

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560989

研究課題名(和文)地殻物質-熱水間元素分配実験および野外調査に基づく熱水性金属鉱床の生成機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the formation mechanism of hydrothermal deposits based on the element partitioning experiments between mineral/rock and hydrothermal solution and the field investigation.

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) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：花崗岩類に伴われる熱水性鉱床の金属種の違いをもたらす要因を解明する目的で、タイの東部、中部および西部花崗岩を対象に調査を行った。研究では、薄片観察、帯磁率測定、全岩化学組成分析、鉱物化学組成分析を行った。銅・鉛・亜鉛・モリブデンを伴う東部花崗岩と錫・タングステンを伴う中部および西部花崗岩では、黒雲母中の全Al含有量に最も大きな違いが認められ、この結果は、日本および韓国の花崗岩類に対して得られた結果と一致する。

また、モナズ石、ゼノタイム、コロンブ石、タンタル石および閃マンガン鉱を対象に鉱物と熱水間における元素分配実験を行い、希土類元素および2価金属イオンの分配挙動を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the factors controlling the metal type disseminated in hydrothermal deposits related to granitic rocks, the investigation was conducted for the Eastern, Central and Western belt granites in Thailand. Observation of rocks under the microscope, magnetic susceptibility measurement, chemical analyses of rocks and constituent minerals were carried out in this study. The most remarkable difference was found in the total Al content in biotite between the Eastern belt granite accompanied with Cu, Pb, Zn and Mo and the Central and Western belt granitic rocks accompanied with Sn and W. This result is concordant with that obtained for the granitic rocks in Japan and South Korea. In addition, element partitioning experiments between mineral and hydrothermal solution were conducted using monazite, xenotime, columbite, tantalite and alabandite. The partitioning behavior of rare earth elements and divalent cations in the hydrothermal process were elucidated experimentally.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：地球・資源システム

キーワード：元素分配 熱水 花崗岩 錫 黒雲母 マグマ タイ

1. 研究開始当初の背景

金属鉱物資源は、高度に発達した現代社会の構築・維持において必要欠くことのできないものである。近年、中国を初めとした発展途上国における需要の急激な増大により世界における金属消費量は著しく増大している。このような需要の増加に伴い金属・エネルギー資源価格は2000年以降高騰し続け、リーマンショックによる下落があったものの、今後も資源価格の高騰が続くことは疑いの余地のないところである。このような状況から鉱物資源の国際的な争奪戦が始まっており、鉱物資源の確保は最重要課題の一つであり、この状況は今後さらに激化することが予想される。

2. 研究の目的

本研究では、金属資源の内、花崗岩に伴われ、花崗岩から放出された熱水の活動、あるいは、花崗岩が熱源となって周囲の水が温められた熱水の活動に関連して生成された熱水性鉱床の生成機構を解明し、花崗岩に伴う熱水鉱化作用がどのような条件下で起きるのか高温・高圧実験および野外調査を通して探り、効率的な資源の探査活動にとって有益な情報を得ることをその目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、熱水性鉱床を伴う花崗岩に対する野外調査を行なうとともに、鉱物と熱水間における超臨界条件下における元素分配実験を行なった。

(1)花崗岩の調査:

以前に調査を行ってきた日本および韓国の花崗岩との比較を行なうために、本研究ではタイの東部・中部・西部花崗岩を対象として調査を行なった。調査はタイの南部・中部および北部にて行った。調査では、調査地点において花崗岩の産状を観察するとともに、帯磁率測定、サンプリング、および調査地点のGPS情報の取得を行なった。

採取したサンプルに対しては、薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて観察を行なった。また、振動ミルにて岩石を粉砕し、化学組成分析のために試料をカナダの Activation Laboratories Ltd. に送付した。得られた分析結果に基づいて、花崗岩の生成場に関する考察を行なった。

また、X線マイクロアナライザーを用いて、黒雲母、角閃石および長石に対する化学組成分析を行なった。

(2)鉱物-熱水間元素分配実験:

モナズ石、ゼノタイム、コルンブ石、タンタル石および閃マンガン鉱を用いて、鉱物-塩化物水溶液間における多元素同時分配実験を超臨界熱水条件下にて実施した。

固相出発物質には、化学薬品の混合物を用

い、液相出発物質には塩化物水溶液を用いた。固相出発物質および液相出発物質を金パイプに電気溶接により封入した。このような状態の出発物質をステライト製のコールド・シール型高圧反応容器に入れ、電気炉にて所定の温度に保ち、圧力は水を媒体として所定の圧力に保った。

一定の期間反応させた後、反応容器を炉から取り出し、水を用いて急冷させた後、金パイプを回収した。反応物が入った金パイプを開封したのち、注射器を用いて蒸留水で反応物を洗い出した後、固液分離を行なった。固相は、X線回折分析装置を用いて相同定を行なうとともに、X線マイクロアナライザーを用いて化学組成分析を行なった。また、液相に対してはICP発光分光分析装置を用いて分析を行なった。

4. 研究成果

(1)花崗岩に対する調査結果

①調査地域

2011年～2013年の毎年1回、タイに産する花崗岩の調査を行なった。タイの花崗岩は、タイの西半分の地帯に集中して産出する。花崗岩は南北に帯状に配列しており、東部花崗岩帯(二疊紀末～三疊紀)、中部花崗岩帯(三疊紀後期～ジュラ紀前期)、西部花崗岩帯(白亜紀後期～古第三紀)に分けられる(図1)。東部花崗岩には銅、鉛、亜鉛、タングステン、モリブデン、アンチモン等の鉱床が伴われる。これに対し、中部花崗岩および西部花崗岩には錫、タングステン等が伴われる。2011年度では、タイ南部のブークット島からナコン・シ・タマラートにかけて分布する中部花崗岩および西部花崗岩を対象に、2012年度では、タイ中部のチョンブリからチャンタブリにかけて分布する東部花崗岩および中部花崗岩を対象に、そして、2013年度では、タイ北部のターク周辺に分布する東部花崗岩および中部花崗岩を対象に調査を行なった。現地では、帯磁率測定を行なうとともに、岩石試料の採取を行なった。採取した岩石試料は計43個である。

②構成鉱物と帯磁率

いずれの花崗岩も共通に石英、斜長石、カリ長石、黒雲母から構成される。これらに加えて、東部花崗岩では角閃石が伴われることがある。それに対し、中部花崗岩および西部花崗岩には、角閃石が伴われることはないが、白雲母をしばしば伴っている。

東部花崗岩には帯磁率から判断してイルメナイト系に属するものと磁鉄鉱系に属するものが存在する。磁鉄鉱系の花崗岩は、ターク周辺の花崗岩にのみ認められる。それに対し、中部花崗岩および西部花崗岩の帯磁率は低く、イルメナイト系に属する。

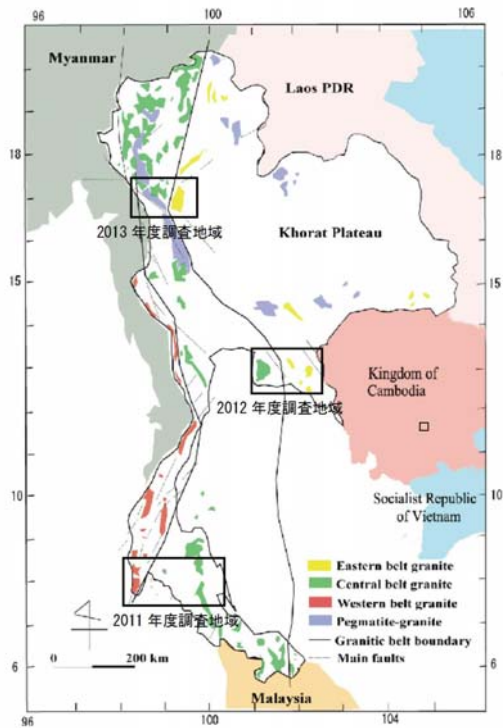


図1 タイにおける花崗岩の分布と調査地域 (Putthapiban, 2002 に加筆)

③全岩化学組成

東部花崗岩、中部花崗岩および西部花崗岩の SiO₂ 含有量はほとんどのものが 70wt%以上であり、Na₂O+K₂O vs SiO₂ に基づく分類では花崗岩に分類される。

(Al₂O₃-Na₂O-K₂O)-CaO-(MgO+FeO*) による分類では、東部花崗岩類は I ~S タイプに属し、中部花崗岩および西部花崗岩では、S タイプに分類されるものが多くなっている(図2)。

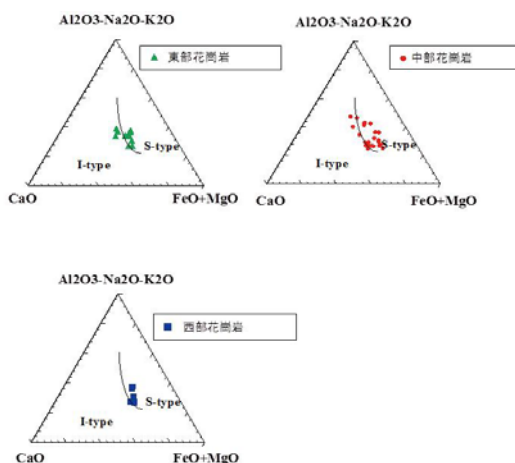


図2 (Al₂O₃-Na₂O-K₂O)-CaO-(MgO+FeO*) 図に基づくタイの花崗岩の分類

Pearce et al. (1984)による構造分類図に基づく、東部花崗岩は、火山弧花崗岩から衝突帯花崗岩に分類され、中部花崗岩は衝突帯花崗

岩に分類されるものが多く、西部花崗岩は衝突帯花崗岩からプレート内花崗岩に分類される。

Defant and Drummond (1993)の分類によると、いずれの花崗岩も非アダカイト質の花崗岩に分類される。

コンドライトで規格化した希土類元素のパターンは、いずれの花崗岩においても軽希土類に富み、重希土類側で減少する傾向が見られる。また、いずれの花崗岩においても顕著な Eu の負の異常が認められる。

タイの花崗岩は、日本や韓国の花崗岩と比べて、特徴的に錫に富む傾向がみられる。特に西部花崗岩で高く、中部花崗岩、東部花崗岩の順に平均含有量が減少する。

④鉱物化学組成

分析は、黒雲母、斜長石、カリ長石に対して行なったが、この内、各花崗岩で系統的な違いが見られたのは黒雲母だけであった。

採取した花崗岩試料に対し、変質していない黒雲母を対象に、X線マイクロアナライザーによる分析を行なった。分析値を元に Mg/(Mg+Fe) vs 全 Al 図を作成した(図3)。

分析の結果、東部花崗岩の全 Al 含有量は低く、2.8 以下であった。それに対し、中部花崗岩では高く、2.8~3.5であった。西部花崗岩はバラツキが大きい、両者の間の 2.5~3.3 であった。

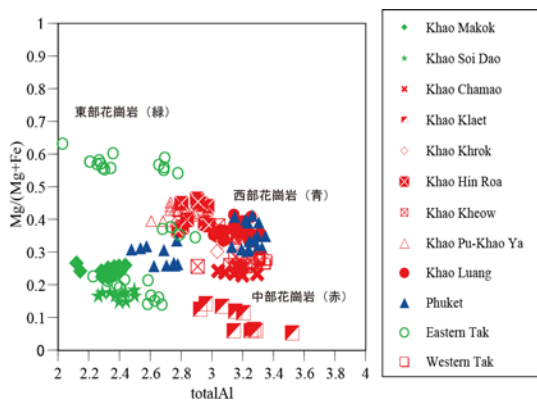


図3 タイの花崗岩中に含まれる黒雲母に対する Mg/(Mg+Fe) vs 全 Al 図

⑤考察

上記の結果から、次のことが言える。

東部花崗岩は、磁鉄鉱系~イルメナイト系、I ~S タイプ、火山弧~衝突帯花崗岩に分類される。黒雲母の全 Al 含有量は低く、2.8 以下である。

中部花崗岩は、イルメナイト系、S タイプが多く、衝突帯花崗岩に分類される。黒雲母の全 Al 含有量は高く、2.8 以上である。

西部花崗岩は、調査試料数が少ないが、イルメナイト系、S タイプ、衝突帯~プレート内花崗岩に分類される。黒雲母の全 Al 含有量は、上記両者の中間である。

いずれの花崗岩も負の Eu 異常を示し、錫含有量が高い。特に、西部花崗岩において錫の含有

量が多くなっている。

黒雲母中の全 Al 含有量は、東部花崗岩で低くなっているが、このこととこの花崗岩に銅、鉛、亜鉛、モリブデンの鉱床が伴われることは、日本および韓国の花崗岩に対する調査結果と一致する。それに対し、黒雲母中の全 Al 量が高い、西部花崗岩および中部花崗岩に錫やタングステン鉱床が伴われることも日本および韓国の花崗岩に対する調査結果と一致する。

これらのことから、黒雲母の全 Al 含有量が 2.8 以下の花崗岩には銅、鉛、亜鉛、モリブデンが伴われ、2.5 以上の花崗岩には錫やタングステン鉱床が伴われることが再確認された。

(2) 鉱物-熱水間元素分配実験結果

本研究では、花崗岩質岩石の溶融体と熱水間における元素分配実験と鉱物と熱水間における元素分配実験を行なった。前者に関しては、過去にも同様な実験を行なったが、花崗岩質岩石が実験条件下において完全に溶解しないとともに、実験データにバラツキが多く、途中で実験を断念せざるを得ない状況となった。このような経緯からここでは、後者の鉱物と熱水間における元素分配実験結果に関して述べる。

① 実験系

本研究では、リン酸塩鉱物であるモナズ石 (LaPO_4) およびゼノタイム (YPO_4) と熱水との間における希土類元素の分配実験、複合酸化物であるコルンブ石 (FeNb_2O_6) およびタンタル石 (MnTa_2O_6) と熱水間における 2 価金属イオンの分配実験、硫化鉱物である閃マンガン鉱 (MnS) と熱水間における 2 価金属イオンの分配実験を行なった。各実験系は次のように表される。

- (1) LaPO_4 -(Nd, Gd, Ho, Yb) Cl_3 - H_2O
- (2) YPO_4 -(La, Nd, Gd, Ho, Yb) Cl_3 - H_2O
- (3) FeNb_2O_6 -(Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Ca) Cl_2 - H_2O
- (4) MnTa_2O_6 -(Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Ca) Cl_2 - H_2O
- (5) MnS -(Mg, Fe, Co, Ni, Zn) Cl_2 - H_2O

実験は全て 1kb の条件下で行なった。

② 実験結果と考察

モナズ石およびゼノタイムを用いた実験では、塩化物イオン濃度は 3mol/l とし、実験は 600、700 および 800°C において行なった。

モナズ石に対する実験では、温度による違いはほとんど見られず、Nd を頂点とした PC-IR (Partition Coefficient vs Ionic Radius) 図が得られ (図4)、実験対象とした元素の範囲内では、各元素の分配がイオン半径によって決められていると考えられる。

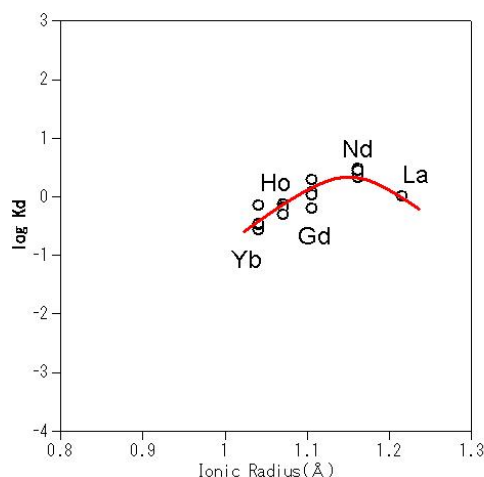
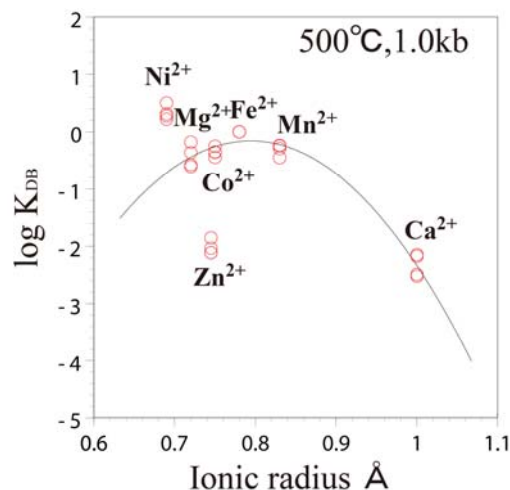


図4 モナズ石と塩化物水溶液間における元素分配実験に対する PC-IR 図 (600°C, 1kb)

ゼノタイムに対する実験では、実験結果のバラツキが大きく、実験が平衡に達していない可能性もあるが、Y が他の元素とは異なり、圧倒的に鉱物中に入りやすい傾向を示している。他の元素に関しては、Y と比べて液相に入りやすい傾向を示しているが、全体としては Y に近いイオン半径をもつ元素がゼノタイムに入りやすい傾向を示している。

コルンブ石およびタンタル石を用いた実験では、塩化物イオン濃度は 2mol/l とし、実験は 500、600、700 および 800°C において行なった (タンタル石では 500°C を除く)。

コルンブ石に対する実験では、いずれの温度においても Fe を頂点とする PC-IR 図が得られた (図5)。しかしながら、Zn に関しては負の異常、Ni に関しては正の異常が認められた。それに加え、Mg においても正の異常が認められた。Mg に対する正の異常には温度依存性が認められ、温度の降下とともに異常が小さくなり、500°C ではイオン半径に従った正常な分配となる。このような傾向は、タングステン鉱物である鉄マンガン重石およびワンサラ石 (MgWO_4) に対する傾向と全く同じである。



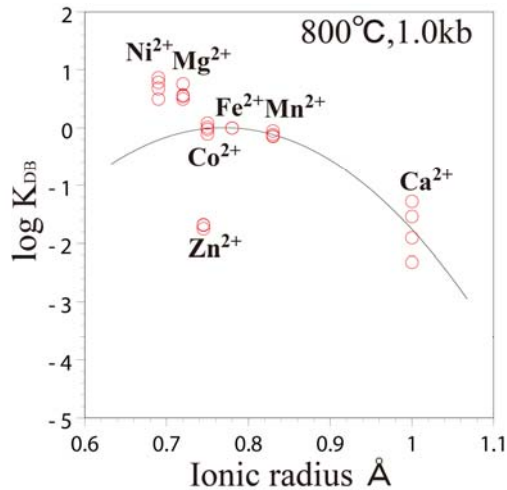


図5 コルンブ石と塩化物水溶液間における元素分配実験に対するPC-IR図

タンタル石に対する実験では、FeとCoの間を頂点とするPC-IR図が得られた。コルンブ石と同様に、Znに関しては負の異常が、Niに関しては正の異常が認められた。Mgに関しては高温で正の異常を示すが、600°Cでは正常な分配となった。

閃マンガン鉱を用いた実験では、塩化物イオン濃度は2mol/lとし、実験は500、600、700および800°Cにおいて行なった。

閃マンガン鉱に対する実験では、FeとCoの間を頂点とするPC-IR図が得られた(図6)。しかしながら、Znはそれほど顕著ではないが負の分配異常を示し、Niは正の分配異常が認められた。

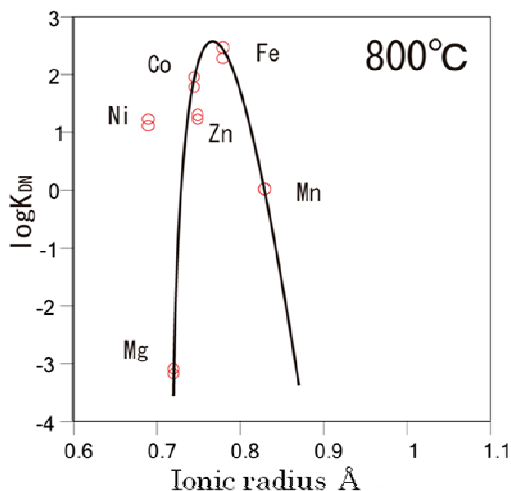


図6 閃マンガン鉱と塩化物水溶液間における元素分配実験に対するPC-IR図(800°C、1kb)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

- ① 宮崎直樹、内田悦生、超臨界条件下での

FeWO₄およびMgWO₄と2M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、資源地質、査読有、63巻、3号、2013、pp.133-142

- ② Etsuo UCHIDA, Seon-Gyu CHOI, Daisuke BABA, Yusuke Wakisaka, Petrogenesis and solidification depth of the Jurassic Daebo and Cretaceous Bulguksa granitic rocks in South Korea. Resource Geology, 査読有, Vol. 62, No. 3, 2012, pp. 281-295
Doi: 10.1111/j.1751-3928.2012.00195.x

[図書](計1件)

- ① 内田悦生、岩石・鉱物のための熱力学、共立出版、2012、151

6. 研究組織

(1)研究代表者

内田悦生(UCHIDA, Etsuo)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号:40185020