硫黄同位体温度計による対州, 豊羽, 神岡 Pb-Zn 鉱床の生成温度の推定

ESTIMATION OF FORMATION TEMPERATURE FOR THE TAISHU,
TOYOKAWA AND KAMIOKA Pb-Zn DEPOSITS ON THE BASIS
OF SULFUR ISOTOPE TEMPERATURE SCALE

清 棲 保 弘 (Yasuhiro Kiyosu)*
中 井 信 之 (Nobuyuki Nakai)*

The $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios of coexisting sphalerite and galena from Taishu, Toyohara and Kamioka Pb-Zn ore deposits have been measured to estimate the temperature of formation of ore deposit. All of the sphalerite samples were enriched in ^{34}S compared with galena. Sulfur isotopic fractionation between sphalerite and galena ranges from 1.5 to 2.0 permil in the Taishu and Kamioka deposits, while in the Toyohara deposits ranges mostly from 2.5 to 3.0 permil. The fractionation of coexisting samples from early stage vein in Toyohara deposits is smaller than those from later stage vein. Using these isotopic fractionations and experimental temperature scale (Kiyosu, 1973), the temperature of formation is estimated to be 350° to 400°C in Kamioka deposits, 300° to 350°C in Taishu deposits and 200° to 250° in Toyohara deposits. These isotopic temperatures are slightly higher than filling temperatures determined from fluid inclusions of quartz and sphalerite.

1. 緒 言

近年, 種々なタイプの鉱床における鉱物対の硫黄同位体比が測定され, 方鉛鉱, 黄銅鉱, 閃鉛鉱, 黄鉄鉱の順に ^{34}S が濃縮することが明らかになった。(例えば Gavelin *et al.*, 1960; Tatsumi, 1965)。さらに熱水鉱床における鉱物対の同位体分別係数は, 接触交代もしくは広域変成作用に関係する鉱床における, それらよりも一般に大きいことも明らかにされた (Tatsumi, 1965)。一方, Heath Steel や Broken Hill 変成鉱床の同位体分別を, それぞれ研究した Lusk and Crockett (1969) と Stanton and Rafter (1967) は, それぞれの鉱床における鉱物対の同位体分別がほぼ一定の値をとることを明らかにした。また, Mississippi Valley type を研究した Inckney and Rafter (1972) は早期から晩期の鉱化作用を通して同位体分別が若干変動していることを報告した。また, 本邦の黒鉱鉱床の硫黄同位体比を測定した Kajiwarra (1971) は彼の温度スケールから黒鉱の生成温度を約 250 °C と推定した。

筆者等は 1970 年以来, 本邦鉱脈型 Pb-Zn 鉱床を中心として熱水鉱床における閃亜鉛鉱と方鉛鉱間の硫黄同位

体分別を研究してきた。この論文では硫黄同位体分別を利用した温度スケールについて論じ, 次に深成鉱脈型の対州 Pb-Zn 鉱床と浅成鉱脈型の豊羽鉱床および接触交代型の神岡 Pb-Zn 鉱床における同位体分別について検討を行なう。そして同位体分別から著者の温度スケール (Kiyosu, 1973) を用いて, これらの鉱床の生成温度を推定する。

2. 同位体分別と同位体温度スケール

天然における硫黄の安定同位体には ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S があり, 硫黄同位体比としては ^{33}S , ^{36}S の存在度が少ないところから一般的に $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比が取り扱われている。天然では硫黄は単体硫黄と各種硫黄化合物が存在するが, 熱水鉱床で重要なものは, 還元硫黄である硫化鉱物と酸化硫黄である硫酸塩鉱物である。

熱水鉱床における硫化鉱物, 硫酸塩鉱物の硫黄同位体比変動の原因で主なものは鉱液中の溶存硫黄種と硫化鉱物, 硫化鉱物と硫化鉱物, 硫化鉱物と硫酸塩鉱物間における同位体交換平衡である。これらの同位体交換平衡は主に鉱物が鉱液から沈殿する際に起ると考えられている

* 名古屋大学理学部地球科学教室

(昭和 51 年 11 月 29 日受理)

が、その機構はまだ明らかでない。しかし熱水での同位体交換実験(清棲, 中井 1972; Kiyosu, 1973)の結果から判断して、硫化鉱物間の交換では溶液中の還元硫黄種(H_2S , HS^- , S^{2-})によって交換されるらしく、たとえば閃亜鉛鉱(ZnS)と方鉛鉱(PbS)間の同位体交換平衡は

すなわち $\text{Zn}^{32}\text{S} + \text{Pb}^{34}\text{S} \rightleftharpoons \text{Zn}^{34}\text{S} + \text{Pb}^{32}\text{S}$ となつて、平衡状態における同位体交換平衡定数 K は

$$K_{\text{sp-gn}} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sp}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{gn}}} \text{ であらわされる。ここで}$$

sp は閃亜鉛鉱, gn は方鉛鉱である。このように同位体交換反応の際一原子のみ関与する時には平衡定数 (K) は同位体分別係数 (α) に等しくなる。この α の温度依存は、一般に次の式であらわされる。

$10^3 \ln \alpha_{\text{sp-gn}} = A/T^2$ ここで A は同位体交換反応に固有の定数, T は絶対温度を, それぞれあらわす。一般に硫化鉱物間の同位体分別係数の温度依存は上式の A を決めることによって表わすことができる。

硫化鉱物の同位体比は δ 値で表現する。この δ 値とは硫黄同位体の場合、標準物質として隕石硫黄であるキャニオン・ディアプロ中のトロイライト (C, D, T) の同位体比をもとに、これからの千分率偏差 (‰) で表現する。

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{試料}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{C,D,T}}} - 1 \right] \times 10^3$$

同位体分別係数 α は次式のように表わされる。

$$\alpha = \frac{1 + (\delta^{34}\text{S}/10^3)_{\text{sp}}}{1 + (\delta^{34}\text{S}/10^3)_{\text{gn}}}$$

この α の値は硫化鉱物間の場合小さく、 $\delta^{34}\text{S}$ 値が 0 ‰ に近いから、次のように近似される。

$$10^3 \ln \alpha \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{sp}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{gn}} = \Delta_{\text{sp-gn}}$$

共生硫化鉱物間の硫黄同位体分別係数と温度との関係(温度スケール)は、理論的に Sakai (1968), Elcombe and Hulston (1975) によって、また実験的には Grootenboer and Schwarz (1969), Kajiwarra and Krouse (1971), Kiyosu (1973), Czamanske and Rye (1974) によって求められている。硫化鉱物では閃亜鉛鉱一方鉛鉱の組み合わせが一番よく研究されている。詳細な結果については、これらの論文を読んでいただくとして、Fig. 1 にこれまでに報告された閃亜鉛鉱一方鉛鉱同位体温度スケールを示す。Elcombe and Hulston (1975) の理論的温度スケールと Kajiwarra and Krouse (1971) と Kiyosu (1973) の実験的に求めた温度スケールとは誤差を考慮すれば、ほぼ一致することがわかる。200~400 °C の熱水鉱床について熱水での交換実験をもとに作られた Kiyosu (1973)

Fig. 1. Temperature dependence of ^{34}S exchange fractionation factor for the sphalerite-galena pair.

の温度スケールを用いて温度を求めることは妥当である。温度スケールは、この温度範囲では次式で近似される。

$$10^3 \ln \alpha_{\text{sp-gn}} = 8.91 \times 10^6 T^{-2} - 0.57$$

ここで T は絶対温度である。

3. 本邦 Pb-Zn 鉱床における閃亜鉛鉱と方鉛鉱間の同位体分別

深成鉱脈型および浅成鉱脈型として、それぞれ対州と豊羽 Pb-Zn 鉱床を、接触交代型として神岡 Pb-Zn 鉱床をえらんだ。各鉱床の地質概略は次のようである。

対州 Pb-Zn 鉱床は長崎県対馬に位置する中熱水性 Pb-Zn 鉱脈鉱床である。対馬は古第三系の頁岩を主として砂岩を挟在する対州層群からなり、新第三紀中新世に貫入した花崗岩が島の南方に位置して対州層群の一部をホルンフェルス化している。鉱床は、この花崗岩の西側の対州層群中に胚胎し、鉱石は磁鉄鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱からなる。鉱脈は層面系と南北系とに区別され帯状配列が見られる。すなわち下部より石英帯、硫磁鉄鉱-閃亜鉛鉱帯、閃亜鉛鉱-方鉛鉱帯、方解石帯となっている。鉱液は層面鍾から南北鍾に流入したとされている (Imai *et al.*, 1971)。

北海道の南西部に位置する豊羽 Pb-Zn 鉱床は中新世の本山層、長門層に属するプロピライト、砂岩、頁岩、礫岩中に胚胎する浅熱水性鉱脈鉱床である。鉱石は黄鉄鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱で脈石として石英と菱マンガン鉱を伴う。鉱脈は早期と考えられる E-W 系鉱脈と晚期と考えられる NW-SE 系鉱脈とからなる。前者が、これら硫化鉱物の他に石英を主とするのに対し、後者は硫化鉱物の他に菱マンガン鉱と方解石からなっていて縞状構造

が著しいのを特徴とする (Shikazono, 1974)。

神岡 Pb-Zn 鉱床は飛騨片麻岩類に挟在する晶質石灰岩中に胚胎する接触交代鉱床である。白亜紀末に飛騨片麻岩類に貫入した花崗斑岩が鉱化作用と深い関連があるとされている。鉱床は主に柄洞、円山、茂住の3鉱床群からなる。鉱石はヘデンベルグ輝石を主に閃亜鉛鉱を伴なうスカルン型(空地)と方解石と石英を伴なう閃亜鉛鉱と方鉛鉱からなる熱水交代型(白地)からなる(塩原 1961; Takenouchi and Imai, 1975)。

密接に共存し、明らかに同時期に共生関係にあったと思われる閃亜鉛鉱と方鉛鉱の共存試料を刈州鉱床においては日見鍾(N-S系)から9個と千人間歩鍾(層面系)から12個それぞれ採集した。また豊羽鉱床では宗谷鍾(NW-SE系)から10個、但馬鍾(E-W系)から6個採集した。神岡鉱床地域では柄洞鉱床から同様な試料を白地・空地合せて22個採集した。

共生試料は肉眼と顕微鏡下でのハンドピッキングおよびアイソダイナミックセパレーターを用いて分離し、さらに神岡鉱床の試料については浮選を併用して分離した。分離精度は90%以上である。

閃亜鉛鉱と方鉛鉱は6N HClでH₂Sに分解し、酢酸カドミウム溶液に吸収させてCdSとして沈澱後、硝酸銀溶液を加えて硫化銀にする。この硫化銀を1200°Cで炭酸ガスを除却した空气中で燃焼させSO₂とした。

Fig. 2. Plot of $\delta^{34}\text{S}$ values for galena versus sphalerite.

この二酸化硫黄を質量分析計で同位体比を測定した。測定精度は $\pm 0.2\text{‰}$ である。

(1) 刈州・豊羽 Pb-Zn 鉱床の同位体分別

閃亜鉛鉱、方鉛鉱の同位体比を測定した結果を Fig. 2 に示す。すべての試料で閃亜鉛鉱に³⁴Sが濃縮されて

Fig. 3. Frequency histograms of fractionation factors between sphalerite and galena from the Taishu and Toyoha deposits.

おり、これまでの報告と一致する。閃亜鉛鉱と方鉛鉱間の同位体分別 (Δ_{sp-gn}) を Fig. 3 に示す。対州 Pb-Zn 鉱床の Δ_{sp-gn} は 1.0 から 2.0‰ に集中するのに対し、豊羽鉱床のそれは 2.5 から 3.0‰ に若干集中する傾向がみられる。対州の Δ_{sp-gn} は豊羽のそれよりも小さいのが多い。豊羽の Δ_{sp-gn} は、その値に巾があるのを特徴とする。

次に早期から晩期の鉱化作用を通して同位体分別の変化を検討すると対州鉱床において層面錐の千人間歩錐と南北錐の日見錐で Δ_{sp-gn} に明確な差は見られない。若干日見錐に Δ 値の大きいのが多く見られる。しかしながら、豊羽鉱床では早期鉱脈の但馬錐は晩期鉱脈の宗谷錐にくらべて Δ_{sp-gn} が小さく、但馬錐の Δ_{sp-gn} が変動している。

各鉱脈内における帯状配列や深度によって Δ_{sp-gn} が変化する傾向は、宗谷錐のみ深度によって見られた程度であり、一般にはほぼ一定の値をとる傾向にあった。各鉱脈内の Δ_{sp-gn} はあまり変動しないようである。

(2) 神岡 Pb-Zn 鉱床の同位体分別

栃洞鉱床の閃亜鉛鉱と方鉛鉱の同位体比について Fig. 2 に示す。鉱脈型と同様な結果である。 Δ_{sp-gn} は Fig. 4 に示すように対州鉱床のそれと同様に 1.5 から 2.0‰ 付近に集中する。しかしながら対州に比べて Δ_{sp-gn} は

小さい値が多く、その変動は大きい。これは鉱床タイプのちがいや鉱体の大きさによるものと思われる。奎地と白地の Δ_{sp-gn} については両者に差がみられなかった。鉱体が大規模にもかかわらず Δ_{sp-gn} が比較的均一なのは特徴的である。

4. Pb-Zn 鉱床の生成温度

同位体比から判断して対州、豊羽、神岡鉱床における閃亜鉛鉱と方鉛鉱は同位体平衡にあったと思われるので Δ_{sp-gn} から Kiyosu (1973) の温度スケールを用いて温度を求めた。そしてその結果を Fig. 5 に示す。

神岡 Pb-Zn の鉱床の同位体温度は 240 から 440°C であり対州と豊羽鉱床では、それぞれ 280 から 480°C および 210 から 600°C である。大部分の温度は、神岡で 350 から 400°C に、対州鉱床で 300 から 350°C、豊羽で 200 から 250°C に集中する。神岡と対州では温度の差は明確でないが、若干神岡が高い。各鉱脈の平均温度は対州鉱床において千人間歩錐が 340°C、日見錐が 330°C、豊羽鉱床で但馬錐が 340°C、宗谷錐が 250°C である。

これらの生成温度 (同位体温度) を流体包有物温度と比較したのが Fig. 6 である。鉱床の生成温度の下限を示す流体包有物の均質化温度は (真の生成温度を知るためには) 圧力や組成の補正が必要である。しかも対象とな

Fig. 4. Values of $10^3 \ln \alpha$ from the Kamioka deposits.

Fig. 5. Isotopic temperatures determined from the sulfur isotopic fractionation between sphalerite and galena.

Fig. 6. Plot of filling temperatures versus isotopic temperatures.

Open and solid circles indicate Tajima and Soya sulfide samples, respectively.

る鉱物は一般に石英で、閃亜鉛鉱は少ない。この図にあげた鉱床は流体包有温度が報告されているものだけを対象とした。対州鉱床の日見鍾については Imai *et al.*, (1971) によって、豊羽鉱床については 但馬鍾が矢島、岡部 (1971), 宗谷鍾は Shikazono (1974) によって求められた流体包有物温度を参考にした。対州鉱床における日見鍾の流体包有物温度が 200 から 300 °C に対し、同位体温度は 300 から 400 °C となっており、豊羽鉱床においても同様な傾向がみられる。すなわち同位体温度は流体包有物温度に比較して若干高い。同位体温度の下限と流体包有物温度の上限がほぼ一致する。一方、図中にプロットされた点は豊羽鉱床の同位体温度を求めた閃亜鉛鉱や、それと共存する石英を用いて流体包有物温度を求めた結果を示す。測定試料は少ないが、2つの例外を除いて、両者共誤差範囲内ではほぼ一致していることがわかる。流体包有物温度と同位体温度とのずれは、恐らく硫化鉱物と石英の晶出時期のちがいを表わしているのではないだろうか。神岡鉱床については流体包有物温度の報告はないが、鉱床生成に関係があるとされる花崗斑岩中の石英の流体包有物温度が Takenouchi (1975) によって測定されている。それによると 300 から 400 °C に大部分温度が集中する。また鉱床のデクレビテーション法による生成温度の推定が塩原 (1961) によってなされ、閃亜鉛鉱から求めた温度は 200 から 400 °C できるので同位体温度に近い。

閃亜鉛鉱一方鉛鉱同位体温度スケールによって求めた

同位体温度は同一試料から求めた流体包有物温度と一致するので、生成温度とみなして妥当であろう。圧力補正せずに硫化鉱物の生成温度を求めることができるのは同位体温度スケールの利点と言える。

5. 問題点

硫黄同位体によって硫化鉱物の生成温度を推定する場合に、一番問題になるのは、共存する硫化鉱物対が生成時の温度で同位体交換平衡に達していたかどうかである。対州や神岡鉱床のように、共存硫化鉱物の同位体分別係数が、ほぼ一定値を示している場合には平衡が成立していたものと考えられる。一方豊羽鉱床のように同位体分別係数が変動する場合、理論的あるいは実験的に明らかにされている硫化鉱物の ^{34}S 濃縮順序に一致しているので、恐らく平衡であったろうと考えらる。しかし、この点については問題がある。すなわち同位体分別係数の不均一性、は鉱物対が部分的に同位体非平衡の状態で沈澱したのか、鉱液から沈澱後、鉱液と同位体の再交換したのか、はっきり結論を下せない。これは今後の問題である。

同位体温度計についての一般的な今後の問題として、硫黄同位体比の測定精度をあげて、鉱体や鉱脈内の同位体分別を詳細に明らかにする必要性があげられる。また他の硫化鉱物対(例えば黄鉄鉱-閃亜鉛鉱)の温度スケールを併用して、より硫化鉱物の生成温度を明らかにすることも重要である。さらに同一試料についての同位体温

度と流体包有物温度のデータをふやして厳密な比較を行ない、両者が本当に一致するものなのか、あるいは差があるものなのかを検討する必要がある。

6. ま と め

本邦の Pb-Zn 鉱床における閃亜鉛鉱と方鉛鉱の硫黄同位体比を測定し、これら硫化物間の同位体分別と、それから求めた生成温度を検討した。その結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 深成鉱脈型の対州鉱床と接触交代型の神岡の鉱床の $\Delta_{\text{sp-gn}}$ は均一で、共に 1.5 から 2.0 ‰ に集中する。
- (2) 浅成鉱脈型の豊羽鉱床における $\Delta_{\text{sp-gn}}$ は、やや変動しているが、大部分は 2.5 から 3.0 ‰ に集中する。
- (3) 鉱脈内の $\Delta_{\text{sp-gn}}$ は対州、豊羽鉱床共にほとんど変動しなかった。しかし、豊羽鉱床において早期鉱脈の $\Delta_{\text{sp-gn}}$ は晩期鉱脈のそれに比べて小さい値を持つ。
- (4) 同位体分別から生成温度を求めた結果、神岡鉱床では 350 から 400 °C、対州鉱床で 300 から 350 °C、豊羽鉱床で 200 から 250 °C に集中する。
- (5) 同位体による生成温度と流体包有物温度を比較すると、後者が若干低い。しかしながら、豊羽鉱床について同一試料で厳密な比較をすると、測定誤差範囲で両者は、ほぼ一致していると考えられる。

謝 辞

本研究にあたり、九州大学工学部向山広教授から神岡鉱山の硫化物試料の一部をいただいた。また東京大学理学部鹿園直建博士には豊羽鉱山の試料について流体包有物温度を測定していただいた。さらに名古屋大学理学部長沢敬之助教授には本稿の御校閲をいただいた。以上の方々に厚く御礼を申しあげる。

引用文献

- Czamanske, G.K., and Rye, R.O. (1974), Experimental determinations of the sphalerite-galena sulfur isotope fractionations. *Econ. Geol.*, **69**, 17-25.
- Elcombe, M.M. and Hulston, J.R. (1975), Calculation of sulfur isotope fractionation between sphalerite and galena using lattice dynamics. *Earth Planet. Sci. Letters*, **28**, 172-180.
- Gavelin, S., Parwel, A. and Ryhage, R. (1960), Sulfur isotope fractionation in sulfide mineralization. *Econ. Geol.*, **55**, 510-530.
- Grootenboer, J. and Schwarz, H.P. (1969), Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. *Earth Planet. Sci. Letters*, **7**, 162-166.
- Imai, H., Takenouchi, S. and Kihara, T. (1971), Fluid inclusion study at the Taishu mine, Japan, as related to geologic structure. Proc. IMA-IAGOD Mtg. 70, IAGODO vol. 321-326.
- Kajiwar, Y. (1971), Sulfur isotope study of the Kuroko ores of the Shakanai No. 1 deposits, Akita Prefecture, Japan. *Geochem. Jour.*, **4**, 157-181.
- Kajiwar, Y. and Krouse, H.R. (1971), Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Canadian Jour. Earth Sci.*, **8**, 1397-1408.
- 清棲保弘, 中井信之 (1972), FeS_2 - PbS - H_2O 系におけるイオウ同位体の分配について, 地化討論会講演要旨
- Kiyosu, Y. (1973), Sulfur isotopic fractionation among sphalerite, galena and sulfide ions. *Geochem. Jour.*, **7**, 191-200.
- Lusk, J. and Croket, J.H. (1969), Sulfur isotope fractionation in coexisting sulfides from the Heath Steele B-1 ore-body, New Brunswick, Canada. *Econ. Geol.*, **64**, 147-155.
- Pinckney, D.M. and Rafter, T.A. (1972), Fractionation of sulfur isotopes during ore deposition in the Upper Mississippi Valley Zinc-Lead district. *Econ. Geol.*, **67**, 315-328.
- Sakai, H. (1968), Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. Jour.*, **2**, 29-49.
- Shikazono, N. (1974), Physicochemical environment and mechanism of volcanic hydrothermal ore deposition in Japan, with special reference to oxygen fugacity. *Jour. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, **19**, 27-56.
- 塩原幹治 (1961), 神岡鉱山産鉱物の生成温度ならびに化学組成について, 鉱山地質, **11**, 344-349.
- Stanton, R.L. and Rafter, T.A. (1967), Sulfur isotope ratios in co-existing galena and sphalerite from Broken Hill, New South Wales. *Econ. Geol.*, **62**, 1088-1091.
- Takenouchi, S. and Imai, H. (1975), Glass and fluid inclusions in acidic igneous rocks from mining areas in Japan. *Econ. Geol.*, **70**, 750-769.
- Tatsumi, T. (1965), Sulfur isotopic fractionation between coexisting sulfide minerals from some Japanese ore deposits. *Econ. Geol.*, **60**, 1645-1659.
- 矢島淳吉, 岡部賢二 (1971), 手稲, 千歳地域の金属鉱石について, (演旨) 鉱山地質, **21**, 49.