

実験室で探る金鉱床の起源—手法の開発をめぐる

G. L. サイガン*(米国地質調査所)・浦辺徹郎(鉱物資源部)
Gary L. CYGAN Tetsuro URABE

はじめに

日本を初めとする西太平洋地域の島弧に産する金銀鉱床には、広い意味で浅熱水性にタイプ分けされるものが多い。浅熱水性金銀鉱床が生成する場での金や銀の地球化学的なふるまい、沈殿のメカニズムについては多くの研究がある(例えば Hedenquist, 1987; Henley and Berger, 1988)。しかしそれらに含まれる金銀の起源については全く分かっていないと言ってよいだろう。たとえば貴金属鉱床を伴うことの多い花崗岩などの珪長質岩中の金と銀の含有量は極めて少なく、通常それぞれ0.0044ppm以下および0.07ppm以下である(Mason and Moore, 1982)。このように微量しか含まれていない金や銀を濃集して鉱床を作るには、a) 金や銀を熱水中にどこでどのように溶かし込み、b) どのように運搬し、c) どのようにして沈殿するか、のすべてについて非常に効率的なメカニズムがなければならぬだろう。このなかでb) やc) のプロセスについてはある程度分かっているものの、a) のメカニズムがもっとも解明されていないのである。

金銀の起源

現在起源に関しては2つの説が唱えられており、1つは周囲の岩石(母岩と言う)からの溶脱とする説(溶脱起源説)、もう1つはマグマから放出された熱水に金銀が濃集しているとする説(マグマ性熱水起源説)である。しかしいずれの説もきちんとした実験的な裏付けがなされていないので決定的なことは何も言えない。そこで我々二人は人工的にマグマを作り、高温高圧下で超臨界状態での水溶液(人工マグマ性熱水)と共存させ、それらの間で貴金属がどのように分配されるかを調べることによって、マグマ性熱水起源説に十分な根拠が有るか確かめようと試みたのである。

Stoffregen (1985) はコロラド州サミットビル鉱床において、複雑な鉱物の共生関係を明らかにし、それから鉱液(鉱床をもたらした熱水溶液)の地球化学的な性質を

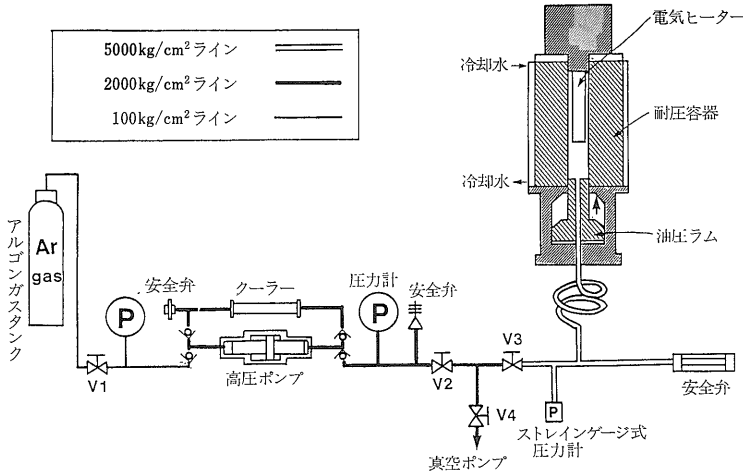
求めようとした。彼は伴う火山岩の研究を通じて、マグマだまりの進化と鉱床生成のステージが対応していることを明らかにしたのである。このようにある種の珪長質岩と金銀鉱床との間に密接な関係があること、さらにはそれらの火山岩と鉱床生成とがほぼ同時であることが分かっている例は次第に多くなって来ている(Heald ほか, 1987; Hayba ほか, 1985)。たとえば Sillitoe (1988) は西太平洋地域の島弧に産する金銀鉱床の地質、特にその母岩や火山の中心との関係を見直し、この地域の金銀鉱床の約70%は直接的ないし間接的にマグマからもたらされたものだと結論している。野外の観察からはこのように、マグマ性熱水起源説を支持するデータが得られつつあるが、マグマ活動の末期から熱水活動の初期にかけての高温(600度C以上)における化学プロセスの解析は、実験データがないためにできていないのである。

既存の実験データ

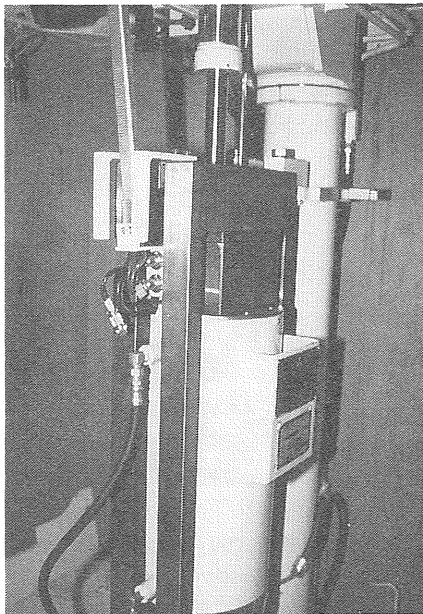
浅熱水性鉱床が生成する温度(350度C以下)における熱水溶液の化学的性質については今までに数多くの実験的データが蓄積されている。金銀の熱水溶液中への溶解度が正確に求まっているのもその温度領域のみである。Shenberger and Barnes (1989) は溶液中の硫化水素イオンの濃度が高ければ、熱水鉱床を作るのに十分な濃度の金が $Au(HS)_2$ という錯体を作って存在しうることを明らかにした。しかし彼らは同時にこの錯体は約300度C以上になると安定でなくなるとしているので、仮に金の起源がマグマであったとしても、その温度での金の溶存状態を具体的に考えることはできない。一方、高温では金が塩素と結び付き易いことが知られており、地質学的に見ても塩化物錯体($AuCl_2$ など)がもっとも可能性の高い溶存種であると考えてよいだろう。

一方、高温におけるマグマと超臨界状態の水溶液の間の金属元素の分配のデータには、亜鉛(Holland, 1972)、銅、モリブデン(Candela and Holland, 1984)、鉛、亜鉛(Urabe, 1984)、希土類元素(Urabe ほか, 1989)、塩化物(Shinohara ほか, 1984, 1989; Webster and Holloway, 1988)などがあり、これらの元素については、マグマ性熱水鉱床のポテンシャルを推定できるようになってきた。

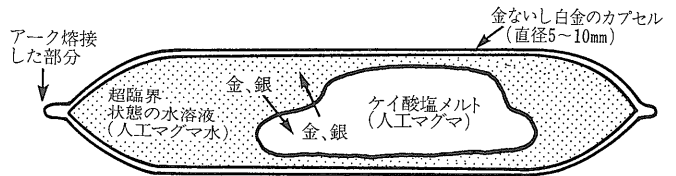
* 通産省工業技術院フェローとして地質調査所 鉱物資源部に8ヶ月滞在(1988年10月より1989年5月まで)。



第1図(a) 内熱式高温高压装置の概念図。アルゴンガスタンク中のアルゴンガスをポンプで加圧し耐圧容器中に導入する。次いで油圧ラムを押し上げ更に高压にする。サンプルの入ったカプセルは電気ヒーター中にありそこは高温になるが耐圧容器自体は冷やされているので温度が上らない仕組みになっている。



第1図(b) 耐圧容器の様子。 高压を保持するための丈夫なフレーム(主図中には示されていない)が見える。



第2図 従来用いられて来た金ないし白金のカプセル。 出発物質として岩石(ガラス)の粉末と水溶液を入れ アーク溶接で封入する。 高温高压下で岩石粉末は溶解してメルトになり 水溶液との間で金属元素をやりとりする。しかしこの方法では金や銀がカプセルに吸着されてしまい今まで実験ができなかった。

内熱式高温高压装置

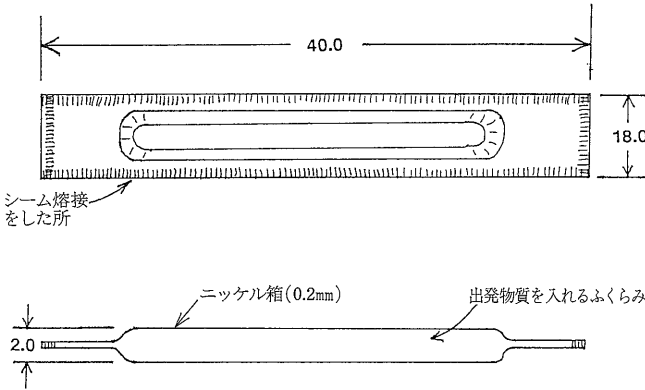
実験には内熱式高温高压装置(Internally heated pressure vessel)を用いた(第1図a)。これは地下15kmほどまでの温度压力条件を発生させることができる装置で丈夫な特殊鋼の円筒形の耐圧容器の中にアルゴンガスを高圧ポンプで圧入して压力媒体とし 円筒内部に装着した電気ヒーターにより高温を発生させるものである。特殊鋼の耐圧容器自身は外から水冷されるので温度があがらず 高压を保持する強度を失わないところに内熱式と呼ばれるゆえんがある。2年前にM重工の赤津 真さんと共同で設計したこの装置は5000気圧の压力と1200度Cの温度を安定して発生する能力がある(第1図b)。

実験手法の開発

高温高压下で貴金属を含んだ系の実験をするのは非常に難しい。まず第一に天然における岩石中の金銀量は極めて微量なので 実験系においても濃度を上げないで行なうことが望ましく分析が難しくなることが挙げられ

実際 Candela and Holland(1986) Nakano and Urabe(1989) および Candela(1989) はこれらのデータを基にマグマの進化とマグマ性熱水の放出 鉱床の生成のプロセスをシミュレーションしている。

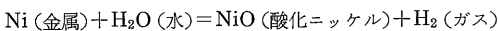
残念なことに 金や銀についてはこのようなデータが存在しない。そこでマグマ中に含まれていた金や銀が熱水中に塩化物錯体として どの程度取り込まれるかを明らかにしようと試みたのである。もしこれが分かれば 貴金属鉱床の探査に携わる地質専門家に予測能力のある鉱床モデルを提供できることになるであろう。



第3図 ニッケル箔製の“封筒型”カプセル。今回新しく開発したもので この中に第2図と同様200ミリグラムの合成岩石粉末（高温でメルトになり急冷とともにガラスになる）と0.2ccの塩化ナトリウム水溶液を封入する。金銀があらかじめ岩石中に入っている場合と 水溶液中に入っている場合との2方向の実験を行なった。図は上が平面図 下が横から見た所。単位はmm

る。さらに実験後 常温常圧に急冷するさいに金や銀が再移動して正しい値が得られないことがあるからである。これまでこのような実験には白金や金のカプセル（試料を封入後両端をアーク熔接で封じた細管）が用いられてきた（第2図）。これら貴金属のカプセルは高温においても安定で実験の出発物質と反応せず かつフレキシブルであるからである。それら以外の金属は高温で反応を起こしてしまったり 硬すぎて圧力がかかったときに割れてしまったり 酸化しやすいためにアーク熔接で封入ができなかったりする。今まで用いられることがなかった。しかし白金や金は銀や金と完全な合金を作るので今回の実験には使えない。これが今までこの系における実験がない原因の一つでもあるのである。

他に適当なカプセルの材質はないものかと長年考えているうちに 金属箔で封筒型の容器を作ればどうだろうと気がついた。これなら硬い金属を使っても圧力で割れることはない。しかもシーム熔接機という新兵器を使えば 酸化のためにシールできないという問題も解決できる。これは金属箔をパルス電源を用いて 低温で完全に熔接できる機械で金属加工の分野で使われているものである。まず最初にある工場にわたりをつけ サンプル品としてニッケルでこれを作ってもらった（第3図）。それに塩化ナトリウムの飽和溶液を封入し 800度C 2000気圧にしてみたところ内側には酸化ニッケルのきれいな被膜が発達し 残りの溶液と金属ニッケルとが直接接するのを防いでいる。これを反応式に書いてみると



ニッケル箔は高温で水素ガスを通すので 生成したガスはカプセルの外に逃げてしまう。またこの反応は低温で進行するので 実験温度になる前に 酸化ニッケル被膜がニッケル箔の内側を覆って出発物質を金属ニッケルから隔離すると期待されるのである。さらにニッケルは地質学的に重要な酸化還元条件であるニッケルと酸

化ニッケルが共存する酸素分圧（酸化還元状態）を作り出しやすいという利点もある。

この方法にある程度のめどがついたもの さらに実験を進めるためには水素ガス濃度のコントロールをする必要がある。そこで水素ガスセンサーの専門家である著者の一人（GLC）が強力な“助けっ人外人”として研究に加わり共同でこの問題に取り組み始めたのである。

実験の下準備

実験は200ミリグラムの細かく砕いた人工ガラス（花崗閃緑岩質）と200マイクロリットル（0.2 cc）の塩化ナトリウム水溶液をニッケルカプセルに封入して 2000気圧 850度Cの条件で行なった。この量は圧力によって変わる。というのも高温低圧の実験の場合に溶液をたくさん入れるとカプセルが破裂してしまうからである。金銀を溶液から取り去る場合と溶液へ抽出する場合の両方向からの実験（これを平衡実験ないし reverse experiment という）をするために 金銀を1000 ppm 20ppm づつ含む2種のガラスと全く含まないガラスを合成した。これらのガラスの主要化学成分はいずれも同じで 南九州こしきの甑列島にある双子島花崗閃緑岩の組成を用いた。これは当所石原舜三氏のサジェスチョンによるもので 南九州の金鉱床をもたらした磁鉄鉱系（Ishihara ほか 1985）の花崗岩マグマが固結し地表に顔を出したものと考えられている（Ishihara ほか 1984）。

この地域の金鉱床の生成時には地下に花崗閃緑岩質のマグマの活動があったと考えられるので もしそのマグマから放出された熱水が金を含む条件が明らかになればマグマ性熱水起源説を支持する大きな実験の根拠となる。

ニッケル箔との“格闘”

ニッケル箔の封筒型カプセルはサイズが18×40ミリ程



第4図 0.07mmの厚さのニッケル箔で作ったカプセルの失敗実験の例。スケールは長さ1mm。もともと鏡面のようにあったカプセルの内壁に ひび割れ(矢印)やポツポツができており ポロポロになっている様子が良く分かる。この問題はニッケル箔の厚さを変えたり 様々な工夫の結果解決することができた。

度のもので 中央部に厚さ2ミリほどの膨らみをつけてある(第3図)。箔の肉厚は0.07ミリのものと0.2ミリのものを制作した。最初0.07ミリのものでうまく行ったのでガラスと溶液を入れて本格的な実験を始めたところ 思わぬ障害にぶつかってしまった。内熱式高温高圧装置からカプセルを取り出してみるとニッケル箔がひび割れてぼろぼろになっており 当然溶液も完全に失われていたのである(第4図)。溶液が無ければともかくそれが存在すれば溶解するはずのガラスが溶けていなかったことから ニッケルがぼろぼろになったのは室温から850度Cにあがる途中に起こったらしいことがわかる。早速犯人探しが始まった。

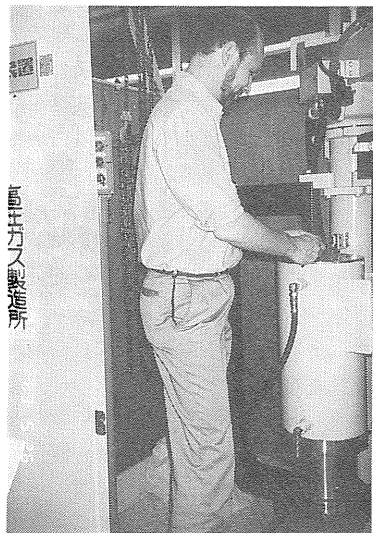
まず我々の頭に浮かんできたのは「水素ぜい性」である。これは水素ガスが金属中に吸収され金属を著しくもろくさせる現象である。しかしニッケルは水素ぜい性がない金属として知られており(Boyer ed, 1975) 専門家に伺ってみても首を傾げられるばかりであった。いづれにせよ今回のような超高圧下での水素ぜい性のデータがあるはずもないので なんとか自分達で問題を解決する必要がある。そこで圧力容器内の水素分圧を下げるべく様々な工夫を試みたが 結論から言えば事態に何の改善も得られなかった。

次に候補にあがったのが「電解チャージ」である。これは電解質の水溶液と金属とのあいだに電気化学的な反応があるときに起こる現象だそうである。そこで酸の濃度を変えてみたり 塩濃度を変えたりした実験をいくつかやってみた。しかし事態は良くなるどころかますます悪化の一途をたどったのである。

次に気がついたのはガラスの存在である。一番最初の実験では固体が入ってなかったので成功したのかも知れないと考えたわけである。そう思ってもう一度カプセルを見てみると ガラスの入っていた部分のニッケル箔に傷がついており それらの傷を中心にしてひび割れが入っているように見える。そこで水溶液だけの実験に戻ってみたがやはりニッケルはもろくなっていた。その内ニッケル箔につけている厚さ3ミリ程度の膨らみが問題であることが分かってきた。型にはめてプレスする際に0.07ミリしかないニッケル箔に曲げによる弱点が生じそこがぜい性の原因になっているらしいのである。これまで辛抱強く我々の注文を聞いて 様々な形のカプセルを作ってくれていたF精工の萩野千章さんに聞いてみたところ 箔の厚さを増してプレスの荷重を少なめにすれば解決できるかも知れないということである。そこでまたまた彼に無理を言って肉厚0.2ミリのニッケル箔を使って新しく封筒を作ってもらった。このデザインでそれ以後実験を繰り返したがやはりトリアルアンドエラーの連続であった。このような苦勞はすべての実験に共通のものであり 実験手法が完成すればその実験は90%成功と言われるほどである。とは言うもののこのプロセスを主として担当した筆者(GLC)にとって一喜一憂の数ヶ月であった。この間シーム溶接をした部分からの漏れが1度もなかったのが救いといば救いであった。

改良されたニッケルカプセルは数時間の実験の後でももうぼろぼろにはならず 手で折曲げてもしなやかさを保っている。しかし水溶液は何処かへ姿を消し後に乾燥したガラスが残っているだけなのである。いくら調べてみてもカプセルにはピンホールすらない。このころになるとこの手法はもう諦めたほうがよいのではないかと弱気になることがあった。気を取り直して考えてみるとこれは水が非常なスピードで分解したと解釈すればよいことが分かった。先の反応式にあるように水の分解により生じた酸素がニッケルと反応して酸化ニッケルを作り 残りの水素がすべてニッケル箔を通して逃げてしまったらしい。カプセルの重量を正確に計ってみたところ この仮定がどうやら正しそうであることが分かってきた。

水素ガスが外へ逃げるのは外(アルゴンガス媒体)の水



第5図 実験中の筆者 (GLC).

素の圧力(分圧)が低いからである。そこで次に圧力媒体のアルゴンガス中に少量の水素ガスを混ぜてみることにした。以前水素ぜい性が問題と考えていたころアルゴンガス中の酸素の分圧をあげる(つまり水素分圧を下げる)ことに苦心しあれこれ条件を変えて実験したことを思うと全く状況が逆転したわけである。

水素ガスの濃度のコントロールは2.5%水素が入っているアルゴン混合ガスと100%アルゴンガスを適当量混合することによって行なった。これによりそれまで200ミリグラムの水溶液から15ミリグラムの水素ガスが逃げていたものを水素センサーを用いることによって水素ガス濃度をモニターし1ミリグラムのロスに減少させることができるようになった。やっとこの手法が完成したのである。お互いに顔を見合わせてにっこりしたのは筆者の一人(GLC)の帰国を11日後に控えた5月20日土曜日のことであった。

おわりに

我々はこの研究を今後もアメリカと日本で協力して続けていくことにしている。データを蓄積して系統的な結果を出す必要があるからである。また今回の封筒型カプセルの手法をさらに広く応用することも計画している。

新しい手法を開発するという事は今回のようなささやかなケースにおいても長い時間と困難を伴うものである。幸い我々2人はお互いの得意な分野と経験をうまく組み合わせることができたし筑波にある他の研究所の人からも多くの示唆を得ることができた。このよう

な研究交流は基礎科学の多くの分野に於て有形無形の非常に大きな利益をもたらしてくれるものだと思う。今回の研究交流は通産省工業技術院のフェローシップにより実現したものであるが、その際数多くの人の世話になった。ここでは一々名前を挙げないがそれらの方々に我々のやってきたことをなにかがしかでもご理解いただき今後共このようなプログラムがますます実り多いものなることを願ってこの小文を書いた次第である。

文 献

- American Society for Metals (1975): Hydrogen-damage failures. In Metals Handbook, vol. 10 (Boyer, ed.), v. 10.*
- Candela, P. (1989) Ore metal partitioning in magmatic systems. Abstr. Fluid-Rock Deep Crust Interaction Symposium, March, 1989. (地調地質情報センターオープンファイル No. 128)
- , and Holland H. D. (1984): The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 373-380.
- Hayba, D. O., Bethke, P. M., Heald, P. and Foley, N. K. (1985): Geologic, mineralogic, and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious-metal deposits. In *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems, Reviews in Economic Geology Vol. 2.* (Berger, B. R. and Bethke, P. M., eds.), 129-168.
- Heald, P. Foley, N. K. and Hayba, D. O., (1987): Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. *Econ Geol.*, 82, 1-26.
- Hedenquist, J. W. (1987): Mineralization associated with volcanic-related hydrothermal systems in the circum-pacific basin. In *Trans. 4th Circum-Pacific Energy and Mineral Resources Conference*, Singapore. (Horn, M. K. ed.), 513-524.
- Henley, R. W. and Berger, B. (1988): Advances in the understanding of epithermal precious-metal deposits. Abstr. Bicentennial Gold Meeting, '88, Melbourne, 1988.
- Holland, H. D. (1972): Granites, solutions, and base metal deposits. *Econ. Geol.*, 67, 281-301.
- Ishihara, S., Shibata, K., and Terashima, S. (1984): K-Ar age and tectonic setting of brannerite-mineralized Futagojima granodiorite, Koshiki Islands, southern Kyushu. *Mining Geol.*, 34, 45-50.
- , Kimura, K., Takahashi, H., Saito, Y., and Hirao, Y. (1985): Gold abundance of Japanese plutonic rocks: A preliminary result. *Mining Geol.*, 36, 407-410.
- Mason, B. and Moore, C. B., (1982): Principles of Geochemistry, 4th ed., 1982. in AGI Data Sheets, Dietrich et. al eds. American Geological Institute,

- Falls Church, VA 22041, 42. 1
- Nakano, T. and Urabe, T. (1989): Computer simulation in base metal content in magmatic fluid. (地調地質情報センターオープンファイル No. 12)
- Shenberger, D. M. and Barnes, H. L., (1989): Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 267-278.
- Shinohara, H., (1989): Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions. I. partition of NaCl-KCl. (in press)
- Sillitoe, R. H., (1988): Environments, styles and origins of gold deposits in western Pacific island arcs. In *Bicentennial Gold 88*, Melbourne, Australia, 1988.
- Stoffregen, R., (1985): Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization of Summitville, Colorado; Unpub. Ph. D. thesis, Univ. California, Berkeley, 204p.
- Urabe, T. (1985): Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore deposits; an experimental study. *Econ. Geol.*, 80, 148-157.
- Urabe, T., Sakagawa, M., and Kamioka, H. (1989): Experimentally determined rare-earth element Partitioning. *Deep-Crust Fluid Rock Interaction Abstr.* Tsukuba, Japan, March, 1989. (地調地質情報センターオープンファイル No. 128)
- Webster, J. D. and Holloway, J. R. (in press): Experimental constraints on the partitioning of Cl between topaz rhyolite melt and H₂O and H₂O+CO₂ fluids: new implications for granitic differentiation and ore deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (in press).

地学と切手

イラン・ダマバンド火山の切手



テヘランの街の北には カスピ海との間にあるエルブルズ山脈が迫っている。テヘランは海拔約 1,300m であるがエルブルズ山脈は海拔約 3,000m の山が続き その幅は約 100km 東西の長さは 1,000km に達する。そのエルブルズ山脈のほぼ中央部 テヘランからみると北東東方約 150km の所に 海拔 5,670m の円錐形をしたダマバンド火山がそびえている。丁度テヘランの街の東部からよく見えるアジアでは孤立した珍しい火山である。

エルブルズ山脈の地層は後期前カンブリア時代のものから始新世のものにまでにわたり その間にいくつかの間隙が認められる。後期カンブリア紀にすでに第 1 回の変動があった。その次は後期デボン紀から始った堆積は前期石炭紀まで 一部では中期二疊紀まで続いた。第 3 のサイクルは三疊紀から始まり 始新世には造山運動により広く削割され 中新世以降の地層は見られない。始新世から玄武岩や安山岩の活動がみられる。

ダマバンド火山はエルブルズ山脈の中央部分に深く刻
1989年 9月号

P. Q.

み込まれた基盤岩類の上にそびえる新期の火山である。火山の基底直径は約 20 km 比高は約 2,500 m を示す。歴史時代に活動した記録はないが 頂上には直径 250 m 深さ 20—30m の火口があり 麓には温泉が湧出したり 火口からは噴気が認められる。火口内の火山円錐丘の一部は 1889 年に登頂した人は雪を融かすに充分なほど暖かかったと報告している。山体はほとんど侵食を受けていない。第四紀後期に形成されたものであろう。その一つの証拠は 初期の溶岩が凹凸のある基盤を覆った際に各所で河をせき止めた。その際の河岸段丘堆積物中の植物遺体の ¹⁴C 年代として 38,500 年の値が得られている。これがダマバンド火山南部の溶岩と関りあるものと考えられている。

ダマバンド火山は溶岩の方が碎屑物より多い。溶岩はかんらん石粗面玄武岩に始まり 組成は次第に酸性に向って行く。粗面安山岩と粗面岩が山体の大部分を作っている。採集鏡検分析された岩石として以下のものがある。

- 角閃石含有黒雲母普通輝石粗面安山岩 (S: O₂ 56.4%)
- かんらん石含有黒雲母普通輝石粗面安山岩 (Si O₂ 58.0%)
- 紫蘇輝石含有黒雲母普通輝石粗面岩 (Si O₂ 62.1%)
- 角閃石含有黒雲母普通輝石粗面岩 (Si O₂ 61.3%)
- 角閃石含有輝石斜長石粗面岩 (Si O₂ 60.4%)

主に ALLENBACH P. (1966) による。