黒鉱液の化学的モデル*

A CHEMICAL MODEL FOR BLACK ORE-FORMING SOLUTION

— 国 雅 巳 (Masami Ichikuni)**

Sea water, heated in contact with acidic rocks, can be transformed into the black ore-forming solution through deposition of anhydrite and extraction of ore metals from surrounding rocks. The ore-forming solution thus formed has a low pH due to the rock-water interaction. To a first approximation, the relative concentration of ore metals in the solution may be represented by the crustal abundance of them. The chemical composition of some siliceous, yellow, and black ores can be fairly accounted for by the fractional precipitation of sulfides. An increase in S^{2-} concentration is suggested for maintaining continuous precipitation of ores. Some minor elements may be concentrated in a final fraction of sulfides precipitated. A tentative chemical composition of the black ore-forming solution is tabulated.

1. はじめに

われわれは、黒鉱液を直接手にとってみることはできないが、黒鉱に関するさまざまな知見が集積されるにつれて、黒鉱液のもつ化学的特性をかなりの確かさで推定することができるようになった。具体的な化学組成の例としては、Kajiwara (1973), Sato (1973) などの提案したモデル鉱液がある。

鉱液の化学組成を論じる上で重要な点は、Cu-Pb-Znのような硫化物を沈殿する元素の行動である。そのため、これらの硫化物がどのような条件下で溶解度を増し、あるいは減少するかということが熱力学データを用いた計算、あるいは熱水条件下での溶解度測定の結果から検討されてきた(鹿岡, 1972)。

けれども黒鉱液を特徴づけるのは難溶性硫化物を与える金属ばかりではない。アルカリ土類金属も鉱液の重要な構成成分である。黒鉱が重晶石を含むことから考えて、鉱液はある程度のBaを含んでいなければならない。Baの溶存に必要な条件は、鉱液中の SO_4^{2-} 濃度が低いことである。初生的に SO_4^{2-} 濃度が低い溶液の存在を仮定することは現実的でないので、通常の天然水、たとえば、海水から出発してどのようにして SO_4^{2-} の少ない溶液へ移行しうるかを考えてみよう。

2. 海水からの SO_4^{2-} の除去

硫酸還元菌による SO_4^{2-} の還元は、常温で SO_4^{2-} に

乏しい溶液をつくる重要な過程である。海洋堆積物では、下層に行くほど還元的な環境になっていて、間隙水中の SO_4^{2-} は H_2S に還元され、さらに硫化物として沈殿し、溶液から除かれている。

たしかに、 SO_4^{2-} に乏しいことは鉱液としての必要条件であるが、十分条件ではありえない。 SO_4^{2-} が減少すれば、 Ba^{2+} の濃度は増大しうるが、重金属の溶出まで期待することはできない。これは石油塩水によくみられる例(Rittenhouse et al, 1969)であって、Baは含まれていても重金属には依然として乏しいのである。

石油塩水が重金属を溶かしえないのは、温度が低いためである。高温の溶液が、岩石から重金属を抽出しうることは確からしい。そこで、海水が鉱液となるためにはいったん高温に熱せられることが必要である。都合のよいことに、硬石こうの溶解度は温度の上昇とともに急速に減少する(Marshall et al, 1964; Blount and Dickson, 1969)。海水を 100° 以上に加熱しただけで硬石こうが沈殿してくる。このような硬石こうの沈殿によって海水が鉱液化しうるか否かをつぎの節で詳しく論じることしよう。

3. 加熱された海水

現在の海水はmolでいって、 Ca^{2+} の2.8倍に相当する SO_4^{2-} を含んでいるから、外部からCaを供給しなければ低 SO_4^{2-} 溶液とはなりえない。このCaは、海水が岩石とともに加熱されたときに、岩石から抽出し

* 日本岩石鉱物鉱床学会昭和49年度総会特別講演

** 東北大学教養部

(昭和50年1月30日受理)

てくるのであるが、この問題にはあとで触れることにし、ここでは「加熱された海水」の性質だけを考えてみる。

高温の NaCl 溶液が BaSO₄ や重金属硫化物をかなり溶かすことはよく知られている。ところが、NaCl の濃度が 0.25 m の場合、すなわち、海水を 2 倍に希釈したものに相当する NaCl 溶液中では、BaSO₄ の溶解度は 120° 付近で最大となり、それ以上の温度ではかえって減少してしまう (Uchameyshvili *et al.*, 1966)。従って、鉱液の冷却に伴って重晶石が析出するためには、NaCl の濃度は少なくとも海水以上でなければならない。NaCl 濃度の上限についてはわかっていない。

もしも海水が与えられた圧力・温度条件下で岩石と接触しながら十分長時間保持されたとすれば、その溶液は CaSO₄ ばかりでなく、BaSO₄、さらに SrSO₄ についても飽和した状態に到達するであろう。これらの化合物については NaCl 溶液中の溶解度で測定されている (Blount and Dickson, 1969; Gundlach *et al.*, 1972) ので、そのデータを用いて温度とこれらの元素の濃度比との関係を計算してみよう。例として 1 m NaCl 溶液の場合を示す。

この溶液中におけるみかけの溶解度積を K'_{sp} とすれば、次の各式が成立する。

$$K'_{sp} \text{CaSO}_4 = m^2 \text{CaSO}_4 = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$K'_{sp} \text{SrSO}_4 = m^2 \text{SrSO}_4 = m_{\text{Sr}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$K'_{sp} \text{BaSO}_4 = m^2 \text{BaSO}_4 = m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}$$

これらの関係から、 K'_{sp} の比がそのまま、Ca・Sr・Ba のモル比を与えることがわかる。Table 1 は、これらの硫酸塩のみかけの溶解度積 K'_{sp} を示したものである。

Table 1. Apparent solubility products K'_{sp} of CaSO₄, SrSO₄ and BaSO₄ at various temperatures as calculated from solubility data in 1m NaCl solution

Temperature (°C)	CaSO ₄ × 10 ⁻⁸	SrSO ₄ × 10 ⁻⁸	BaSO ₄ × 10 ⁻⁸
100	433	6.15	2.62
150	117	3.48	6.20
200	34.8	2.43	10.8
250	10.9	2.02	17.9
300	4.0	1.84	27.6

いま、250° で BaSO₄ が沈殿するときのことを考えてみよう。このときの溶液は Ba に対して約 10 倍量の Sr を含んでいるから、分配の法則に従って、生成する重晶石の Sr 含量は次式で規定される。

$$D_{Sr} = (\text{Sr/Ba})_{\text{barite}} / (\text{Sr/Ba})_{\text{soln}}$$

ここで D_{Sr} は Sr の分配係数で、80° では 0.012 (Cohen and Gordon, 1961), 83° では 0.030 (Gordon *et al.*, 1954) という値が報告されているだけで 250° における実測値はない。分配係数が温度によってそれほど影響されなければ、 $D_{Sr}=0.05$ と見積ってもそれほど大きな誤差はないであろう。すると、

$$(\text{Sr/Ba})_{\text{barite}} = 0.05 \times \frac{2.02 \times 10^{-8}}{17.9 \times 10^{-8}} = 0.57$$

となり、著量の Sr を含む重晶石が生成してしまう。仮に $D_{Sr}=0.01$ としても数 % の Sr が入っていることになる。ところが黒鉱に伴う重晶石では SrO として 0.3-1.0% がふつうである (Takano and Watanuki, 1974)。このことは、鉱液が SrSO₄ について不飽和であったことを意味している。この分析値から考えると、鉱液中の Sr/Ba 比は 0.2~1 (wt/wt) ということになる。

Ca と Sr の比に着目しても、SrSO₄ についての不飽和が結論される。もし、鉱液が CaSO₄ と SrSO₄ について飽和していたならば、ほぼ同量の Ca と Sr が含まれていた筈である。ところが、現在知られている熱水系の分析データ (鹿園, 1974 a, b) をみても、Sr は Ca に比較するとはるかに少なく、海水の Sr/Ca 比と同程度か、あるいはそれ以下である。

ここで鉱液中のアルカリ土類金属の重量比を考えてみよう。仮に Ca を 100 とすれば、Sr はおよそ 1, Ba は 1~5 ということになる。この比率は、地殻中におけるこれらの元素の比率に非常に近い。これは注目に値する発見である。

海水が岩石とともに加熱されたとき、溶液組成がどのように変化して行くかを考える上で有用なのは、Fournier と Truesdell (1973) が与えた溶液中の $[\text{Ca}^{2+}]^{1/2} / [\text{Na}^+]$ と温度との関係である。加熱が徐々に行なわれ、溶液と岩石との間に平衡が成立していれば、溶液中の Ca^{2+} 濃度はいったん非常に大きくなり、それが温度上昇とともに減少する経過をたどるであろう。これに対して、急速に加熱されれば、 Ca^{2+} 濃度の増加はほとんど起こらず、現在の海水に近い $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{Na}^+]$ 比をもったままで、 SO_4^{2-} に乏しい溶液となる。この関係を Fig. 1 に示した。この場合、 Ca^{2+} 濃度はみかけ上増加しないが、海水中的 SO_4^{2-} 濃度 0.028 m に相当する Ca^{2+} は岩石から抽出され、硬石こうとして除かれたことになる。Ca の抽出と同時に、Sr と Ba も岩石中の存在量に比例して抽出され、しかも硬石こうとは共沈しなかったと仮定すれば、鉱液中の Ca : Sr : Ba の比は地殻存在度の比にくらべて、Sr と Ba の値がやや高くなる筈である。Table 2 は、海水が鉱液化する過程におけるこれ

Fig. 1. Compositional change of heated sea water: Comparison of different rates of heating.

Table 2. Geochemical balance between sea water and ore solution, calculated on the basis of 1 kg sea water

	Input(mg)		Output (mg)	
	present in sea water	extracted from rocks	deposited as CaSO_4	contained in ore solution
Ca	400	1060	1060	400
Sr	8	10		18
Ba	0.02	20		20
SO_4	2650		2550	100

らの元素のバランスを示したものである。この計算は、急速に加熱された場合のものであって、徐々に加熱された場合は異なる結果が得られるかもしれない。しかし、おおまかにいえば、Sr/Ba 比は海水の鉱液化がどのような経過をたどったにせよ、地殻存在度の比で近似できそうである。

ここでは議論を簡単にするために、黒鉱鉱液の生成に関与した岩石を‘地殻’で代表させてしまったが、元素の抽出効率から考えても、その岩石は分化の進んだ、Ba や重金属に富んだ種類のものである方が都合である。現世の温泉水が一般に重金属に乏しいのは、温泉活動が不活発であることと、しかもその活動に関係した岩石が不毛であることによるのではないか。

鉱液の温度が低下して行くと、あるところで BaSO_4 について飽和溶液となり、ついで重晶石の析出が開始する。このときに外部から SO_4^{2-} に富んだ溶液、たとえば、海水が混入したならば、Ba が完全に沈殿するばかりでなく、硬石膏の析出も起こるであろう。黒鉱が CaSO_4 をほとんど含まないことは、このような溶液の混合がなかったことを示唆している。

黒鉱の生成に伴って、鉱液中の Ba が完全に沈殿した

とすれば、鉱液中の Sr/Ba 比は急激に増大し、重晶石の一部には相当量の Sr を含むものがある。現在のところ、そのような重晶石は見出されていない。おそらく、鉱液はいくらかの Ba を含んだままで海水中に拡散して行き、海底の広い範囲に重晶石を沈積させたのであろう。

4. 鉱液中の親銅元素

黒鉱鉱床中の Cu:Zn:Pb の比についても、地殻存在度との対応がなりたつてあろうか。黒鉱鉱床全体にわたって求められたこれらの元素の平均含量は、小坂鉱山内の岱鉱床の場合、Cu 2.5%, Zn 4.2%, Pb 1.3% となっている（立見・大島, 1966）。Taylor (1964) と Wedepohl (1967) が与えた地殻存在度と黒鉱鉱床中のこれらの元素の相対比は、Table 3 に示したように、よく対応している。なお、その表には比較のために Table 2 の結果を並記してある。

Table 3. Crustal abundance vs. chemical compositions of heated sea water and black ore deposit

	Crust (Taylor) ppm	Crust (Wedepohl) ppm	Heated sea water ppm	Uchinotai deposit %
Ca	41500	28700	400	
Sr	375	290	18	
Ba	425	590	20	
Cu	55	30		2.5
Zn	70	60		4.2
Pb	12.5	15		1.3

Data source: Heated sea water, see Table 2. Uchinotai deposit, Tatsumi and Oshima (1966).

このようにして、鉱液中の Ca·Sr·Ba および Cu·Zn·Pb の各元素群ごとに地殻存在度との対応関係がみられた。もし、これらの元素全部を通じて地殻存在度との間に対応が成り立つならば、鉱液の組成を地殻存在度から推定できる可能性が強くなる。

鉱液中のアルカリ土類金属の濃度と Cu·Zn·Pb の濃度を結びつける唯一の関係は重晶石の Pb 含量である。黒鉱に伴う重晶石が少量の鉛を含むことは、最初 Kajiwara と Honma (1972) によって報告された。Takano と Watanuki (1974) の分析によれば、平均 Pb 含量は 100 ppm であって、これは Pb/Ba 比に換算すると 2×10^{-4} (wt/wt) になる。

BaSO_4 と水溶液との間の Pb の分配係数は、Kolthoff

と Noponen (1938) のデータから 200° 付近では 0.1 と見積ることができる。従って、鉱液中の Pb/Ba 比は 2×10^{-3} となる。この比は地殻存在度からみると極端に小さいが、海水と同程度に Cl^- を含む溶液中では Pb の大部分がクロロ錯体 (PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3^- , PbCl_4^{2-}) となっていることを考えれば妥当であろう。全 Pb の濃度を $\Sigma [\text{Pb}]$ で示せば、 $\Sigma [\text{Pb}]/[\text{Pb}^{2+}]$ の比は温度が高く、 Cl^- 濃度が大きいほど増大する。

Nriagu と Anderson (1971) は 3M NaCl 溶液中における Pb のクロロ錯体の生成定数を 200° まで計算したが、その結果を用いると海水の Cl^- 濃度でも 200° では $\Sigma [\text{Pb}]/[\text{Pb}^{2+}]$ は 10^2 またはそれ以上にもなる。そこで、鉱液中の Pb/Ba 比はおおよそ 10^{-1} となり、ここでも地殻存在度における Pb/Ba 比とはほぼ一致する。

黒鉱の平均組成からみても、鉱液中の Pb/Ba 比が 10^{-1} という値はさほど不自然ではない。黒鉱鉱床全体を通じての元素存在度の見積りについては、なお議論の余地はあるが、それが地殻存在度による近似から大きくずれる心配はないであろう。

鉱液の組成が地殻存在度と関連があることを証明する直接的な手段は、岩石と水との反応に関する実験であろうが、安山岩と頁岩を水および NaCl 溶液と加熱して溶出成分を測定した Ellis (1968) の実験結果は必しも満足すべきものではなかった。

鉱液中に重金属が蓄積されるためには、鉱液の pH が低く保たれる必要がある。もし pH が高ければ、重金属は加水分解によって沈殿してしまうか、あるいはすでに鉱液中に H_2S が含まれていたならば、岩石からの重金属の溶出は不溶性硫化物の生成によって妨げられてしまうであろう。高温における流紋岩と水との反応で生じた溶液の pH はかなり酸性に傾いている (Ellis and Mahon, 1967)。このような溶液中では H_2S の解離は抑制され、その結果、重金属と H_2S を同時に含む鉱液が存在しうることになる。

酸性化した溶液を岩石と触れさせたまま徐々に温度を下げてきたならば、どのような変化が起こるであろうか。おそらくは、昇温の場合と逆の方向に変化が進み、pH は上昇するにちがいない。この変化が硫化物の沈殿において重要な役割を演じることはあとで述べよう [けい酸塩と共存する水溶液の pH を制御する反応の例としてあげられているのはカリウム長石と白雲母の間の平衡である。

問題はこのような反応が、周囲の条件変化に対応してどれくらいの速さで進行しうるかということである。

5. 親銅元素の分別沈殿

黒鉱中の Pb/Zn 比は、地殻中の Pb/Zn 比よりもかなり大きいのがふつうである。たとえば、小坂鉱山内の岱鉱床産の黒鉱では、Pb/Zn はモル比で 1/4.5 となり (立見・大島, 1966)、これは地殻中の比 1/15 のおおよそ 3 倍になっている。

Czamanske (1959) が熱力学データを用いて計算した結果によると、PbS と ZnS の溶解度積は 200° 付近でほぼ等しくなり、それ以上の温度では ZnS の方が小さくなる [高温で ZnS が溶けにくくなることは実験的にも確かめられている。Maurel (1973) は 300° で PbS が ZnS によって置換されることを見出した]。

地殻存在度の比に等しい Pb/Zn 比をもつ鉱液中で S^{2-} の濃度が次第に増大して行くとき、最初に沈殿してくるのは ZnS である。内の岱鉱床を例にとるならば、Pb/Zn 比が 1/4.5 まで達したところで、PbS と ZnS は同時に沈殿し始めたことになる。この鉱液中における PbS と ZnS のみかけの溶解度積をそれぞれ $K'_{\text{SP}}^{\text{Pbs}}$ と $K'_{\text{SP}}^{\text{Zns}}$ で表わすならば、

$$K'_{\text{SP}}^{\text{Pbs}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

$$K'_{\text{SP}}^{\text{Zns}} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

が同時に成立する筈である。また、錯生成を考慮して、

$$\Sigma [\text{Pb}]/[\text{Pb}^{2+}] = \phi_{\text{Pb}}$$

$$\Sigma [\text{Zn}]/[\text{Zn}^{2+}] = \phi_{\text{Zn}}$$

とおくならば、

$$\frac{\Sigma [\text{Pb}]}{\Sigma [\text{Zn}]} = \frac{\phi_{\text{Pb}}}{\phi_{\text{Zn}}} \cdot \frac{K'_{\text{SP}}^{\text{Pbs}}}{K'_{\text{SP}}^{\text{Zns}}}$$

となる。この式の右辺の値が 1/4.5 となることが、PbS と ZnS が 1:4.5 のモル比で析出するための条件である。

このような理想化された状態で硫化物の沈殿が進行した場合には、PbS を全く含まない鉱石と、PbS と ZnS を 1:4.5 のモル比で含む鉱石の 2 種類だけが存在しうることになる。実際には、この両者が混合することも十分に起こりうるから、鉱石中の PbS/ZnS 比は 0 から 1/4.5 の範囲で変動することになる。このような関係が本当にみられるのかどうか、釈迦内鉱山産の黒鉱について調べてみよう。

Sato (1974) は釈迦内鉱山産鉱石の鉱物組成を多数の試料について測定している。その結果から PbS/ZnS 比 (wt/wt) を計算し、どのような比が最も多く出現するかを黒鉱について示したものが Fig. 2 である。その比は広い範囲にわたって分散しているが、0.1 以下のところと、0.4-0.5 のところにピークがみられる。比が 1 を越えるものは稀である。後者のピーク (0.4-0.5) に対

Fig. 2. Mineralogical composition of black ores from Shakanai mine. Frequency of PbS/ZnS ratio.

応する Pb/Zn 比は、内の銩鉱床産黒鉱のもつ平均的な Pb/Zn 比と一致している。Fig. 2 にみられるような頻度分布は上に述べた Pb と Zn の分別沈殿を支持している。

鉱液が Cu を含んでいる場合のことを考えてみよう。Cu の硫化物は最も溶けにくいので最初に沈殿し、つづいて Zn、最後に Pb と Zn が同時に析出して沈殿は完成するであろう。この順序は、珪鉱・黄鉄・黒鉄にみられる Cu・Zn・Pb の含量とよく対応している。

ところで、硫化物の沈殿生成が鉱液の pH を低下させることは次式から明らかである。

従って、硫化物の沈殿が継続して起こるためには、 H_2S の解離が pH 上昇によって促進され、重金属イオンの濃度減少に反比例して S^{2-} の濃度が増大して行かなければならない。 H^+ がカリウム長石と反応すれば、白雲母が生成し、 H^+ と当量の K^+ が放出される。岩石と平衡にある熱水系の K/Na 比は温度が低くなるほど小さくなる。 H^+ と K^+ の交換は、鉱液の温度低下に伴う K/Na 比の減少に逆行することになるので、実際には Na^+ 、あるいは Ca^{2+} が放出されることになろう。そのために、鉱液との反応によって変質した岩石中には、Na よりも K の方が多量に残留することになろう。

鉱液中の S^{2-} 濃度は、鉱液が海底に噴出する直前にいたって最も高くなり、その時点で鉱液中に低濃度で存在していた元素の大部分は沈殿してしまう。黒鉄が多種類の微量元素を含んでいる理由はここにある。また、多種類の微量元素を伴っているような黒鉄ならば、Zn・Pb の

Fig. 3. Schematic representation of fractional precipitation of sulfide minerals. A final fraction precipitated contains X, Y and Z sulfides.

沈殿も完結していたとみることができる。Fig. 3 は、ある鉱液から硫化物が沈殿するときの最後のフラクションに微量成分が集中することを模式的に表わした図である。

Table 4 は与内畑鉱山加納鉱床からの銩石の分析例である（高橋，1963）。微量元素が黒鉄に集中していることはこの表から明らかであるが、その理由として高橋は銩液が気相と液相に分離したときにこれらの元素が揮発性ハロゲン化物として気相に濃縮したことをあげている。しかし、現実にはそのような変化が起こりえたかどうかは非常に疑わしい。むしろ、これらの元素の地殻存在度はいずれも小さく、従って銩液中でも低濃度であって、 S^{2-} 濃度が大きくなったときに始めて沈殿したと考えるべきである〔厳密にいうならば、これらの微量元素のいくつかは独立した相として沈殿していることを示さなければならない〕。

Table 4 では、珪鉄中に Ga は Mo がやや高い濃度で含まれているが、これは硫化物の分別沈殿では説明できない。水和シリカはこれらの金属を効果的に吸着す

Table 4. Minor elements in sulfide ores from Kano deposit, Yonaihashi mine (Takahashi, 1963)

	black ore (ppm)	yellow ore (ppm)	siliceous ore (ppm)
Ag	169	7	25
As	555	250	n. d.
Bi	24.5	n. d.	n. d.
Ga	83.3	7	20
Ge	34.8	5	5
In	12.2	n. d.	n. d.
Mo	78.3	5	20
Sb	325	n. d.	n. d.
Sn	14.0	n. d.	10
Tl	74.0	10	2

n.d. = not detected

る。事実、Yellowstone 国立公園産の珪華にはこれらの元素が濃縮されている（未発表）。このことは、珪鉱の生成が珪華の沈殿に類似したところがあったことを示唆している。

ところで、わが国は珪華には、このような微量成分が濃縮している例は全く知られていない。わが国にみられる現世の温泉活動はその意味で不毛であり、佐藤 (1973) が指摘したように現在の温泉水に黒鉱鉱液の類似物を求めようとするのは無駄な努力である。

6. 循環する海水による黒鉱の生成

鉱液の出発物質は NaCl を主成分とする溶液である。海水は最も手近な例であるが、必しも海水に固執する必要はない。このような溶液が岩石とともに加熱されたとき、アルカリ土類金属や親銅元素は岩石中の存在量に比例して非選択的に抽出されてくる。そこで、鉱液中のこれらの元素の濃度比は地殻存在度の比で近似することができる [平均流紋岩のデータを用いれば、近似はさらに改善されるであろう]。最初に SO_4^{2-} が含まれていても、大部分は硬石こうとして沈殿、除去される。なお、重金属の溶存を可能にする重要な条件として、岩石と水の反応による pH 低下をあげなければならない。鉱液中に H_2S が含まれていても、pH が低ければ重金属と共存できるであろう。

鉱液中の S 化学種の濃度を制御する機構については明らかでない。しかし、岩石と NaCl 溶液の反応で多量の Fe が溶出すること (Ellis, 1968)、硫化物鉱床では黄鉄鉱が量的に重要であることを考えれば、黄鉄鉱の生成が H_2S と SO_4^{2-} の量比を制御する役目を果たしているとみ

てもよい。この論文では H_2S の起源については言及しなかったが、有機物による SO_4^{2-} の還元、岩石中の S の溶出などいくつかの可能性が考えられる。

黒鉱が沈殿するのは、温度低下による溶解度の減少と、温度上昇時にみられた岩石と水の反応による pH 低下の逆方向の変化、すなわち、pH の上昇による。この段階で、鉱液がある濃度で H_2S と SO_4^{2-} を含んでいることは間違いない。硫化物と重晶石の沈殿が進むにつれて、 S^{2-} の濃度は上昇し、 SO_4^{2-} の濃度は低下して行く。こうして、鉱液は次第に還元的な色彩を強めながら鉱石を沈殿して行き、最終的には海水との混合によって残っていた Ba を完全に沈殿してしまうのである。

このモデルでは、鉱床生成の初期から末期にいたるまで鉱液の組成は一定に保たれたことになっている。しかし、アルカリ土類金属と親銅元素では、その化学的性質には非常に大きな差が認められる。そこで、これらの元素の抽出にはある程度の選択性が働いたとみるべきであろう。鉱床の生成が最もさかんであった時期には、親銅元素の抽出も活発であって、あとに残された変質した岩石は Ba を含んではいるが、親銅元素には乏しいものになったかもしれない。末期に上昇してきた黒鉱鉱液は、Ba は含んでいるものの、重金属を欠いていて、黒鉱をつくることはできず、重晶石だけを沈積したのである。

このように述べると、珪鉱・黄鉄・黒鉄のそれぞれに対応した鉱液が存在し、黒鉄鉱床生成の初期においては珪鉱を生成した鉱液が湧出し、ついでそれが黄鉄をつくる鉱液に変わり、最後には黒鉄をつくる鉱液に移行したという風にとられるかもしれないが、このモデルではあくまでも同一鉱液から珪鉱・黄鉄・黒鉄の全部が沈積したのである。それでは、多くの鉱床にみられる珪鉱・黄鉄・黒鉄の配列はどのようにして生じたのか、それを解くのは、鉱液の湧出量と湧出後の流れ方にある。湧出量が多く、鉱液が湧出口から遠くはなれたところまで到達しうる状態にあるときは、湧出口に近いところは珪鉱と黄鉄で占められる。これに対して、鉱液の活動がおだやかになってくるとその湧出量も減り、従って湧出口に近いところにも黒鉄が沈殿するようになる。鉱液が不毛化したのは、鉱床生成の最末期においてであろう [海水類似の組成をもった鉱液では、それが海底に噴出したとき、比重の差から鉱液が浮上してしまい、ここに述べたような都合のよい鉱床の配列にはならない。Sato (1972) が主張しているように、鉱液は海水よりも NaCl について高濃度である必要があるかもしれない]。

7. 仮想的な黒鉄鉱の液組成

上述の議論を要約することによって得られた鉱液の平

Table 5. Chemical composition of hypothetical ore solutions (ppm)

	1	2	3
Ma	9000	} ~10000	15000
K	3000		12000
Mg	?		
Ca	400	1000	200
Sr	18	20	
Ba	20	6	4.1
Fe			13
Cu	1		1.9
Zn	2		2.5
Pb	0.5	6	0.06
Cl	19000	19000	33000
SO ₄	100	100	0.0
HCO ₃	~0	~0	
H ₂ S	>20		30

1. This study, $T > 250^\circ$, $\text{pH} < 5$.
2. Ichikuni (1973/74), $T = 200^\circ$, $\text{pH} ?$
3. Sato (1973), model III, condition I ($T = 248^\circ$, $\text{pH} = 4.1$).

均的組成を Table 5 に示した。比較のために、異なる仮定にもとづいて推定された鉱液の例も加えておく。この組成を導いた根拠にあるものは鉱液組成と地殻存在度との対応である。Cl⁻ 濃度は海水と同じであると仮定した。K/Na 比は 300° において岩石と平衡にある熱水系の示す値を採用した〔これは鉱液が 300° に維持されていたことを意味するものではない。実際は、もっと高い温度に達したと考えられる。 300° は黒鉱鉱床生成の最高温度であるから、鉱石の沈殿を開始する直前の鉱液組成が Table 5 に示されているとみてよい。K⁺ 濃度は H⁺ 濃度と関係があるので、さらに詳しく吟味する必要がある〕。アルカリ土類金属の濃度は Table 2 による。Ca²⁺ と SO₄²⁻ の関係も、CaSO₄ が 300° で飽和したように計算してある。この鉱液では、BaSO₄ は約 250° で飽和となる。Cu・Zn・Pb の量は、鉱液中の Ba 濃度と地殻存在度から求めた。Cu を例にとれば、

$$(\text{Cu}/\text{Ba})_{\text{ore soln}} = (\text{Cu}/\text{Ba})_{\text{crust}}$$

が成立するように鉱液中の Cu 濃度を定めたのである。また、H₂S の濃度は、Cu・Zn・Pb の含量の少なくとも 10 倍以上と見積った。これらの金属がほぼ完全に沈殿するためには、そのくらいの H₂S は必要である。

表の値を用いると、1% の Cu を含む黒鉱鉱床 10^6 t をつくるのに必要な鉱液の量はおよそ 10^{10} t となる。Ueno (1975) は、鉱床の生成が続いた時間は 0.2×10^6 年以内と推定しているので、仮にこれを 10^6 年とみれば、毎分

0.2 t の鉱液の湧出で上記の量はまかなえることになる。また 10^4 年で鉱床の大部分が生成したとしても、湧出量は毎分 2 t にしかならない。秋田県玉川温泉の湧出量が毎分 $5 \sim 10 \text{ t}$ であるから、これからみても鉱液の Cu 含量が 1 ppm というのは妥当な値と思われる。

謝 辞： 鉱床生成の時間的継続の問題についてご教示いただいた東北大学理学部 上野宏共博士に感謝する。

引用文献

- Blount, C.W. and Dickson, F.W. (1969), The solubility of anhydrite (CaSO₄) in NaCl-H₂O from 100 to 450° and 1 to 1000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 227-245.
- Cohen, A.I. and Gordon, L. (1961), Co-precipitation in some binary sulphate systems. *Talanta*, **7**, 195-211.
- Czarnaske, G.K. (1959), Sulfide solubility in aqueous solutions. *Econ. Geol.*, **54**, 57-63.
- Ellis, A.J. (1968), Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interaction: Reaction with NaCl solutions and trace metal extraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 1356-1363.
- Ellis, A.J. and Mahon, W.A.J. (1967), Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 519-538.
- Fournier, R.O. and Truesdell, A.H. (1973), An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1255-1275.
- Gordon, L., Reimer, C.C. and Burtt, B.P. (1954), Distribution of strontium within barium sulfate precipitated from homogeneous solution. *Anal. Chem.*, **26**, 842-846.
- Gundlach, H., Stoppel, D. and Strübel, G. (1972), The hydrothermal solubility of barite. *Proc. 24th IGC*, **10**, 219-229.
- 一國雅巳 (1973/74), 温泉水から推定した黒鉱鉱液の化学. *地球化学*, **7/8**, 42-46.
- Kajiwar, Y. (1973), Chemical composition of ore-forming solution responsible for the Kuroko type mineralization in Japan. *Geochem. J.*, **6**, 141-149.
- Kajiwar, Y. and Honma, H. (1972), Lead content of barite coexisting with galena. An indicator of oxygen fugacity during ore formation. *Mining Geol. (Tokyo)*, **22**, 457-465.
- Kolthoff, I.M. and Noponen, G.E. (1938), Studies on aging of fresh precipitates. 17. The equilibrium between mixed crystals of barium lead sulfate and solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 197-201.
- Marshall, W.L., Slusher, R. and Jones E.V. (1964),

- Aqueous systems at high temperature, 14. Solubility and thermodynamic relationships for CaSO_4 in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ solutions from 40° to 200°C, 0 to 4 molal NaCl . *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 187-191.
- Maurel, C. (1973), Mechanism of hydrothermal sphalerite galena replacement at 300°C. *Econ. Geol.*, **68**, 665-670.
- Nriagu, J.O. and Anderson, G.M. (1971), Stability of the lead (II) chloride complexes at elevated temperatures. *Chem. Geol.*, **7**, 171-183.
- Rittenhouse, G., Fulton, III, R.B., Grabowski, R.J. and Benard, J.L. (1969), Minor elements in oil-field waters. *Chem. Geol.*, **4**, 189-209.
- Sato, T. (1974), Ores and ore minerals from the Shakanai mine, Akita Prefecture, Japan. *Mining Geol. (Tokyo) Spec. Issue*, No. 6, 323-335.
- Sato, T. (1972), Behaviours of ore-forming solutions in seawater. *Mining Geol. (Tokyo)*, **22**, 31-42.
- Sato, T. (1973), A chloride complex model for Kuroko mineralization. *Geochem. J.*, **7**, 245-270.
- 佐藤壯郎 (1973/74), 黒鉱鉱床の生成環境と鉱石構成元素の起源. 地球化学, **7/8**, 23-36.
- 鹿園直建 (1972), 熱水溶液中における硫化鉱物の溶解度. 鉱山地質, **22**, 403-412.
- 鹿園直建 (1974 a), 重金屬に富む沈積物を伴う現在の熱水系, 特にその化学組成, 同位体組成と起源 (I). 鉱山地質, **24**, 367-376.
- 鹿園直建 (1974 b), 重金屬に富む沈積物を伴う現在の熱水系, 特にその化学組成, 同位体組成と起源 (II). 鉱山地質, **24**, 425-435.
- 高橋 清 (1963), 東北日本内帯鉱床区における硫化鉱物中の微量成分に関する地球化学的研究. 地質調査所報告, No. 199.
- Takano, B. and Watanuki, K. (1974), Some geochemical implications of the lead content of barite from various origins. *Geochem. J.*, **8**, 87-95.
- 立見辰雄, 大島敬義 (1966), 小坂および花岡鉱山黒鉱鉱床産鉱石の鉱物組成. 日鉱誌, **82**, 1008-1014.
- Taylor, S.R. (1964), Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- Uchameyshvili, N. Ye., Malinin, S.D. and Khitarov, N.I. (1966), Solubility of barite in concentrated chloride solutions of some metals at elevated temperatures in relation to problems of the genesis of barite deposits. *Geochemistry Int.*, **3**, 951-963.
- Ueno, H. (1975), Duration of the Kuroko mineralisation episode: palaeomagnetic evidence. *Nature* (in press).
- Wedepohl, K.H. (1967), *Geochemie*. Walter de Gruyter, Berlin.