地球表層圏における鉱床元素の循環

梶 原 良 道*

Exogenic Geochemical Cycling of Ore-forming Elements on the Earth

Yoshimichi KAJIWARA*

Abstract: Determining the source of mineral-forming elements in an ore deposit has proved difficult, since there are no unequivocal criteria for distinguishing “exogenic” ore minerals which are derived from the surficial reservoir where biogeochemical processes prevail from “endogenic” ones which are originated from the deep-seated reservoir (i.e. mantle) through magmatic processes. The most commonly used criteria, those based on sulfur isotope data, have been often ambiguous: similar isotopic patterns can be generated by biological reactions and high temperature exchange reactions between sulfide and sulfate. Some insight into environmental controls on mineralization and processes of ore formation can be gained by studies of modern sedimentary environments. In this paper, I briefly review the known present-day sources of ore-forming elements, and attempt to assess the potential contribution of biologically-controlled sources to ore genesis, in the light of information obtained from some recent geochemical examinations of marine sediments and stratabound-type mineralizations.

1. はじめに

地球表層圏は、大気・海洋・生物・シアルなど他惑星との相違を際立たせているユニークな要素系から成るまさに地球の顔であり、内部過程に由来する物質流のターミナルであると同時に地球外物質の直接的インパクトにもさらされ続けてきた領域である。従ってその変遷様式には、内部過程は勿論のこと宇宙との相互作用をも含めた、地球総体の個性的発達史を跡付ける直接的あるいは間接的な情報が集約されているに違いない。原始地球の成立に関するモデルや理論がほぼ出尽くしたかに見える今日、表層圏要素系に対する精緻な物質科学的キャラクターゼーションは今一度総力を結集すべき共通の課題ではなかろうか。

表層圏は、質量こそ小さいが化学的活性が極めて高く、とりわけ流体と生物を介した速い物質循環と多様な相形成を伴う著しい元素分別によって特徴づけられている、極めてダイナミックな世界である。このような表層圏の性格を象徴している地質現象の一つとして、鉱床の

形成を挙げることができるであろう。鉱床は言わば流体の化石であり、そこに見られる極端な元素の偏在と分別は他の一般的岩石に比較して圧倒的である。鉱床の成因を究めることは、このような元素分布の特異性を支配している自然原理を探ることであり、それは表層圏のトータルな営みの歴史を解読することに通じるであろう。

2. 鉱床硫黄の起源

硫黄同位体地球化学はこれまでの鉱床成因論の動向を大きく左右してきた。ここでは先ず鉱床硫黄の起源に関する同位体的情報を概観しておこう。Fig. 1は、層準規制型塊状鉱床の硫化物硫黄(MOS: Major Ore Sulfur)および通常の頁岩中の硫化物硫黄(NSS: Normal Shale Sulfur)の同位体比データを、蒸発岩の研究から推定されている同時代の海水硫酸塩硫黄の値に対する見かけの分別係数に換算して総括した例である。明らかなように、MOSとNSSは見事なバイモーダル分布を示し、後者の平均分別係数は前者のその凡そ2倍となっている。Fig. 1には、レファレンスとして、硫黄還元バクテリア純粋培養系における硫酸イオンの硫化水素への還元過程で生じる同位体効果の実験値も同じスケールで示されている。ここで注目すべきは、MOSの対海水硫酸塩分別係数の分布パターンおよび平均値が、硫黄還元バクテリアによる同位体効果とほぼ定量的に調和していることで

1991年8月22日受理

* 筑波大学地球科学系

Institute of Geoscience, University of Tsukuba, Tsukuba-city, Ibaraki 305

Fig. 1 Sulfur isotopic data from Phanerozoic stratabound ores (MOS: Major Ore Sulfide) and marine shales (NSS: Normal Shale Sulfide) represented as per mil differences with respect to contemporaneous seawater sulfates (above) and kinetic sulfur isotope effects of bacterial dissimilatory sulfate reduction in laboratory systems (below). [Reproduced from Kajiwara (1989)]

ある。この事実は、MOS が本質的に海水硫酸イオンを起源とする硫黄還元バクテリアの代謝産物であること、を強く示唆している。硫黄還元バクテリアが代謝生成した還元態硫黄を直接堆積系に固定せしめるには、それらが再び酸化されない環境が必須である。即ち、MOS の同位体的性格は、同時に、硫黄酸化バクテリアの存在しない無酸素的還元堆積盆の出現を意味していることになろう。一方 NSS は、いったん形成された還元態硫黄が酸化され、堆積物系の主要な二次的酸化態硫黄源となり、再び還元サイクルを経て続成的に固定されるに至っ

たものであろう。即ち NSS の同位体的性格は、硫黄酸化バクテリアが堆積物系表層で卓越している通常の富酸素的酸化堆積盆において決定づけられた可能性がある。MOS と NSS の顕著な同位体的分化には堆積盆の酸化還元条件およびそれと連動した微生物生態系の構造が本質的に関わっていることに留意したい (Fig. 2)。最近、北海道の K/T 境界堆積シーケンスにおいて全岩硫化物硫黄の顕著な同位体比異常が見いだされた (Fig. 3)。同境界期の海水硫酸塩硫黄に対する見かけの分別係数に注目すると、異常層の硫化物および上下層の硫化物はそれ

Fig. 2 Microbial environmental controls on the isotopic differentiation between MOS and NSS. [Reproduced from Kajiwaru (1989)]

Fig. 3 Sulfur-geochemical profile of the Kawaruppu siltstone sequence spanning the K/T boundary. [Kajiwaru and Kaiho (in press)]

Fig. 4 Isotopic data for some granitoids from Japan (MT-series and IL-series), Australia (I-type and S-type) and China (Series 1 and Series 2). DC: deep-seated component (MORB). [Compiled by Kajiware (1991)]

ぞれ MOS および NSS に比較し得る同位体の性格を有している。岩相の均質な海成層内で見いだされたこの同位体的分化の事実、MOS と NSS の起源に対する上記の見方を強く支持しているように思われる。

鉱床成因論の世界では今なお Plutonists と Neptunists の自然観が深刻に対立している。この対立は古典的なしかし未解決のいわゆる花崗岩問題と深く関わっている。近年の花崗岩成因論は様々な岩石系列の発見によって飛躍的に活性化された。周知の通り、これらの岩石系列相互間には系統的な同位体地球化学的性質の相違がある (Fig. 4)。酸素やストロンチウムの同位体的相違に関しては、低い値をもつ物質 (例えばマントル物質) と高い値をもつ物質 (例えば既存の地殻物質) からなる単純二成分系での混合比率の問題として扱うことも可能であろう。ここで注目したいのは、我が国の磁鉄鉱系列-チタン鉄鉱系列相互間で見いだされた硫黄同位体比の顕著な対照性である。この対照性は、マントル硫黄の同位体比が隕石の値とほぼ等しいと見なすかぎり、単純な二成分系混合モデルでは説明が困難である。その意味で、花崗岩成因論を制約する最も厳しい情報の一つであると思われ

Fig. 5 Sulfur isotopic age curves. A: seawater sulfate, B: average MOS and C: average NSS. General isotopic natures of submarine volcanic and sedimentary terrains may be defined by these curves. [Kajiware and Sasaki (1987), Kajiware (1991)]

る。隕石値を中心にして正負両方向に広がるこのような硫黄同位体分別は海成地質系の際だった特徴でもある。Fig. 5 は、海水硫酸塩硫黄 (蒸発岩)、鉱床硫化物硫黄 (MOS) および頁岩硫化物硫黄 (NSS) それぞれの平均同位体比の時代変化を模式的に示したものである。面白いことに、これらの変動曲線で画される高同位体比領域と低同位体比領域はそれぞれ磁鉄鉱系列花崗岩の同位体比変化巾とチタン鉄鉱系列花崗岩の同位体比変化巾に概ね比較できる。少なくともこれらの花崗岩に関する限り、含まれている硫黄の大部分はかつて地表で陽の目を見た履歴を有している可能性があることを指摘しておきたい。

3. 鉱床重金属元素の起源

鉱床の重金属元素組成はそもそも何によって決定づけられているのであろう。勿論、個々の鉱床地質体それぞれの形成過程には局所的な様々の示強示量因子が関与しているに違いない。しかしながら、ある型の鉱床が生成の時代や地理的場の相違を越えて他の型の鉱床と区別し得るある一定範囲の組成を有しているという事実は、鉱床の形成がより本質的な地球規模のシステムコントロールの支配下にあることを暗示しているように見える。このようなシステムコントロールは、時空を越えて比較的均質な性格を保持してきた巨大な地球化学リザーバーによってのみ可能であろう。前章の議論を援用すれば、海洋こそがその最有力候補であると思われる。

海水中の微量重金属元素は主に生物源物質からなる沈降粒子によって海洋底に運搬され、微生物活動の関与す

Fig. 6 Distribution of chemical elements (Zn-normalized abundances in weight) in Nodule and Kuroko as compared with PUMOS. [Kajiwara and Hirayama (1983), Kajiwara (1991)]

る統一的酸化還元分別作用を経た後、堆積物成分として固定される。堆積系の酸化還元条件は溶存酸素の動的収支に大きく依存している。一般に、生物基礎生産量の大きい大陸縁辺海域では酸素の消費速度が供給速度を上まわるため還元過程が卓越し、生物基礎生産量の小さい外洋海域では逆に酸化過程が卓越している。その結果、有機質黒色泥に代表される強還元性堆積物と赤粘土に代表される強酸化性外洋堆積物といった堆積地球化学的分化が生じる。微量重金属元素はこれらの堆積物を形成する過程において著しい分別作用を受ける。

著者は、鉱床の重金属元素も海洋におけるこのようないわば日常的な元素除去過程を経たものであろうと考え、鉱床共通の仮想的始原物質をPUMOS (Primitive Undifferentiated Metalliferous Organic Sediment) と愛称している。PUMOSは、主に生物源物質からなる沈降粒子が集積したものであり、その実体の詳細についてはセジメントトラップによる地球化学的研究の集大成を待たねばならない。しかし、PUMOSの元素組成比をモデル化することは可能である。海洋化学分野における基礎原理として定常海洋観に基づく元素の平均滞留時間の概念がある。これを逆に援用して定義される除去元素のフラックス比がそれである(この組成比そのものは実はいわゆる地殻元素存在度と等価である)。PUMOS仮説が的を射ているとすれば、鉱床の重金属元素分布様式は海成堆積物系におけるそれと調和的であるに違いない。以下、PUMOS尺度に基づく検討例のいくつかを示す。

マンガン団塊は外洋底の強酸化性環境で生成した代表的酸化物鉱床であり、我が国の黒鉱は緑海の強還元性環

Fig. 7 Relative abundance ratios of some heavy metals in Nodule and Kuroko with respect to PUMOS. M: whole Pacific, GH: central Pacific, A and P: USGS standards. The elements are arranged in the order of abundance in PUMOS. [Compiled by Kajiwara (1991)]

境で生成した代表的硫化物鉱床である。Fig. 6は、これらの鉱床の平均元素組成(Zn=1とした重量比)をPUMOSのモデル組成(同様にZn=1とした重量比)に対して表示したものである。両鉱床の元素分布様式は一見して対照的である。Fig. 7はさらに、共通にデータの得られているいくつかの元素について、PUMOS尺度

Fig. 8 Relative abundance ratios of heavy metals in Pacific pelagic sediments and Miocene shales from Kuroko area. GH: central Pacific sediments; B, E, M: an example showing the relationship between bulk (B), extractable fraction (E) and micronodule (M) in the sediments; AS: shale (world average). [Compiled by Kajiwar (1991)]

Fig. 9 Relative abundance ratios of heavy metals in Besshi-Type and Bedded Manganese ores from Japan. [Compiled by Kajiwar (1991)]

で規準化した組成比パターンを比較したものである。両者の組成比パターンは見事な幾何学的対称性を示している。マンガン団塊と黒鉱はまさに PUMOS を共通起源とする一次的な対の酸化還元分化産物であると見なせるであろう。同様の幾何学的対称性は、外洋深海底の酸化

Fig. 10 Relative abundance ratios of heavy metals in surface sediments from Japan Sea. E: extractable fraction. [Yin et al. (1989) and Kajiwar (1991)]

Fig. 11 Compositional similarity between Besshi-Type ore and a framboidal pyrite from Framvaren fjord. [Kajiwar (1991)]

的堆積物と黒鉱分布地域の泥質岩との間にも認められる (Fig. 8)。前者に含まれている抽出性酸化物フラクションの組成比パターンはマンガン団塊のそれと全く区別し得ない。後者の組成比パターンもおそらく黒鉱類似組成を持つ硫化物フラクションによって決定づけられているのであろう。一方我が国の中古生界には別子型硫化物鉱床と層状マンガン鉱床が広く分布している。Fig. 9 図はこれら両鉱床型それぞれの平均組成比パターンを同様に比較したものである (層状マンガン鉱床の組成比はマンガン団塊のそれと著しく異なっていることに注意)。両者の間にもやや折れ曲がった PUMOS 尺度に対する対

Fig. 12 Geochemical setting of the ocean (biological productivity and manganese budget) and redox differentiations of sediments and ores. [Kajiwara (1991)].

称性があるように見え、共通のシステムコントロールを受けた分化産物であることが想像される。興味あることに、層状マンガン鉱床の組成比パターンは日本海沖に分布している弱酸性褐色泥薄層およびその抽出性酸化物フラクシヨンの組成比パターンと見事に一致しており (Fig. 10), 別子型鉱床の組成比パターンは北欧フィヨルドの停滞貧酸素水系に産する黄鉄鉱フランボイド微粒子のそれに類似している (Fig. 11)。

鉱床と海成堆積物との間に見られる以上のような重金属元素分布様式の類似性は、鉱床が本質的に堆積物中の微量鉱石成分 (酸化物フラクシオンや硫化物フラクシオン) と同じシステムコントロールを受けたものであることを暗示しているように見える。それはおそらく海洋の恒常性を維持せしめる方向に作用しているトータルな営みであるというべきであろう (Fig. 12)。大洋底拡大軸でスモーカーが作りつつあるチムニー鉱床はしばしば黒鉄型鉱床や別子型鉱床に比較される。確かにこれらの組成は互によく似ている。チムニー鉱床もまたおそらく同じシステムコントロールの支配下にあるのであろう。酸性マグマ活動には亜鉛-鉛鉱化作用が伴い、塩基性マグマ活動には銅鉱化作用が伴う、という古典的対応図式には今や余りにも多くの重要な例外が知られている。鉱床型の起源と化学的分化の問題は今一度根本から問い直

Fig. 13 The Fe-Mn mineralization and Zn-Cu-Pb mineralization in the earth's history. [Kajiwara (1985, 1988)]

す必要があるように思われる。

4. 鉱床生成史と地球環境：あとがきに代えて

縞状鉄鉱層 (BIF) に代表される Fe-Mn 系酸化物鉱床と黒鉄等に代表される Zn-Cu-Pb 系塊状硫化物鉱床は地球史を通じて出現している二大鉱床類型である。ファーストオーダーの時代分布に注目すれば、これらの出現は同時的であるというよりはむしろ交替的である (Fig. 13)。小論の立場によれば、このような交替的出現は地球表層環境の周期的なゆらぎを記録していることになろう。黒海や北欧フィヨルドにおける研究から明らかなように、これらの金属元素の移動性 (溶解度) は溶存酸素消滅境界 (O_2 - H_2S interface) を境にして対照的に変化する。即ち、Fe や Mn の濃度は上位の富酸素水中で最小、下位の無酸素水中で最大となるのに対して、Zn, Cu, Pb のそれは全く逆の挙動を示す。ある型の鉱床を大量に形成せしめるにはそれを構成する金属元素のポテンシャルが最大であるようなりザーバーの存在が必須条件である。このことに注目すれば、Fe-Mn 系鉱床生成期と Zn-Cu-Pb 系鉱床生成期はそれぞれ無酸素海洋 (Anoxic Ocean) 卓越期と富酸素海洋 (Oxic Ocean) 卓越期を意味していることになろう。現在の海洋が深層まで広く富酸素化しているのは、氷床の発達した極地域から潜り込ん

Fig. 14 A cartoon showing two contrasting types of the earth's surficial environment.

でいる水塊が表層の酸素を送り続けているからであるという。無酸素海洋卓越期と富酸素海洋卓越期はまた、それぞれ温暖環境(Greenhouse State)卓越期と寒冷環境(Icehouse State)卓越期に比較できるのかも知れない(Fig. 14)。

以上、鉱床地球化学的に見た地球表層圏の一断面についてかなりバイアスのかかったレビューを試みた。論理がやや循環しているのが気になるが、それは与えられたテーマの本質が顕われているものとご寛容いただければ

幸いである。尚、テキストでは多くの歴史的文献の引用をすべて省略した。それらの多くは以下に記す著者の総説雑文に引用されている。

文 献

- 1) 梶原良道・平山晴彦(1983): 黒鉱鉱床の続成化学分化作用. 鉱山地質, 33, 327-336.
- 2) 梶原良道(1985): 鉱床生成と地球環境. 地質ニュース, 376, 46-59.
- 3) Kajiwara, Y. (1985): The earth's metallogenesis and paleoenvironment. Ann Rep., Inst. Geosci., Univ. Tsukuba, 11, 57-63.
- 4) Kajiwara, Y. and Sasaki, A. (1987): Sulfur isotopic similarity between crude oils and kuroko sulfides from the Green Tuff region of Japan. Mining Geol., 37, 199-203.
- 5) 梶原良道(1988): 海洋環境における鉱床形成と生物活動. 「海洋生物の石灰化と系統進化」(大森昌衛ほか編), 15-35, 東海大出版会.
- 6) Kajiwara, Y. (1989): The potential contribution of biologically controlled sulfur sources to ore genesis. Ann. Rep., Inst. Geosci., Univ. Tsukuba, 15, 96-101.
- 7) Yin, J.-H., Kajiwara, Y. and Fujii, T. (1989): Distribution of transition elements in surface sediments of the southwestern margin of Japan Sea. Geochem. J., 23, 161-180.
- 8) 梶原良道(1991): 本邦構造地質帯の鉱床地球化学的比較研究. 文部省科研費成果報告書, 60p.