

令和 4 年 4 月 28 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05356

研究課題名(和文) 熱水性鉱床を伴う花崗岩類に対する野外調査および鉱物-熱水間実験によるアプローチ

研究課題名(英文) Approach to granitic rocks associated with ore deposits by means of field investigations and experiments between minerals and hydrothermal solutions.

研究代表者

内田 悦生 (Etsuo, Uchida)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：40185020

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：カンボジア、タイ南東部および西部の花崗岩類に対して各種化学分析およびU-Pb年代測定を行った。カンボジア南西部とタイ南東部の花崗岩類はその特徴から同じ地質構造区に属することが明らかになった。調査地域の花崗岩類は300-190Maと120-55Maの年代を示し、前者はシブマス地塊とインドシナ地塊の衝突に関連し、後者は主として古太平洋プレートの沈み込みに関連して生成されたと考えられる。鉱物-熱水間元素分配実験では閃亜鉛鉱およびかんらん石を対象として、超臨界条件下で実験を行った。分配実験結果から閃亜鉛鉱では電気陰性度が、かんらん石ではイオン半径が分配を支配している主要因であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Mae Ping断層の北東に位置するカンボジア北東部はLoei Fold Beltに属するが、Mae Ping断層の南西に位置するカンボジア南西部およびタイ南東部はSukhothai Zoneに属することが花崗岩類の化学的特徴から明らかになった。このことは、金属資源の探査において重要な指針となるものである。鉱物と熱水間における元素分配に関しては、従来あまり多くの実験が行われてこなかったが、硫化物および珪酸塩鉱物を用いた実験から、その分配が硫化物では電気陰性度が支配しているが、珪酸塩鉱物ではイオン半径が支配していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Various chemical analyzes and U-Pb dating were performed on granites in Cambodia, and southeastern and western Thailand. Judging from chemical signatures of the granites, southwestern Cambodia and southeastern Thailand are classified into the same geological province. The granites in the study area dated to 300-190 Ma and 120-55 Ma. The former thought to be associated with the collision of the Sibumas and Indochina terranes, and the latter associated with the subduction of the Paleo-Pacific plate. In element partitioning experiments between mineral and hydrothermal solution, sphalerite and olivine were tested under supercritical conditions. Experimental results revealed that electronegativity dominates the element partitioning in sphalerite, and ionic radius in olivine.

研究分野：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：花崗岩 熱水性鉱床 インドシナ 鉱物 超臨界熱水溶液 イオン交換平衡 ジルコンU-Pb年代

1. 研究の背景

鉱物資源に対する国際的な争奪戦が展開されており、鉱物資源の確保は国家における最重要課題の一つであり、このような状況は今後さらに激化することが予想される。

本研究では、花崗岩類に関連した熱水鉱化作用がどのような条件下あるいはテクトニクス下で生じるかを野外調査ならびに高温・高圧実験を通して探り、効率的な金属資源の探査活動において有益な情報を得ることを目的とする。

熱水性鉱床の生成機構を明らかにする上で、超臨界条件下における熱水の物理化学的挙動を知ることが重要である。鉱床の生成に関与した熱水は一般的には、NaClを主成分とした塩化物水溶液である。そこで、本研究では、鉱物と熱水との間における元素分配に関する実験を通じて、超臨界熱水条件下での金属元素の挙動を探ることにより熱水性鉱床の生成に適した条件を明らかにし、熱水性鉱床の探査活動において有益な情報を得ることを目指す。

2. 研究の目的

本研究では、塩化物水溶液と鉱物との間における元素分配に関する実験を超臨界条件下で行い、元素の分配挙動からその分配を支配している要因の解明を行う。本研究では、鉱物 - 熱水間の元素分配挙動をより明確にすることを目的として、特に、熱水性鉱床に産する珪酸塩鉱物および硫化鉱物などを用いて多元素同時分配実験を実施し、鉱物 - 熱水間の元素分配を支配している要因の解明を試みる。本研究では、硫化鉱物として閃亜鉛鉱、珪酸塩鉱物としてかんらん石を用いて実験を行った。

また、本研究では、鉱床を伴う花崗岩類と伴わない花崗岩類とを対象として系統的な調査を行った。本研究では、ほとんど研究が行われていないカンボジアの花崗岩類を対象とするとともに隣国のタイおよびベトナムの花崗岩類を対象として野外調査を行い、その生成場（テクトニクス）を明らかにし、インドシナにおける花崗岩類の生成テクトニクスと熱水性鉱床の生成の関係を解明することを大きな目的とする。

3. 研究方法

花崗岩類の研究においてはインドシナの花崗岩類を対象とした。現地調査は新型コロナウイルスの世界的な感染拡大によりベトナムのクイニオン付近で2019年度に一度行っただけである。そのため、本研究では今までに調査を行い、サンプルを保有しているカンボジア全体およびタイの南東部および西部の花崗岩類に対してNd-Sr同位体比測定およびジルコンU-Pb年代測定を行った。ジルコンU-Pb年代測定は、測定に必要なHeガスの供給不足により入手が困難となり、カンボジア北東部の花崗岩類、カンボジア南西部の一部の花崗岩類およびタイの南東部の花崗岩類に対してのみ実施した。

超臨界条件下における鉱物と熱水間におけるイオン交換平衡実験は、主として閃亜鉛鉱およびかんらん石に対して行った。反応溶液には、1mol/L(Ni,Mg,Co,Zn,Fe,Mn)Cl₂水溶液を用い、反応温度は、閃亜鉛鉱に対しては、500 800、かんらん石に対しては700 にお

いて実験を行った。なお、かんらん石に関しては出発物質の Mg/Fe 比を変化させて実験を行った。

4. 研究成果

4.1. インドシナの花崗岩類に対する研究成果

4.1.1. ベトナムのクイニオン付近の花崗岩類

クイニオン付近に分布する花崗岩類は、コントゥム地塊に産し、先カンブリア代(2^3)、三畳紀(4^3)および白亜紀(6^1)のものに分類される。

先カンブリア代の花崗岩類(2^3)は、花崗岩から閃緑岩に分類され、I タイプ、イルメナイト系に分類される。非アダカイト質であり、火山弧花崗岩に分類され、Eu の負の異常は認められない。三畳紀の花崗岩類(4^3)は、花崗岩から花崗閃緑岩に分類され、I タイプ、イルメナイト系～磁鉄鉱系に分類される。非アダカイト質であり、火山弧花崗岩と衝突型花崗岩の間に分類され、Eu の負の異常が認められる。この花崗岩類はインドシナとシブマス地塊との衝突によって生成されたと考えられる。白亜紀の花崗岩類(6^1)は、花崗岩に分類され、I タイプ、イルメナイト系～磁鉄鉱系に分類される。非アダカイト質であり、主として、衝突型花崗岩に分類され、Eu の負の異常が認められる。この花崗岩類は古太平洋プレートの沈み込みに関連して生成されたと考えられる。Sr 同位体比の初生値から判断して、いずれの花崗岩類も大陸地殻物質の影響を受けているが、特に白亜紀の花崗岩(6^1)が最も多くの大陸地殻物質を取り込んでいることが推測される。

4.1.2. カンボジア北東部および南西部の花崗岩類に対する U-Pb 年代測定

カンボジアの北西から南にかけて縦断する Mea Ping 断層を境として北東地域では、磁鉄鉱系で、アダカイト質なものが多く、Eu の負の異常が認められず、マントル起源物質から構成される花崗岩類が産出する。それに対し、南西側の花崗岩類は、イルメナイト系で、非アダカイト質であり、Eu の負の異常が顕著であり、大陸地殻物質の影響が大きい。カンボジアの花崗岩類のジルコン U-Pb 年代測定結果は、295 ~ 190Ma の年代を示すものと 120 ~ 75Ma の年代を示すものとに分けられる。後者の若い年代を示す花崗岩類はベトナムとの国境に近いカンボジア南東部に産することから、これらの花崗岩類はインドシナ地塊への古太平洋プレートの沈み込みに関連して生成されたと考えられる。それに対し、前者の花崗岩類はインドシナ地塊への古テーチス海の沈み込み、あるいは、シブマス地塊との衝突に関連して生成されたと考えられる。

4.1.3. タイ南東部の花崗岩類に対する U-Pb 年代測定

タイ南東部産する 5 岩体に対してジルコンを用いた U-Pb 年代測定および Nd-Sr 同位体比測定を行った。タイ南東部の花崗岩類の地化学的特徴は、カンボジア南西部の花崗岩類の地化学的特徴と極めて良く似ており、同じ地質構造区、すなわち、Sukhothai Zone に属す

ると考えられる。これらの花崗岩類に対する U-Pb 年代測定結果は、Khao Cha Mao 岩体だけが 55Ma の若い年代を示したが、それ以外の花崗岩体は 214-208Ma の年代を示した。214-208Ma の年代は、インドシナ地塊とシブマス地塊の衝突の時期に対応し、Khao Cha Mao 岩体の 55Ma の年代は、インド地塊のユーラシア地塊への衝突に関連して生成されたことを示していると考えられる。上記年代から求めた Sr 同位体比の初生値は、これらの岩体は多かれ少なかれ大陸地殻物質の影響を受けたことを示しているが、特に Chanthaburi 岩体はその影響を強く受けている。

4.1.4. タイ西部の花崗岩類に対する Nd-Sr 同位体比

タイ西部では、4 岩体に対して Nd-Sr 同位体比測定を行った。Lam Pi 岩体では局所的に磁鉄鉱系の花崗岩類が産出するが、全体的にはイルメナイト系の花崗岩類からなる。これらの花崗岩類は、I タイプ～S タイプに分類され、また、衝突型花崗岩類に分類される。非アダカイト質であり、Lam Pi 岩体の磁鉄鉱系花崗岩類を除いて Eu の負の異常が顕著に認められる。Sr 同位体比の初生値は、全般的に高く、大陸地殻物質の影響を強く受けていることを示しているが、Lam Pi 岩体の磁鉄鉱系花崗岩類では Sr 同位体比の初生値は、他の花崗岩類と比較して小さい値を示しており、相対的に大陸地殻物質の影響が小さいことを示している。

4.2. イオン交換平衡実験に対する研究成果

4.2.1. 閃亜鉛鉱に対するイオン交換平衡実験

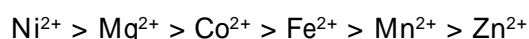
閃亜鉛鉱に対する PC-IR 曲線は、温度による変化はほとんど見られなかった。Zn は得られた PC-IR 曲線上に乗っており、負の分配異常を示さなかった。これは Zn が 4 配位を形成しやすく、それ以外の配位数の席を好まないことによると考えられる。それに対し、Ni は明らかに正の分配異常を示している。これは黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、閃マンガン鉱、硫砒鉄鉱、輝コバルト鉱、砒鉄鉱、サフロ鉱の場合と同じであり、その分配係数が Co よりやや小さい点においても似た傾向を示している。上記の鉱物に見られるこのような傾向は Ni が 6 配位席を好むことにより説明されているが、この説明は 4 配位席を持つ閃亜鉛鉱に対しては当てはまらない。おそらく、Ni の電気陰性度が大きく、このことが原因で共有結合性の高い硫化物、硫砒化物、砒化物に入りやすいことが考えられる。同じ 4 配位席を持ち、イオン結合性が強いと考えられるスピネルでは、Ni は分配異常は認められない。PC-IR 曲線のピークは Zn よりややイオン半径の大きなところにあり、閃亜鉛鉱においては Zn および Co が最も固相に入りやすい元素であることを示している。一番小さな分配係数を示す元素は Mg であり、Zn と Mg の分配係数の対数値における違いは 3~4 桁程度であり、PC-IR 曲線の幅は他の硫化鉱物とほぼ同様であり、硫砒化鉱物および砒化鉱物と比べてやや広がっている。

縦軸に分配係数の対数値、横軸に各元素の電気陰性度をとった図から、分配係数の対数値

と電気陰性度との間にはある程度正の相関関係があることがわかる。Ni は得られた直線上に乗ることから正の分配異常はその電気陰性度が大きいことによって説明される。また、Zn はこの直線から大きく正の方向にはずれており、4 面体配位を取りやすいことと関係していると考えられる。しかしながら、Fe に関しては電気陰性度に対して分配係数がやや小さく、電気陰性度を考慮してもその分配係数を説明することはできなかった。

4.2.2. かんらん石に対するイオン交換平衡実験

分配係数は、いずれの固相出発物質($\text{Fo}_{100}\text{Fa}_0$ 、 $\text{Fo}_{75}\text{Fa}_{25}$ 、 $\text{Fo}_{50}\text{Fa}_{50}$ 、 $\text{Fo}_{25}\text{Fa}_{75}$ および $\text{Fo}_0\text{Fa}_{100}$) を用いても同じ傾向を示し、その大きさは、次の順であった。



PC-IR 図では、 Zn^{2+} を除いて 6 配位イオン半径の小さな Ni^{2+} から Mn^{2+} に向かって分配係数が小さくなる傾向が認められた。このことは、イオン半径の小さなイオンほどかんらん石に入りやすいことを示している。ただし、分配係数の差は固相出発物質 Fo_{100} から Fa 端成分が増えるにつれて小さくなる傾向が見られた。このことは、大きなイオンである Fe^{2+} からなるファヤライトにおけるイオン交換の方が、小さなイオンである Mg^{2+} からなるフォルステライトにおけるイオン交換よりも容易であることを示している。

PC-IR 図では Zn^{2+} を除いて、イオン半径の小さな Ni^{2+} からイオン半径の大きな Mn^{2+} に向かって負の勾配を示す線が描かれる。上述した Zn^{2+} を除く分配係数から、かんらん石への 2 価金属イオンの入りやすさはイオン半径によって決まっており、イオン半径の小さな Ni^{2+} からイオン半径の大きな Mn^{2+} に向かってかんらん石固溶体中に入りやすく、分配傾向がイオン半径によって支配されていることを示している。このことは珪酸塩鉱物であるかんらん石ではイオン結合が支配的であることを示している。

他方、 Zn^{2+} は他のイオンとは異なった傾向を示し、いずれの固相出発物質を用いた場合でも PC-IR 曲線から下方に大きく外れる傾向が見られた。 Mg^{2+} を基準とした Zn^{2+} の分配係数の対数値は -2 ~ -2.5 程低い値となっている。このように Zn^{2+} が PC-IR 曲線から負の方向に外れる負の分配異常は 4 配位席を持つ閃亜鉛鉱では認められず、6 配位席を持つ硫砒鉄鉱、輝コバルト鉱、閃マンガングル、砒鉄鉱およびサフロ鉱では顕著にみられる。このことは、 Zn^{2+} は配位結合性が強く、 Zn^{2+} は 4 配位を好み、4 配位席では正常な分配挙動を示すが、6 配位席では Zn^{2+} が入りにくく、負の分配異常を示すことが説明される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Etsuo Uchida, Motoki Murasugi and Shuichi Okuda	4. 巻 10,696
2. 論文標題 Simultaneous Partitioning of Divalent Metal Ions between Alabandite and 1 mol/L (Ni, Mg, Co, Zn, Fe)Cl ₂ Aqueous Solutions under Supercritical Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min10080696	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Etsuo UCHIDA, Yoshiki SUGINO and Hiroyuki YOKOYAMA	4. 巻 115
2. 論文標題 Experimental investigation of the simultaneous partitioning of divalent cations between lollingite or safflorite and 2 mol/L aqueous chloride solutions under supercritical conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 365-374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.200114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 内田悦生・和泉裕也・渡邊 光	4. 巻 48
2. 論文標題 超臨界条件下における硫砒鉄鉱および輝コバルト鉱と塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 岩石鉱物科学	6. 最初と最後の頁 103-112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/gkk.181112	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Rathborith Cheng, Etsuo Uchida, Masato Katayose, Kosei Yarimizu, Ki-Cheol Shin, Sitha Kong, Takanori Nakano	4. 巻 185
2. 論文標題 Petrogenesis and tectonic setting of Late Paleozoic to Late Mesozoic igneous rocks in Cambodia.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Asian Earth Sciences	6. 最初と最後の頁 1-21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jseaes.2019.104046	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Etsuo Uchida, Rathborith Cheng, Masato Katayose, Kosei Yarimizu, Ki-Cheol Shin, Sitha Kong, Takanori Nakano
2. 発表標題 Petrogenesis and tectonic setting in intrusive rocks in Cambodia.
3. 学会等名 MAESA 2019:Second International Conference on Applied Earth Sciences in Myanmar and Neighboring Regions (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------