

循環溶液からの鉱石の生成について*

F. V. CHUKHROV*

岸本文男**訳

熱水鉱床の成因に関する問題のなかでもっとも重要な問題の一つとなっているのが造鉱物質の由来である。長い間主流をなしてきた考え方はマグマから造鉱物質が分離するという推定に立脚したものである。しかし、世界各国の地質学者の研究の成果として大量に蓄積された事実資料は熱水鉱床の生成に循環熱溶液が大きな役割を果たしたことを証明している。マグマ作用現象と成因的にも、しばしば空間的にもはっきりとした結びつきを欠いていることのほか、多くの鉱床を形成した鉱液の浸透水源（循環水源）という概念は造鉱元素の含有品位が高い非マグマ起源の現世の熱水が存在すること、そしてさらに地質的にきわめて若い循環熱水からの沈殿物（2, 3の鉱石の原物質に酷似する沈殿物）も認められることに裏うちされている。また、熱水鉱床を構成する鉱物中の初成気液包有物の研究結果は地下水圏の循環水と対応する含金属鉱液との間に類似性があるという結論をひき出し得るものである。さらに、多くの鉱床の構成硫化物の硫黄が非マグマ性のものであることをその硫黄同位体組成が証明している。

含鉱循環水形成の要因

非マグマ成鉱液の造鉱元素の源となるのは、主として、地下水の浸透を受けた岩石である。当該岩石からそれぞれの元素が抽出され、地下水中にそれらの元素が濃集する度合は多くの要素に支配される。そのなかでもっとも重要な要素は地下水の温度で、その温度が上昇すると、造鉱元素の抽出量は急増する。pHの低下も一般にこれと同じような現象を示す。出発溶液中に硫酸塩が含まれていると、BaとPbの抽出力は下がり、中程度の量の硫化水素が含まれていると、Fe, Pb, Zn, Cuなどの金属の移動が妨げられる。地下水の組成と温度がいずれも同じであれば、おそらく、その地下水中の各元素の濃集量は負荷圧が減少する場所まで長い時間をかけて循環すればするほど多くなるに違いない。とくに、多くの元素の濃度が高くなるのに適した条件があるのはアーテシアン盆地である。通常、アーテシアン盆地の地下水の鉱物成分量は深さとともに増大する。その深部レベルの地下水は一般に塩化物の塩水、ナトリウムに富む塩水、ナトリウム-カルシウムに富む塩水であって、その地下水の構成成分の中で主体をなすのは硫酸塩であり、地表近くの地下水は重炭酸塩と遊離炭酸ガスに富んでいる。

褶曲山脈・火山区、たとえばカムチャツカ半島には高温割れ目水の小規模アーテシアン盆地が分布し同様な地下水が基盤の凹地にも、またおそらく構造断裂帯にも賦存している (Bogoroditskii, 1968) ことはまず間違いない。

重金属元素も含めて岩石構成元素の移動にもっとも大きな役割を果たすのは、疑いもなく、深部レベルの酸性反応からさらに強酸性反応を呈する熱ないし過熱塩化物塩水である。

理論的にも実験的にもそれぞれのデータからすると、重金属元素の主な移動形態はClイオンに富み、 H_2S に乏しく、とくに比較的高温の場合に溶液中で酸性から中性まで安定している塩化物コンプレックスと思われる。各種重金属元素の塩化物コンプレックスはそれぞれ溶解度を異にする。たとえば、2価のCuの塩化物コンプレックスはPbやZnの塩化物コンプレックスと違って、かなりの濃度で存在し得るのは強酸性溶液の場合だけである (Rafal'skii, 1973)。アルカリ性から中性までの溶液中では、もしその中の硫化物の硫黄の濃度がいちじるしく高ければ、含水硫化物コンプレックスの形で重金属元素が移

* Ф. В. Чухров (1974): О рудообразовании из вадозных растворов: Геология рудных месторождений, том XVI, No. 3, стр. 3-14.

** 鉱床部

場所	Fe	Mn	Zn	Pb	Cu	Co	Cl	SO ₄	Ba	Sr	
チェレケーン(カスピ海) 〈92°C, pH 5.5-6.2	<2,000	50	<25	<40	—	—	150 -165	50 -575	—	—	(mg/l)
トルクメン共和国ガウル ダーク＝クギターンク 30°C, pH 5-5.3	—	—	4.0	0.22	0.004	—	5,350 -5,500	6.3 -6.8	4	535	(mg/l)
紅海アトランティスⅡ水 盆 56.5°C, pH 6-6.5	81	82	4.8	0.63	0.26	0.16	mg 当量/l 156030	mg 当量/l 8.40	4	40	(mg/kg)
カリフォルニア Solton-Si 〈370°C, pH 5.2-4.6	3,000	1,000	500	100	20	—	184000	—	200	2,000	(ppm)
ミシシッピー州中央部 130°C, pH 5.77	420	—	357	111	—	—	194000	50	59	2,260	(mg/l)

動し、温度が200°Cから100°Cまで下がると、このコンプレックスの安定度も小さくなる。しかし、一般に天然溶液中の H₂S 濃度は金属元素と HS⁻ とのコンプレックスを作るには足りない。含水炭酸塩を含む水および含水炭酸塩と硫化物を含む水には多量の鉄とマンガンが移動し得るが、この種の水による Zn・Cu・Ba・Sr の移動は全然重要な意味を持ち得ない程度のものである。溶液中の H₂S 含有率がきわめて低い場合には、Pb が炭酸塩コンプレックス(含水炭酸塩コンプレックス)の形で移動することは可能である。

火山区外の熱循環水の諸カチオン・アニオン含有量に関するデータを表示してみた (White ほか, 1963; Lebedev, Bugel'skii, 1967; Hot brines ..., 1969; Carpenter, 1972; Kazakov, Zhdanov, 1973)。ロシア卓状地のデボン系の塩水は Fe を最高500 mg/l, Sr を最高700 mg/l, Ba を最高200 mg/l 含有し、その温度は深さ1,500—1,800mで35—40°Cとなっている。シベリア卓状地の塩水の場合には Sr が最高 5,000 mg/kg, Feが最高3,000 mg/kg, Mnが最高1,000 mg/kg 存在している (Baskov, 1965)。深部レベルの地下水中には F が地表水の場合よりもいちじるしく多量に含有され、Solton-Si の塩水の場合には F が 15 ppm, H₂S が16 ppm存在している。ある塩水の場合には B の含有率がきわめて高い (ミシシッピー州中央部—500 ppm)。地下水中の珪酸含有量は地下水の温度が高ければ高いほど、地下水と岩石との接触時間が長ければ長いほど多い。シベリア卓状地の 2, 3 の熱水の場合には SiO₂ が最大1,745 mg/l も含まれている (Mavritskii, 1971)。

循環熱水溶液の物質の沈殿

含鉱熱地下水(metal-containing thermal underground water)の負荷圧の減少は地溝帯を含めた構造断層帯に現われる。そして大部分の熱地下水は海底上に出てくる。この熱水溶液と海水の混合によって造鉱物質が沈殿し、それによって生成した鉱床を筆者は熱水＝堆積鉱床 (thermal-sedimentary ore deposit) と呼ぶ。この種の鉱床が形成される可能性があるのは海底の凹地で、平坦に開けた海では鉱石物質が四散してしまう。もし熱水の負荷圧の減少が地表もしくは海底面からある程度深い所にある岩層中で起ったら、鉱石物質は当該岩石の割れ目や空隙中に沈殿するか、別の鉱物を交代して沈殿するだろう。このような鉱床を筆者は循環熱水鉱床 (vadose-hydrothermal ore deposit) と呼ぶ。その生成深度は割れ目帯の位置、含鉱熱地下水の温度、外圧などの要素に規制される。多くの場合、この種の鉱床は母岩の熱水変質を伴っている。

循環熱溶液ないし循環過熱溶液から鉱石物質が沈殿する原因はさまざまである。

溶解度の減少： 塩化物コンプレックスか含水硫化物コンプレックスの形で金属元素が移動する際の溶解度の減少と硫化物の沈殿は pH の変化によって生ずることがある。金属元素の塩化物コンプレックスとともに硫化物の S を含んだ酸性溶液では、硫化物の沈殿は pH の増大によって生じ、含水硫化物コンプレックスを含有したアルカリ溶液では pH の減少によって生ずる。常温下での純水中の BaSO₄ の溶解度は2.3 mg/lで、温度が上昇してもほとんど変わらない。塩化物溶液では BaSO₄ の溶解度は温度の

上昇に伴って大きくなる。純水中の SrSO_4 の溶解度はきわめて高く (114.3 mg/l), 塩化物溶液中ではさらにいちじるしく大きくなり, 温度が上がると (CaSO_4 の溶解度の場合も同じように) 溶解度は減少する。1 N の NaCl 溶液中の BaSO_4 含有率は温度が 20°C から 100°C まで上昇すると幾らか大きくなり, SrSO_4 含有率はかなり高いまま残りはするが, しかし減少することは確かである (Starke, 1964)。したがって, 硫酸塩—塩化物溶液の温度低下は Sr から遊離した重晶石の分離・沈殿をもたらすことになるだろう。

純水に溶解させた場合の CaF_2 含有率は常温では 16 mg/l に等しく, 塩化物溶液では同 CaF_2 含有率をもっと高くなる。温度が低下すると, CaF_2 が同溶液から沈殿する。イオン化した化合物の溶解度の減少は当該溶液中の共通イオン含有率の増大, たとえば炭酸塩岩中に透過した CaF_2 溶液中の Ca イオンの含有率の増大をもたらすことにもなるはずである。温度低下に起因する熱水からの沈殿現象は, 珪酸の大きな特徴といえる。幾種かの循環熱水鉱床の形成に大きな役割を果しているのは, おそらく, 圧力の低下による含鉱流体の沸騰であろう。圧力の低下は物質の沈殿と気・液相の分離をもたらしている。

酸化: 酸化過程は海底における熱水溶液の負荷圧低下の際の鉄酸化物およびマンガン酸化物の沈殿に大きな役割を果している。天然水に酸素が含まれていることは普通のことであり, 例外をなすのは H_2S 含有帯である。

Fe^{2+} と Mn^{2+} の各易溶性化合物を含有した陸地の熱水の大部分は地表からある程度入った所で酸素を含んだ水と混り合う。その酸素を含んだ地下水の賦存深度が相当深い場合もあり得る。高山岳区では酸素が地下 2,000 m ないしそれ以上もの深さまで透過しているのである (Shcherbakov ほか, 1972)。

酸化過程が決定的な役割を果しているのは同一溶液中に含まれる Fe と Mn を差別的に分離することである。鉄はマンガンよりも早く酸化され, マンガンよりもはるかに早く沈殿する。マンガンの挙動の 1 つの特徴は Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- と錯イオン, たとえば MnHCO_3^+ を作ることにある。 Mn^{2+} の硫酸塩コンプレックスおよび含水炭酸塩コンプレックスはかなり安定しているが, 塩化物コンプレックスの安定性は非常に低い。天然水の中ではマンガンは多くの場合, 単純な Mn^{2+} というイオンとしてだけでなく, HCO_3^- および SO_4^{2-} とのイオンコンプレックスの形で存在し, 後者がマンガンの酸化を妨げるのである。

イオン間の反応: このタイプに属するもっとも重要な反応は重晶石と重金属硫化物の生成反応である。大量の硫酸バリウムの沈殿は海底における地下塩水の負荷圧減少時に生ずる可能性が強く, 地下塩水など地下熱水からの重金属硫化物の沈殿は海底 (熱水堆積鉱床) もしくは海底ないし地表からある程度入った深さの所の岩石の割れ目や空隙 (循環熱水鉱床) に進行している。

海底での硫化物の沈殿は H_2S を分離する硫酸塩還元バクテリアの活動に必要な有機物を比較的多量に含んだ泥のある所で行われるものと解される。 H_2S を伴った黒海型の水盆は鉱液からの重金属硫化物の沈殿・堆積に適している。現世海盆の泥の中での H_2S 生成速度は硫化物の形で大量の金属を沈殿するに十分なものである。

空隙充填型の循環熱水鉱床の生成時における硫化物の H_2S の起源となり得たのは地下水で, その際, 硫酸塩還元現象が生じたのは地表下のある程度深い所である。Pb, Zn, Cu の硫化物の生成には続成硫化鉄 (主に初期続成硫化鉄) に富んだ岩石中に鉱液が透過することが大きく貢献し, 当該硫化鉄の S が Pb, Zn, Cu の鉱物の生成にあづかっている。

熱水溶液が海底で大量の冷水と混り合うため, 鉱液沈殿部分の温度は高くない。おそらくその温度は一般に循環熱水鉱床を形成している岩石の割れ目や空隙中に上記熱水溶液と同じような溶液から鉱石鉱物が沈殿した温度よりも低いに違いない。そのため, 熱地下塩水と海水との混合では CaF_2 が沈殿に至らず, したがって蛍石の間違ひなく熱水堆積鉱床といえるものは知られていないわけである。

熱水堆積鉱床と循環熱水鉱床の硫黄同位体組成

硫化物の S の起源とその同位体組成: 含鉱熱水溶液が溢出できる海底の場合には, 硫酸塩の還元は主として泥の表層中で進行し, それも新しい一定量の硫酸塩が無限に供給される状態のもとで進行し, H_2S と金属硫化物は ^{32}S に富んでくる。沈殿物が急速に埋没される場合には硫酸塩還元作用が主に泥層中

で進行する。すなわち、新しい一定量の硫酸塩が供給され難い場合には硫化物のSが ^{34}S に富むようになる。したがって、海底の局部的な条件に規制されて続成硫化物と熱水堆積硫化物のSが ^{32}S に富むかあるいは ^{34}S に富むようになるはずである。Baの沈殿が泥層の表層で無限量といえる海水の硫酸塩によって生ずるため、熱水堆積硫床の重晶石の大部分のSは、同位体組成からすると、海水の硫酸塩のSに近いが幾らか錯雑気味である。

循環熱水鉱床の場合、硫化物の沈殿は同じ割れ目や空隙に入っている硫化水素に富む水と鉱液との混合の結果である。ある程度の H_2S は各タイプの水、すなわち塩化物、硫酸塩、含水炭酸塩にそれぞれ富んだ水にも含まれている。また一方、たとえばロシア卓状地範囲のボルガ=ウラル地域では、石炭系と二畳系の地下水中に H_2S が1,000—1,100 mg/lも認められるのに、デボン系の地下水は一般にほとんど硫酸塩も H_2S も含んでいない (Krotova, 1960)。

バクテリアによる H_2S の製造のもっとも重要な前提は硫化物のSの存在と有機化合物の存在である。

グベート (R. Kvet, 1973) によると、硫酸塩からの H_2S の生成には酸化剤の機能を備えた水と有機物との接触が必要であり、その水の好気性微生物が硫酸塩還元バクテリアの作用に適した形に有機物を作り換える。地下水中で硫酸塩還元作用はいろいろな条件で進行するので、当該 H_2S の $\delta^{34}\text{S}$ 値は同一層準内でも異なってくることもあり得る。たとえば、ポープリク層の H_2S は $\delta^{34}\text{S}$ 値が -6.4% から $+5.6\%$ までという特徴を備えている (Pankina, Mekhtieva, 1964)。カルパート山脈のチェコスロバキア領部分では、湧泉水中の硫化物のSの $\delta^{34}\text{S}$ は -38% から $+5.6\%$ までである (Smejkal ほか, 1971)。多くの場合、硫酸塩還元作用は硫酸塩がきわめて徐々に供給されるときか、さもなければ水の中の硫酸塩含有率が低いときに進行し、それがいちじるしく複雑化した硫黄同位体組成を有する硫酸塩と硫化物の生成の前提となる。

現在までのデータは循環熱水鉱床の硫化物中の $\delta^{34}\text{S}$ 値が多数のバリエーションを有するらしいことを示唆している。易溶性硫酸塩に関して言えば、そのSは比較的均一化されている。

H_2S を分離する硫酸塩還元過程は地表下のさまざまな深さの所で進行し得る。温度が 0°C から 100°C ないしそれ以上のとき、圧力が最大1,000気圧でも活動する硫酸塩還元バクテリアが知られている。トリポリ地区では水温 63°C 、 H_2S を7 mg/l、微量の石油炭化水素、硫酸塩還元バクテリアを含んだ水が深さ1,200mの所に認められる (Butlin, 1953)。

硫黄同位体の置換： 共存する硫化物の硫黄同位体組成を成因的に解釈する際には、各鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ 値に小さな差を生じた当該鉱物間の熱力学的同位体平衡が確認できるかどうか注目する。理論的な計算の結果は同一溶液から生成した硫化物についての実験データによって確認できる。たとえば、閃亜鉛鉱の $\delta^{34}\text{S}$ はこれと共生する方鉛鉱の $\delta^{34}\text{S}$ よりも3.0%ほど多いことがある (Schiller ほか, 1970)。生成温度が高くなるほど、Sを含有する鉱物の共生生成時における硫黄同位体の熱力学的フラクシオネーションは減少する (梶原良道ほか, 1969)。自然界でこのような同位体平衡が認められることはまれである。それは多くの鉱床の共存硫化物が鉱化期を異にするからである。そのため、共存する硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値の差は造鉱溶液中の熱力学的平衡によって測定した値よりはるかに大きい場合が多い。硫化物と硫酸塩の硫黄同位体の置換は 200°C 以下ではきわめて徐々にしか進行せず、硫化物鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ の意味に大きくは影響しない。

金属硫化物の硫黄同位体と溶液の硫化物の硫黄同位体との置換は合成硫化物の場合には認められるが、熱水堆積鉱床および循環熱水鉱床の硫化物の場合には全然重要な意味を備えておらず、その生成時には溶液中の硫化物Sの濃度が実験の場合ほどには高くなく、熱水中の硫化物Sの想定し得る濃度と熱水の温度の際の天然硫化物における硫黄同位体の置換はまだ証明されていない。黄鉄鉱の場合、それに H_2S を作用させても、硫黄同位体の置換は $200\text{—}300^\circ\text{C}$ では行われぬ。

浸透性を備えた熱水溶液から金属鉱物濃集体が生ずるという一般的な命題を例解するために、以下、該当する鉱床の諸例を掲げることとする。

熱水堆積鉱床

硫化物と酸化物の熱水堆積鉱のもっとも重要な現世のプロトタイプとなるのが紅海の地溝帯凹地の含鉄循環水熱溶液から生じた沈殿物である。その中でもっとも興味をそそるのは沈殿物の相、すなわち、硫化物相、マンガンシデライト相、含水酸化鉄相、マンガン相である。硫化物沈殿相に特有の鉱物は閃亜鉛鉱で、少量の黄鉄鉱と黄銅鉱も認められる。マンガンシデライトは水に富む酸化鉄の大塊ないし鉄に富むモンモリロナイトの大塊中に薄層を形作っている。含水酸化鉄は大部分がコロイド質のフェリハイドライト鉱物 ($2.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$) であって、温度の上昇をみないでも自然に赤鉄鉱に転移しつつある。マンガン相を特徴づけるのは各種の酸化マンガン鉱物である。Backer と Schoell (1972) はさらにこの紅海凹地の沈殿相の区分に赤鉄鉱相を加えている。この紅海凹地の熱塩水 (hot brine) の硫酸塩の $\delta^{34}\text{S}$ は +18.2‰ から +21.9‰、黄鉄鉱の場合は -31.7‰ から +10.6‰、黄銅鉱の場合は -31.3‰ から +8.9‰、閃亜鉛鉱の場合は $\pm 6.5\%$ である (Hot brines……, 1969)。遊離 H_2S はケブリット凹部でかなりの量のもので認められている。紅海の沿岸には構造帯に沿って砂岩、泥灰岩、粘板岩中に中新世ないし後中新世の脈状 PbZn (方鉛鉱、閃亜鉛鉱) 鉱床が分布し、北アファル地溝帯のエン＝カファラ層系中には酸化マンガン鉱物ないし酸化鉄鉱物および重晶石の鉱層が賦存している。エン＝カファラ層系のこの鉱層は鉱層地区の水盆が紅海の一部をなしていた約20万年前の熱塩水から形成されたものである。この北アファル地溝帯には100°Cないしそれ以上の塩水の湧泉があつて、そのうちの幾つかは Fe^{2+} の塩化物に富んでいる (Bonatti ほか, 1972)。またキブ湖 (東アフリカ地溝帯) では、循環塩水の湖底湧泉からの金属鉱物の沈殿がこの一万年ばかりの間に進行している (Degens, Kulbicki, 1973)。

熱水堆積鉱床のグループに入るものとして、硫化物鉱床、重晶石鉱床、酸化鉄鉱床、酸化マンガン鉱床がある。

硫化物鉱床と重晶石鉱床：よく知られており、かつ詳しく研究されている熱水堆積鉱床の例に挙げることができるのは西ドイツのランメルスベルグ鉱床である。この鉱床では鉱石構成物質の集積がデボン紀中期の海底の碗状凹所で行われた。その鉱石はさまざまな量比を備えた黄鉄鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱、黄銅鉱、重晶石からなる主として細粒質、細綿状のものである。その方鉛鉱と閃亜鉛鉱の $\delta^{34}\text{S}$ 値は +7‰ から +20‰、黄鉄鉱の場合はその $\delta^{34}\text{S}$ 値の変動幅がさらに大きく、重晶石の $\delta^{34}\text{S}$ 値は +19‰ から +29‰ までである (Anger ほか, 1966)。アルタイ地方では、デボン系アイフェル統シルト質泥岩に胚胎された、黄鉄鉱と方鉛鉱および少量の黄銅鉱を伴う主として亜鉛鉱の典型的な熱水堆積鉱床がレニノゴールスク鉱床田中に賦存し、その硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値は最高 +12‰ である (Avdonin ほか, 1972)。デボン系上部統ファメヌ階の地層に胚胎されている熱水堆積鉱床として中部カザフ地方アタスーイスク鉱床群のものがあつて、その硫化物は $\delta^{34}\text{S}$ 値がいちじるしく分散し、かつ+値が主体をなすことを特色としているが、ジャイレム鉱床の黄鉄鉱の場合だけは $\delta^{34}\text{S}$ 値が -19‰ となっている。アタスー鉱床群の重晶石の S は、同位体組成からすると、海水の硫酸塩の S に近い。重晶石が豊富で硫化物の量がそれより少ない西ドイツのメッゲン鉱床 (デボン系中部統上部) の生成に当たって、それら鉱石物質の沈殿はリーフに境された浅海水盆中で進行し、当該硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ は +12‰ から +27‰、初期の重晶石の場合は +20.8‰ から +26.8‰、後期の重晶石の場合は +14.6‰ から +26.7‰ である (Buschendorf ほか, 1963)。

酸化物鉱石の鉱床：このグループにまず入れなくてはならないのがアタスー鉱床群の鉄—マンガン鉱床である。当該鉱石構成物質は浅海海底に沈殿した。その鉱石を胚胎したデボン系上部層は含鉄チャート、含鉄珪質—炭酸塩質岩、鉄鉱 (赤鉄鉱・磁鉄鉱など)、マンガン鉱 (ブラウン鉱・ハウスマン鉱・ヤコブサイト) の層およびレンズの互層からなる。鉱体の厚さは構造断層の周りでとくに厚くなっている。鉄鉱体の特徴となっているのは赤鉄鉱とチャート状岩が互層・綿状を呈することである (Sapozhnikov, 1963)。アタスー鉄鉱産の黄鉄鉱と重晶石の数試料の $\delta^{34}\text{S}$ は生物源の性質の S に該当することを物語っている (黄鉄鉱 -21.9‰ と -18.8‰、重晶石 +19.4‰)。鉱物組成と構造がこれとよく似ているのが小興安嶺 (マールィ ヒンガン) 地区ビジャーン鉱床の鉄鉱とマンガン鉱の鉱石で、この鉱体はカンブリア紀前期の広域被変成岩に胚胎されている (Yegorov, Timofeeva, 1972)。

ブラジル(マツト=グロソ州)のものでこの範疇の鉄床を代表するとしなくてはならないのがウルクム(Urukum)鉄床であろう。この鉄床には古生代前期の縞状含赤鉄鉱チャート状岩のきわめて大きな鉄量のもものが集中し、鉄床自体は根本的に変成作用を受けたという示徴を備えていない酸化マンガン鉄の鉄層を伴っている。このチャート状岩層の一つの特徴(アタス-鉄床群やビジャー鉄床の場合のような特徴)は赤鉄鉱薄層および含赤鉄鉱質薄層(厚さ1-3 cm)が互層していることである。この鉄層の沈殿作用は半ば閉じた縁海海盆で行なわれたもの、と解される。鉄石胚胎層中には火山源堆積物はない(Dorr, Gild, 1955)。

先カンブリア系の全く同じような地層中に鉄鉄とマンガン鉄の同生鉄体からなる鉄床が存在していないことは注目値する。先カンブリア紀の含鉄珪岩中でマンガンが鉄と全く分かれてしまっている原因は両者が大陸風化生成物から形成されたことにある、と解すべきである。すなわち、含鉄珪岩生成期間に鉄鉄とマンガン鉄が分れたのは、おそらく、当時の気圏の酸素含有率が低かったため風化の過程でマンガンが Mn^{2+} の化合物の形で溶液中にとどまり、鉄は含水酸化物の形で溶液から沈殿したという差によるものであろう。先カンブリア紀の鉄鉄床やマンガン鉄床と違って、下部古生層中には(アタス、マール、ヒンガン、ウルクム)海底に溢出した第1酸化鉄と第1酸化マンガンの溶液から鉄とマンガンの鉄床が形成されている。古生代前期の海水中の酸素含有率が高かった結果、先カンブリア紀の場合に比べて熱水中のマンガンの酸化がきわめて急速に行なわれ、そのためマンガンと鉄の分離現象が始生代の大陸風化作用の場合はいうまでもなく、原生代の大陸風化作用の場合ほどは強くなかったのである。

循環熱水鉄床

筆者の見解では、このグループに属する鉄床は熱地下水の循環の際にすでに形成されていた岩石の鉄床を交代することによって、あるいは空隙を充填することによって生じたものである。循環熱水鉄床の拡がりには熱水堆積鉄床の場合よりもはるかに広いが、それは地表下あるいは海底下で含鉄溶液の負荷圧が減少したとき鉄石構成物質を保全する条件が整っているのは表面侵食作用が働かない場合であるのに対して、海底での鉄石構成物質の集積が底層流がない場合と凹所でのみ可能となるためと解される。循環熱水鉄床の鉄石は交代作用によって生成したものと空隙の充填によって生成したものとに分けられる。

交代鉄石

炭酸塩岩を交代することによって生成した鉄石のグループに入れなくてはならないのが層状炭酸鉄鉄石である。その代表例となるのが南ウラルのパカリー鉄床のマグネシアに富んだ菱鉄鉄石(原生代後期)である。この鉄層中に硫化物と重晶石が賦存するが、その研究試料の $\delta^{34}S$ 値はSが生物源であることを示し、黄鉄鉄(7試料)で-4%から+41%、重晶石(3試料)で+28%から+29%、黄銅鉄(1試料)で+15%であった。

交代作用によって生成した硫化鉄の鉄床のソ連における代表例はジェスカズガーン(Dzhezkazgan)鉄床である。その鉄体は層状を呈し、主として二畳-石炭系の砂岩に胚胎されている。K. I. Satpaev (1967)は鉄体と砂岩中に黄銅鉄、まれには斑銅鉄に交代された黄鉄鉄(<0.1 mm)の残留分離体が存在することを確認し、鉄体尖滅部の砂岩層中に黄鉄鉄が現われることにも注目した。ジェスカズガーン鉄床の弱鉄化岩中には続成黄鉄鉄質コンクリーションが賦存するのである。I. K. AkhmetovとM. K. Koshevenko (1963)はさらにジェスカズガーン鉄床タスクドゥーク含鉄層準の鉄石中で黄銅鉄や斑銅鉄に部分的もしくは完全に交代された黄鉄鉄からなる微生物の黄鉄鉄化レリクトを発見した。ジェスカズガーン鉄床産鉄石の銅硫化物による黄鉄鉄の交代に関するデータと硫化物Sの同位体組成($\delta^{34}S = -7.7\% \sim -22.6\%$)は生物起源の硫化物Sを含んだ岩石へのCuの添加という結論(Chukhrov, 1969)に対して根拠を与えてくれた。ジェスカズガーン含鉄層の岩石産黄鉄鉄の $\delta^{34}S$ は+6.4%から-44.3%である。

原生代上部層に胚胎されているザンビア銅鉄床帯の鉄石もこれと似たような特徴を備えている。P. Bartholoméら(1973)によると、ザンビア銅鉄床帯カタンガ垂鉄床生成区のカマト(Kamoto)鉄床で

は、主体が微粒および杏仁状集合の形で少量ながら賦存する続成黄鉄鉱は銅鉱物とコバルト鉱物に交代されている。そして、この Cu と Co は含黄鉄鉱岩中に塩水から添加されたもの、という結論が出されている。ザンビア亜鉛床生成区の銅鉱床がこれと同じ起源のものであることは間違いないだろう。そのうちの幾つかの鉱床では、黄銅鉱が微粒鉱染体を作るとともにコンクリーションを形成するが、おそらくこのコンクリーションは黄鉄鉱を交代して生じたものであろう。そのような鉱床の硫化物 S の $\delta^{34}\text{S}$ 平均値 (-16.7% から +12.1% まで) は当該硫化物 S が生物起源であることを示している (Dechow, Jensen, 1965)。ホワイト=パイン鉱床 (アメリカ) での銅硫化物の生成もおそらく続成黄鉄鉱の交代によるものと思われる (Brown, 1971)。この鉱床の硫化物 S の場合、 $\delta^{34}\text{S}$ の変動は -10% から +18% という特徴もっている。

空隙充填鉱石

炭酸塩岩中の鉱石： このタイプの鉱床は古生層中に非常に多い。その中でもとくに有名な鉱床がアメリカのミシシッピ河流域の方鉛鉱と閃亜鉛鉱を主要鉱石とし、少量の螢石、重晶石などを伴った鉱床である。これらの鉱床産鉱物中の液体包有物は Zn を含んだ塩化物飽和 Na・K 塩水からなっている。主要鉱化期の硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ は、方鉛鉱の場合が +6.3—+11.4%、閃亜鉛鉱の場合が +11.4—+15.9% である (Pinkney, Rafter, 1972)。カナダのパイン=ポイント鉱床では硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ が +14.7% から +24.1% まで変化し (佐々木昭, Krouse, 1969)。閃亜鉛鉱中に濃塩水の包有物と石油滴がみられる。ポーランドでは当該鉛—亜鉛鉱床が三量系に胚胎されていて、硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ は +0.1+61.2% である (Haranczyk, 1971)。中部カザフ地方でこのグループの鉱床に入るのがアグジャール鉱床 ($\delta^{34}\text{S}$ は -3.4% から -19.5%) である。アルストン地塊の石炭系中に分布するペニズ鉱床田 (イギリス) では硫化物鉱化作用 (方鉛鉱、閃亜鉛鉱、黄銅鉱など) が螢石鉱脈と重晶石鉱脈に働いているが、硫化物鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ は -5.9% から +15.0%、重晶石の $\delta^{34}\text{S}$ は +17.0—+20.9% である。アルストン地塊の花崗岩質貫入岩体は鉱脈より 60×10^6 年おそく生成している。ペニズ鉱床群の生成は含金属熱塩水 (循環水、部分的には初生溶液が加わったかも知れない) と含 H_2S 塩水 (循環水) が混合した結果と思われる (Bozdar, Kitchenham, 1972)。

後生重晶石のレンズ状鉱体 (所によって黄銅鉱ないし閃亜鉛鉱を伴う) がフランスのガブリエー山のデボン系石灰岩中に知られており、その重晶石の $\delta^{34}\text{S}$ は +15.9% から +20.4% である (Hoffmann, 1969)。ケイブ=イン=ロック地区 (アメリカ) には石炭系石灰岩中に螢石の後生鉱体があり、100°C から 130°C で沈殿したその螢石中には Na・K 塩化物塩水の包有物が認められる。当該熱塩水からの生成体は古生代炭酸塩堆積岩中に賦存するラトフカイト (Ratovkite¹⁾) の後生分泌鉱物と特徴づけることができるだろう。沿ワラル地方ペルム地域クングル階岩石中の螢石の推定生成温度は 150—190°C に等しい (Puzanov, 1972)。さらに、各種地質時代の炭酸塩岩中に集積体を形成する天青石も熱塩水から沈殿した可能性がきわめて大きい。

非炭酸塩岩中の鉱石： このタイプの脈状鉛—亜鉛鉱床の例にあげることができるのは西ドイツのハルツ地方アンドレアスベルグ鉱床で、同鉱床の含鉱方解石脈はデボン系頁岩中に分布し、その方鉛鉱と閃亜鉛鉱の $\delta^{34}\text{S}$ は -10% から -23% を示す (Nielsen, 1968)。

中部カザフ地方のアライギル鉱床では、生物源の S からなる硫化物 (方鉛鉱、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱など) が破碎噴出岩中に賦存している ($\delta^{34}\text{S}$ は +6.6—+15.4%)。成因上きわめて大きな関心がもたれているのがヤクト地方キンバーライト岩筒中の硫化物 (黄鉄鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱) と硫酸塩鉱物 (重晶石、硬石膏、天青石) で、当該硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ は -14.0% から +39.1%、硫酸塩鉱物の場合は +16.6% から +52.2% までである (Vinogradov, Ilupin, 1972)。このキンバーライト岩筒中の S を含んだ鉱物の生成が同岩筒中での含鉱熱地下水と含 H_2S 熱地下水の負荷圧の減少と関係していることは間違いない。

熱水炭酸塩溶液からそれが CO_2 を分離することによって生成した鉄およびマンガン脈状鉱床は各国にある。その例となり得るのは西ドイツのジーゲルラントにあるデボン系下部統のグレイワックを伴った粘板岩層中の多数のマンガンを富んだ菱鉄鉱脈であろう。これらの鉱脈中には黄鉄鉱・黄銅鉱・

1) 堆積岩中の土状螢石

石英などが賦存する。

地表近くに、しばしば重晶石を随伴した、鉄とマンガンの各酸化物からなる鉱床が生成していることもある。その代表的な例が中部カザフ地方のナイザタス鉱床(赤鉄鉱、マンガン磁鉄鉱、ハウスマン鉱、重晶石など)で、母岩は古生代前期のアルコース礫岩であり、重晶石の $\delta^{34}\text{S}$ (1試料)は約15%である。アンガラ—イリム地域の鉄鉱床群産鉄鉱石の各1個の黄鉄鉱試料におけるS同位体組成(ツビーンスキー鉱床の場合が $\delta^{34}\text{S}=+23.8\%$ 、ネリュンダー鉱床の場合が $\delta^{34}\text{S}=+21.3\%$)は同鉱床群の形成に循環熱水が関与した可能性の大きいことを示唆している。

多くの国々で各種地質時代の岩層中に重晶石鉱脈が発見されている。部分的には被変成堆積岩と火山源岩を伴った古生代前期の堆積層に胚胎されている下シレジア地方の2、3の鉱脈の場合、重晶石が体積にして最大3%の岩塩を含有している(Kuhl, 1961)。

結 論

1. 鉛と亜鉛、銅とマンガン、重晶石と螢石の比較的低温性の多数にのぼる鉱床が循環性(滲透性)を備えた熱地下水、なかでも熱塩水の関与によって生成している。この熱地下水の負荷圧(主として海底での負荷圧)の減少によって熱水堆積鉱床が生成し、割れ目・空隙・孔隙中へ熱地下水が滲透することによって循環熱水鉱床を生ずるが、後者の一部は交代鉱床のカテゴリーに入る。
2. ジェスカズガーン型鉱石の生成は、おそらく、続成硫化鉄に富んだ岩石中に熱地下水含銅溶液が滲透したことによるものであろう。塩化物に富む塩水と硫酸塩に富む塩水の混合が多量の重晶石を沈殿・集積した原因である。酸素を有する割れ目や空隙中に入り込んだ塩水からは鉄とマンガンの各酸化物が分離する。 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ の熱溶液はバカルイー型の交代鉱床かもしくは脈状の鉄とマンガンの炭酸塩鉱物の鉱床を形成するに至るであろう。
3. 循環水の熱溶液から生成した鉱床を有する各地域それぞれのメタロジェニックな特徴は当該熱溶液が循環した岩石の地球化学的な特性を反映する。熱地下水の負荷圧の低下にもとづく鉱床の形成はアーテシアン盆地もしくは大規模な割れ目水循環帯が存在した地球の歴史のすべての時代に可能であった。
4. 熱水堆積鉱床と循環熱水鉱床に関する概念を正確にすることは次のような幅広い領域の研究によって初めて可能となる。すなわち、a) いろいろな地質史を有する地域の熱水(thermal water)中の各元素の含有率・起源に関する詳細な研究、b) 天然熱水に類似した溶液による各種の岩石と硫化物鉱物からの各元素の抽出実験、c) 各種組成の熱溶液からの造鉱物質沈殿のモデル化、d) 鉱床・堆積層・地下水中の硫化物と硫酸塩の硫黄同位体組成範囲の測定、e) 鉱床中の熱水と鉱物の水素・酸素・炭素・硫黄・ヘリウム・アルゴン各同位体組成の研究、f) 鉱物中の液体包有物成分の詳細な研究、g) 後圧密構造断層を有する地域の熱水鉱化作用の特徴に関するデータの蓄積、である。

文 献

- Avdonin V. V., Voikov D. M., Grinenko L. N., Demin Yu. I. (1972): ルードヌィ アルタイ地方レニノゴルスク区各鉱床群産硫化物の硫黄同位体組成. Геология рудных месторождений, no. 3.
- Akhmetov I. K., Koshevenko M. K. (1963): ジェスカズガーン鉱床母岩中の微生物と鉱化作用の性質. 論文集「カザフ共和国鉱床の鉱物学と地球化学の諸問題」, カザフ共和国科学アカデミー出版所, アルマ=アター.
- Baskov Ye. A. (1965): 堆積成地下塩水と鉱床生成過程におけるその役割(シベリア卓状地アンガラ—イリム鉄鉱床の場合). Материалы совещания по общим закономерностям геологических явлений, Ленинград.
- Bogoroditskii K. F. (1968): ソ連の高温水. ナウカ出版所, モスクワ.
- Vinogradov V. I., Ilupin I. P. (1972): キンバーライト中の硫黄同位体組成. Доклады АН СССР, т. 204, no. 6.
- Dorr D. W. N., Gild F. W. (1955): ブラジルの鉄鉱床. 論文集「Железорудные месторождения

- мира], т. I. Издательство иностранных литератур, Москва.
- Yegorov Ye. V., Timofeeva M. V. (1972): マールイ ヒンガン地方噴出岩質含鉄珪質層系と鉄鉱床. 論文集「Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцовых формаций мира», 「Наукова думка», Кьерэф.
- Kazakov V. F., Zhdanov B. P. (1973): トルクメン共和国における含鉄溶液の新たな出現. Геохимия, no. 3.
- Kvet R. (1973): 含硫化水素天然水の成因問題によせて. Геохимия, no. 4.
- Krotova V. A. (1960): 石油埋蔵性の水理地質学的規準. Труды ВНИГРИ, вып. 147.
- Lebedev L. M., Bugel'skii Yu. Yu. (1967): Чекен-半島高鉄化熱水の金属元素含有[性]について. Геология рудных месторождений, no. 3.
- Mavritskii B. F. (1971): ソ連の褶曲区と卓状地区の熱水. 「Наука», Москва.
- Pankina R. G., Mekhtieva V. L. (1964): Болга=ウラル地方ボープリク累層随伴ガスの硫黄同位体組成. Геохимия, no. 9.
- Puzanov L. S. (1972): 沿ウラル地方ペルム地域シルバ河流域の「ラトフカイト」生成温度について. Доклады АН СССР, том 207, no. 5.
- Rafal'skii R. P. (1973): 熱水平衡と鉄化過程. Атомиздат, Москва.
- Sapozhnikov L. G. (1963): カラジャル鉄マンガン鉄床. Труды ИГЕМ АН СССР, выпуск 89.
- Satpaev K. I. (1967): Жесказган銅鉄床域. Издательство АН Каз ССР, Алма-Ата.
- Chukhrov F. V. (1969): Жесказган鉄床とウドカン鉄床の鉄石の硫黄同位体組成と成因問題について. Геология рудных месторождений, no. 3.
- Shcherbakov A. V., Kozlova N. D., Smirnova G. N. (1972): ソ連の熱水中のガス分布. 「Наука», Москва.
- Anger G., Nielsen H., Puchelt H., Ricke W. (1966): Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit (Germany). Economic Geology, vol. 61, no. 3.
- Backer H., Schoell M. (1972): New deeps with brines and metalliferous sediments in the Red Sea. Nature, v. 240.
- Bartholome P., Evrad P., Katevesha J., Lopez-Ruiz J. (1973): Diagenetic ore forming processes at Kamato, Katanga, Republic of Congo. Ores in sediments. Springer Verlag, p. 21-41.
- Bonatti E., Fisher D. E., Joensuu O., Rydel H. S., Blyth U. (1972): Iron-manganese-barium deposit from the Northern Afar Rift (Ethiopia). Economic Geology, vol. 67, no. 6.
- Bozdar L. B., Kitchenham B. A. (1972): Statistical appraisal of the occurrence of lead mines in the northern Pennines. Institute of Mining and Metallurgy Transactions, section B, p. 183, 188.
- Brown A. C. (1971): Zoning in white Pine copper deposit, Ontanagon county, Michigan. Economic Geology, vol. 66, no. 4.
- Buschendorf F., Nielsen H., Puchelt H., Ricke W. (1963): Schwefel-Isotopen-Untersuchungen an Pyrit-Sphalerit-Baryt-Lager Meggen/Lenne und an verschiedenen Devon-Evaporiten. Geochimica et cosmochimica acta, vol. 27, no. 5.
- Butlin K. (1953): The bacterial sulphur cycle. Research, vol. 6, no. 4.
- Carpenter A. B. (1972): Native lead in oil field well scale in the Gulf Coast of the United States. Abstracts of International Geological Congress, Sec. 14.
- Dechow E., Jensen M. L. (1965): Sulphur isotopes of some Central-African sulfide deposits. Economic Geology, vol. 60, no. 5.
- Degens E., Kulbiski G. (1973): Hydrothermal origin of metals in some East African Rift lakes. Mineralium Deposita, vol. 8, no. 4.
- Haranczyk C. (1971): Die Entwicklung der Hypothesen über den Ursprung der Pb-Zn-Lagerstätten

- des Gebietes von Slask—Krakow. *Geologic*, Jg. 20, H. 4-5.
- Hoffmann Th. (1969): Barite deposit of the "Montagne Noir", Southern France. *Mineralium Deposita*, vol. 4, no. 3.
- Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea: Berlin—Heidelberg—New York (1969).
- 梶原良道, Krouse H. R., 佐々木昭. (1969): Experimental study of sulphur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. *Earth and Planet, Science Letters*, vol. 7, no. 3.
- Kuhl J. (1961): Mineralparagenesen in den Barytgängen von N. Schlesien. *Freiberger Forschungsh., C*. 102.
- Nielsen H. (1968): Schwefel-Isotopenverhältnisse aus St. Andreasberg und anderen Erzvorkommen des Harzes. *Neues Jahrbuch, Mineral. Abhandlung*, B. 109, H. 3.
- Pinckney D. M., Rafter T. A. (1972): Fractionation of sulfur isotopes during ore deposition in the upper Mississipi valley zinc-lead district. *Economic Geology*, vol. 67, no. 3.
- Schiller W. R., Gehlen K., Nielsen H. (1970): Hydrothermal exchange and fractionation of sulfur isotopes in ZnS and PbS. *Economic Geology*, vol. 65, no. 3.
- 佐々木昭, Krouse H. R. (1969): Sulfur isotope ratio and the Pine Point lead-zinc mineralization. *Economic Geology*, vol. 64, no. 7.
- Smejkal V., Michalíček M., Krouse H. R. (1971): Sulphur isotope fractionation in some springs of the Carpathian mountain system in Czechoslovakia. *Casop. mineral. geol.*, vol. 16, no. 3.
- Starke R. (1964): Die Strontiumgehalte der Baryte. *Freiberger Forschungsh. C*, 150.
- White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K. (1963): Geothermal brine well: mile deep drill hole may tap ore bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism. *Science*, vol. 139, no. 3557.