

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540508

研究課題名(和文) 微小領域の酸素同位体比情報による熱水鉱床の研究

研究課題名(英文) Application of small-scale analysis of oxygen isotope to hydrothermal ore 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：熱水鉱床に伴われる鉱石鉱物や脈石鉱物の酸素同位体比および硫黄同位体比から熱水溶液の起源や鉱物の沈殿メカニズムを考察した。恐山地熱地帯の熱水の酸素同位体比は天水と高温火山ガスの中間にあり、時代とともに両者の割合は変動する。低硫化系鉱脈型金鉱床である菱刈鉱床の脈石石英の組織と酸素同位体比は密接に関連し、深部由来の流体の流入に伴う熱水の沸騰により性質の変化した流体と天水の混合によって沈殿が生じたことを示唆する。ペヨネーズ海丘白嶺海底熱水鉱床産硫化鉱物および硬石膏の硫黄同位体比は、硫黄の起源は海水中の硫酸イオンであったと解釈できる。

研究成果の概要(英文)：Oxygen and sulfur isotope data of ore and gangue minerals occurring in hydrothermal deposits can be used to estimate origin of ore-forming solution and precipitation mechanisms. Oxygen and sulfur isotope data obtained in this study suggest following conclusions. Origin of geothermal water of Osorezan geothermal field is mixture of high-temperature volcanic gas and meteoric water. Fluid boiling and mixing with meteoric water was principle mechanism for formation of low-sulfidation style epithermal gold deposit at the Hishikari mine. Origin of sulfur of seafloor hydrothermal deposit at the Bayonnaise knoll is sulfate ion dissolving in seawater.

研究分野：資源地質学

キーワード：熱水鉱床 酸素同位体比 硫黄同位体 沸騰 鉱石組織 深部流体

1. 研究開始当初の背景

熱水鉱床は種々の金属を伴い、重要な資源を形成している。熱水鉱床の形成に不可欠な水には多様な起源が知られ、これらを地殻の深部に由来するものから順に示すと、マグマ水、変成水、同生水 (connate water, formation water)、天水、海水等が挙げられる。鉱床生成に関与した水の起源を明らかにすることは、鉱床がどのような過程を経て形成されたかを知ることに関連するので、資源探査指針を与えることができる。熱水の起源に関する情報は、流体包有物の分析から得ることができる。流体包有物の加熱実験による、気泡の消失する温度 (充填温度) は流体包有物がトラップされた温度の目安を与える。冷却実験により求められる氷点から、あるいは NaCl 結晶などの娘鉱物を含む流体包有物の場合は、加熱実験により NaCl 結晶が溶解する温度を求めることによって、流体包有物の塩濃度 (NaCl 相当 wt %) が求まる。近年は単一流体包有物を直接分析し、溶液に含まれる重金属濃度を測定することも可能で、その手法としてはレーザー加熱 ICP-MS 法、放射光蛍光 X 線法などがある。流体包有物中の溶液の塩濃度や重金属濃度は重要な情報ではあるが、これらの情報から流体の起源を直接議論することはできない。

流体の起源を明らかにするために、軽元素の安定同位体比を利用することが出来る。具体的には熱水鉱床の普遍的な脈石である石英の酸素同位体比から石英を沈殿した水の起源が推定できる。また海底熱水鉱床には脈石として石膏などの硫酸塩鉱物が伴われる。硫酸塩鉱物および硫化鉱物の硫黄同位体比から硫黄の起源を議論することが出来る。本研究では酸素同位体比および硫黄同位体比の微小部分の変動から、これら元素の起源や熱水鉱床の生成メカニズムに関する情報を得た。

2. 研究の目的

本研究では酸素同位体比を用いて熱水鉱床の生成に関与した流体の起源を明らかにする。本研究では熱水鉱床で最も普遍的に伴われる脈石の石英から酸素を抽出し、石英の酸素同位体比と生成温度から水-石英間の同位体分別係数により、石英を沈殿した熱水溶液の酸素同位体比を求める。石英の産状を顕微鏡下で詳細に観察することにより、鉱床形成過程の中で対象石英の生成時期を決めることができる。さらに CO₂ レーザー加熱法によって微小部分から酸素を抽出し、その酸素同位体から熱水溶液の起源がどのように変化したのかを議論する。海底熱水鉱床産試料を用いて石膏および硫化鉱物の硫黄同位体比から硫黄の起源および海水に溶存する硫酸イオンの還元過程についての情報を得る。上記の目的を達成するために、以下の3つのテーマに着目した研究を行なった。

- (1) 恐山地熱地帯のシリカシンターの鉱物学的研究と石英の酸素同位体比。
- (2) 菱刈浅熱水性鉱脈型金鉱床の脈石石英の酸素同位体変動。
- (3) 伊豆小笠原弧ベヨネーズ海丘、白嶺海底熱水鉱床産鉱石の鉱物学的研究と硫黄同位体比。

3. 研究の方法

(1) 青森県下北半島、恐山地熱地帯には、シリカシンター (珪華) が広範に分布している。恐山地熱系に噴出している熱水には硫酸酸性型、中性塩化物重碳酸型、中性塩化物型などが報告され、それぞれのタイプで酸素—水素同位体比が異なることが知られている。同位体比の解析から現在噴出している熱水の起源は主に天水で、これに様々な割合でマグマ水起源物質が添加していると考えられてきた。熱水から沈殿したシリカシンターの酸素同位体比を層序ごとに調べることにより、一連のシンターが生成する間に熱水の起源がどのように変遷してきたかを議論でき

る。このような目的で、恐山シンターの組織、シリカ鉱物の結晶度、微量成分含有量、酸素同位体比などを検討した。

(2) 鹿児島県北部に位置する菱刈鉱床は、典型的な低硫化系鉱脈型金鉱床である。現在までに200トン以上の産金を記録している我国最大の金鉱床である。金品位は平均40g/tと世界的にも高い値を示すことから、浅熱水系に於ける金濃集のメカニズムの解明にとって重要な鉱床である。金の沈殿は熱水の沸騰、天水の混合による鉱化溶液の酸化が関連する可能性がある。沸騰に伴う現象として、気相および液相に富む2種類の流体包有物の共存、bladed quartzと呼ばれる板状、針状の石英組織、トラスコタイトなどの産出が報告されている。本研究では山神鉱床の祥泉5脈を対象に鉱石組織の観察、CO₂レーザー加熱法による石英からの酸素の抽出と酸素同位体比の測定を行なった。

(3) 白嶺鉱床は、伊豆-小笠原弧の東端に位置するベヨネーズ海丘で発見された海底熱水鉱床である。石油天然ガス・金属鉱物資源機構によって得られたBMSコア試料の提供を受け、鉱石鉱物、流体包有物、硫黄同位体比などについて研究を行なった。現世の海底熱水鉱床産試料の研究は近年活発に行なわれているが、多くの場合海底面上に形成された硫化物チムニーやマウンドが対象となっている。本研究で用いたBMSコアはボーリングによって得られた海底面下の試料であり、従来の研究とは異なる情報が得られることが期待できる。すなわち、チムニーやマウンドは高温の熱水が海水と混合する際の急冷で各種鉱物が沈殿するが、海底面下の試料では熱水が徐冷される過程での鉱物沈殿を復元できる。白嶺鉱床は海底面から下位5mまで、塊状硫化鉱帯、鉱化火山岩、硬石膏帯のように分帯できる。試料の光学および走査型電子顕微鏡下での観察、EPMAによる鉱石鉱物の化学組成の分析、流体包有物の均

質化温度および塩濃度の測定、硫化鉱物および硫酸塩鉱物の硫黄同位体比の測定を行なった。

4. 研究成果

(1) 恐山地域で見られる一連のシンターとしては最も厚く、層厚約1.3mを有するものを今回検討した。この一連のシンターがどのくらいの期間で生成したかについては明らかではない。産状の特徴から、下位のA層と上位のB層に区分できる。A層は厚さ約1mで、赤や黄色に着色した層が普遍的に見られ、ストロマトライト状の組織を有する部分も存在する。B層は厚さ約30cmで白色を呈する1mm程度の薄層の互層からなる。シンターはまれに外来岩片を伴うが大半は熱水から沈殿したシリカ鉱物のみから成り、X線粉末回折の結果、B層はopal-Aのみから、またA層はopal-Aおよびopal-CTの両者から構成されている。

シリカ鉱物の酸素同位体比は通常のCO₂レーザー加熱五フッ化臭素法によった。Opal-Aやopal-CTは構造中に水を含み、この水が分解することにより室温であっても五フッ化臭素と反応して多量の酸素を発生するので、SiO₂として存在する酸素のみを抽出することが困難であった。そのために分析試料を五フッ化臭素雰囲気下に室温で長時間保ち、酸素が発生しないことを確認した後にレーザー加熱を行った。酸素同位体比はA層では概ね+20~+25‰で、上部に向かい重くなる傾向がある。B層は+25~+30‰の範囲で上部に向かって連続的に同位体比が軽くなっている。

シリカ鉱物の酸素同位体比は、それを沈殿させた水の酸素同位体比と熱水の温度に支配されている。シリカ鉱物が水と同位体的に平衡になった時の温度として1) 熱水貯留層中の温度(220)、2) 地表でシリカが沈殿した温度(現在の地表での実測値は96)の両者の可能性が考えられる。貯留層中の温

度を仮定した場合、熱水の同位体比の計算値は+10~20 ‰となり、高温火山ガスあるいはマグマ水の同位体比として考えられる値よりもはるかに大きく、このような組成の熱水の存在は現実的ではない。従ってここでは熱水が地表に噴出した時の温度が、シンターの酸素同位体比を決定していると考えた。非晶質シリカ-水間の同位体分配係数を用いてシリカシンターの同位体比から求めた熱水の酸素同位体比は、天水よりも最大 12.5 ‰重くなっている。このことから熱水の酸素同位体比は天水と高温火山ガスの中間にあり、時代とともに両者の割合は変動するが、最近は高温ガスの影響がより強くなっているように思われる。

(2) 菱刈鉱床祥泉5脈は3期の裂罅の形成を経て最終的に現在みられる産状となった。石英は鉱化の進行に伴い、細粒 (< 50 μm) から中粒 (< 100 μm)、粗粒 (~1 mm) へと粒径を変化させる。石英の酸素同位体比は¹⁸O値で6.8-20.1 ‰を示し、鉱化の初期では重い値(12.5-13.5 ‰)、最末期では軽い値(6.8-8.8 ‰)となり、鉱化の進行に従って低下する。晶洞内部の石英礫は非常に重い値(18.7-20.1 ‰)を有し、最末期の熱水溶液の関与が考えられる。

鉱脈組織と石英の酸素同位体比は密接に関連し、深部由来の流体の流入に伴う熱水の沸騰で放射状あるいは細粒石英バンドが形成され、この時に酸素同位体比は1-4 ‰の変動が生じる。深部流体の寄与が大きい場合には酸素同位体比は大きく上昇し、直後に多量の鉱石鉱物が沈殿する。鉱石鉱物の沈殿は酸素同位体比の上昇や沸騰を示す組織から僅かに遅れ、この間に細粒石英バンドが認められる。沸騰により性質の変化した流体と天水の混合によって沈殿が生じたことを示唆する。

(3) 白嶺鉱床の硫化鉱物は閃亜鉛鉱が卓越し粒度の特徴から生成過程が推定できる。鉱

物の晶出は、細粒の閃亜鉛鉱が最初に沈殿し、次いで主要な銅鉱物、砒素鉱物が晶出し、最後に非晶質シリカが沈殿する。チムニーやマウンドにはZnS鉱物として、ウルツ鉱が普遍的に報告されているが、本研究で確認したZnS鉱物は閃亜鉛鉱のみである。このことは海底面下で生じた鉱化作用では、熱水が徐冷されるため準安定相であるウルツ鉱は生じずに、安定相である閃亜鉛鉱が沈殿したと解釈できる。硫化鉱物の組み合わせ、閃亜鉛鉱のFeS含有量から時間の経過に伴い、温度の低下、硫黄および酸素フュガシティーの上昇が示唆される。四面銅鉱はCu, Zn, Asに富むタイプで、鉱床地域が陸源物質の供給を殆ど受けない地域であることと調和的である。硫化鉱物および石膏の硫黄同位体比は硫黄の起源は海水中の硫酸塩であったことを示す。石膏に伴う流体包有物の均質化温度と塩濃度は、硫化鉱物を伴う場合と塊状石膏で顕著に異なり、前者は230-285 ‰、8 wt % NaCl、一方後者は110-290 ‰、0.9-6.5 wt % NaClと広範な値を示し形成環境が異なると考えられる。後者の広範な温度、塩濃度分布は熱水の沸騰を示唆する。

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4件)

(1) Watanabe, S. and Hayashi, K. (2014) Mineralogy, sulfur isotope and fluid inclusion studies of hydrothermal ore at the Hakurei deposit, Bayonnaise knoll, Izu-Bonin arc. *Resource Geology*, 64, 77-90. DOI:10.1111/rge.12029. 査読有

(2) Hayashi, K. (2013) Oxygen isotope study of silica sinter from the Osorezan geothermal field, northeast Japan. *International Journal of Geosciences*, 10, 1438-1446.

<http://dx.doi.org/10.4236/ijg.2013.410141>.

査読有

(3) Masukawa, K., Nishio Y. and Hayashi, K. (2013) Lithium-strontium isotope and heavy metal content of fluid inclusions and origin of ore-forming fluid responsible for tungsten mineralization at Takatori mine, Japan. *Geochemical Journal*, 47, 309-319. <http://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/frame/47.html>. 査読有

(4) Sato, H., Hayashi, K., Ogawa, Y. and Kawamura, K. (2012) Geochemistry of deep sea sediments at cold seep sites in the Nankai Trough: insight into the effect of anaerobic oxidation of methane. *Marine Geology*, 323-325, 47-55.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.margeo.2012.07.013>. 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

(1) 岩崎晃・林謙一郎・金田博彰(2014) ZnS 鉱物の産状からみたセルビア Lece 鉱床の鉱化作用. 日本鉱物科学会年会, 2014 年 9 月 18 日(熊本・熊本大学).

(2) 熊谷智典・林謙一郎(2014) 菱刈鉱床祥泉 5 脈の鉱石組織. 日本鉱物科学会年会, 2014 年 9 月 18 日(熊本・熊本大学).

(3) 橋本崇史・林謙一郎(2014) アタカマ塩湖周辺に分布するイグニブライトについて, 高濃度リチウムかん水との関連. 日本鉱物科学会年会, 2014 年 9 月 18 日(熊本・熊本大学).

(4) 熊谷智典・寺門克弥・林謙一郎(2014) 合成流体包有物の冷却実験による H₂O-CO₂ 系流体の低温での挙動. 資源地質学会年会, 2014 年 6 月 26 日(東京・東京大学).

(5) 橋本崇史・林謙一郎(2013) アタカマ湖周辺に分布する火山岩類と高濃度リチウムかん水との関連. 日本鉱物科学会年会, 2013 年 9 月 12 日(つくば・筑波大学).

(6) 岩崎晃・林謙一郎・金田博彰(2013) Lace 鉱床, セルビア共和国のメタロジェニーにお

ける位置付け. 日本鉱物科学会年会, 2013 年 9 月 12 日(つくば・筑波大学).

(7) 林謙一郎・清水公輔(2013) 蛇紋岩の風化によるニッケルの濃集: フィリピン, パラワン島 Rio Tuba ラテライト型ニッケル鉱床の例. 日本鉱物科学会年会, 2013 年 9 月 12 日(つくば・筑波大学).

(8) 橋本崇史・林謙一郎(2013) アタカマ湖周辺に分布する火山岩類について: 高濃度リチウムかん水との関連. 資源地質学会年会, 2013 年 6 月 27 日(東京・東京大学).

(9) 熊谷智典・林謙一郎(2013) 菱刈鉱床祥泉 5 脈の鉱石組織および熱水の沸騰との関連. 資源地質学会年会, 2013 年 6 月 27 日(東京・東京大学).

(10) 渡邊翔太・林謙一郎(2012) 伊豆-小笠原弧ベヨネーズ海丘白嶺鉱床の鉱物学的・地球化学的研究. 日本鉱物科学会年会, 2012 年 9 月 20 日(京都・京都大学).

(11) Watanabe, S. and Hayashi, K. (2012) Mineralogy and geochemistry of Hakurei sulfide deposit, Bayonnaise knoll caldera, Izu-Bonin arc. *Geological Society of America*, 2012 年 11 月 6 日(シャーロット, 米国・シャーロットコンベンションセンター).

(12) 金野理和・吉江雄太・渡邊翔太・林謙一郎(2012) 茨城県北富田のめう鉱脈について: ラマン分光による研究. 資源地質学会年会, 2012 年 6 月 28 日(東京・東京大学).

(13) 渡邊翔太・林謙一郎(2012) 伊豆-小笠原弧ベヨネーズ海丘白嶺鉱床の鉱化作用. 資源地質学会年会, 2012 年 6 月 28 日(東京・東京大学).

(14) 吉江雄太・林謙一郎・坂口綾・星野健一・高橋嘉夫(2012) LA-ICP-MS 法、SXRF 法による岐阜県苗木鉱化体の熱水進化の解明. 資源地質学会年会, 2012 年 6 月 28 日(東京・東京大学).

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