

京都府，笠置地域の領家帯に産する石墨—電気石花崗岩中の
流体包有物の顕微ラマン分光法による分析：
 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{H}_2\text{S}$ 流体包有物の検出

森清寿郎・蟹 功

信州大学理学部地質科学教室

**Analysis of fluid inclusions in the graphite-tourmaline-bearing
granite from the Kasagi district by Raman microspectroscopy :
Finding of mixed $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{H}_2\text{S}$ fluid inclusions**

Toshiro MORIKIYO and Isao KANI

Department of Geology, Faculty of Science

Shinshu University

(Received August 13, 2001)

Key words : *Raman microspectroscopy, mixed $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{H}_2\text{S}$ fluid inclusions, methane, tourmaline, graphite deposit, Ryoke metamorphic belt*

Abstract

Mixed $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ fluid inclusions in the graphite-tourmaline-bearing granite occurring in the Kasagi district were examined using Raman microspectroscopic technique. The existence of H_2S in the inclusion fluids was newly found out. Molar proportions of CO_2 , CH_4 and N_2 of the fluids determined by the Raman technique was similar to those obtained by crushing-mass spectrometry.

1 はじめに

京都府笠置駅の南方の観音坂とよばれる地点では，ほとんど石墨と電気石だけからなる，特異な石墨—電気石岩の産出が知られている（益富・内山，1940；地団研京都支部，1978）。そこではかつて石墨が試掘された。その試掘坑では，領家帯の黒雲母珪線石片麻岩中に石墨と電気石に富む花崗岩が貫入していることが観察される。石墨—電気石岩は石墨—電気石花崗岩の内部にブロックとして産するほかに，花崗岩に接する部分の数cm—10 cmの範囲で片麻岩中に形成されている。石墨—電気石岩の電気石中には流体包有物が多数含まれる。その電気石を真空下で圧砕して流体を取りだし四重極質量分析計で分析したところ，流体は $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ からなることが判明している（森清・蟹，1993）。今回，石墨—電気石岩の電気石ではなく，片麻岩に貫入している石墨—電気石花崗岩の電気石に含まれる流体包有物を，顕微レーザーラマン分光光度計で単独粒ごとに分析した。その結

果、流体包有物には上記ガス以外に、さらに H_2S も含まれていることが判明した。本邦では CO_2 と CH_4 に富みさらに N_2 や H_2S を含む流体包有物の産出は知られておらず、かつ流体包有物単独粒の分析結果もほとんど報告されていないので、ここにラマン分析結果を簡単に報告する。石墨—電気石岩および石墨—電気石花崗岩の形成過程については、いまだ不明な点が多い。今回は、流体包有物の化学組成と石墨の産状から推定される、石墨—電気石岩中の石墨の起源に関して、現時点での作業仮説を述べる。

2 地質および岩石の概要

京都府笠置駅の南方域では、珪線石帯の泥質片麻岩が、南北に 5 km、東西 1—1.5 km にわたって狭長な帯状をなして分布している。片麻岩体の東方では柳生花崗岩が分布し、西方では狭川花崗岩が分布している（中島，1960）。観音坂の石墨試掘坑は、珪線石帯の泥質片麻岩中に位置している。石墨試掘坑では、黒雲母珪線石片麻岩中に、電気石に富む花崗岩が貫入している。この花崗岩は、電気石グライゼン化をうけた花崗岩と解釈されている（益富，1955）。また試掘坑の近傍では、電気石—石英ペグマタイトや含電気石石英脈が存在する。観音沢付近では、岩石の露出条件がきわめて悪いので、これらの岩石の産出状態および相互の地質学的関係は不明な点が多い。また中島（1960）の地質図では、観音坂西方に細粒両雲母花崗岩小岩体の産出が描かれているが、今回その岩体を観察することはできなかった。

観音坂付近に産する、石墨と電気石の両方を含む岩石には、次のような種類がある。

- ①泥質岩起源の領家変成岩である柘榴石珪線石黒雲母片麻岩
- ②石墨—電気石岩（図版 1 a, b）
- ③石墨—電気石花崗岩（図版 1 a, b）
- ④電気石—石英ペグマタイト（図版 1 c）
- ⑤石墨，電気石を含む石英脈

①をのぞいて、②から⑤の岩石すべての電気石中に、流体包有物が含まれる。流体包有物の量は②において最も多く、③において最も少ない。②から⑤の岩石は、石墨と電気石の両方を含むこと、流体包有物を多数含むこと、包有物の流体組成が $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ 系であること（森清・蟹，1993）から、成因的に一連の岩石、と推定される。

②の石墨—電気石岩を顕微鏡で観察すると、電気石は長さ 5 mm、直径 1—2 mm 前後の自形柱状をしめし、結晶のコアが青緑色、マントルが明褐色の累帯構造を示す。石墨は常に電気石結晶の粒間を充填して産する（図版 1 d）。石英も電気石の粒間を充填して産する。電気石が大型（20—30 μm ）の流体包有物を多数含む事、および岩石組織（石墨—電気石岩が自形電気石と間隙充填状の石英・石墨からなること）から、電気石は（および石墨も）熱水から晶出したものと考えられる。

③石墨—電気石花崗岩は斜長石（曹長石？）、カリ長石、石英、電気石、石墨からなり、白雲母が少量含まれる。現在は変質して雲母（白雲母+黒雲母）の集合体となっている重晶石斑晶が含まれる。長石類は汚濁しており、一般にグラノブラスティック組織を示す。電気石は、石墨—電気石岩を構成する電気石と、形状および光学的性質に違いがない。ただ含まれる流体包有物の数は、石墨—電気石岩よりやや少ない。白雲母は放射状であった

り，分解の過程をあらわしていると思われる，虫食い状組織を示す。石墨はちり状の不定形であり，泥質変成岩中の石墨（自形鱗片状）の形態と異なっている。

3 試料

今回ラマン分析した試料は，③の石墨—電気石花崗岩中の電気石に含まれている流体包有物である。電気石中の流体包有物は，大きさが5—30 μm で，室温では液相＋気相からなる。それぞれの流体包有物のなかで気相（バブル）のしめる割合（体積）はおおきい（約50体積％）。標準チャート（Shepherd, et al., 1985）を用いて，目視により充填度 DF（degree of fill, $\text{DF} = \text{vol}(\text{liq}) / \text{vol}(\text{total})$ ）を求めた結果，0.5から0.6ぐらいであった。マイクロサーモメトリーの実験を行った結果，バブルの部分均質化温度は－8℃から＋28℃の広い範囲の値を示した。バブルを冷却により2相に分離させた後，昇温により1相に均質化させたが，その際，気相に均質化する場合が最もおおいものの，液相に均質化する場合も，クリティカルに均質化する場合もあった。このマイクロサーモメトリーの結果は，バブル部分が純粋な CO_2 ではなく， CO_2 以外のガス（ CH_4 や N_2 ）を含むことを明らかに示している。

今回分析した流体包有物の写真を図版2に示した。

4 分析方法

分析に用いた装置は新エネルギー・産業技術総合開発機構設置の RAMANOR T64000 である。両面を研磨した試料薄片を T64000 の光学顕微鏡で観察し，分析する流体包有物の粒を選んだ。流体包有物のバブル部分に直径 5 μm のアルゴンレーザービーム（出力 0.2W）をあて，ラマン散乱を測定した。計測（積分）時間180秒で，CCD 検出器を用い，第1表に記した波数におけるラマン散乱強度（ピーク面積）を求めた。

測定したそれぞれのガス種のラマン散乱強度から， H_2O を除外した成分についてのモル濃度を，Wopenka and Pasteris (1987) の方法に従って求めた。すなわち，それぞれのガス種について

ラマン散乱強度／ラマン定量因子（F 値）＝相対モル濃度

の式により，相対モル濃度を求める。次に， CO_2 ， N_2 ， CH_4 ， H_2S の相対モル濃度の和が1.0となるように流体包有物のバブル部分のガス組成（モルパーセント）を求めた。計算に用いたラマン定量因子（F 値）は，新エネルギー・産業技術総合開発機構（1997）に記載されている値を使用した。その値を第1表に示した。

第1表 RT64000顕微ラマン分光光度計による，
無機ガス定量のための使用波数とラマン定量因子（F 値）

	使用波数(cm^{-1})	ラマン定量因子 (F 値)
N_2	2329.0	1.00
CO_2	1388.0	1.42
CH_4	2918.0	7.11
H_2S	2612.0	7.10

5 分析結果

電気石中の流体包有物気相部分のラマンスペクトルを第1図に示した。この図から、流体包有物は、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 以外に、 H_2S も含んでいることが判明した。求められたバブル部分の化学組成を第2表に示した。また、化学組成を、 H_2S をのぞいた CO_2 - N_2 - CH_4 の三成分の量比で示したのが、第2図である。比較のために、森清・蟹(1993)で報告した値(電気石の真空下での粉碎による流体抽出—質量分析により求められた組成)を第2表と第2図に示した。今回の結果は、 H_2S の存在が新たにみいだされたこと以外は、森清・蟹(1993)とほぼ同じである。

6 考 察

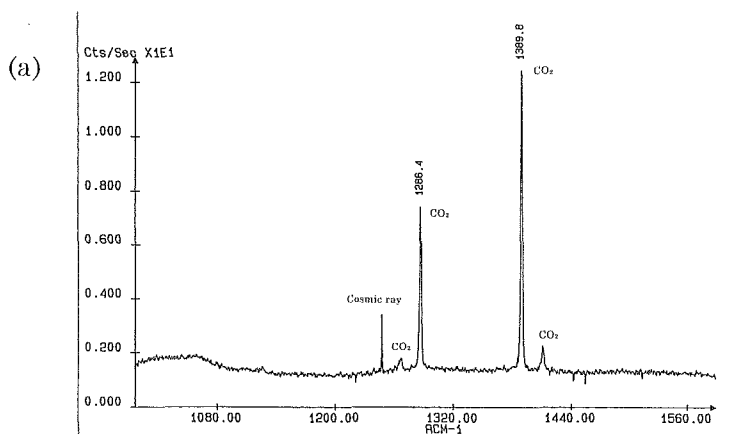
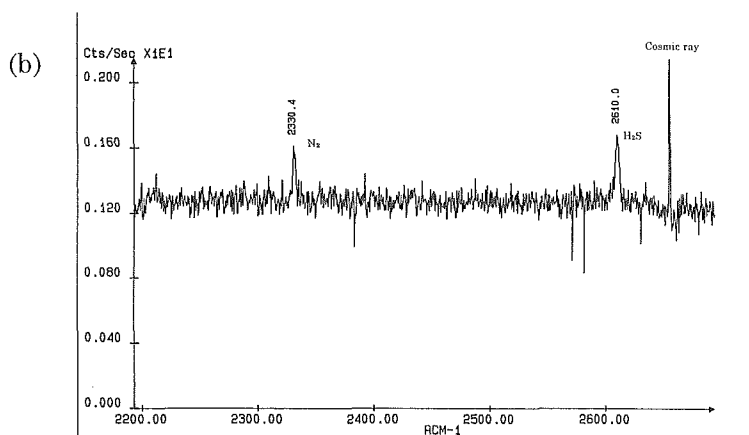
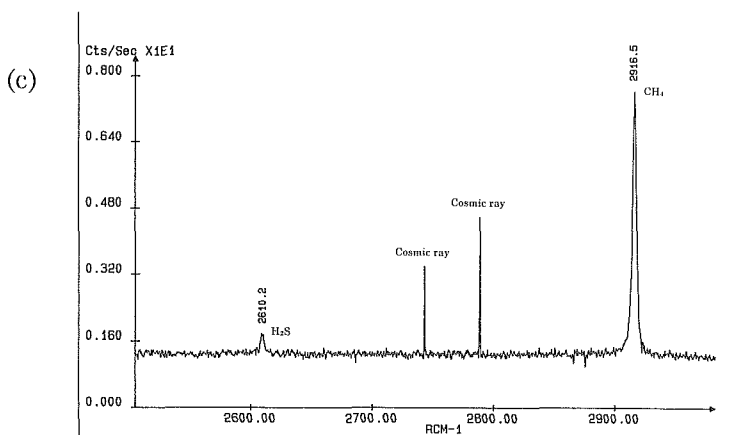
電気石中の流体包有物の流体組成の特徴は、次のようにまとめられる。

- ①量の多い順に H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 、 H_2S となっていること
- ②モル CO_2/CH_4 比が約4である。石墨と共存する C-H-O 系流体の CO_2/CH_4 比は酸素分圧のわずかな違いにより、10のべき乗のオーダーで大きく変化する。そのことを考慮すると、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 4$ という値は、 CO_2 と CH_4 が等量存在するような酸化還元条件と事実上変わらないといえる。

今、 H_2O 液相の充填度を0.6、気相部分が密度 0.5 g/cm^3 の CO_2 (クリティカルに均質化する時の密度)のみで占められていると仮定すると、この流体包有物の H_2O のモル分率は0.88と計算される。 CO_2 と CH_4 の量は、②でのべたことから、ほぼ等量である、とみなされる。この流体組成は、2Kb、 500°C 前後、FMQ バッファー付近の物理条件において、石墨と共存する C-H-O-S 系流体の化学組成とほぼ一致する (Ohmoto and Kerrick, 1977; Frost, 1977)。したがって、電気石に含まれる H_2O - CO_2 - CH_4 - N_2 - H_2S 流体は、石墨と化学平衡にあったと考えられる。一方、石墨は、石墨—電気石岩の粒間に存在することから、流体から沈殿した鉱物と考えられる。したがって、石墨の沈殿に関して次のようなプロセスが考えられる。 H_2O のモル分率が0.88より小さく、それ (H_2O) に代わって CO_2 や CH_4 に富んでいる流体が、変成帯の深部で、石墨を含む泥質変成岩の部分溶融や変成 devolatilization により形成された。そしてその CO_2 や CH_4 に富むマグマまたは流体が上昇し減圧を受けた結果、 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応により、石墨を析出させた。また、その花崗岩が変成岩と接する部分に石墨—電気石岩を生じさせた。石墨という還元形炭素も、水素などの還元剤なしに流体から晶出でき、流体を通して地殻中を移動できるものと考えられる。

7 謝 辞

笹田政克博士、佐脇貴之博士ほか新エネルギー・産業技術総合開発機構地熱調査部の方々および(株)西日本技術開発の高木博氏には、ラマン分析の便宜をはかっていただいた。また(株)新日本環境計測の真田和之氏には、ラマン分光光度計の操作をしていただいた。信州大学牧野州明博士には論文の査読をしていただいた。以上の方々に御礼申し上げます。

(a) 相対波数1000—1560 cm^{-1} の領域(b) 相対波数2200—2700 cm^{-1} の領域(c) 相対波数2500—3000 cm^{-1} の領域

第1図 流体包有物のラマンスペクトル (試料M004)

横軸：ラマンシフト (相対波数)，縦軸：ラマン散乱強度 (単位：Cts/Sec $\times 10$)

第2表 電気石中の流体包有物の H_2O を除いた化学組成 (モル%)

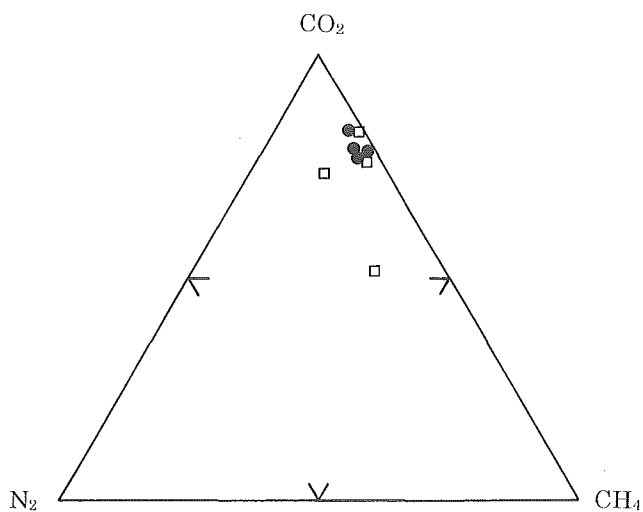
(a)顕微ラマン分析 (電気石中の単独粒, 試料: 石墨—電気石花崗岩)

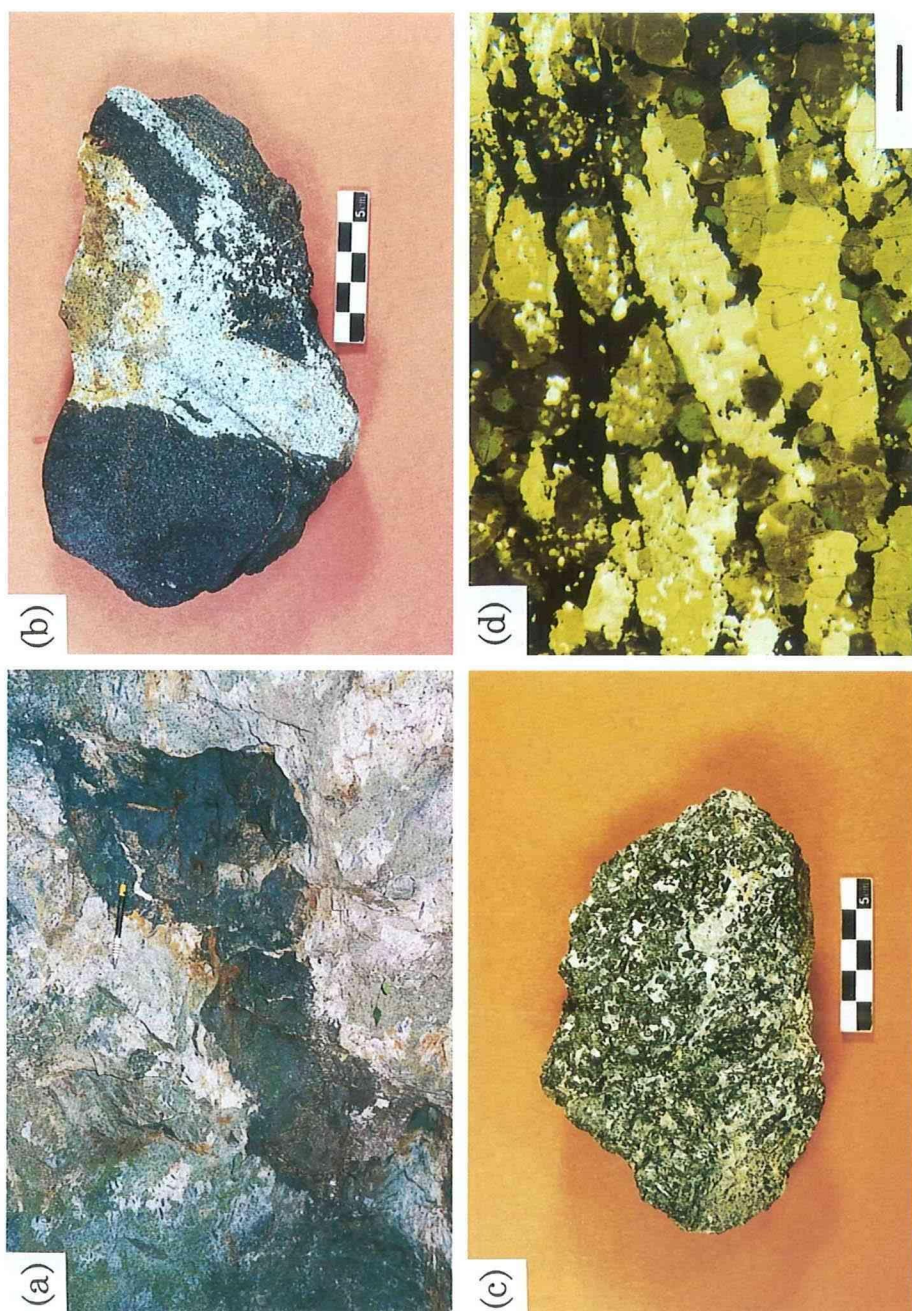
試料番号	M004	M006	M007	M008
CO_2	76.5	77.2	83.0	77.1
N_2	3.9	4.4	2.6	2.1
CH_4	18.5	17.8	14.4	20.4
H_2S	1.1	0.7	0	0.5

(b)真空下での粉砕—抽出—質量分析 (バルク分析)

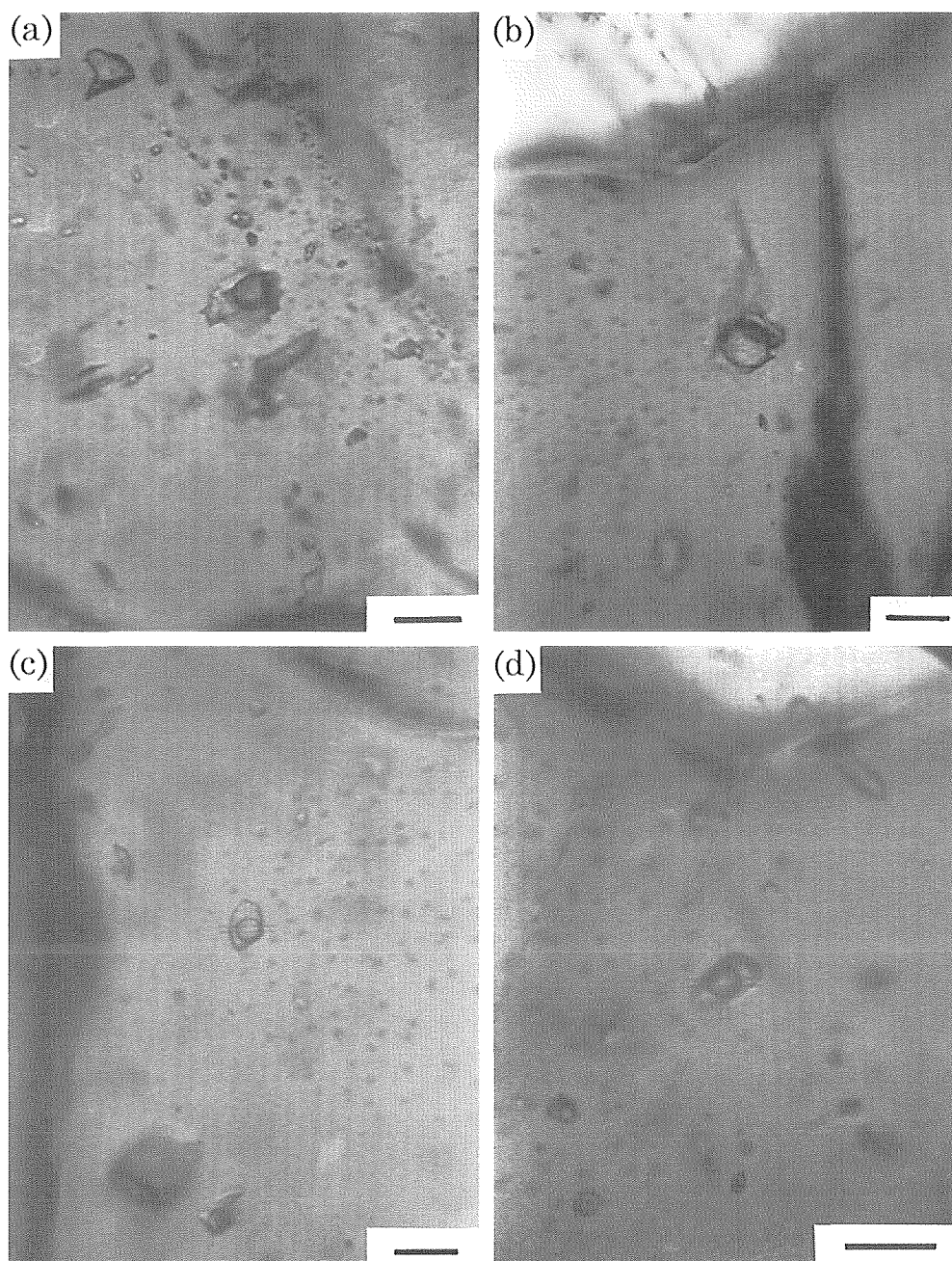
試料	石墨— 電気石岩 (92110701)	石墨— 電気石岩 (転石 A)	石墨— 電気石岩 (転石 B)	電気石— 石英ペグマ タイト
CO_2	83.8	73.3	76.9	51.4
N_2	0.2	11.9	2.6	13.5
CH_4	16.1	14.8	20.5	35.1
H_2S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: 未分析

第2図 流体包有物の分析結果 (H_2O , H_2S を除いた, CO_2 - N_2 - CH_4 の三成分組成比)
黒丸: ラマン分析法, 四角: 質量分析法



図版1 (a) 石墨—電気石岩の産状。石墨—電気石花崗岩中にブロック状に包有されて産出する。長径約50cm。
 (b) 石墨—電気石岩と石墨—電気石花崗岩接触部の研磨面。花崗岩（白色部）中の黒い結晶が電気石。標本の左側黒色部が石墨—電気石岩。
 (c) 電気石—石英ペグマタイト
 (d) 石墨—電気石岩の顕微鏡写真（開放ニコル）。石墨は，電気石結晶の間隙を充填するように生成している。スケールバー：1mm



図版 2 ラマン分析した流体包有物の顕微鏡写真。(a)M004, (b)M006, (c)M007, (d)M008.
スケールバー：10 μ m

文 献

- 地学団体研究会京都支部（1978）京都地学ガイド．法律文化社，206p.
- Frost, B.R. (1977) Mineral equilibria involving mixed-volatiles in a C-O-H fluid phase: the stabilities of graphite and siderite. *Amer. Jour. Sci.*, 279, 1033-1059.
- 益富寿之助・内山平八郎（1940）京都府鉱物誌．日本鉱物趣味の会
- 益富寿之助（1955）原色岩石図鑑．保育社，158p.
- 森清寿郎・蟹 功（1993）笠置地域の領家帯に産する石墨—電気石岩に含まれる流体包有物と炭素同位体比．日本地質学会第100年学術大会講演要旨，p.630.
- 中島和一（1960）大和高原領家帯北縁部の地質．地球科学，No.49，1-14.
- Ohmoto, H. and Kerrick, D. (1977) Devolatilization equilibria in graphitic systems. *Amer. Jour. Sci.*, 277, 1013-1044.
- Shepherd, T., Rankin, A.H., Alderton, D.H.M.(1985) A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, 239p.
- 新エネルギー・産業技術総合開発機構（1997）地熱探査技術等検証調査 断裂型貯留層探査法開発 研究開発成果 総括報告書．
- Wopenka, B. and Pasteris, J. D. (1987) Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser Raman microprobe. *Anal. Chem.*, 59, 2165-2170.