

JNC TJ6602 96-001

~~PNC PJ6602 96-001~~

社内資料

本資料は 1996 年 9 月 20 日付けで登録区分  
変更する。

人形峠環境技術センター  
環境保全技術開発部 管理課

# 硫化鉍物の分析に基づく熱水特性解析に 関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1996年8月

東京大学大学院理学系研究科

島崎 英彦

## 目 次

要旨と Abstract	1
1. クリステイーレーク 鈹床産硫化鈹物の研究	2
1・1 用いた試料	2
1・2 測定方法	2
1・3 測定結果	3
1・4 考察	4
1・5 硫化物の組織と構造	5
2. 硫黄同位体温度計	13
2・1 温度計の原理	13
2・2 実験的研究と温度計の確立	15
2・3 応用例	21
2・4 温度計の問題点と課題	25
3. 引用文献	27

# 硫化鉱物の分析に基づく熱水特性解析に関する研究

東京大学大学院理学系研究科

島崎 英彦

## 要 旨

カナダのサスカчевワン盆地の南東の端に位置するクリスティーレーク鉱床から得られた試錐試料の一部について、硫化鉱物の硫黄同位体組成についての検討を行い、鉱化モデルの構築に必要な熱水の温度を推定することを試みた。今回検討した試料では、温度計が適用できるようなペアをなす鉱物の回収が充分に行えず、温度の決定には至らなかった。しかし分析の結果、試料の採取部位ごとに含まれる硫化鉱物の硫黄同位体組成は大きく変化していることが明らかとなり、熱水の物理化学的条件の局所的な揺らぎか、成因の異なる硫化鉱物が非平衡に混在している可能性などが示唆された。

共存する異なる鉱物間の安定同位体組成の差を用いて生成温度を推定する方法について、その原理と応用上の問題点、応用例などについて概説した。

## Studies on the characteristic features of hydrothermal solutions based on sulfide mineral analyses

Hidehiko Shimazaki

Science Division, Graduate School, The University of Tokyo

### Abstract

In order to estimate the temperature of hydrothermal solutions responsible for the formation of the Christie Lake uranium deposit located near the southeastern end of Saskatchewan basin, Canada, sulfur isotopic composition of sulfide minerals was measured for some drill core samples from the deposit. Unfortunately, however, it was failed to obtain enough amount of paired minerals for isotopic measurement by separation, and geothermometry could not be applied. Sulfur isotopic composition of each mineral in different specimens, and of bulk rock specimens, is considerably variable, suggesting possible local changes of physico-chemical condition of hydrothermal solutions, or suggesting disequilibrium co-existence of sulfide minerals with different geneses, among others.

Given briefly are principle for geothermometer using stable isotopic compositions of co-existing minerals and examples of natural application of sulfur isotope geothermometer.

## 1. カナダ クリステイーレーク 鉱床産硫化鉱物の研究

カナダのサスカチュワン州北部に位置し、ウランの濃集を伴うクリステイーレーク 鉱床において、試錐試料中にみられる硫化物の硫黄同位体組成について検討した結果を報告する。この検討の目的は、硫黄同位体温度計を用いて、鉱化モデルの構築に必要な熱水の温度の推定を試みることにある。鉱床の全体的な特徴や、伴う硫化鉱物の種類・化学組成などについては、すでに動力炉・核燃料開発事業団による詳しい報告があるので、ここでは省略する。

### 1・1 用いた試料

試錐試料の中から、硫化鉱物を多く含み硫黄同位体組成が検討できそうな試料を幾つかピックアップした。後述のように、硫黄同位体組成を温度計に用いるためには、適当な硫化鉱物のペアが存在する必要があるが、これまでの検討結果から、本鉱床からの試料では唯一黄鉄鉱と黄銅鉱の組み合わせが、温度計が適用できる可能性があると判断された。用いた試料の試料番号と分析に供した部分（全岩または鉱物）は以下の通りである。

10045	全岩
10075	黄銅鉱
10080	黄銅鉱
10085	黄銅鉱・黄鉄鉱
10090	黄銅鉱
10095	全岩
10100	全岩

このうち全岩としたものは、硫化鉱物の存在状態が後述のように比較的複雑で、温度計の適用が難しいと判断されたもので、全体の傾向をみるために硫化物全部の平均的な値が得られるように、全岩で分析されたものである。一般にクリステイーレーク 鉱床の試料では、硫化鉱物の量も少なく細粒であるため鉱物の分離が困難で、当初の予定通りの結果を得ることが難しいかもしれないことは十分に予想されたので、黄銅鉱として分離した試料では、微量に含まれる黄鉄鉱の量比から黄鉄鉱の同位体組成を外挿で求めることを考え、これらの分離黄銅鉱試料の研磨片を作成し、鏡下での観察から鉱物の量比を求めることも行った。

### 1・2 測定方法

硫化鉱物の硫黄同位体組成の測定は以下の方法によった。まず硫黄の抽出とガス化は、Yanagisawa and Sakai (1983) に従った。すなわち分離した硫化鉱物または全岩試料を

粉末とし、硫化鉱物の場合にはおよそ20ミリグラムを、全岩の場合には含まれる硫化鉱物がおよそその量になるように量りとりビーカーに入れ、これに臭素を過剰に加えた硝酸を注いで時計皿で蓋をし、ホットプレート上で加熱して硫化物を分解する。完全に分解した後に、時計皿をはずして蒸発・乾固させ、臭素と硝酸を完全にとばす。その後少量の蒸留水を加えて生成した硫酸塩を溶解し、必要があれば濾過して固相を除いた上で、陽イオン交換樹脂にかけて陽イオンを取り除く。得られた硫酸溶液に塩化バリウム溶液を少しずつ加えてよく攪拌し、硫酸バリウムの沈殿を得る。ホットプレート上で沸騰しない程度に加熱しながら、約一昼夜沈殿を熟成させてから濾過し、硫酸バリウムを回収する。これにより硫化鉱物の硫黄をほぼ完全に硫酸バリウムとして回収することができる。

得られた硫酸バリウムの粉末は、その5ミリグラムを量りとり、50ミリグラムの五酸化バナジウムと50ミリグラムの無水珪酸を加えてよく混ぜ合わせ、これをシリカガラスチューブにつめる。この粉末が、減圧の際に舞い上がらないようにシリカウールで抑えた上に、還元用の金属銅片をおく。このシリカチューブを試料ガス調製用のガラスラインに取り付けて内部を真空とし、簡単な電気炉により950度まで加熱して硫酸バリウムを分解させ、亜硫酸ガス $\text{SO}_2$ を発生させる。発生した亜硫酸ガスは液体窒素により捕集し、固・液二相共存のアセトン（温度約 $-94^\circ\text{C}$ ）を用いて水や炭酸ガスを分離して、質量分析器用の試料ガスとする。

試料ガスは、東京大学大学院理学系研究科地質学専攻に設置されているフィニガンマット社製のDelta E型質量分析器で分析された。標準物質としては地質学専攻で用いられている作業用標準物質UTS-1が使用された。これは試料と同様に硫酸バリウムの形になっており、試料ガスの発生と全く同じ手順で標準ガスが得られる。ちなみにこの標準物質の硫黄同位体組成は $-0.17\%$ である。標準ガスと試料ガスを交互に質量分析器に導入し、10回の繰り返し測定による平均値を測定値とし、後述のようなデルタパーミル値として表示する。質量分析器での測定に関わる誤差は、繰り返し測定における標準偏差（1シグマ）で示されるが、通常は試料の溶解からガス化にいたる過程での誤差が大きく、測定全体での再現性は一般に $\pm 0.2\%$ 程度である。

### 1・3 測定結果

測定結果を第1表に示す。温度計を適用するペアとして選別した試料（番号10085）は、残念ながら黄鉄鉱の回収量が4ミリグラムと極端に少なく、今回は測定が出来なかった。これについては、さらに少量のガスでも測定が可能になるように、試料ガスの導入部を改良する予定である。硫黄同位体組成の表示は、世界的な標準物質として認められているキャニオンディアプロトロイライト(CDT)を標準としたデルタ値（パーミル）で表現されるのが普通で、それは以下のように定義される。なお、(34/32)は標準ガスや試料ガス中の質量数34と質量数32の硫黄の存在比である。

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \{ (34/32)_{\text{sample}} / (34/32)_{\text{standard}} - 1 \} \times 1,000 \quad (1)$$

第1表 硫黄同位体組成測定結果

試料番号	delta CDT value (‰)	$\sigma$	鉱物
10075	+ 7.1	0.023	黄銅鉱
10080	+ 5.0	0.016	黄銅鉱
10085	+ 4.2	0.010	黄銅鉱
10085	サンプル少量のため測定不可		(黄鉄鉱)
10090	+ 4.2	0.080	黄銅鉱
10045	+ 9.9	0.088	(全岩)
10095	+ 0.4	0.010	(全岩)
10100	+ 8.9	0.071	(全岩)

#### 1・4 考察

クリスティーレーク鉱床の試料では、硫化鉱物の量も少なく細粒であるため、鉱物の分離が困難で、当初の予定通りの結果を得ることが難しいかもしれないことは十分に予想されたので、試料番号10075, 10080, 10085, 10090の黄銅鉱分離試料において、微量に含まれる黄鉄鉱の量比から黄鉄鉱の同位体組成を外挿で求めることを考え、これらの試料の研磨片を作成し、鏡下での観察から鉱物の量比を求めてみた。その結果、これらの黄銅鉱分離試料には、それぞれ3 volume %, 1.5%, 1%, 0.8%の黄鉄鉱を含んでいることが判った。しかし黄鉄鉱の量は一般に少ないにもかかわらず、第1表に示すように黄銅鉱分離試料の同位体組成は大きく変化しており、この方法では黄鉄鉱の同位体組成を求めることは不可能である。この事実は、試料番号10075, 10080, 10085, 10090においてそれぞれの試料の中での黄銅鉱あるいは黄鉄鉱の硫黄同位体組成は、同一とは見なせないことを示している。

試料番号10045, 10095, 10100では、全岩の粉末試料から硫黄を抽出し測定に供したが、黄銅鉱を主とする試料番号10045で同位体組成が重く、黄鉄鉱を主とする試料番号10095で同位体組成が軽く、また黄鉄鉱がやや多く黄銅鉱もかなり含まれる試料番号10100で同位体組成が重いという結果であり、後述のような平衡同位体分別から予想される傾向（黄鉄鉱の方が黄銅鉱よりも相対的に重い同位体を濃集する）とは一致していない。このことも上と同様に、各試料ごとに含まれる硫化鉱物中の硫黄同位体組成は、たとえ同一種であってもかなり変化することを示している。これは硫化鉱物がいずれも熱水から沈殿したものであれば、熱水の物理化学的条件、たとえば酸化状態がたえず変化していることを示している可能性がある。また、硫化鉱物の生成時期がかなり異なっていて、様々な成因の硫化鉱物を混同している可能性、たとえば黄鉄鉱は堆積物起源で黄銅鉱は熱水起源であるといったような、も考えられるであ

ろう。

このような測定結果と考察の上にとって、あらためて各試料の研磨片を鏡したところ、上述のような、すなわち、様々な成因の硫化鉱物が同位体的に非平衡に共存していることを示唆するような組織や構造を見いだすことができた。それらについて次節で簡単に報告する。

#### 1・5 硫化物の組織と構造

以下に今回扱った全7試料の硫化鉱物の存在状態について、代表的な組織・構造の写真を掲げて概観する。写真は、写真8（横幅約2.5ミリメートル）を除き、すべて横幅約1ミリメートルである。

試料番号10075（研磨薄片番号25）：熱水から直接沈殿したと思われる粒状の黄銅鉱・黄鉄鉱が広く観察される。写真1の中央左には一般的な産状の粒状黄鉄鉱がみられるが、それと同時にフランクフルト組織を呈する黄鉄鉱も写真中央右に存在し、少なくとも生成時期の異なる黄鉄鉱が共存していることが推定される。

試料番号10080（研磨薄片番号26）：写真2にみられるような、熱水から直接沈殿したと思われる粒状の黄銅鉱が多量にみられる。残念ながら同時生成と思われるような組織をもつ黄鉄鉱は殆ど認められない。

試料番号10085（研磨薄片番号27）：かなり細粒ではあるが、写真3および写真4に示すような、熱水からの直接沈殿と思われる粒状の黄銅鉱が散見される。写真4の中央やや左上の黄白色の半自形結晶は黄鉄鉱であり、黄銅鉱と同時期の生成と思われる組織を示している。本研究では、このような黄銅鉱と黄鉄鉱の共存を利用して、硫黄同位体温度計を適用しようとして試みたのであるが、黄鉄鉱の絶対量が少なく、結果を得るに至らなかった。

試料番号10090（研磨薄片番号28）：写真5にみられるような、熱水からの直接沈殿を思わせる粒状の黄銅鉱が散見される。黄銅鉱の粒子中には稀に黄鉄鉱の微粒を含むことがあるが、単独の黄鉄鉱の結晶は殆ど認められない。

試料番号10045（研磨薄片番号19）：かなり細粒ではあるが、写真6にみられるような黄銅鉱や、写真7にみられるような黄鉄鉱が、熱水から直接沈殿したような粒状組織で産出しているのが散見される。しかし写真8にみられるような、コロフォームと思われるような組織を示す黄鉄鉱の集合がみられ、黄鉄鉱の生成時期は一回ではないことが推定される。原岩がメタペライトであることを考えると、このような組織を示す黄鉄鉱は堆積成のものである可能性があろう。

試料番号10095（研磨薄片番号29）：本試料には多量の黄鉄鉱が含まれているが、



写真 1



写真 2



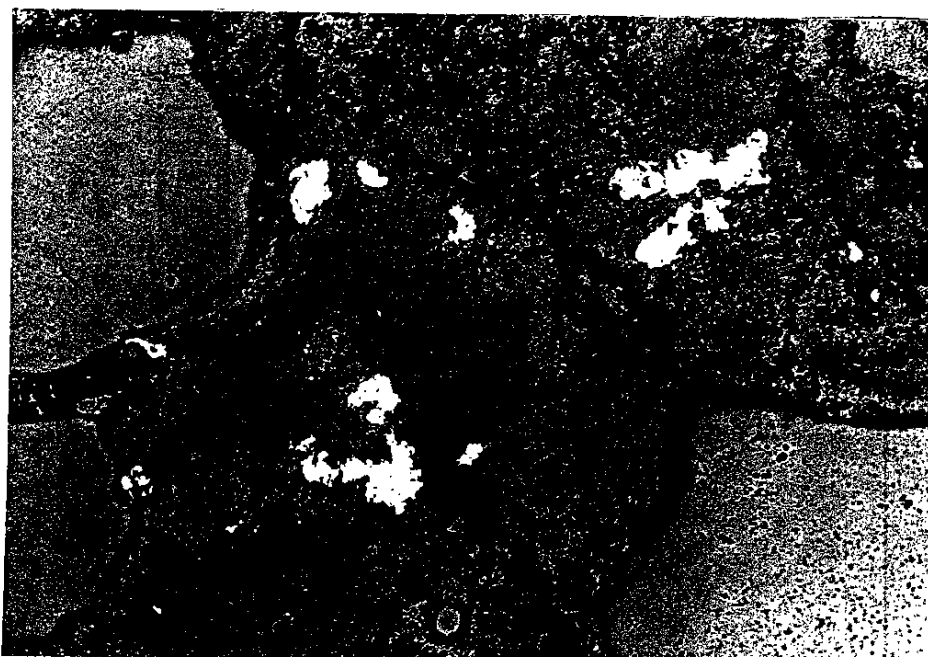


写真 3



写真 4

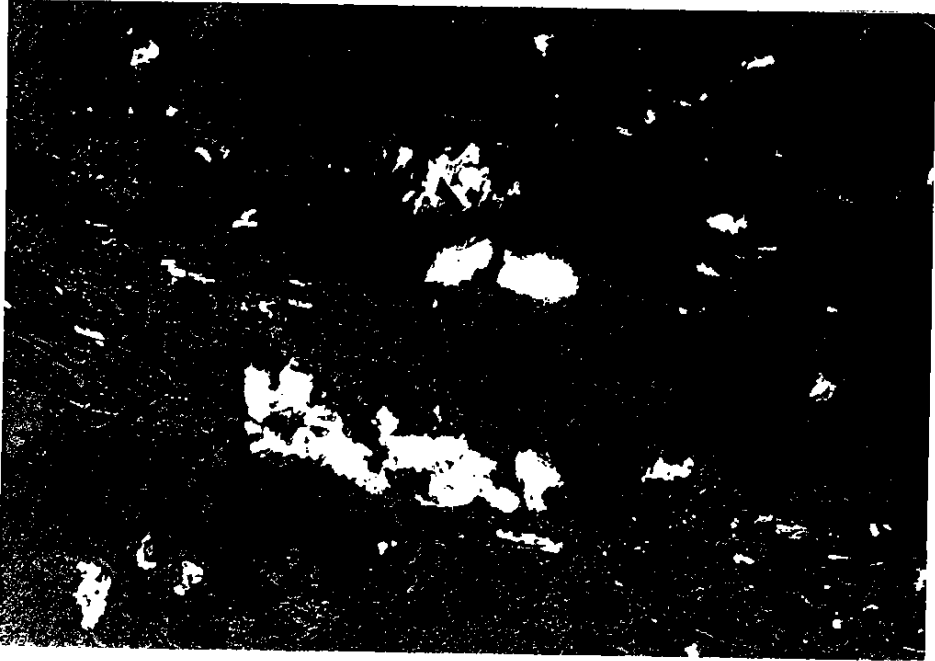


写真 5



写真 6

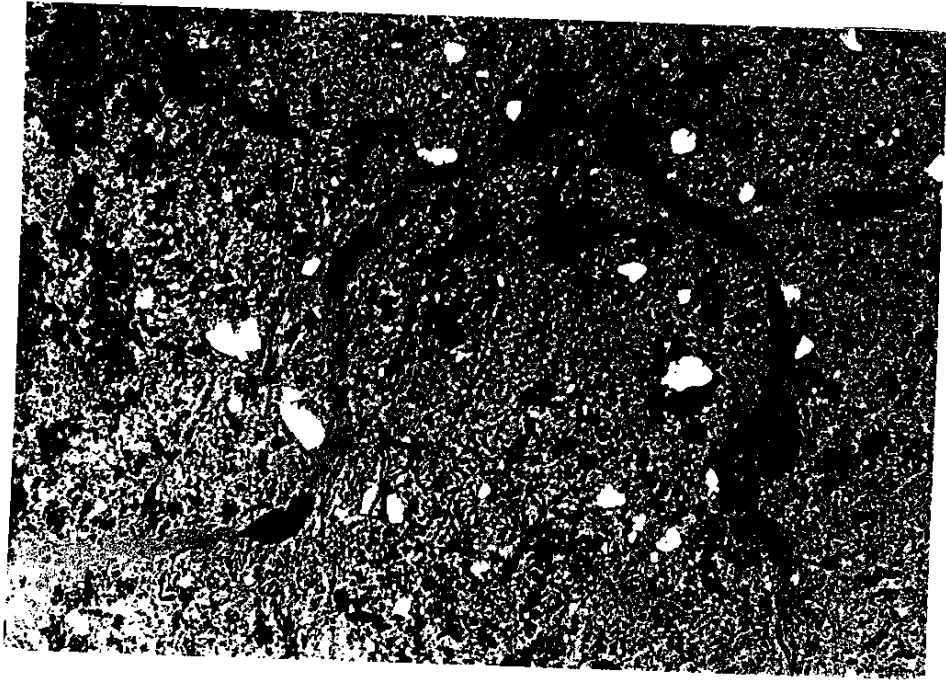


写真 7

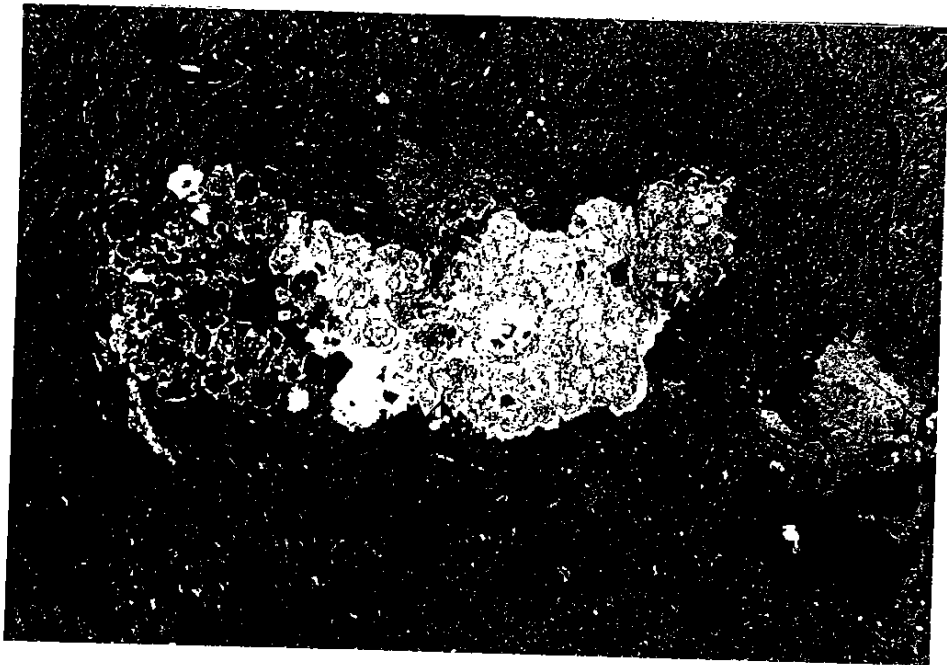


写真 8

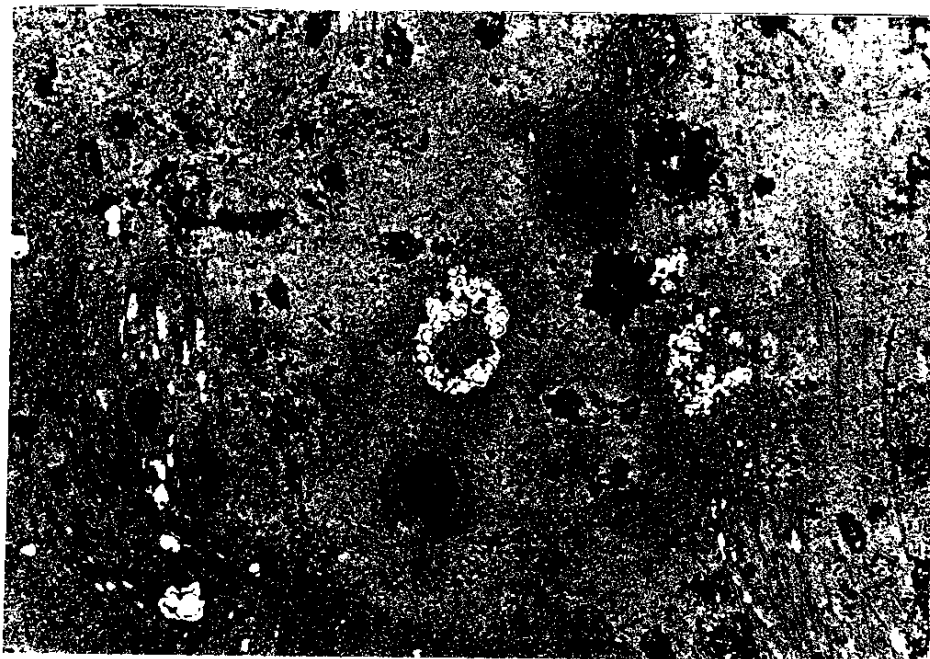


写真 9

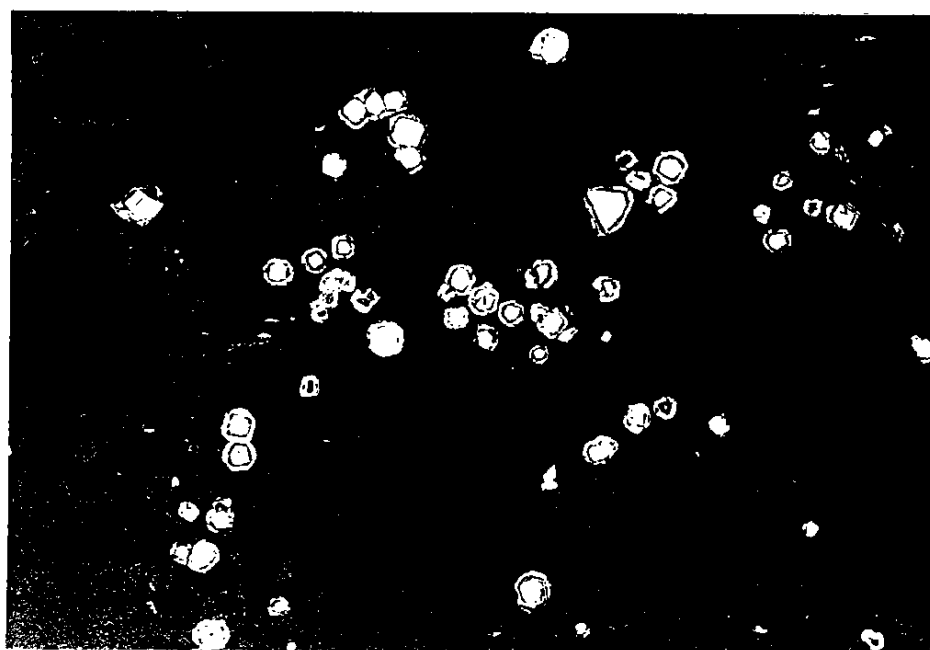


写真 10

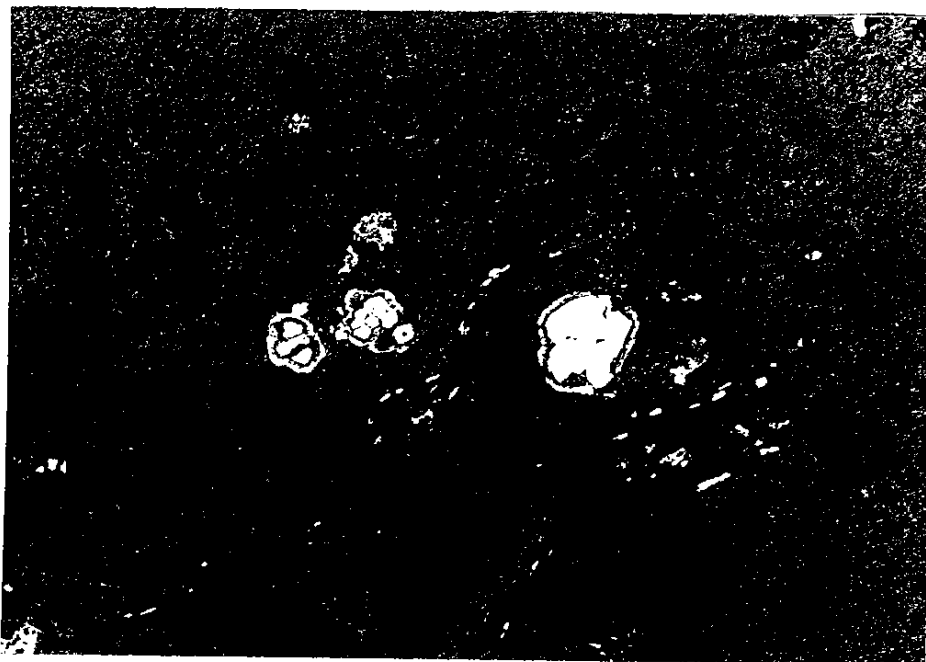


写真 11



写真 12

その多くが写真9, 10, 11に示すような多重構造を持つ組織となっている。続成・変成作用により再結晶はしているものの、初生的には堆積成の黄鉄鉱だったのではないかと思われる。事実この岩石全岩の硫黄同位体組成は第1表に示すとおり+0.4‰と、測定例中で最も軽い値をもち、おそらくは熱水起源とは異なる硫化物が多量に存在することを示している。

試料番号10100（研磨薄片番号30-1）：熱水からの直接の沈殿を思わせる粒状の黄銅鉱や、半自形に近い黄鉄鉱が認められるが、黄銅鉱の量はあまり多くなく、また写真12に示されるように微粒の黄鉄鉱を含んでいることがある。このため本試料は同位体温度計には用いなかったが、黄銅鉱と黄鉄鉱の十分な分離が可能であれば、将来本試料で試みることも考えられる。

## 2. 硫黄同位体温度計

1950年代以降急速に発達した同位体地球化学は、地質学の分野にも様々な研究手法をもたらしたが、絶対年代測定を中心とする壊変同位体の地質学と並んで、様々な地質学的プロセスにおいて同位体分別 (isotopic fractionation) をおこす安定同位体を利用した地質学も、プロセスの解析や物質の起源の解明に大いに力を発揮している。安定同位体交換平衡の温度依存性を利用した温度計は、同位体地球化学の先鞭ともなったノーベル賞科学者ユーリーの酸素同位体を用いた古海水温の研究 (1951年) などにもみられるように、その原理は古くから知られていた。しかし硫化物のように複雑な構造をもつ物質の同位体交換平衡温度依存性を利用した温度計は、結局実験的にスケールが決定された1960年代末からようやく発展することになる。以下に、硫黄同位体温度計の原理、応用例、その問題点などについて解説する。

### 2・1 温度計の原理

原子は原子核と電子からなるとするモデルが広く受け入れられている。原子核には陽子と中性子が存在するが、陽子の数と電子の数は一致しており、それによって元素としての性質が定まる。しかし、たとえば同じ硫黄の原子であっても、原子核内の中性子の数の違いにより、質量数が32, 33, 34, 36といった原子が存在する。このように同じ元素でありながら、質量数の異なる原子を同位体とよぶ。原子番号の大きい元素では、原子核内にたくさんの中性子を取り込んでいるために不安定となり、一定の時間とともに自ら壊れてゆく同位体があり、壊変同位体とよばれる。これに対して上述の硫黄の同位体のように、時間とともに壊れるということのない同位体は、安定同位体とよばれる。地球における安定同位体の存在度は、太陽系生成時の元素合成の過程で決まってしまう、時間とともに変化することはない。

安定同位体の存在度 (同位体組成ともいう) は時間とともに変化することはない、とはいうものの、地球上で何処でも存在度が一定であるというわけではない。様々な物質において、その物質を構成している元素の同位体組成は一定ではなく、質量数の大きい同位体に相対的に濃集していたり乏しかったりする。このような現象を同位体分別と称するが、分別を生じる原因としては同位体交換平衡と動的同位体効果の二つをあげることができる。しかしいずれにしても、化学的には同一の元素であるから、分別を生じる原因は同位体の質量数の差にあることはいうまでもない。このため分別の大きさは質量数の差に比例している。たとえば硫黄の場合、同位体の存在度は第2表に掲げるとおりであり、質量数34の硫黄が質量数32の硫黄について多い。今ある原因で硫黄の同位体の分別がおきたとすると、その程度は質量数36の硫黄で最も大きく、質量数33の硫黄で最も小さいはずである。存在度が大きいほど測定は容易であるから、実際には質量数34の硫黄の分別の程度を測定すれば、ほかの同位体の振舞いを知ることができる。硫黄の同位体組成の表現として前出の  $\delta^{34}\text{S}$  を用いるのは、このような理由からである。

第2表 硫黄同位体存在度

核種	存在度 (%)
$^{32}\text{S}$	95.0
$^{33}\text{S}$	0.76
$^{34}\text{S}$	4.22
$^{36}\text{S}$	0.014

(出典：理化学辞典，第3版，岩波書店)

温度計として用いられる分別は交換平衡反応である。動的同位体効果の温度依存性は単純ではないことが多く、温度計としては殆ど用いられない。同位体交換平衡反応は、一例として次のように書くことができる。



$$\begin{aligned} K &= [\text{Zn}^{34}\text{S}][\text{Pb}^{32}\text{S}] / [\text{Zn}^{32}\text{S}][\text{Pb}^{34}\text{S}] \\ &= [\text{Zn}^{34}\text{S}]/[\text{Zn}^{32}\text{S}] / [\text{Pb}^{34}\text{S}]/[\text{Pb}^{32}\text{S}] \end{aligned} \quad (3)$$

この反応式の平衡定数は上記 K のように書けるから、この定数の温度依存性を求めれば、同位体交換平衡にある一組の硫化物の、この場合には閃亜鉛鉱と方鉛鉱の、硫黄同位体組成から、その平衡が成立していたときの温度を知ることができる。この交換平衡反応の自由エネルギー変化とは、異なる質量をもつ原子がある構造に入ったときの結合の安定度の変化と考えることができる。気体や溶液の場合には、同位体を含む分子の内部エネルギーは電子・分子内振動・回転・並進の4種のエネルギーからなり、同位体の効果についてある程度の近似計算が可能である。しかし結晶物質の場合には、回転や並進はない代わりに、簡単な気体分子やイオンとは比較にならないほど複雑な格子振動エネルギーをもっており、この計算から同位体分別を導くことは容易ではないとされる。定量的な理論的考察には量子力学のバックグラウンドが必要であり、酒井・松久(1996)による解説がある。

天然の熱水から沈殿した硫化鉱物間に、系統的な硫黄同位体の分別があることをはっきりと示したのは Tatsumi (1965) である。彼は本邦の幾つかの熱水成の鉱床から分離した硫化鉱物の硫黄同位体組成を決定し、黄鉄鉱には質量数 34 の重い硫黄が濃集するが、方鉛鉱には質量数 32 の軽い硫黄が相対的に濃集すること、また閃亜鉛鉱や黄銅鉱はその中間の性質をもっていることを示した。天然の硫化鉱物間に同位体交換平衡が成立している可能性を示唆したこの論文は、当時ようやく質量分析器の測定精度が上がったことと相まって、硫黄同位体地球化学の幕開けを告げるものであった。Sakai (1968) は、立見によって示された分別の傾向が、理論的に求めた交換平衡による重い同位体の濃集の順に一致することを明らかにした。



これらの結果に勇気づけられた鉱床学関係の研究者は、この同位体交換平衡反応を温度計として利用することを目指したが、前述のように固体結晶の格子振動エネルギーの計算は大変に難しく、Sakai (1968) の用いたものも一種の簡便法であった。Bachinski (1969) のように、定性的には重い同位体は軽い同位体に比べてより高い結合エネルギーをもつ構造で安定であることから、硫化鉱物の生成自由エネルギーなどを用いて、強引に質量数 34 の同位体の濃集順を推定することも行われた。このような事情から、計算によるよりは実験的な研究によって温度依存性を求めようとする動きが急速に高まり、北米の幾つかの研究室で先を争って主要な硫化鉱物間の交換平衡定数の温度依存性の測定が試みられるようになった。1960年代の末のことである。

## 2・2 実験的研究と温度計の確立

1969年のアメリカ合衆国の地質学会では、期せずして三つの異なる研究グループによって、硫化鉱物間の硫黄同位体分別に関する実験的研究の結果が発表された。一つはカナダ・アルバータ大学のグループで、天然あるいは合成の硫化物二種をガラスウールで仕切ったチューブ内で加熱し、同位体交換平衡を達成させる方法である (Kajiwara, Krouse and Sasaki, 1969; Kajiwara and Krouse, 1971)。一つはカナダ・マックマスター大学のグループで、金属と過剰の硫黄から硫化物を合成し、硫化物と硫黄との間の分別を測定したものである (Grootenboer and Schwarcz, 1969)。また一つは合衆国地質調査所のグループで、白金チューブに硫化物と塩化アンモニウムなどの溶液を封じ込め、温度差を付けて加熱することにより、高温部で溶解した硫化物を低温部で平衡に沈殿させる方式をとった (Czamanske and Rye, 1974)。

当時北米ではこのほかにも、合衆国の Geophysical Laboratory やイェール大学でも同様の研究が行われていた (Puchelt, 1969; Puchelt and Kullerud, 1970)。本邦でも Kiyosu (1973) による硫化水素ナトリウム溶液を用いた研究がある。これらの実験は、それぞれ実験方法が異なっており、得られた結果も必ずしも良い一致をみているとは言い難かった。また理論的な計算としては、閃亜鉛鉱・方鉛鉱間の分別について Elcombe and Hulston (1975) が、"shell" model とよばれる近似法で求めた例がある。

ここで、天然でよくみられる組み合わせで、かつ分別の程度も著しい閃亜鉛鉱と方鉛鉱の場合を例にとって、異なる実験手法や理論による計算結果などが、どの程度に一致しているか少し詳しくみてみよう。一般に二種の硫化鉱物間の分別実験の結果を温度を軸としてプロットすると、次のような関係式が得られる。前出の (1) 式で定義される閃亜鉛鉱のデルタ値と方鉛鉱のデルタ値の差、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{sphalerite}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{galena}}$  を  $\Delta$  とすると、

$$\Delta = AT^{-2} + C \quad (4)$$

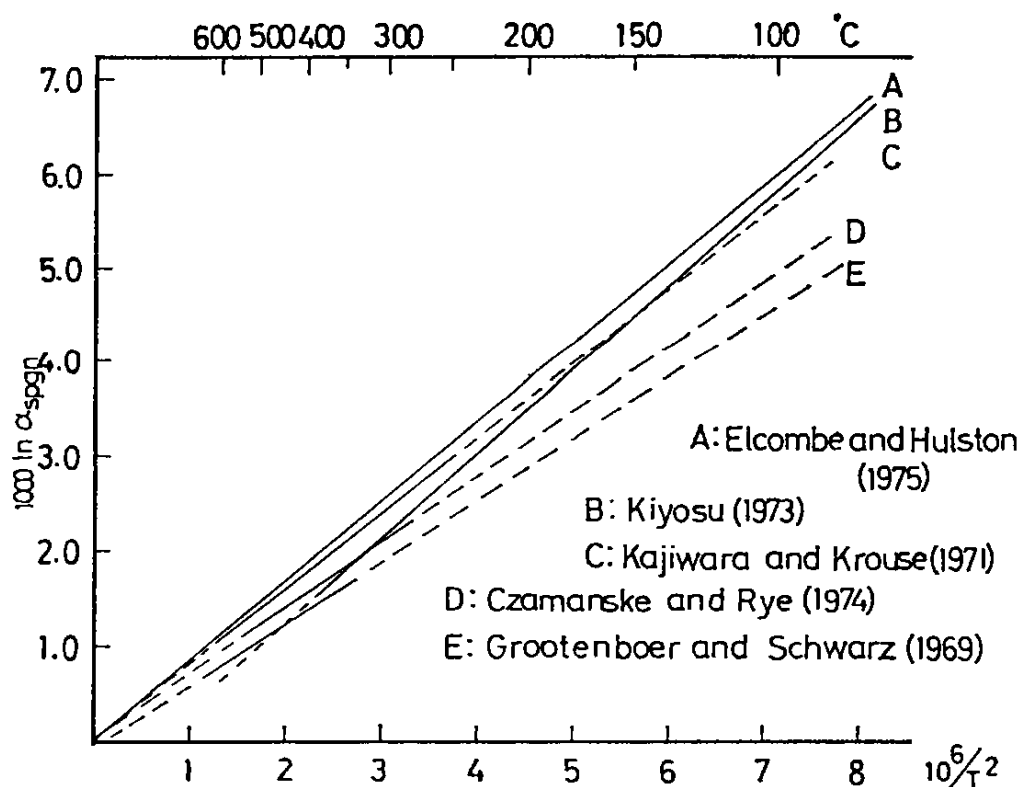
ここで A, C は定数、T は絶対温度をあらわす。この A, C が研究者によってどの程度異なるかを第 3 表にまとめてみた。あとで述べる Ohmoto and Rye (1979) による推奨値も比較のために示した。またこの表には、例として、閃亜鉛鉱が方鉛鉱よりも 2% ほど重

第3表 閃亜鉛鉱・方鉛鉱間の硫黄同位体分別係数の温度依存性

研究者	定数 A	定数 C	推定温度 ( $\Delta_{sph-gal} = 2\text{‰}$ )	備考
Kajiwara and Krouse (1971)	$8.0 \times 10^5$	0	360° C	実験
Grootenboer and Schwarcz (1969)	$6.6 \times 10^5$	-0.10	286° C	同上
Czamanske and Rye (1974)	$7.0 \times 10^5$	0	319° C	同上
Kiyosu (1973)	$8.91 \times 10^5$	-0.57	316° C	同上
Elcombe and Hulston (1975)	$8.4 \times 10^5$	0	375° C	理論
Ohmoto and Rye (1979)	$7.3 \times 10^5$	0	331° C	推定

但し  $\delta^{34}\text{S}_{sphalerite} - \delta^{34}\text{S}_{galena} = \Delta = AT^{-2} + C$

い同位体組成をもつ場合、これを温度計として用いた場合の推定温度を示してみた。この表では、Czamanske and Rye (1974) と Kiyosu (1973) の結果が良く一致しているように見えるが、これはこの温度付近での偶然であって、ともに熱水を媒介とした実験であるが、両者の一致はあまり良くない。これらの結果をまとめて、温度と  $\Delta$  との関係をグラフにすると第1図のようになる。



第1図 閃亜鉛鉱・方鉛鉱間の硫黄同位体分別の温度依存性  
(清棲・中井, 1977による)

第1図の縦軸には、 $1,000 \times \ln \alpha_{\text{sph-gal}}$  という表示がなされている。 $\alpha$  は前出の(3)式で定義される交換反応の平衡定数と同一のもので、しばしば同位体関係では分別係数 $\alpha$ として表示される。第1図の縦軸は、デルタ値で表した閃亜鉛鉱と方鉛鉱の硫黄同位体組成の差、 $\Delta$ であるが、これはしばしば $1,000 \times \ln \alpha_{\text{sph-gal}}$ として表示される。それは以下のような近似による。

まず、おのおのの相における同位体の存在比は、(1)式を変形することにより次のように表される。

$$(34/32)_{\text{sphalerite}} = (1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{sph}}/1,000) \times (34/32)_{\text{cdt}} \quad (5)$$

$$(34/32)_{\text{galena}} = (1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{gal}}/1,000) \times (34/32)_{\text{cdt}} \quad (6)$$

(5)式を(6)式で除することにより、

$$(34/32)_{\text{sphalerite}} / (34/32)_{\text{galena}} = (1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{sph}}/1,000) / (1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{gal}}/1,000) \quad (7)$$

(7)式は(3)式の平衡定数に等しく、上述の通り $\alpha$ と表示されることが多い。いま(7)式の左辺を $\alpha_{\text{sph-gal}}$ とおいて自然対数をとると、

$$\ln \alpha_{\text{sph-gal}} = \ln (1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{sph}}/1,000) - \ln (1 + \delta^{34}\text{S}_{\text{gal}}/1,000) \quad (8)$$

ここで、 $n$ が十分に小さい数であれば、

$$\ln (1 + n) \cong n \quad (9)$$

が成立するから、(8)式は、

$$\ln \alpha_{\text{sph-gal}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{sph}}/1,000 - \delta^{34}\text{S}_{\text{gal}}/1,000 \quad (10)$$

となり、両辺を1,000倍することにより求める関係式が得られる。

$$1,000 \times \ln \alpha_{\text{sph-gal}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{sph}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{gal}} = \Delta \quad (11)$$

さて、このように様々な研究者により異なる分別係数が提唱されたため、どのような係数を用いるかによって、推定温度も異なってくる。真の分別係数は果たしてどのあたりにくるのであろうか。Rye (1974) は、熱水性鉱床の閃亜鉛鉱・方鉛鉱のペアについて硫黄同位体組成を測定し、同時に閃亜鉛鉱中の流体包有物の充填温度を測定して、この両者から得られる温度を比較した。そして、一般に Kajiwara and Krouse (1971) の温度計を用いた場合は、流体包有物から得られる温度より 40°C ほど高くなり、Grootenboer

第4表 各種硫黄化合物の H<sub>2</sub>S に対する同位体平衡分別係数  
( Ohmoto and Rye, 1979 )

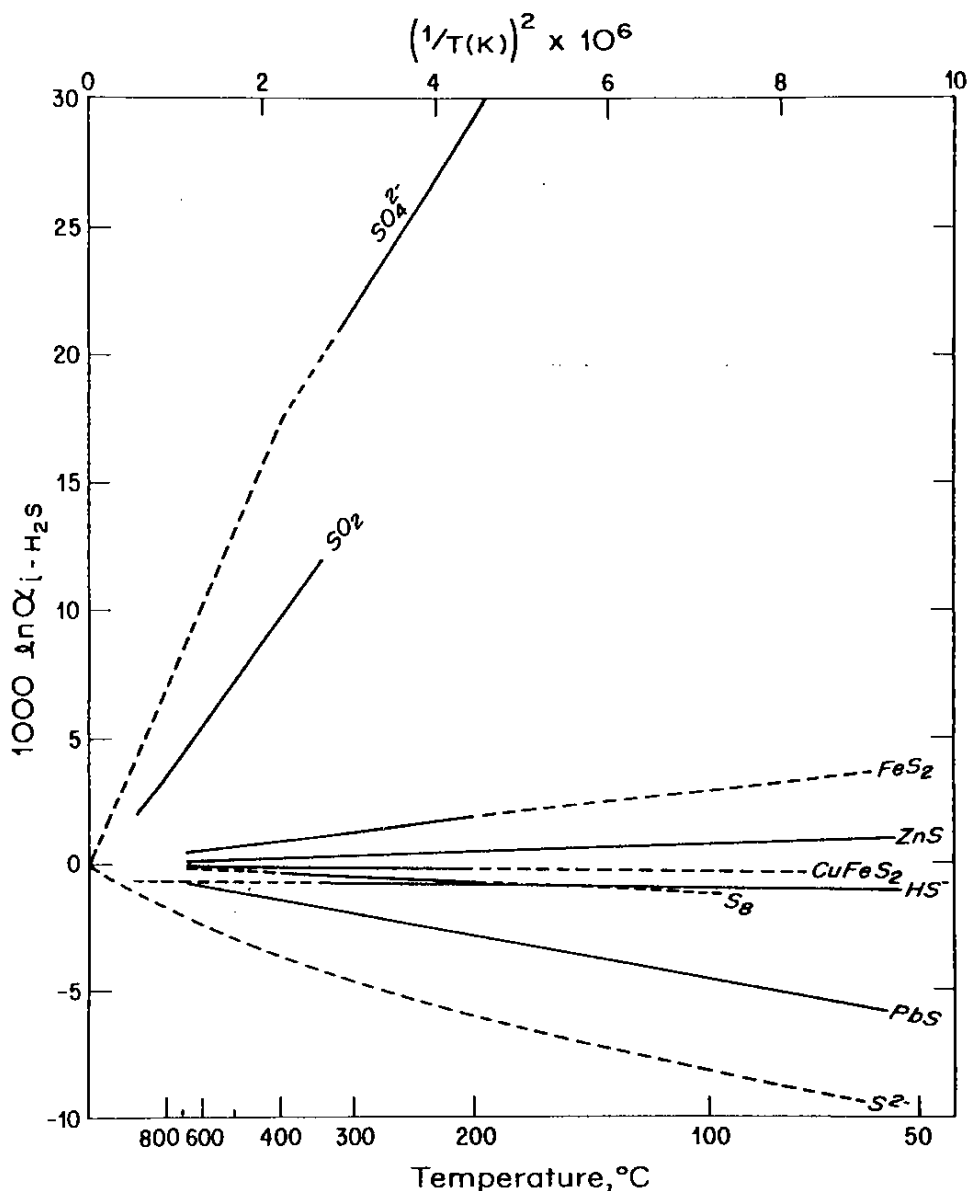
$$1000 \ln \alpha_{i-H_2S} = \frac{A}{T^2} \times 10^6 + \frac{B}{T} \times 10^3 + C$$

( T in K )

Compounds <sup>e</sup>	A	B	C	T(°C) Range
CaSO <sub>4</sub>	5.26		6.0 ± 0.5	200-350
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O				
SrSO <sub>4</sub>				
BaSO <sub>4</sub> <sup>a</sup>				
Aqueous sulfates	(8.0)		(±1.0)	> 400
Sulfites <sup>b</sup>	(4.12)	(5.82)	(-5.0)	> 25
SO <sub>2</sub>	4.70		-0.5 ± 0.5	350-1050
SCO <sup>c</sup>	(0.67)	(0.43)	(-1.15)	> 25
CaS <sup>d</sup>	(0.6 ± 0.1)			
SrS <sup>d</sup>	(0.6 ± 0.1)			
BaS <sup>d</sup>	(0.6 ± 0.1)			
MgS <sup>d</sup>	(0.5 ± 0.1)			
MoS <sub>2</sub> <sup>d</sup>	(0.45 ± 0.1)			
FeS <sub>2</sub>	0.40 ± 0.08			200-700
CoS <sub>2</sub> <sup>d</sup>	(0.4 ± 0.1)			
NiS <sub>2</sub> <sup>d</sup>	(0.4 ± 0.1)			
MnS <sub>2</sub> <sup>d</sup>	(0.4 ± 0.1)			
ZnS	0.10 ± 0.05			50-705
MnS <sup>d</sup>	(0.10 ± 0.05)			
FeS	0.10 ± 0.05			200-600
CoS <sup>d</sup>	(0.10 ± 0.05)			
NiS <sup>d</sup>	(0.10 ± 0.05)			
CuFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>d</sup>	(0.05 ± 0.05)			
H <sub>2</sub> S (g.aq.)	0			
CuFeS <sub>2</sub>	-0.05 ± 0.08			200-600
S (=S <sub>8</sub> )	-0.16		±0.5	200-400
HS <sup>-</sup>	-0.06 ± 0.15		-0.6	50-350
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> <sup>d</sup>	(-0.25 ± 0.1)			
CdS <sup>d</sup>	(-0.4 ± 0.1)			
CuS <sup>d</sup>	(-0.4 ± 0.1)			
SnS <sup>d</sup>	(-0.45 ± 0.1)			
PbS	-0.63 ± 0.05			50-700
HgS <sup>d</sup>	(-0.7 ± 0.1)			
Cu <sub>2</sub> S <sup>d</sup>	(-0.75 ± 0.1)			
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>d</sup>	(-0.75 ± 0.1)			
Ag <sub>2</sub> S <sup>d</sup>	(-0.8 ± 0.1)			
S <sup>2-b</sup>	(-0.21)	(-1.23)	(-1.23)	> 25

硫黄化合物の右肩についている英小文字はデータソースを示す。詳しくは Ohmoto and Rye (1979) を参照のこと。

and Schwarcz (1969) を用いた場合には  $20^{\circ}\text{C}$  ほど低くなるとの結論を得ている。Ohmoto and Rye (1979) は、このような状態を解決するために、それまでに得られている様々な実験データを再検討し、各実験における平衡の到達度、測定における誤差、平衡に達しなかった時の最大あるいは最小の分別係数、などについての考察を行った上で、主な硫化鉱物や硫酸塩鉱物と水溶液中の硫黄種との間の分別係数を決定した。第4表にその結果を再録する。ここでは水溶液中の還元硫黄種  $\text{H}_2\text{S}$  に対する分別として表現されている。また主な硫黄種や硫化鉱物の  $\text{H}_2\text{S}$  に対する分別を図に示せば、第2図のようになる。



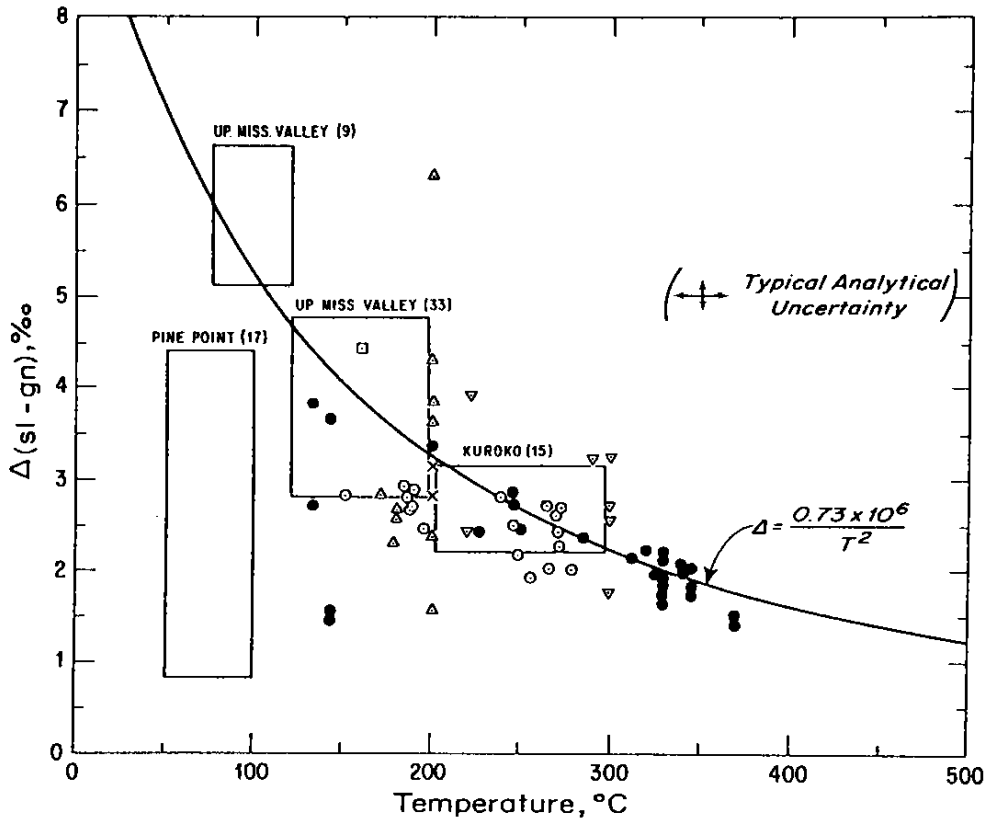
第2図  $\text{H}_2\text{S}$  に対する各種硫黄化合物の同位体平衡分別係数  
( Ohmoto and Rye, 1979 )

またこれらのデータを用いれば、任意の組み合わせから温度計が作れるわけであるが、ある程度以上分別に大きさがないと実際には温度計として使うことはできない。これまでに適用されている代表的な温度計をあげれば第5表のようになる。これが現在最も信頼できるとされている硫黄同位体温度計の例である。第3図は天然の閃亜鉛鉱・方鉛鉱のペアが示す同位体分別の大きさと、流体包有物から求めた生成温度との比較を行ったものである。Pine Point 鉱床の例を除けば、各データの分布は、閃亜鉛鉱・方鉛鉱のペアによる硫黄同位体温度計の曲線に良く一致していると言えよう。Ohmoto and Rye (1979) によれば、Pine Point 鉱床の例は、水溶液から沈殿する際の動的効果が大きく影響しているのではないかという。

第5表 代表的な硫黄同位体温度計  
( Ohmoto and Rye, 1979 )

Mineral Pair	Equation ( $T$ in Kelvin; $\Delta = \delta^{34}\text{S}_A - \delta^{34}\text{S}_B$ )	Uncertainties <sup>a</sup>	
		1	2
Sulfates-chalcopyrite	$T = \frac{2.85 \times 10^3}{(\Delta \pm 1)^{1/2}} \quad (T > 400^\circ\text{C})$	$\pm 25^3$	$\pm 5^3$
	$T = \frac{2.30 \times 10^3}{(\Delta - 6 \pm 0.5)^{1/2}} \quad (T < 350^\circ\text{C})$	$\pm 10$	$\pm 5$
Sulfates-pyrite	$T = \frac{2.76 \times 10^3}{(\Delta \pm 1)^{1/2}} \quad (T > 400^\circ\text{C})$	$\pm 25^3$	$\pm 5^3$
	$T = \frac{2.16 \times 10^3}{(\Delta - 6 \pm 0.5)^{1/2}} \quad (T < 350^\circ\text{C})$	$\pm 10$	$\pm 5$
Pyrite-galena	$T = \frac{(1.01 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$	$\pm 25$	$\pm 20$
Sphalerite (pyrrhotite) -galena	$T = \frac{(0.85 \pm 0.03) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$	$\pm 20$	$\pm 25$
Pyrite-chalcopyrite	$T = \frac{(0.67 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$	$\pm 35$	$\pm 40$
Pyrite-pyrrhotite (sphalerite)	$T = \frac{(0.55 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^{1/2}}$	$\pm 40$	$\pm 55$

<sup>a</sup>1 = uncertainty in the calculated temperature due to the uncertainty in the equation (at  $T = 300^\circ\text{C}$ ); 2 = uncertainty in the calculated temperature due to the analytical uncertainty of  $\pm .2\%$  for  $\Delta$  values (at  $T = 300^\circ\text{C}$ ); 3 = uncertainties in the calculated temperature at  $T = 450^\circ\text{C}$ .



第3図 天然における閃亜鉛鉱・方鉛鉱間の硫黄同位体分別と  
流体包有物充填温度との比較 (Ohmoto and Rye, 1979)

### 2・3 応用例

硫黄同位体温度計を天然の鉱物に応用した例は極めて多く、そのいちいちを紹介することはできないので、ここでは本邦と外国における代表的な研究例を二・三紹介する。

本邦においては、実験的研究により温度計の確立に寄与した研究者（梶原良道・清棲保弘）が、他にさきがけていち早く自分の実験結果を用いて、天然の熱水性鉱床の生成温度を議論している。まず Kajiwara and Date (1971) は本邦の黒鉛鉱床・キースラーガー鉱床の鉱石から、黄鉄鉱・黄銅鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱・磁硫鉄鉱を分離し、その硫黄同位体組成を測定した。そして共生するペアについて、Kajiwara and Krouse (1971) による温度計を適用してその生成温度を求めた。黒鉛についての結果を第6表に、キースラーガーについての結果を第7表に示す。著者らはこの研究によって、硫化鉱物は熱水から同位体平衡を保ちながら沈殿したことなどが明らかになったとしている。前述のように Kajiwara and Krouse (1971) の温度スケールは、多少高めの結果を与えるという問題があるものの、硫黄同位体温度計を実際に適用して 300°C 前後の具体的な数値が得られた点で画期的な研究であったといえる。

清棲・中井 (1977) も、Kiyosu (1973) が与えた温度スケールを用いて、天然の鉱床

第6表 硫黄同位体温度計による黒鉱鉱床の生成温度  
(Kajiwara and Date, 1971)

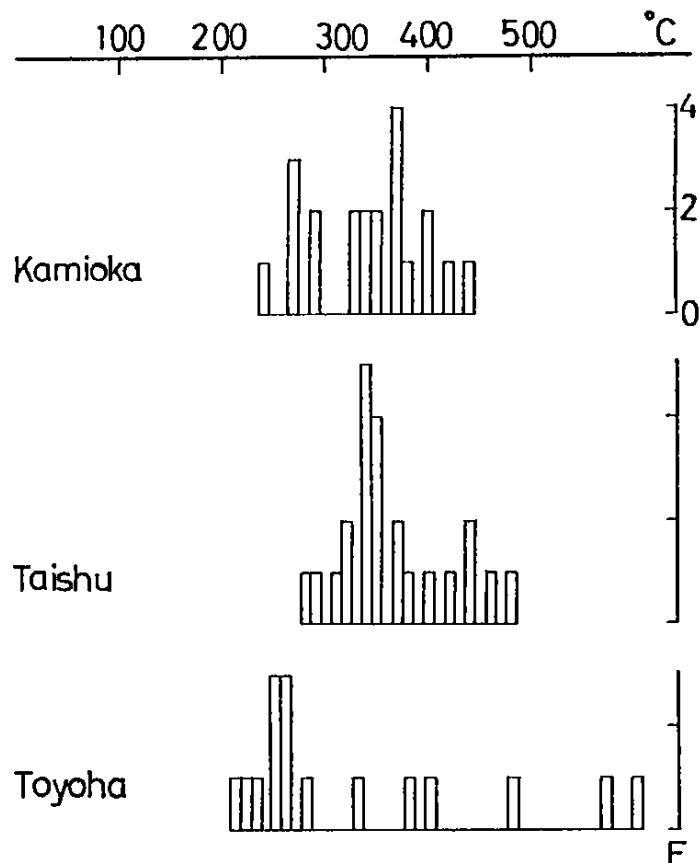
Ore deposits	Samples	Isotope temperatures (°C)			
		py-gn	sp-gn	py-cp	cp-gn
Doyashiki (Hanaoka mine)	HD-1	244	243	274	227
	HD-2			293	
	HD-4			315	
Matsumine (Hanaoka mine)	HM-1	251	274		
	HM-2			293	
	HM-4			293	
Aketoshi (Hanawa mine)	HA-1	274	329	293	258
	HA-2			274	
	HA-4			274	
Furutobe	FT-1	264	252	274	258
	FT-2			274	
Daikoku (Ainai mine)	AD-1	251	234		
	AD-2			274	
Uchinotai (Kosaka mine)	KU-1		243		
	KU-2		234		
	KU-3		315		
	KU-4		366		
Iwami	IW-1	487?	316	397	>500?
	IW-2	342	261	227	425
	IW-3	342	329	180	>700?
Shakanai No.1	SK-1	251	243	257	248
	SK-2	251	234	257	248
	SK-3	258	252	240	270
	SK-4			257	
	SK-5			293	
	SK-6			337	
	SK-7			274	
	SK-8			315	

第7表 硫黄同位体温度計によるキースラーガー鉱床の生成温度  
(Kajiwara and Date, 1971)

Ore deposits	Samples	Isotope temperatures (°C)	
		py-cp	py-po
No.1 Fudotaki (Hitachi mine)	HFD-1	293	
	HFD-2	274	
Fujimi No.5 (Hitachi mine)	HFJ-1	340	
Besshi	BS-1	293	359
Yanahara	YN-1	274	
	YN-2	293	



の生成温度を与えている。彼らは本邦の代表的な亜鉛・鉛鉱床である神岡・対州・豊羽の各鉱山から、鉱石の主要構成鉱物である閃亜鉛鉱と方鉛鉱を分離して硫黄同位体組成を測定し、同位体平衡温度を求めた。彼らの結果をヒストグラムの形で第4図に示す。この場合も温度スケールに若干の問題があるとされており、温度の絶対値についてはやや信頼性に欠けるものの、たとえば神岡鉱床で、スカルン形成期の生成とされる空地鉱と熱水期の生成とされる白地鉱との間に明確な温度差がないなどの、重要な指摘を行っている。



第4図 閃亜鉛鉱・方鉛鉱の硫黄同位体組成より求められた生成温度  
(清棲・中井, 1977)

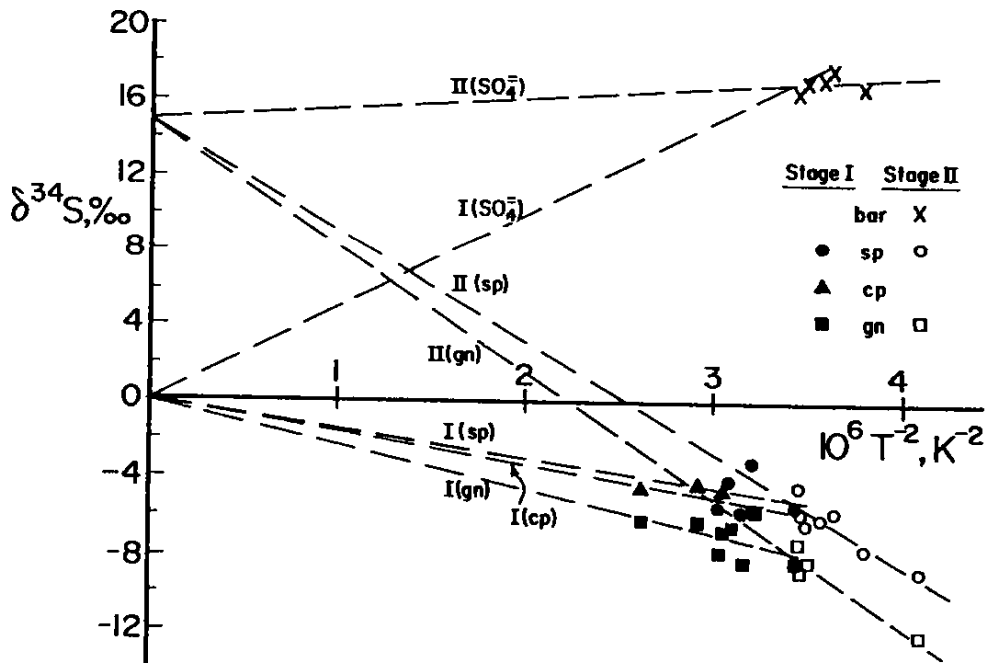
諸外国にも同様の研究例は多いが、ここでは Ding and Rees (1984) による、中国湖南省桃林 (Taolin) 亜鉛・鉛鉱床の例を紹介する。鉱床は原生界と燕山期の花崗岩との間に発達した破碎帯に沿う熱水性鉱脈鉱床で、硫化鉱物のみよりなる第一期と硫酸塩鉱物が加わってくる第二期に分けられる。第8表に示すように、ここでは閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄銅鉱のほか、重晶石 (表中の ba) が分析され、同位体温度計が適用されている。温度計のスケールとしては、硫化鉱物間には Kajiwara and Krouse (1971) を用い、重晶石との間は Sakai and Dickson (1978) から

$$\Delta_{ba-sph} = 6.44 \times 10^6 T^{-2} \quad (12)$$

第8表 桃林鉱床における各鉱物の硫黄同位体組成とそれによる温度の見積もり  
(Ding and Rees, 1984)

Sample Number	Mineral Stage	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} \text{ ‰}$				Isotope Thermometry		Fluid Inclusion Data****	
		gn	sp	cp	ba	$10^6(T^{\circ}\text{K})^{-2}$	$T^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{C}$	Salinity Wt. % NaCl
Tao 001	I	-8.30	-5.55			3.44	266	285	14.9
003	I	-7.88	-5.46			3.03	301	345	
006	I	-8.30	-5.77			3.16	289	300	17.7
008	I	-6.47	-4.00			3.09	296	305	16.5
011	I	-6.57		-4.57		3.06	299		
018	I	-6.09		-4.19		2.92	312		
021	I	-6.14		-4.43		2.63	344		
031	I	-5.67	-3.09			3.22	284	245	
002	II	-7.29	-4.50			3.45	265		
012	II		-6.03		17.04	3.58	255		
013	II	-8.35			17.03	3.50	261		
019	II	(-6.11)*	-7.64		16.79	3.80	240	245	12.0
020	II		-5.78		17.68	3.64	251		
022	II	-8.77	-5.81		16.50	3.46	264		
023	II	-12.13	-8.86			4.09	221		
010	I	-6.81		-3.05**		5.78	143		
014	I + II	-6.00	-6.29						
015	I + II	-5.70	-6.27						

\*May belong to stage I  
 \*\*There is 5mm between minerals  
 \*\*\*From Wei, unpublished data



第5図 桃林鉱床における第一期・第二期の溶液の全硫黄同位体組成の見積もり  
(Ding and Rees, 1984)

を採用している。またここでは流体包有物の充填温度も併記されており、硫黄同位体温度計による見積もりと良く一致するとされている。この見積もりの結果、第一期は  $345^{\circ}\text{C}$  -  $265^{\circ}\text{C}$  で、第二期は  $265^{\circ}\text{C}$  -  $220^{\circ}\text{C}$  であったと求められた。また、このように様々な鉱物が共存しているときに温度が求められていると、第5図に示すように  $T=\infty$  に外挿することにより、溶液中での全硫黄の同位体組成が決定できるという利点がある。通常同位体分別の小さな硫化鉱物間で正確に求めることはなかなか難しいが、硫酸塩鉱物が共存すると比較的正確に求められる。ここでは第一期にはほぼ0%に近かったが、第二期では+15%程度に上昇したという結論が得られている。

## 2・4 温度計の問題点と課題

以上に述べたような温度計の原理から、硫黄同位体温度計の特徴として次の2点を上げることができる。

- 1) 圧力依存性は無視できる。
- 2) 低温になるほど分別が著しくなり、精度が上がる。

しかし、通常のような温度計同様、この温度計を適用するにあたっては、取り扱う鉱物について、少なくとも以下の3点が成立している必要がある。

- 1) 鉱物が互いに同位体平衡を保ちつつ溶液から沈殿していること。
- 2) 沈殿後に同位体組成に変化を生じていないこと。
- 3) 同位体測定に供する試料の分離が、完全になされていること。

実際に天然の試料を扱う場合、この3点が完全に満足されることはほとんどあり得ないと考えられるので、それぞれについて可能な限りの評価を行う必要がある。3)については、測定に供した試料を顕微鏡下などでチェックすることにより、評価が可能であるが、1)、2)についての評価は本質的に難しく、これがこの温度計の適用を困難にしている大きな理由の一つである。通常1)、2)はほぼ成立しているものと仮定されていることが多い。

1)、2)について多少なりとも評価するためには、鉱物内部での同位体組成の不均質性などについての、さらに細かな次元のデータが役に立つ可能性がある。本研究で扱ったような方法では、このようなデータを得ることはできない。このような観点から考えると、現在開発が進んでいる二次イオン質量分析計 (Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS) が将来の強力な武器となる可能性が強いといえよう。これは加速して細く絞ったイオン (一次) 流を真空中で試料表面に照射し、スパッタリングにより飛び出してくるイオン (二次) を質量分析するもので、マイクロメーター程度の局所を同位体比まで含めて極めて高感度で分析できるという特徴がある。地質学分野における利用例は、たとえば森下 (1993) によって解説されている。

このような機器類を使用すれば、3) のような分離上の問題はほとんど解決されると同時に、鉱物内部の同位体組成の変化の様子から、平衡の達成度やその後の変化の具合などについての情報が得られる可能性が高く、現在よりは数段精度の高い議論ができることになるであろう。本邦においても地質調査所を初め幾つかの大学・研究所などで実用の段階に入りつつあり、同位体温度計の分野においても飛躍的な発展があることが期待できよう。

### 3. 引用文献

- Bachinski, D.J. (1969): Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. *Econ. Geol.*, **64**, 56 - 65.
- Czamanske, G.K. and Rye, R.O. (1974): Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600° to 275° C. *Econ. Geol.*, **69**, 17 - 25.
- Ding, T. and Rees, C.E. (1984): The sulphur isotope systematics of the Taolin lead-zinc ore deposit, China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2381 - 2392.
- Elcombe, M.M. and Hulston, J.R. (1975): Calculation of sulphur isotope fractionation between sphalerite and galena using lattice dynamics. *Earth Planet. Sci. Letters*, **28**, 172 - 180.
- Grootenboer, J. and Schwarcz, H.P. (1969): Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. *Canad. Jour. Earth Sci.*, **7**, 162 - 166.
- Kajiwara, Y. and Date, J. (1971): Sulfur isotope study of kuroko-type and Kieslager-type strata-bound massive sulfide deposits in Japan. *Geochem. Jour.*, **5**, 133 - 150.
- Kajiwara, Y. and Krouse, H.R. (1971): Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Canad. Jour. Earth Sci.*, **8**, 1397 - 1408.
- Kajiwara, Y., Krouse, H.R. and sasaki, A. (1969): Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. *Earth Planet. Sci. Letters*, **7**, 271 - 277.
- Kiyosu, Y. (1973): Sulfur isotopic fractionation among sphalerite, galena and sulfide ions. *Geochem. Jour.*, **7**, 191 - 199.
- 清棲保弘・中井信之 (1977): 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. *岩鉱*, **72**, 103 - 108.
- 森下祐一 (1993): SIMS による高感度・高分解能同位体分析 — 欧州における研究の最新動向を探る — *地質ニュース*, **469**, 33 - 42.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon. *in* H.L. Barnes (ed.): *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed., John Wiley and Sons, 798p., 509 - 567.

- Puchelt, H. (1969): Sulfur-isotope fractionation in minerals. Carnegie Inst. Washington Year Book 1967 - 1968, 192 - 197.
- Puchelt, H. and Kullerud, G. (1970): Sulfur isotope fractionation in the Pb-S system. Earth Planet. Sci. Letters, **7**, 301 - 306.
- Rye, R.O. (1974): A comparison of sphalerite-galena sulfur isotope temperatures with filling temperatures of fluid inclusions. Econ. Geol., **69**, 26 - 32.
- Sakai, H. (1968): Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. Geochem. Jour., **2**, 29 - 49.
- Sakai, H. and Dickson, R. (1978): Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factors of sulfur isotope exchange between sulfate and sulfide in slightly acid solution at 300° C and 1000 bars. Earth Planet. Sci. Letters, **39**, 151 - 161.
- 酒井 均・松久幸敬 (1996): 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 403 頁.
- Tatsumi, T. (1965): Sulfur isotopic fractionation between co-existing sulfide minerals from some Japanese ore deposits. Econ. Geol., **60**, 1645 - 1659.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983): Thermal decomposition of barium sulfate - vanadium pentoxide - silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. Anal. Chem., **55**, 985 - 987.