸素の k_Q^Q の差は、以下に述べるように“1 次的”な大きさを持つ。従って、例えば輝石類と水の間の同位体交換反応は、次の 2 種の交換反応によって規定される：



但し $[\text{O}]$ は Si-O-Si 型、又 O_2^{2-} は $^-\text{O-Si-O}^-$ 型の酸素を示す。

夫々の反応の分離定数を α_W^{Px1} 、 α_W^{Px2} とすると、輝石類と水の間の見掛けの分離定数 $\alpha_W^{Px'}$ は両者の加重平均で表わされる*：

* $\alpha_W^{Px'}$ と α_W^{Px1} 、 α_W^{Px2} 間の関係は、厳密には松井と坂野(1965)による元素分配の式と同じであるが、同位体交換の場合には、 α が 1 に近いから (26) の近似が成り立つ。

$$\alpha_W^{Px'} = \frac{1}{3} \alpha_W^{Px1} + \frac{2}{3} \alpha_W^{Px2} \quad (26)$$

輝石類や角閃石類では、よく知られたように金属イオンに対する相対位置の差に基づいた「結晶化学的に異なる site」が存在する。しかし、炭酸塩の場合と同様、同位体化学的には 2 次的な影響しか持たない。

2.3 造岩鉱物の振動スペクトルと同位体化学的性質

式 (17)、(18) から明らかなように造岩鉱物の酸素の同位体化学的性質は、造岩鉱物の振動スペクトル（赤外、ラマン）を解析することによって、統計力学的に推定することができる。勿論、複雑な構造をもった結晶のスペクトルの解析は困難であるから、この推定は近似的なものに過ぎない。推定法の詳細は他の機会にゆずるとして、図 3 に各種けい酸塩構造の赤外振動スペクトルを示した。但し SiO_4 四面体の振動スペクトル範囲のみを示した。最も簡単な振動スペクトルは、単独 SiO_4 四面体イオン（ネソけい酸）をもつかんらん石、ざくろ石などのものである。図 4 は単独正四面体イオンの基準振動を模式的に示したもので、 ν_3 、 ν_1 などの記号は図 3 のそれと対応する。けい酸の構造が鎖状、シート状、網状と複雑化し且つ Si の位置に Al の置換がはじまると、振動スペクトルは複雑化し且つ吸収幅が広くなる。しかし図 3

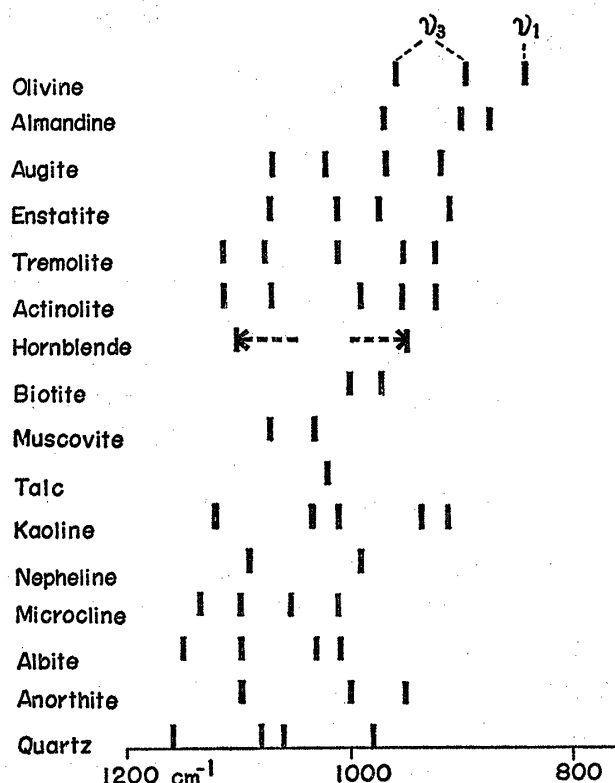
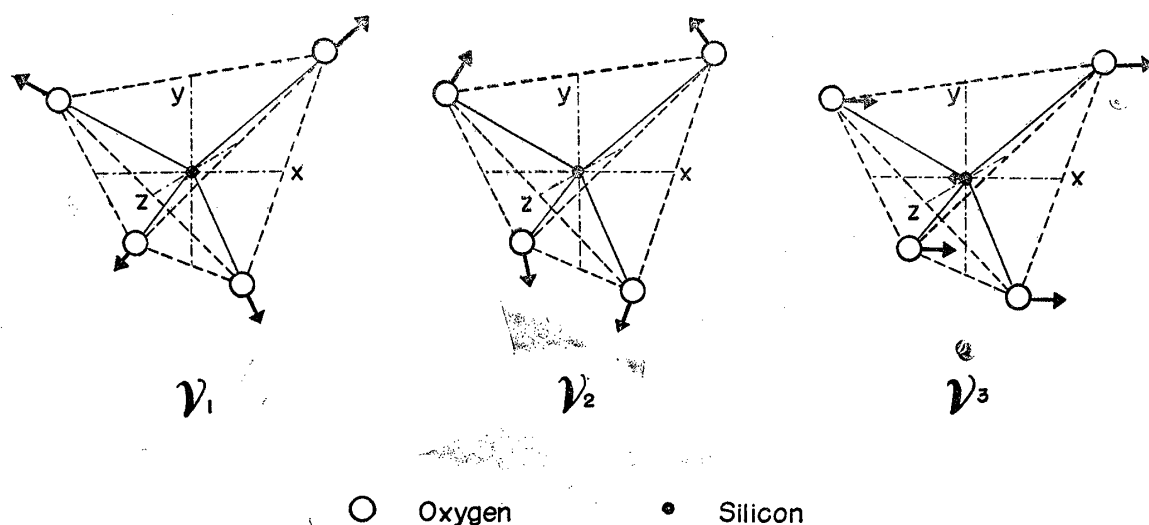


図 3 各種造岩鉱物の赤外吸収スペクトル
吸収の中心のみを模式的に示した。

図4 独立四面体 SiO_4 の基準振動

ν_2 , ν_3 はそれぞれ二重および三重に縮退している. ここには各一種の振動を示した.

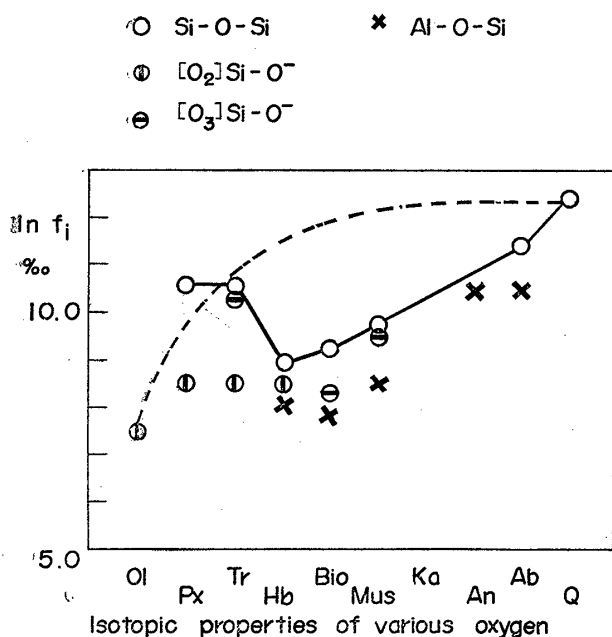


図5 各種造岩鉱物中の酸素の同位体化学的性質. 点線は, 化学組成のみにより機械的に推定する場合の各鉱物の $\ln f_i$. 真の $\ln f_i$ は, 図の各結合様式のその加重平均である.

から明らかなことは, 重合と共に振動スペクトルが短波長側へずれる (blue shift) 傾向をもつことである. このことは, (19) および (19') 式が示すように, $\vec{k}_o$ の一般的増加を意味する. 即ち ^{18}O は重合度の進行方向に濃縮されることが予想される.

このようなスペクトルの解析によって得られた知識を基にして, 各種造岩鉱物中の各型の酸素の $\ln f$ を近似的に推定し, 図5に示した. $\ln f$ は $\vec{k}_o$ に比例するから,

縦軸は又, その型の酸素が結合されている強さを計るパラメーターでもある. この図から次の点が明らかである:

(1) ある鉱物中での酸素の $\vec{k}_o$ は, $\text{Si-O-Si} > \text{Si-O-Al} > \text{Si-O-} > \text{AlO-}$ の順に小さくなる. 而し, 夫々の型の酸素の $\vec{k}_o$ は鉱物によっても異なる.

(2) かんらん石→輝石→透角閃石に至る複鎖状鉱物までは, 重合の進行と $\ln f$ の増加は平行するが, 同じ角閃石類でも Al をもつ普通角閃石, さらに黒雲母に至ると, 逆に $\ln f$ の急な低下をもたらす. この “biotite effect” とでも称すべき現象は, 明らかに, 四面体位置への Al の置換に伴って起こると思われる. しかし, 何故層状構造の雲母類で Al^{VI} の影響が大きく, 長石類のような3次元構造では小さいのか不明である.

図2から判るように, 実際に岩石中の角閃石や雲母類は ^{18}O 含量が低い. Taylor と Epstein (1962) はこれを, 含水鉱物中の $-\text{OH}$ イオンが異常に低い ^{18}O 含量を持つためとしているが, これは誤りである. 含水鉱物中の OH は, 液相や気相中の水分子より ^{18}O を濃縮する傾向にあり, これらの鉱物の ^{18}O 含量が低いのは上述の “biotite effect” によるものである.

けい酸塩構造の変化に伴う酸素の結合力の増減, 即ち同位体化学的性質の変化は, 当然他の結晶化学的性質の変化と結びつけられる. 例えば Si-O の原子間隙は, かんらん石では $1.62 \sim 1.63 \text{ \AA}$ であるが, 石英では $1.60 \text{ \AA}$ に縮小する. 又 Al の置換に伴う酸素の “ゆるみ” は長石類の $(\text{Si}, \text{Al})-\text{O}$ の間隙が $1.64 \sim 1.68 \text{ \AA}$ (Smith と Bailey, 1963) に及ぶことに対応されるであろう.

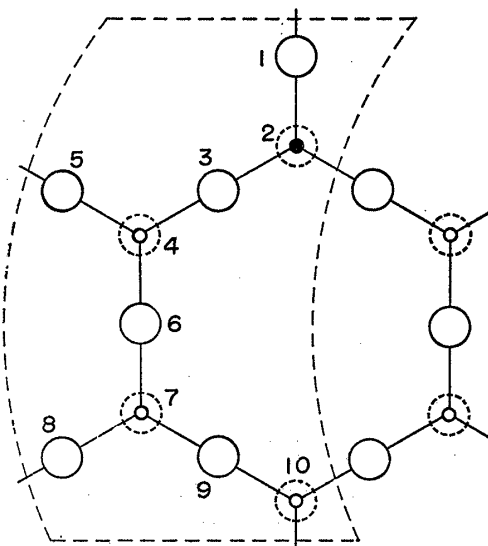
Ramberg (1951) は、けい酸塩基の重合度と Mg^{2+}/Fe^{2+} の分配の関係を、重合による酸素イオンの電気陰性度の変化から議論した。彼によれば、けい酸、りん酸、ほう酸などは、重合が進むにつれて、酸としての強さを増し、電気陽性度の高い（塩基性の強い） Mg^{2+} に対する親和力を増すことになる。Ramberg (1951) は黒雲母の親鉄性がシート構造から予想される以上に強いことを指摘し、これを Al の置換によるものと考えた。これは元素分配における“biotite effect”である。

各種造岩鉱物の $\ln f$ は、上のようにして求めた、夫々の型の酸素の $\ln f$ の、加重平均として求められる。1 例として、1000°K における白雲母の計算例を表 1 に示した。図 6 は、各種造岩鉱物と水の間の分離定数、 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{X}}$ を 500°K 以上の温度について比較したものである。縦軸に

表 1

白雲母の振動単位と各型の酸素の 1000°K における $\ln f$

酸素の型	数*	$\ln f$ ‰	(図番号)**
$[O]_3 Al O^-$	1	5.8	(2)
$[O]_3 Si O^-$	3	9.5	(4, 7, 10)
$Si O Al$	3	10.3	(1, 3, 8 又は 5)
$Si O Si$	3	10.9	(5 又は 8, 6, 9)
OH	2	10.2	(***)
加重平均		9.9	



● Al, ○ Si, ○, ○ OH

* 理想的組成 $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ を仮定

** 表下に示した振動ユニットの酸素番号に対応する

*** 図示されていない

$\ln f$ の代りに $\ln \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{X}}$ を用いたのは、この方が地球化学的に興味のある図が得られるためである。尚、水の $\ln f$ の推定については省略するが、半理論的な値である。

図 6 の $\ln \alpha = 0$ を通る横軸は勿論“compressed water (圧縮水)”，即ち高温高压下におかれた水の基準線であって、これより $\ln \alpha$ が大きい物質は水に対して ^{18}O を濃縮し、下にある物質では ^{16}O を濃縮する。これに対して点線は、理想気体の水蒸気と上述の“圧縮水”の間の分離定数であって、図 6 の温度範囲では、水蒸気の方が重い酸素を濃縮する。よく知られたように、常温附近では、水蒸気は水より軽い酸素を濃縮するが、図 6 から判るように、この関係は 500°K 附近で逆転する。このような現象は一般に“cross over”と呼ばれる。このため高温高压の容器から“自由膨脹”によって逃げだす水は ^{18}O を運び去ることになる。又 $\ln \alpha = 0$ の線と点線の間の領域は、 P_{H_2O} の変化に対応する部分である。即ち水の同位体化学的性質は圧力に依存する。

更に興味あることは、1200°C 以上になると、石英も含めてすべての造岩鉱物が、“圧縮水”より軽くなることである。含水マグマ造岩鉱物系で、O に関して最も重い物質は H_2O 又は OH である。水の同位体化学と関連して、所謂処女水、即ち上部マントルより直接しぼりだされてくる水の ^{18}O 含量を推定しておこう。今上部マントル物質の ^{18}O 含量を、キンバレー岩パイプ中のざくろ石-輝石岩の値 +5.7 ‰ (Garlick, 1967) で代表させ、且つ鉱物組成をかんらん石で代表させると $\ln \alpha_{O_{10}}^{H_2O} = 3 \sim 4 ‰$ であるから $\delta^{18}O_{jw} = 9 \sim 10 ‰$ となる。但し Ol. および j.w は夫々かんらん石と処女水を意味する。これは、深成岩中の石英や長石類の ^{18}O 含量の実測値と、実験的に求めたこれらの鉱物と水の同位体分離定数から、O'Neil と Taylor (1967) などが推定した +9 ‰ によく一致する (表 6 を見よ)。水の果している同位体地球化学的役割については、後に改めて論ずる。

図 6 に示した同位体分離定数の推定値は、はじめに述べたように近似的なものに過ぎない。しかし、以下の議論に使用して差支えない程度の精度を持つことは、長石類について推定値と実験値を比較した図 7 から読みとることができる。

2.4 同位体地質温度計

共存する 2 種 (又は 2 種以上) の造岩鉱物、又は鉱石鉱物の間に同位体交換平衡が成立していれば、分離定数の実測値と分離定数の温度依存性 (温度スケール) から、同位体温度を推定することが可能である。このためには勿論、温度スケールが実験的に求められている必要

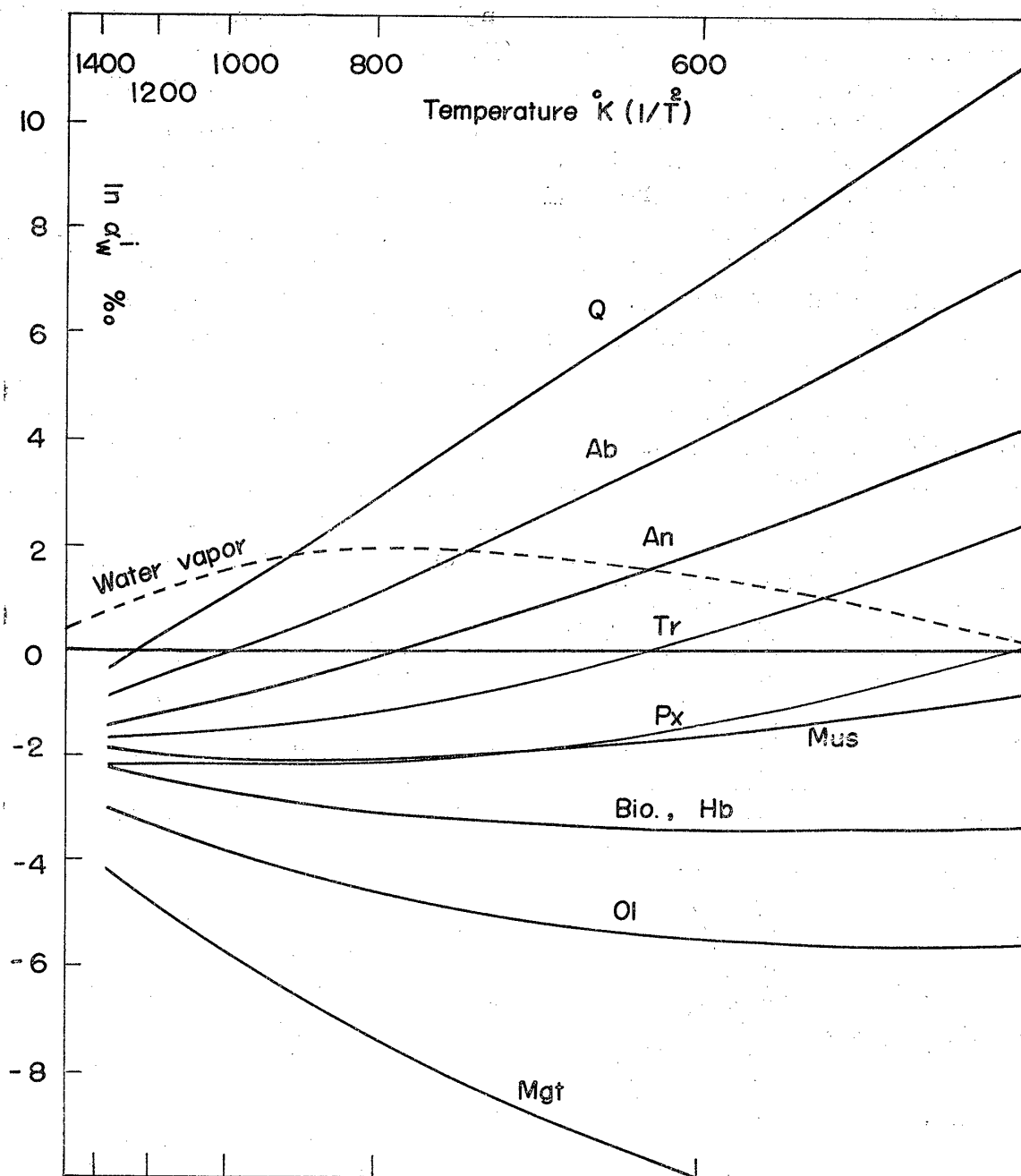


図6 各種造岩鉱物の水に対する同位体分離定数

がある。又温度スケールが、平衡系の化学組成や、圧力によって、著るしく左右されないことが必要である。同位体温度計については、後者の条件が略満されることは、2.2. の議論から明らかである。

2 種鉱物間の同位体温度スケールの測定は、個々の鉱物と水との間の同位体分離定数を測定することによって、間接的におこなわれる。これは勿論、固相-固相間で直接交換反応を期待することが困難なためである。例えば、石英-方解石スケール ($\alpha_{\text{Q}}^{\text{F}}$) は、石英-水、方解石-水の系によって実験的に求めた $\alpha_{\text{W}}^{\text{Q}}$ と $\alpha_{\text{W}}^{\text{F}}$ から求

められる。このような実験は Epstein 一派によって、熱水合成法によりおこなわれている。現在までに報告された例は、上述の長石類の他に石英-水、方解石-水、白雲石-水、白雲母-水、磁鉄鉱-水の系がある。しかしこれらの多くについては尚検討の余地がある。

表2および表3は、石英-白雲母および石英-カリ長石温度計による火成岩、変成岩の同位体温度の推定例である。これらの温度計の精度は、理論的には充分満足すべきものである。即ち、石英-白雲母系では温度スケールの誤差、交換平衡のずれなどを無視し、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の測

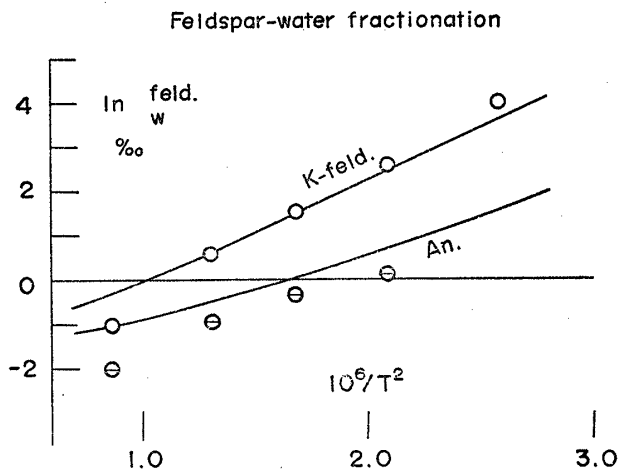


図7 長石類と水の同位体分離定数

表2 石英-白雲母地質温度計 (Taylor, 1967 による)

	δ 石英	δ 白雲母	$^{\circ}\text{C}$ 温度
火 成 岩			
1. Elberton granite	9.4	7.3	785
2. Pegmatite aplite	8.9	6.3	625
3. Pegmatite, Nev.	17.6	14.8	580
4. Pegmatite, N. H.	14.9	12.2	600
泥質結晶片岩			
5. Dutches County (sill. zone)	15.4	12.9	650
6. Dutches County (")	15.2	12.9	700
7. Boehls Butte (")	9.0	6.4	625
8. Athens (st-ky. zone)	14.5	11.8	600
9. Athens dome (")	14.7	11.7	530
10. Gassets, Vt. (")	15.0	12.0	530
11. Quartzite, Conn. (")	15.9	12.9	530
12. Dutches County (")	15.7	12.5	490
13. Dutches County (garn. zone)	16.7	13.3	450
14. W. Marlboro (")	11.6	8.3	470
15. W. Marlboro (")	10.5	6.8	410
16. Newfane, Vt. (")	10.2	7.0	490
17. Mt. Grant (chd-ky. zone)	15.7	11.9	400
18. Lincoln (biot. zone)	14.2	10.4	400
藍閃石片岩			
19. Ward Creek	15.8	10.9	280
20. Ward Creek	16.2	11.2	275
21. Roseburg	15.4	10.1	260

表3 石英-カリ長石および石英-黒雲母対による地質温度の推定*

試 料	δ_{bio}	δ_{p}	δ_{k}	$T_{\text{q-k}}$	$T_{\text{q-k}}^{**}$	$T_{\text{q-b}}^{**}$
1. Tonalite, Bonsall	5.4	10.3	—	—	—	610 $^{\circ}\text{C}$
2. Granodiorite, Woodson Mtn.	4.4	9.5	7.9	—	510 $^{\circ}\text{C}$	590 //
3. Leucogranite, Rubidoux Mtn.	6.6	9.9	9.1	—	830 //	810 //
4. Tonalite, San Jcse	5.2	9.7	—	—	—	640 //
5. Granite, Elberton	4.7	9.4	8.4	785 $^{\circ}\text{C}$	690 //	620 //
6. Quartz Monzonite, Shake Flat	5.4	10.3	9.0	730 //	590 //	610 //
7. Pegmatite, Rock Creek	7.1	11.9	10.5	710 //	570 //	610 //

* 測定値は Taylor と Epstein (1962) による。

** 推定温度スケールによる。

定精度のみを考慮すれば、700~600 $^{\circ}\text{C}$ で $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 、400 $^{\circ}\text{C}$ 前後では $\pm 20^{\circ}\text{C}$ である。

先に同位体温度スケールに対する化学組成の影響は小さいと述べたが、このことは雲母類や長石類については正しくない。しかし赤外吸収スペクトルや化学分析値による補正をおこなえば、温度計の一員としてこれらの鉱物は甚だ有効であろう。表3には、この意味で図6から求めた石英-黒雲母の推定温度スケールによる平衡温度も示した。表2と3で注目すべきその他の点は、同一岩石に対する2種の温度計の適用である。例えば Elberton 花崗岩では、石英-カリ長石計、石英-白雲母計共に785 $^{\circ}\text{C}$ を与えている。これはこれら温度計の信頼性をあらわすと同時に、これら3鉱物がほぼ同じ温度で、すなわちほぼ同時期に、平衡を保ちながら晶出したことを示している。

図8は各種変成帯における変成鉱物の ^{18}O 含量を、石英に対する各鉱物の分離定数で示したもので、横軸の温度目盛は、石英-磁鉄鉱温度である。各変成帯に対する推定温度は、従来の推定値とよく一致する。一般に変成作用によって鉱物間に同位体交換平衡が成立することは、変成鉱物間における ^{18}O の規則的分配によっても明らかである。即ち変成帯の鉱物は多くの場合、磁鉄鉱<チタン鉄鉱<黒雲母<ざくろ石<白雲母<長石<石英の順に ^{18}O を濃縮するが、これは図6から予想される順序と一致する。

変成作用に伴う同位体交換反応の機構については不明な点が多いが、変成作用に伴う鉱物反応を追跡する手段となることは明らかである。図9に一例として、南バーモントの広域変成帯についての分析例を示した。図の左は Cavendish 層中の、十字石-ざくろ石片岩中における共生鉱物の ^{18}O 含量であるが、図8と比較すると正常な交換平衡系であることが判る。この関係からみると、ざくろ石は黒雲母と白雲母の中間に位置するらしい。即ち、かんらん石と必ずしも同じ位置にはないか

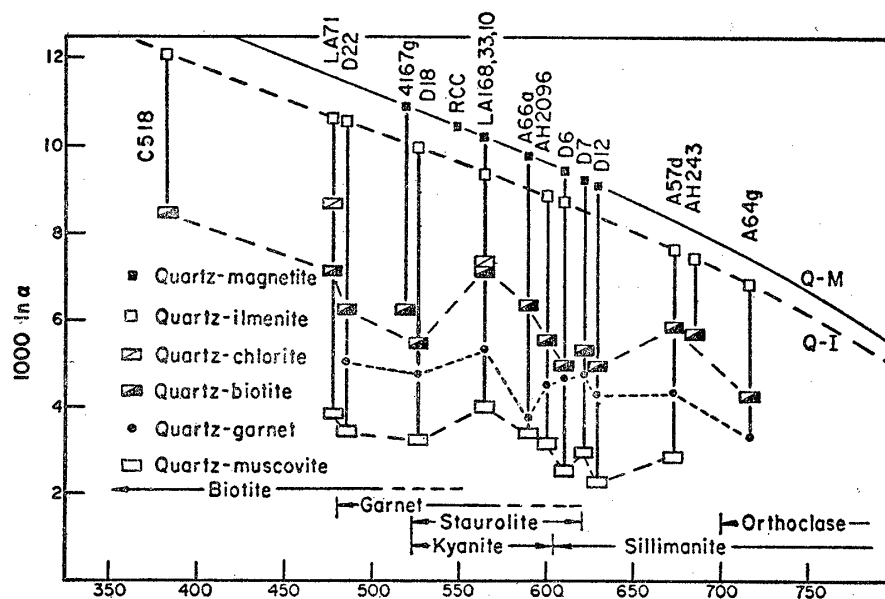


図8 各種変成岩の形成温度と、石英—各鉱物間の分離定数. Garlick・Epstein (1967) による.

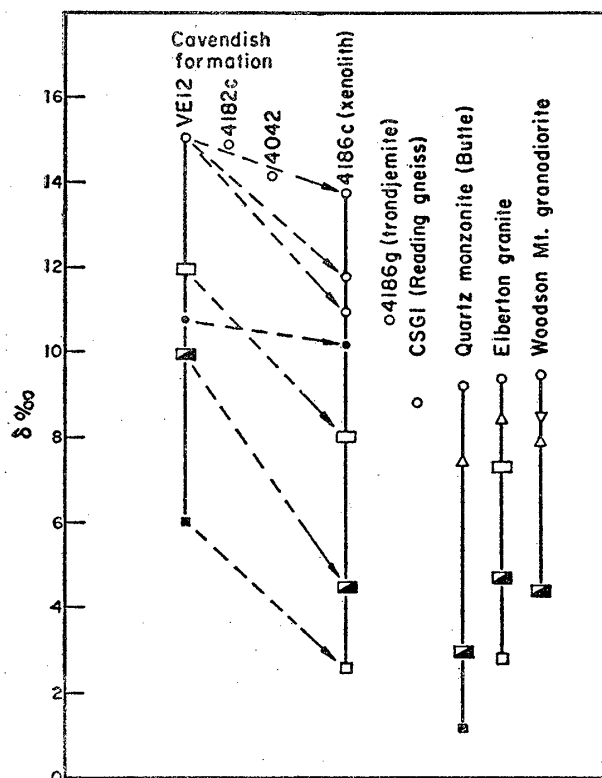


図9 トロニウム岩、トロニウム岩中の捕獲岩、捕獲岩の母体と見られる変成岩 (Cavendish formation) 中の各鉱物の ^{18}O 含量. 比較のため片麻岩および3種の火成岩中のものを載せてある. Garlick・Epstein (1967) による.

も知れない.

さて、図の右側はこの片麻岩が、トロニウム岩中に運び込まれたと思われるゼノリスの ^{18}O 含量である。ゼノ

リスの鉱物共生を見ると、十字石は消滅し、磁鉄鉱はチタン鉄鉱に変わっている。これらの鉱物の ^{18}O 含量が、全体としてトロニウム岩の温度条件に再編成されていることは明らかであるが、ざくろ石と一部の石英では、元の片麻岩の同位体比が保存されている。従って、この例でざくろ石と一部の石英は、同位体化学的には所謂レリック鉱物であり、化学反応系には入らなかったであろう。このような手法は、将来、変成岩における平衡鉱物組合わせ、複変成作用などのチェックに適用されるであろう。

上に述べたような鉱物対による温度計は、塩基性岩には適当でない。斜長石—輝石、輝石—かんらん石のような鉱物対については、実験的温度スケールは研究されていない。しかし上述の理論的推定からも判るが、温度の推定精度は 1000°C で $\pm 100^{\circ}\text{C}$ 前後であろう。図10は、理論的推定値から作った輝石—かんらん石スケールと若干の塩基性岩の実測点を、比較したものである。

ざくろ石中のけい酸は、かんらん石と同じく独立四面体構造と考えてよい。ただ、かんらん石中の金属イオンと酸素の結合に比して、前者の Al^{3+} と酸素の結合はかなり強い。このため先に述べたように、ざくろ石の同位体化学的性質はかんらん石と必ずしも等しくなく、むしろやや輝石側に寄っていると思われる。しかしざくろ石は、広い PT 条件で安定に存在する鉱物であり、温度計の一員として興味がある。

表4は東赤石産エクロジヤイトを含む3種の試料についての結果である。東赤石のものは、従来マントル物質

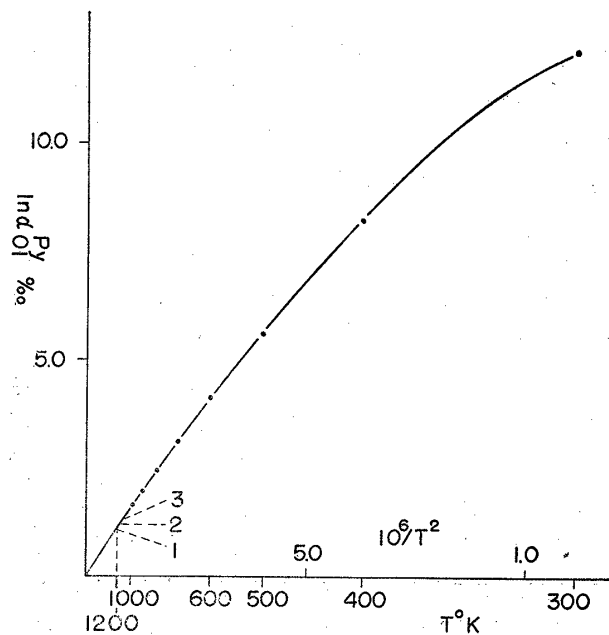


図 10 輝石—かんらん石温度計
1. Skaergaard, 2. Ol. pyroxenite, Duke Isl., 3. Dunite “bomb”, Peridot, Ariz. Taylor・Epstein (1962) による。

表 4 共存するざくろ石および輝石の $\delta^{18}\text{O}$

試 料	δ	δ
	ざくろ石	単斜輝石
エクロジャイト, 東赤石*	6.7 ± 0.3	7.4 ± 0.2
Amphibolite, Adirondack**	7.0 ± 0.4	7.5 ± 0.3
Pyrope-pyroxenite in Kimberlite, S. A. ***	5.7	5.8

* 未発表, 測定値の絶対スケールには問題がある。

** Taylor と Epstein (1962) による。

*** Garlick (1966) による。

に由来するという考えがあり, 坂野 (1967) によれば, 角閃岩相の低温部 (500°C 位) でできたものと言われている。表から明らかなように, 本邦産エクロジャイトは Adirondack の角閃岩中のものとよく似た同位体分離定数を示しており, キンバレー岩パイプ中のものより低温型である。もっとも, 現在の時点では, 温度スケール・実験技術* 共に満足すべき状態になく, 予備的データに過ぎない。

3. 岩漿分化過程における $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の変化

これまでの議論によって, 共生する造岩鉱物の間に ^{18}O がどのように分配されるかを, 或る程度明らかにし

* ざくろ石の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の精度のよい測定が困難である。

た。それではこのような原理によって, 図 1 に示されたような岩石の化学組成と ^{18}O 含量の関係は, どう説明するべきであろうか。

酸性岩と塩基性岩の同位体化学的關係は, 勿論両者の岩石化学的關係を明らかにすることによってはじめて完全に理解される。或は逆の立場をとれば, 同位体化学的關係を明らかにする過程で, 岩石化学的な問題への解答が得られる筈である。しかしいずれの立場をとるにせよ, 我々の知識の現状では満足な解答は得られそうもない。障壁の最大のものは, 液相に関する化学的, 同位体化学的知識の貧困さであろう。そこで先ず, マグマの同位体化学的特性をできる限り明らかにしておく必要がある。

3.1 マグマの同位体化学

マグマの同位体化学的性質も, 造岩鉱物の場合と同様に, 酸素の結合状態, 即ちマグマ中のけい酸重合度, Si/Al 比, 金属/SiO₂ 比, 含水量などによって規制される。温度, 圧力が影響することは勿論である。ある化学組成, PT 条件の下で, マグマの酸素はおそらく, O²⁻, OH⁻, H₂O, SiO⁻, AlO⁻, SiOAl, SiOSi などの型に分類され, これらがまた重合度の異なる構造単位の中に分配されていると考えられる。これらの酸素の任意のもの i と水 (compressed water) の間の分離定数を α_W^i , またこの酸素のモル分率を x^i とすると, マグマ全体と水の間の見掛けの分離定数 α_W^{mag} は, 次の式で与えられる:

$$\alpha_W^{\text{mag}} = \sum x^i \alpha_W^i \quad (28)$$

x^i に影響を与える要素については上に述べたが, これらの中でも, Al と H₂O の影響は特に大きいであろう。何故ならば, Al は四配位と六配位位置を交代することにより, 又 H₂O は -OH 基を供給することによって, けい酸の重合度に著るしく影響を与えるからである。更に, 水の存在はマグマの融点を低下させ, α_W^i そのものにまで影響する。

図 11 に, 上の議論の一例として, 透輝石—灰長石系の同位体化学的性質を示した。今, 含水系について透輝石側から共融点に向って, 液相中の酸素の結合状態の変化を考えて見ると, 恐らく図 11-b に示したように, 灰長石成分の増加と共に Al-O-Si 型酸素が増加し, Si-O⁻型酸素が減少するであろう。先の議論から, 前者の α_W は後者のそれより大きいから, $\alpha_W^{\text{mag}} = \sum x^i \alpha_W^i$ は共融点に向って徐々に増大するであろう。この結果, $\alpha_{\text{Di}}^{\text{mag}} = \alpha_W^{\text{mag}} - \alpha_{\text{Di}}^{\text{Di}}$ (Di: 透輝石) は徐々に正の方向に大きくなるであろう (図 11-c)。一方灰長石側から出発する

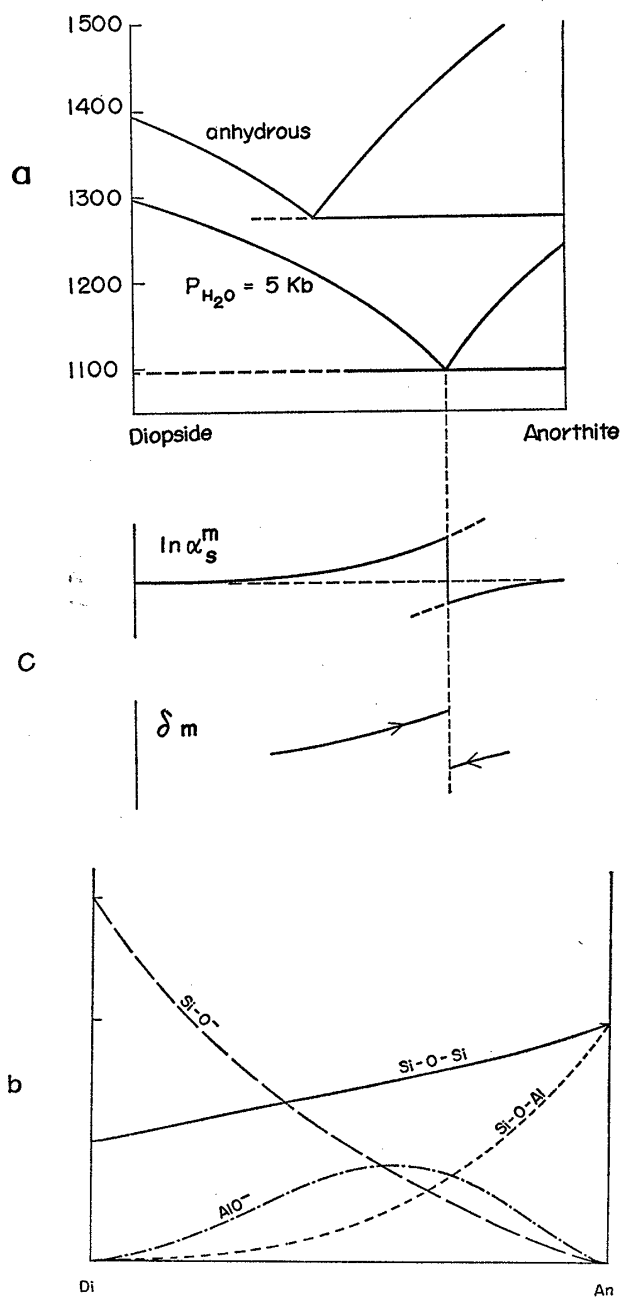


図 11 透輝石-灰長石系の同位体化学

と、液相の組成は共融点に近づくにつれて Si-O-Si, Si-O-Al 型酸素が減少し、 α_W^{mag} は α_W^{An} より徐々に小さくなる筈である。従って、晶出する灰長石と液相の間の分離定数 α_{An}^{mag} は、共融点に向けて徐々に負の方向に大きくなる。かくして、共融点では灰長石と透輝石が同時に晶出し、その量比は、液相と全固相の間の同位体分離定数を丁度 0 にするように配分される。即ち、化学的な共融点は、同時に又同位体化学的共融点でもある。

以上の議論から明らかな 如く、透輝石-灰長石系のよ

うな、共融点を持つ融体の分別結晶作用の際の、残留マグマ中の ^{18}O 含量の変化、即ち同位体化学的分化の方向は、共融点のどちら側から出発するかによって決定される (図 11-a)。又、共融点附近の組成のマグマの分別結晶作用によって、同位体比が大きく変動することは期待できない。

マグマの同位体化学的分化に対する水の影響も又、岩石化学的立場から考えなければならないが、図 11 の点線で示された無水系の液相線を、実際の含水系と比較することによって、ある程度議論することができる。即ち、(1) 無水系では、融点の上昇によって一般に同位体効果が著るしく小さくなる。(2) 含水系では、融点が下ると同時に、共融点が灰長石側に移動する。これは恐らく、水がマグマの重合度を低下させるためと思われるが、この結果はマグマの $\ln f$ を小さくし、従って晶出する結晶とマグマの間の分離定数を、共融点の灰長石側では大きく、又反対側では小さくするであろう。(3) 一方含水系では、水分の増加と共に ^{18}O が水に濃縮される結果、晶出する固相の ^{18}O 含量が低くなる。このように、水の影響は相矛盾する要素を含み、マグマの同位体化学的分化を著るしく複雑にするかも知れない。

実際の玄武岩質マグマの起源と分化については、多くの議論と実験的研究がおこなわれている。特に Yoder と Tilley (1962), Green と Ringwood (1966) などによる岩石熔融実験の結果は、マグマの化学的構造を理解する上でも寄与するところが大きい。

図 12 は、久城と久野 (1963) が提案した Fo-En-Q 系の平衡図を模式化して、その同位体化学的特性を示したもので、図 12-a は常圧、図 12-b は中間的圧力範囲での liquidus である。今、点線で示した、がんか輝石に富むマグマから分別結晶作用を進める場合を考えて見ると、低圧では、マグマより重合度の低いかんらん石を晶出することによって、残留マグマは徐々に ^{18}O に富むようになる。しかし中間的圧力では、がんか輝石が正常熔融をおこなうため、マグマよりやや重合度の高い結晶が晶出し、 ^{18}O は逆に、固相中に濃縮されることになる。もっとも、中間的圧力では、液相線の温度が上り、同位体効果は相対的に低下する。このように、マグマの分化に伴う同位体分化の程度、方向は同じ化学組成のもので、温度、圧力によって異なる。上記の岩石熔融実験によれば、アルミニウムを含む天然けい酸塩熔融体の化学は更に複雑であり、且つ水の存在による液相線温度の低下は、予想以上に激しい。従って、実際のマグマの

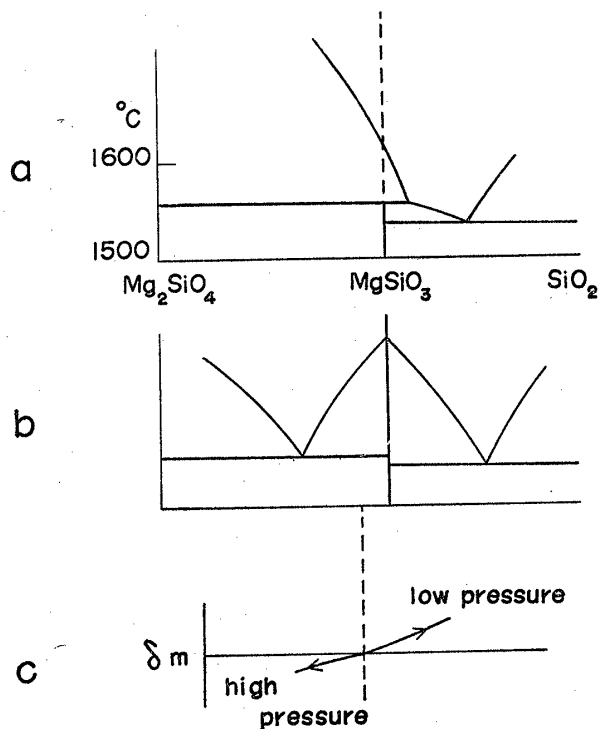


図 12 かんらん石-頑火輝石-石英系の同位体化学

分化過程からは、図から予想される以上に大きな同位体効果があらわれても不思議ではない。それでは、実際の

貫入分化岩体や火山岩中の ^{18}O 含量の変化は、どの程度のものであろうか。

3.2 貫入分化岩体、および火山岩中の ^{18}O 含量

図 13 は、Taylor と Epstein (1963) による Skaergaard 貫入分化岩体の、各岩層中の ^{18}O 含量を示したものである。Skaergaard はんれい岩では、分化過程の 90% 以上にわたって、 ^{18}O 含量は殆んど一定で、最後の数 % で ^{18}O 含量が急激に低下する。Taylor と Epstein (1963) は、最後の段階における ^{18}O の減少を重視し、重い同位体が固相中にとり込まれるためと解釈している。しかし我々は、このはんれい岩マグマの全分化過程を通じて、殆んど同位体化学的共融点が保たれていることに特に注意したい。

はんれい岩体の分化と ^{18}O 含量の変動を詳細に研究するため、演者ら（未発表）も、山口県高山のはんれい岩体の同位体化学的研究をおこなっている。高山はんれい岩についての詳細な研究は、特に、古くは杉ら(1944)により、又最近では応地ら (1965)、山崎 (1967) によって岩石学的に、又化学的に詳細におこなわれた。これらの結果の詳細は省略するが、はんれい岩質マグマの分化固結岩体であることに意見の一致が得られている。

この岩体は、中新統の頁岩および玄武岩中に貫入した

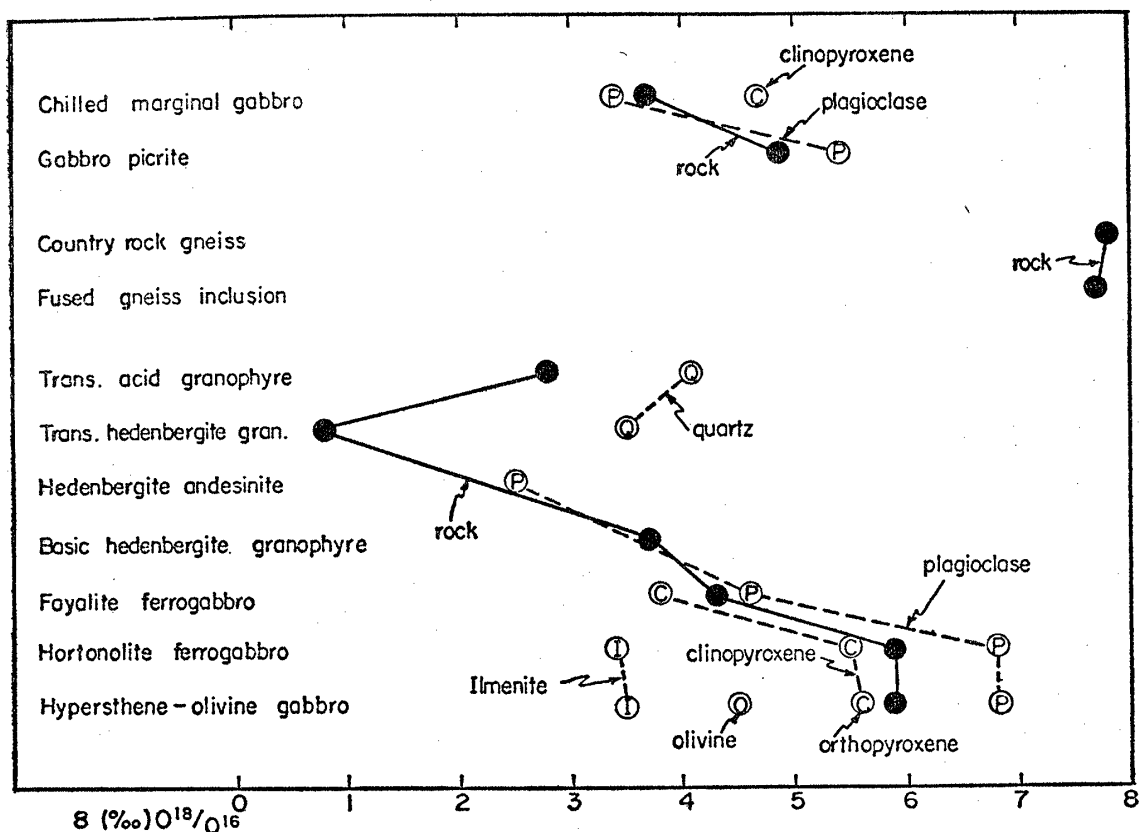


図 13 Skaergaard 貫入岩体の岩石及び鉱物の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比。Taylor・Epstein (1963) による。

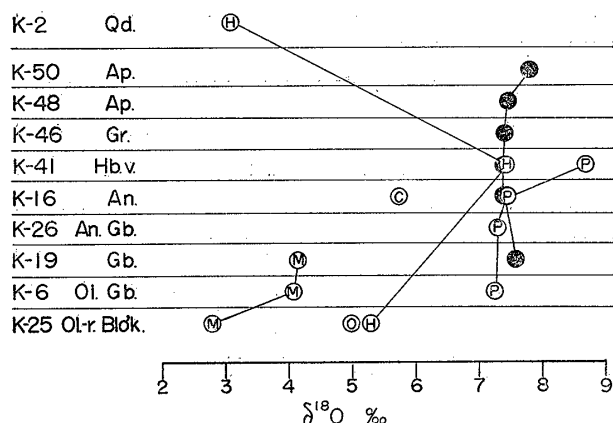


図 14 山口県高山はんれい岩の ^{18}O 含量
M: 磁鉄鉱, O: かんらん石, H: 角閃石, C: 単斜輝石, P: 斜長石, 黒丸: 全岩.

もので、杉らによれば餅盤状、山崎によれば岩株状の形態をとる。主要部は、含角閃石-石英はんれい岩（図 14 の K-19）で、斜長岩質はんれい岩（K-26）がこれに次いでいる。これらの他に、まとまった岩相として、かんらん石はんれい岩（K-6、一部にかんらん石に富むゼノリス状ブロック-K-25を含む）、石英閃緑岩、角閃石-黒雲母花崗岩（K-46）、アプライト（K-48, K-50）があり、他に斜長岩（K-16）、角閃石脈、斜長石-角閃石脈（K-41）もみられる。この岩体と頁岩との境界は明瞭であるが、上盤に位置するとみられる玄武岩に対する同化作用が、局部的ながら顕著にみられ、K-2 はゼノリスを豊富にもつ石英閃緑岩相の一部である。

これらの岩相が、comagmatic な成因をもつことは、前記の研究者らの一致するところであり、さらにこの岩体の一部に、小規模ながら、単斜輝石-斜長石、斜方輝石-斜長石の、リズムカルな成層構造がみられることから、主としてほぼ現在地における分化固結岩体と考えてよからうと思われる。

現在測定が進行中であり、また、測定結果には絶対スケールの点で尚問題が残されているが、かんらん石の

^{18}O 含量を 5.0‰ と仮定して、他の鉱物や全岩の値を補正すると図 14 の結果が得られた。これから見ても、はんれい岩マグマの殆んど全分化過程で、同位体化学的共融点が保たれていたことが想像される。

このように見てくると、一般に玄武岩の化学をもつマグマの殆んど全過程で、同位体化学的共融現象がおこっていると思われる。これは、先に述べた研究者らが玄武岩の熔融実験で示した事実、即ちかんらん石、輝石、斜長石の三主成分鉱物の液相線温度が、相互に非常に近いことに対応するのではなからうか。換言すれば、玄武岩質マグマは、化学的な共融点に近い組成をもって（例えば部分熔融によって）発生するという説を支持すると思われる。

同じことは、表 5 に示した Gough 島のアルカリ火山岩の例でも成立している。かんらん石玄武岩、粗面玄武岩、粗面安山岩、エジリン-紫蘇輝石粗面岩という大幅な組成変化にも拘らず、 ^{18}O 含量は殆んど一定である。すなわち、結晶分化を仮定したとすれば“同位体化学的共融点”がありそうである。

その他、火山岩についてのデータは少いので、こまかな議論をするのは妥当でないと思われるが、Garlick (1966) の資料から、全岩の ^{18}O を見ると、火山岩の多く、特に海洋地域のものでは、かんらん石玄武岩、ソレーアイト玄武岩、粗面安山岩、粗面岩、黒よう岩などで、殆どの全岩の ^{18}O が $6 \pm 0.5\%$ に入るようである。すなわち、海洋地域および一部大陸地域の火山岩の化学組成変化が結晶分化によるにしても、又他の成因によるにしても、 ^{18}O 含量の変化は、少くとも大きくはないと云えそうである。

一方、大陸地域の火山岩の一部 (Vesuvius, Deccan) のものは、7~8‰ という、酸性深成岩の系別と前記の主として海洋地域の火山岩との間の中間的な値を示すようである。

以上のデータ及び推察が略正しいとすると、図 1 に示された酸性深成岩と塩基性岩の間の同位体比の分化、約

表 5 Gough 島アルカリ火山岩の ^{18}O 含量 (Garlick, 1966 による)

	δ Plagioclase	δ Augite	δ Groundmass
Olivine basalt	6.2	5.5	5.8
Trachybasalt	6.2	—	6.1
Trachyandesite	5.9	5.3	5.6
Aegirine-augite trachyte	6.6*	—	6.3
Aegirine-augite trachyte	—	—	6.3**

* 長石, ** 全岩.

この種の可逆的反応を通じて、海水と地殻物質の間に、 ^{18}O の無機交換がおこるであろう。又、同様な交換反応は、珪藻土の形成過程のような生化学的反應によってもおこっている。実際、分析例によると、多くのチャートは +30% 以上に ^{18}O を濃縮している。

このように考えて見ると、上部マントルの脱水、海水の蓄積という過程は、水を媒体として、 ^{18}O を上部マントルから地殻に転送する過程に他ならない。こうして運ばれた ^{18}O は、最終的には、地向斜帯での assimilation, granitization によって、酸性岩を“重く”するために用いられたのではなからうか (図 15)。換言すれば、上部マントルの脱水によって、地殻に過剰の ^{18}O が加えられ、これが地殻の岩石を重くするために消費されたと考えるわけである。

それでは、この過剰の ^{18}O はどの程度の量であろうか。これを次の如き簡単なモデルによって推定して見る。

(1) 先ず、地殻の酸性岩 (花崗閃緑岩、花崗岩) 全部を粉末として海水に投入し、仮想的な同位体交換反応によって、酸性岩から ^{18}O を海水に返し、逆に海水より酸性岩に ^{18}O を反対給付する。これは、岩漿水が冷却後、地表で地殻物質との間におこった交換反応の逆である。

(2) 上の反応によって、海水の ^{18}O 含量が丁度元の岩漿水の値、即ち 9‰ に戻った所で両者を分離し、岩石粉末を取り出す。交換の前後における ^{18}O の収支計算は次式でおこなわれる：

$$\frac{x \times \delta^{18}\text{O}_{\text{rock}} + y \delta^{18}\text{O}_{\text{W}}}{x+y} = \frac{x \delta^{18}\text{O}'_{\text{rock}} + y \times 9.0}{x+y} \quad (30)$$

但し、 x, y は夫々酸性岩と海水の酸素のモル数、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{rock}} = 9.2\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}} = 0.0\text{‰}$ である。

(3) Poldervaart (1955) によると、 $x/y=3$ として良い。従って、式 (30) より、 $\delta^{18}\text{O}'_{\text{rock}} = 6.0\text{‰}$ となる。これは、現在の玄武岩、或は上部マントル物質の ^{18}O 含量と殆んど一致する。

以上のモデル計算の意味するところは、言うまでもなく、酸性岩中の“過剰”の ^{18}O の大部分は、マントルの脱水によって地殻に運ばれたものとして良い、と云うことである。我々は勿論、この乱暴なモデル計算の結果から、すべての花崗岩の成因を論ずるつもりはないが、少なくともマントルから水によって地殻に運ばれた ^{18}O の量が、酸性岩の同位体化学を論ずる際に無視できない量であることを注意しておきたい。

文 献

- 坂野昇平 (1968) 愛媛県東赤石山エクロジャイトの結晶温度についての一考察, 岩鉱, **59**, p. 1—8.
- BIGEISEN, J. and MAYER, M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions, *J. Chem. Phys.*, **15**, p. 261—267.
- CLAYTON, R. N. and EPSTEIN, S. (1958) The relationship between $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratio in coexisting quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits, *J. Geol.*, **66**, p. 352—373.
- GARLICK, G. D. (1966) Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth & Plan. Sci. L.*, **1**, p. 361—368.
- GARLICK, G. D. and EPSTEIN, S. (1967) Oxygen isotope ratio in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks, *Geochim. Cosmochim. A.*, **31**, p. 181—214.
- GREEN, D. H. and RINGWOOD, A. E. (1966) The genesis of basaltic magmas, *Dept. Geophy. Geochem. Austral. Natl. Univ. Publ.*, No. 444, p. 118—205.
- KUSHIRO, I. and KUNO, H. (1963) Origin of primary basalt magmas and classification of basaltic rocks, *J. Petrol.*, **4**, p. 75—89.
- MATSUMOTO, T. (1963) Pressure effects on phase equilibria in some principal rock-forming minerals.—Proposal of a model regarding the origin of primary magmas, *J. Geosci., Osaka City Univ.*, **7**, p. 81—95.
- MATSUI, Y. and BANNO, S. (1965) Intracrystalline exchange equilibrium in silicate solid solutions, *Proc. J. Acad.*, **41**, p. 461—466.
- O'NEIL, J. R. and TAYLOR, H. P., Jr. (1967) The Oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars, *Amer. Min.*, **52**, p. 1414—1437.
- OJI, K. and OJI, Y. (1965) On the chemical composition of the Koyama gabbro mass, Yamaguchi Pref. Japan, *Bull. Fukuoka Gakugei Univ.*, **15**, p. 71—79.
- POLDERVAARD, A. (1955) Chemistry of the earth's crust, *Geol. Soc. Am. Special paper.*, **62**, p. 119—184.
- RAMBERG, H. (1952) Chemical bonds and distribution of cations in silicates, *J. Geol.*, **60**, p. 331—355.
- RINGWOOD, A. E. and GREEN, D. H. (1966) An experimental investigation of the gabbro—eclogite transformation and some geophysical implications, *Dept. Geophy. Geochem. Austral. Natl. Univ. Publ.*, No. 444, p. 61—104.
- SILLEN, L. G. (1963) How has sea water got its present composition?, *Svensk Kem. Tid.*, **75**, p. 161—177. (松井義人訳, 化学の領域, **18** (1964) p. 855—867 による)。
- SILVERMAN, S. R. (1951) The isotope geology of oxygen, *Geochim. Cosmochim. A.*, **2**, p. 26—42.
- SMITH, J. V. and BAILEY, S. W. (1963) Second review of Al—O and Si—O tetrahedral distances, *Acta Cryst.*, **16**, p. 801—.

- 杉 健一・久網正典 (1944) 山口県高山斑岩の岩石学
的研究, 九大理学部研報, 地質学之部 **1**, p. 59~78.
- TAYLOR, H. P. Jr. (1967) Oxygen isotope studies of
hydrothermal mineral deposits, "Gecochemistry of
Hydrothermal Ore Deposits", p. 109—142.
- TAYLOR, H. P. Jr. and Epstein, S. (1962) Relationship
between O^{18}/O^{16} ratio in coexisting minerals of igneous
and metamorphic rocks, I and II, Bull. Geol. Soc. Amer.,
73, p. 461—480, p. 675—697.
- and ——— (1963) O^{18}/O^{16} ratios in rocks

- and coexisting minerals of the Skaergaard Intrusion,
East Greenland, J. Petrol., **4**, p. 51—74.
- UREY, H. C. (1947) The thermodynamic properties
of isotopic substances, J. Chem. Soc., p. 562—581.
- YAMAZAKI, T. (1967) Petrology of the Koyama calc-
alkaline intrusive complex, Yamaguchi Pref. Japan,
Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III, **10**, p. 99—150.
- YODER, H. S. and TILLEY, C. E. (1962) Origin of
basalt magmas: An experimental study of natural
and synthetic rock systems, J. Petrol., **3**, p. 342—532.

Oxygen Isotope Chemistry in Rock-forming Processes

Hitoshi SAKAI and Hiroji HONMA

(Abstract)

Oxygen isotope chemistry of various rock-forming minerals is discussed from theoretical and geological points of view. Semi-quantitative calculation based on the vibrational spectra predicts the isotopic sequence of rock-forming minerals, or the order of enrichment of ^{18}O , which is in good agreement with that empirically obtained by Taylor and Epstein (1962). It is pointed out, however, that the abnormal depletion of ^{18}O in hydrous minerals, such as biotite and hornblende, is not due to the depletion of the isotope in OH ion in them as stated by these authors, but due to the fact that the aluminosilicate sheets or double chains have, by some unknown reason, a weaker affinity toward the heavy oxygen isotope.

Granodiorite and granite are, in average, enriched by 2‰ or so in the heavy isotope as compared with basaltic and ultrabasic rocks according to the data by Taylor and Epstein (1962) and Silverman (1951). The-

oretical consideration on the isotope chemistry of magma, however, reveals that it is difficult to obtain such a large fractionation of the isotopes during the magmatic differentiation of basaltic chemistry. This prediction is also supported by the isotopic data on the Skaergaard intrusion, East Greenland, Koyama gabbros, Japan and other differentiates of similar chemistry. It may be stated that "isotopic eutectic" could be maintained during the most part of the chemical differentiation of magma.

Water is shown to be the heaviest constituent of magma system at elevated temperatures. Therefore, when magmatic water is transferred from the upper mantle to the crust, the transfer of the heavy oxygen would also take place. The process is anticipated to be very effective in making the crustal materials heavier than original mantle rocks.

討 論

久野 久: 鉱物中のO同位体比は, 結晶構造によって一義的にきまると考えているような印象をうけたが, 同一鉱物種で, 著しく異なる温度下で生成したもののでも, O同位体比が同じであるという事実はあるか. 次に, 同じ Si-O 型の鉱物の O でも, Si の反対側に Al がある場合と, 他の原子 (たとえば Mg) がある場合とでは, Oに働く力の強さは異なる筈だから, その点を考えた場合どうなるのか.

酒井 均: Mg-O の場合の影響は小さいが, $Al^{VI}-O$

の場合の影響は無視できないようだ. 次に, ある溶液から晶出するカンラン石の場合を考えると, 晶出したカンラン石の量によって, その中の $\delta^{18}O$ は, $\delta^{18}O_{(ol)}$ と $\delta^{18}O_{(liq)}$ の間の種々の値をとりうる. $\delta^{18}O_{(ol)}$ は, もとの溶液での値, 晶出量, 温度によってきまる.

黒田吉益: カンラン石や輝石では, Mg-O の結合力を無視できないのではないか.

酒井 均: スピネルはカンラン石よりOが軽くなるようだが, カンラン石と輝石とでは, まだよくわかってい

ない。

松尾禎士：一つの岩石中に平衡状態で形成された二鉱物間の元素分配は、一般に、温度と圧力に依存する。それに対して、二つの共存鉱物間の $^{18}\text{O} \cdot ^{16}\text{O}$ 分配は、ほぼ温度のみで規定され、事実上、圧力の影響はない。そこで、同一の共生鉱物試料について、 $^{18}\text{O} \cdot ^{16}\text{O}$ の分配から、その生成温度が推定でき、その温度をもとにして、元素分配から圧力を求める事が、原則的に可能である。元素分配を研究するグループと、同位体分配を研究するグループが、協力して研究を進める事は、極めて意義深いと考える。

ここで、岩石の生成温度とは、その岩石が最高温度になった時のものか、それとも、一番長くあった時の温度なのか、その解釈について、岩石学者の意見をうかがいたい。

久野 久：火成岩は、温度が降下する条件下で形成されるが、この場合原子の拡散がおこらなくなるのは、多くは液相がなくなった時と考えている。一般の変成岩は、温度上昇の過程でできるが、この場合、最高温度に達して、その後冷却をはじめてからでも、なお原子の拡散がおこるかどうかは、よくわかっていないと思う。