

## 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5月15日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21340156

研究課題名（和文）熱水系における沸騰現象のダイナミクスと鉱床の形成

研究課題名（英文）Dynamics of fluid boiling in hydrothermal system and formation of mineral deposits

研究代表者

林 謙一郎（HAYASHI KEN-ICHIRO）

筑波大学・生命環境系・教授

研究者番号：40124614

研究成果の概要（和文）：高温熱水系において重金属が気相として運搬され、濃集・沈殿して鉱床が形成される過程を明らかにするために、重金属の気液分配を室内実験で行なった。銅などの揮発性金属元素は硫黄が存在すると選択的に気相に分配することが明らかとなった。各種熱水鉱床に産する鉱石鉱物、脈石鉱物の酸素、水素、および硫黄同位体比から鉱床形成に関与した熱水溶液の起源を明らかとした。斑岩型鉱床ではマグマ水が、造山帯型鉱床では変成水が、浅熱水性鉱床ではマグマ水と天水の両者が関与していたことが示された。

研究成果の概要（英文）：Vapor/liquid partitioning coefficients for heavy metals were experimentally determined in order to understand the process of metal transport in vapor and precipitation to form mineral deposits. Volatile metals such as copper selectively partitioned into vapor under the presence of reduced sulfur species. Oxygen, hydrogen and sulfur isotopic compositions for ore and gangue minerals clarify origin of ore-forming fluids. Porphyry type deposits are formed from ore-forming fluid of magmatic origin, and metamorphic water is important for the formation of orogenic-type gold deposits. Both magmatic and meteoric waters are responsible for epithermal deposits.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：鉱床学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：熱水鉱床、沸騰、気液分配、酸素同位体、流体包有物

## 1. 研究開始当初の背景

熱水鉱床には鉱床タイプ毎に、特定の金属のみが濃集する傾向が顕著である。とくに斑岩型鉱床は Cu, Au, Mo 等には富むが、その他のベースメタル (Pb, Zn 等) は殆ど伴わず、この原因に金属の揮発性が関与している

可能性がある。熱水鉱床の生成時における重金属の運搬には主に液体の熱水が関与しているとされるが、銅や金は揮発性を有し、マグマ近傍の高温熱水系では気相として移動していることが予想されるようになった。この現象を実験的に確認した例は少なく、高温

熱水中での金属の揮発性とそれをコントロールするファクターを系統的に研究することが必要である。

熱水の沸騰は金属の選択的運搬に関与するのみではなく、鉱物の沈殿や酸性変質帯の形成にも密接に係わっている。熱水沸騰時の地球化学モデルによれば、酸性物質である揮発性成分 (HCl, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S など) が気相に移動する事により溶液のpHが上昇し鉱物溶解度が下がることが鉱物沈殿の重要なメカニズムであると説明されている。一方、分離した酸物質に富む気相は冷却により強酸性熱水となり、潜頭鉱床上部の地下浅部に酸性変質帯を形成する。マグマ-熱水系において鉱床形成に関与した熱水溶液には多様な起源が考えられ、その起源を明らかにすることは鉱床形成メカニズムの解明に重要である。地球表層に分布する水は、その起源ごとに特徴的な酸素および水素同位体比を有している。鉱床に伴われる鉱石および脈石鉱物の酸素や水素の同位体比から、鉱物を沈殿した熱水の同位体比を推定することが可能で、その情報から鉱床生成時のダイナミックな現象を解明することができる。

## 2. 研究の目的

上記のような背景の基に、熱水の沸騰に伴う主に重金属の気/液分配、酸性変質帯の形成過程、鉱床形成に関与した熱水溶液の起源に関して以下の5つのテーマに着目した研究を行なった。

- (1) バッチ法による重金属の気/液分配に関する実験的研究
- (2) 合成流体包有物法による重金属の気/液分配に関する実験的研究
- (3) 斑岩型銅-金鉱床における酸性変質帯形成時の熱水のダイナミクス
- (4) 造山帯型金鉱床の形成メカニズムに関する研究
- (5) 浅熱水性鉱脈型卑金属鉱床の熱水の起源

## 3. 研究の方法

- (1) 熱水の沸騰に伴う重金属の気相/液相への分配を定量的に求めるために、銅および亜鉛を 85-850 ppm 含む、5 および 10 wt %NaCl 溶液において熱水実験を行なった。実験には熱水条件下で共存する気相および液相それぞれを分離し同時に採取できるように設計されたオートクレーブを用いた。温度範囲 350°C から 450°C の間で採取した気相および液相中の銅、亜鉛、NaCl 濃度を原子吸光法およびイオンクロマトグラフ法によって分析し、これらの気液分配係数を求めた。
- (2) 重金属の気液相への分配は高温になるほど気相中へより高濃度に含まれるようになることが予想できる。高温での気液分配を

実験的に再現する場合、上記 (1) のバッチ法では高温での溶液の採取が困難であるため適当ではない。そこで本研究では人工流体包有物法を用いた。すなわち、重金属を含む溶液中 (沸騰状態下) で、石英中に流体包有物を合成し、同時に生成した液体包有物およびガス包有物中の流体をそれぞれ高温で共存していた液相および気相とみなし、これらに含まれる重金属の濃度を求めて分配係数を得る。流体包有物中の液相および気相の分析は、高エネルギー加速器研究機構において放射光蛍光 X線法によって行なった。

(3) 斑岩型鉱床は花崗岩マグマの近傍で形成される鉱床で、銅 (および金) の重要な資源となっている。モンゴル国南部に位置するオユトルゴイ斑岩型鉱床は、地表下約 1,500 m に発見されて以来、数多くの試錐が行なわれ開発準備段階にある。鉱床の生成に関与した熱水溶液の沸騰によって生じた強酸性溶液により形成された酸性変質帯が鉱床の上部に広く保存され、沸騰に伴う鉱床形成のダイナミクスの研究対象として最適である。変質帯から採取した熱水変質鉱物の酸素、水素、硫黄同位体比を分析し、変質帯の形成過程を明らかにした。

(4) モンゴル南西部バヤンオンゴル帯には多くの漂砂型金鉱床が分布し、同国有数の産金地帯である。ツァガンツヒールウール鉱脈型金鉱床は、漂砂鉱床に濃集した金の起源に関する情報を与える可能性がある。ツァガンツヒールウール鉱床には含金石英脈と金の鉱化を伴わない石英-炭酸塩脈があり、年代測定値が異なることが知られていたが両者の詳細な成因は不明である。本研究では含金石英脈および石英-炭酸塩脈から石英を分離し、石英の酸素同位体比から石英を沈殿した熱水溶液の起源を明らかにした。

(5) 我が国有数の鉛・亜鉛鉱床である札幌市郊外の豊羽鉱床は、浅熱水性鉱脈型鉱床である。同鉱床には脈質が異なる、前期鉱化作用および後期鉱化作用の2期に亘る鉱化作用が知られている。鉱床形成に関与した熱水は同地域南東部に供給源があるとされている。豊羽鉱床に分布する鉱脈群のうち熱水供給源に近接する鉱脈である信濃ひおよびその延長部で掘削された試錐によって補足された鉱石試料について記載を行い、同時に脈石石英の酸素同位体比を求めた。前期脈および後期脈の形成に関わった熱水の特徴を明らかにし、熱水の起源について議論する。

## 4. 研究成果

- (1) 温度範囲 350°C-450°Cにおいてオートクレーブより共存する気相および液相を個別に採取し、それぞれに含まれるCu, Zn, Na, Clの濃度を得ることに成功した。これら元素の気/液分配を  $D = C_{\text{vapor}} / C_{\text{liquid}}$  と定義する分

分配係数 (D) で示す (Cは気相および液相中の各種元素の濃度)。それぞれの元素のD値は  $Cu > Zn > Cl > Na$  の順に小さくなり、温度の上昇と共に大きくなるが、375°C付近に最小値を示す傾向もうかがえる。求められた銅のD値 ( $\log D$ ) は -2.33 (350°C), -2.48 (375°C), -2.34 (400°C), -1.95 (425°C), -1.68 (450°C) である。金属元素の気/液分配係数はいくつかの斑岩型銅鉱床から産する試料に含まれている流体包有物を分析することにより求められており、Cu, Au, Asなど揮発性元素のD値は、Fe, Zn, Pbなどの非揮発性に比べ1-2桁大きくなることが知られている。斑岩型鉱床から報告されている銅のD値は  $\log D = -1.0$  から 1.2 で、本研究によって求めた 450°CにおけるD値 ( $\log D = -1.68$ ) よりも1-2桁大きい。斑岩型鉱床の熱水の温度は 600°C以上と考えられ、温度がD値に大きく影響することが予想できるので、さらなる高温での同様の実験的研究が必要である。

(2) 450°C以上の高温で金属元素の気/液分配を実験的に求めるために、人工流体包有物中にトラップされた気相および液相中の金属元素の濃度を求めて、気/液分配係数を得た。本研究では揮発性を有する元素として Cu、非揮発性の元素として Zn を用いて実験を行ない、両者の挙動を比較した。流体包有物の分析手法として放射光蛍光 X線法を採用したが、流体包有物中の Cu および Zn 起源の蛍光 X線が母結晶によって吸収される問題があるので、この効果を補正するために濃度既知の合成流体包有物を分析して検量線を作成した。650°Cまでの実験では Cu の気/液分配係数は、溶液中に還元硫黄種が含まれる場合  $\log D > 1.0$  となり、斑岩型鉱床で報告されている現象を再現することに成功した。硫黄を含まない系では  $\log D < 0$  で、銅は気相中には濃集しない。一方、Zn は実験系中の硫黄の有無には関係なく常に液相に濃集する。この結果は、銅は硫黄と安定な錯体を形成して気相中に選択的に分配するためであると解釈することができる。硫黄との親和性が弱い亜鉛は塩化物錯体として溶存するので液相中に留まる事を示唆している。

(3) オユトルゴイ斑岩型銅・金鉱床の上部 (地表下 50-1,500 m) には熱水から分離した酸物質に富んだ気相により形成された酸性変質帯が分布する。酸性変質帯を形成する特徴的な鉱物は、紅柱石、コランダム、ダイアスポア、明礬石、ズニ石、トパーズ、パイロフィライト、カオリン、白雲母、硬石膏および石膏、ディッカイトである。これら変質鉱物のうち、明礬石、白雲母、パイロフィライト、ディッカイトおよび初生の造岩鉱物である磁鉄鉱、普通角閃石について酸素および硫黄同位体比を測定した。さらに代表的な鉱石鉱物の黄銅鉱、斑銅鉱、黄鉄鉱などの硫化鉱

物と明礬石および硬石膏など硫酸塩鉱物の硫黄同位体比を測定した。変質鉱物の酸素および水素同位体比から、酸性変質の形成に関与した熱水は主にマグマ水で、末期には天水の関与もありディッカイトが形成されたことが明らかとなった。鉱液は  $SO_2$  に富み、還元および酸化硫黄種がほぼ等量含まれていたことが硫黄同位体比から伺える。銅の富鉱部を形成した鉱液は酸化度が高いマグマ水で、マグマはマントルに由来するであろう。このようなマグマが地殻浅部に貫入し、浅所で熱水の沸騰により分離した気相由来の強酸性溶液により酸性変質帯が形成され、液相からは銅品位の高い大鉱床が形成されたと結論できる。

(4) 含金石英脈および石英-炭酸塩脈から石英試料を選び、酸素同位体比の分析を行なった。求められた石英の同位体比から、石英を沈殿した熱水溶液の水の同位体比を石英-水間の同位体分別係数により求めたところ、石英脈の形成に関与した熱水の同位体比は  $\delta^{18}O = 1.3 \sim 6.2 \text{ ‰}$  (含金石英脈) および  $\delta^{18}O = -27.3 \sim -24.2 \text{ ‰}$  (石英-炭酸塩脈) となり、両者は全く異なる同位体比を有する。本研究で得られた熱水の同位体比から熱水の起源を推定することができるが、含金石英脈についてはマグマ水あるいは変成水が候補となる。本地域にはいくつかの貫入岩が存在するがいずれも鉱脈の形成年代とは異なり、これらの火成岩が鉱脈の形成に関与したとは考え難い。地質環境を考慮すれば変成水が、起源である可能性が大きい。一方、石英-炭酸塩脈の形成には天水起源の熱水が関与したことが伺える。本鉱床の形成メカニズムはいわゆる造山帯型金鉱床のモデルと多くの共通点を有する。テクトニックセッティングや鉱脈の母岩の類似性が挙げられる。随伴する金属種や鉱液の組成にも共通点があることから、造山帯型鉱床と同様の過程を経て形成されたと考えるのが妥当である。すなわち、208 Maに広域変成作用が生じ、同時に形成された裂罅帯に沿って変成水が移動した。この流体は  $CO_2$  に富み、周辺の岩石より抽出された金を含んでおり、含金石英脈を形成した。一方、石英-炭酸塩脈は剝削がより進んだ 193 Maに形成された天水の循環系に伴って生成した。

(5) 信濃ひの延長部を想定して行われたボーリングコア試料の鉱化部には、菱マンガン鉱、Mn-珪酸塩鉱物、赤鉄鉱、磁鉄鉱などが特徴的に見られ、前期鉱化作用の特徴と一致する。前期脈および後期脈から代表的試料を選び、酸素同位体比を分析した。 $\delta^{18}O$ 値は前期脈 (+2.8~+5.5 ‰) および後期脈 (+3.4~+8.8 ‰) のようで、後期脈の方が若干重い同位体比を示す。石英-水間の酸素同位体分別係数から求めた熱水の  $\delta^{18}O$ 値はいずれの鉱

脈も豊羽鉱床周辺の天水の $\delta^{18}\text{O}$ 値より重く、マグマ水よりも軽い値を示すことから、熱水の起源は両者の混合であると考えられる。後期脈を形成した熱水の方が重い $\delta^{18}\text{O}$ 値を有する理由には2つの可能性があり、1) 熱水の起源となる天水およびマグマ水の混合比の変化、2) 起源マグマによる基盤岩の同化が考えられる。豊羽鉱床の生成に関与した熱水は、鉱床の南方約5 kmの地下深部に存在する起源マグマに由来するとされている。前期脈は磁鉄鉱系マグマから供給された熱水により形成され、この磁鉄鉱系マグマが基盤岩(頁岩を主とする薄別層)を同化したことにより還元的となり、そこから供給された熱水によって多金属性を有する後期脈が形成されたとの説がある。薄別層には低温生成の粘土鉱物などが含まれ、全岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値は重いと考えられるので、本研究の結果はこのモデルを支持するデータである。

#### 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12件)

- ① 小室光世・笹尾英嗣 (2011) レアメタルテクニスト: (7)ウラン. 資源地質, 61, 39-75、査読有.
- ② 安井大悟・中田正隆・小室光世 (2011) 硫酸酸性環境における硫酸鉛鉱の形成: 方鉛鉱を出発物質とした実験的研究. 資源地質, 61, 153-166、査読有.
- ③ Nakata, M. and Komuro, K. (2011) Chemistry and occurrences of native tellurium from epithermal gold deposits in Japan. Resource Geology, 61, 211-223、査読有.
- ④ Kayama, M., Nishido, H., Toyoda, S., Komuro, K. and Ninagawa, K. (2011) Radiation effects on cathodoluminescence of albite. American Mineralogist, 96, 1238-1247、査読有.
- ⑤ Hayashi, K. (2010) Volatility of copper and zinc in a boiling hydrothermal solutions at temperatures between 350 and 450C. Earth Evolution Sciences, 4, 5-11、査読有.
- ⑥ Kurosawa, M., Ishii, S., and Sasa, K. (2010) Trace-element compositions of single fluid inclusions in the Kofu granite, Japan: Implications for compositions of granite-derived fluids, Island Arc, 19, 40-59、査読有.
- ⑦ Tominaga, A., Kato, T., Kubo, T., and Kurosawa, M. (2010) Preliminary analysis on the mobility of trace incompatible elements during the basalt

and peridotite reaction under uppermost mantle conditions. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 174, 50-59、査読有.

⑧ Khashgerel, B-E., Rye, R.O., Kavalieris, I. and Hayashi, K. (2009) The sericitic to advanced argillic transition: stable isotope and mineralogical characteristics from the Hugo Dummett porphyry Cu-Au deposit, Oyu Tolgoi district, Mongolia. Economic Geology, 104, 1087-1110、査読有.

⑨ 新藤和安・和田友仁・小室光世・林謙一郎 (2009) 南アフリカ、ウィットウォーターランドペーゼン含金礫岩のカソードルミネセンス. 資源地質, 59, 199-208、査読有.

⑩ Kojima, S., Trista-Aguilera, D. and Hayashi, K. (2009) Genetic aspects of the Manto-type copper deposits based on geochemical studies of north Chilean deposits. Resource Geology, 59, 87-98、査読有.

⑪ Shindo, K. and Hayashi, K. (2009) Sulfide minerals in mantle xenoliths from the Kurose reef, Fukuoka prefecture, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Science, 104, 182-187、査読有.

⑫ 笹尾英嗣・小室光世・中田正隆 (2009) 地表近傍の酸化的水理地質環境における放射性鉱物の安定性: 岐阜県南東部、苗木砂鉱床の事例. 資源地質, 59, 209-217、査読有.

[学会発表] (計24件)

① Davaa-Ochir Dashbaatar, Hayashi, K. (2011) Vein type gold deposit at the Tsagaan Tsahir Uul in the Bayankhongor belt, Mongolia: Features of mineralization and oxygen isotope. 日本鉱物科学会2011年年会、2011年9月9日(水戸).

② 黒澤正紀・Shin Ki-Cheol・笹公和・石井聡 (2011) 日本の新第三紀花崗岩の熱水流体の組成と挙動. 日本鉱物科学会2011年年会、2011年9月10日(水戸).

③ 岡本和明・飯島千尋・黒澤正紀・Chan Yu Chang・寺林優 (2011) 衝突帯大断層流体の化学—台湾Lishan断層中の石英脈流体包有物の化学組成. 日本鉱物科学会2011年年会、2011年9月10日(水戸).

④ 林謙一郎 (2011) 放射光蛍光X線法による単一流体包有物の化学分析: 熱水鉱床研究への応用. PF研究会、2011年9月8日(つくば).

⑤ 林謙一郎 (2011) 豊羽鉱床における脈石石英の酸素同位体比. 日本地球惑星科学連合2011合同大会、2011年5月22日(千葉).

⑥ 渡邊翔太・林謙一郎 (2011) 宮城県宮崎鉱山の鉱化作用、とくに梵天石膏鉱床について. 日本地球惑星科学連合2011合同大会、2011

年 5 月 22 日 (千葉) .

⑦黒澤正紀・Shin Ki-Cheol・石井聡・笹公和 (2011) 長崎県対馬の浅所貫入花崗岩体の熱水流体の組成. 地球惑星科学連合 2011 合同大会、2011 年 5 月 25 日 (千葉) .

⑧齋藤拓也・渋谷岳造・小宮 剛・北島宏輝・山本伸次・西澤 学・上野雄一郎・丸山茂徳・黒澤正紀 (2011) 22 億年前の流体包有物分析による全球凍結の真核生物への影響力に対する解釈. 地球惑星科学連合 2011 合同大会、2011 年 5 月 24 日 (千葉) .

⑨新藤和安・林謙一郎 (2010) 2,3 の超塩基性岩中の硫化鉱物の形成と進化, 日本鉱物科学会 2010 年年会、2010 年 9 月 25 日 (松江) .

⑩黒澤正紀・Shin Ki-Cheol・笹公和・石井聡 (2010) 流体包有物のBr/Cl比から見た対馬花崗岩の流体形成, 日本鉱物科学会 2010 年年会、2010 年 9 月 23 日 (松江) .

⑪小島晶二・林謙一郎 (2010) アタカマ塩湖、リチウムの世界最大の宝庫, 資源地質学会年会、2010 年 6 月 23 日 (東京) .

⑫増川恭子・林謙一郎・西尾嘉朗 (2010) SXRF 法による流体包有物の定量分析とLi同位体比からみたW鉱床の熱水起源, 資源地質学会年会、2010 年 6 月 23 日 (東京) .

⑬新藤和安・増川恭子・林謙一郎 (2010) モンゴル国ウラン鉱床の角礫パイプ型鉱化作用, 日本地球惑星科学連合 2010 合同大会、2010 年 5 月 23 日 (千葉) .

⑭清水公輔・林謙一郎 (2010) フィリピン共和国, パラワン島, Rio Tubaラテライト型ニッケル鉱床におけるニッケルの地球化学的挙動, 日本地球惑星科学連合 2010 合同大会、2010 年 5 月 23 日 (千葉) .

⑮Davaa-Ochir Dashbaatar, Hayashi, K. (2010) Orogenic gold deposit at the Tsagaan Tsahir Uul, Bayankhongor belt, west-central Mongolia, 日本地球惑星科学連合 2010 合同大会、2010 年 5 月 23 日 (千葉) .

⑯増川恭子・林謙一郎・西尾嘉朗 (2010) 放射光蛍光X線分析法による流体包有物の定量分析とその微量元素成分からみた、高取タングステン鉱床の鉱化作用について, 日本地球惑星科学連合 2010 合同大会、2010 年 5 月 23 日 (千葉) .

⑰増川恭子・齊藤京子・林謙一郎 (2009) モンゴル国東北部、Ulaan鉱床地帯における角礫パイプ型鉱化作用について, 日本鉱物科学会 2009 年年会、2009 年 9 月 9 日 (札幌) .

⑱黒澤正紀・Shin Ki-Cheol・笹公和・石井聡 (2009) 対馬花崗岩体の流体包有物の微量元素成分分析. 日本鉱物科学会 2009 年年会、2009 年 9 月 8 日 (札幌) .

⑲富永愛子・加藤工・久保友明・黒澤正紀 (2009) ウォズリアイト多結晶体中の不適合元素拡散. 日本鉱物科学会 2009 年年会、2009

年 9 月 8 日 (札幌) .

⑳林謙一郎 (2009) フィリピン、パラワン島 Rio Tubaニッケル鉱床の地球化学、資源地質学会年会、2009 年 6 月 26 日 (東京) .

(21)増川恭子・林謙一郎 (2009) 放射光蛍光 X線法による合成流体包有物中のタングステンの定量分析. 日本地球惑星科学連合 2009 合同大会、2009 年 5 月 24 日 (千葉) .

(22)新藤和安・小室光世・林謙一郎 (2009) Cathodluminescence of sphalerite from some Japanese ores: a preliminary study, 日本地球惑星科学連合 2009 年大会、2009 年 5 月 24 日 (千葉) .

(23)新藤和安・林謙一郎 (2009) Sulfide minerals in ultramafic xenoliths from Takashima, Saga prefecture, Japan. 日本地球惑星科学連合 2009 合同大会、2009 年 5 月 24 日 (千葉) .

(24)黒澤正紀・Shin Ki-Cheol・石井聡・笹公和 (2009) 粒子線励起X線分析法 (PIXE) による対馬花崗岩の流体包有物分析. 日本地球惑星科学連合 2009 合同大会、2009 年 5 月 17 日 (千葉) .

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

林 謙一郎 (HAYASHI KEN-ICHIRO)  
筑波大学・生命環境系・教授  
研究者番号: 40121614

### (2) 研究分担者

小室 光世 (KOMURO KOSEI)  
筑波大学・生命環境系・講師  
研究者番号: 40251037

黒澤 正紀 (KUROSAWA MASANORI)  
筑波大学・生命環境系・講師  
研究者番号: 50272141