

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800271

研究課題名(和文)銅同位体を用いた海底自然銅鉱床の形成機構に関する研究

研究課題名(英文) Study on formation mechanism of submarine native copper deposits based on copper isotopic measurement

研究代表者

池端 慶 (IKEHATA, Kei)

筑波大学・生命環境系・助教

研究者番号：70622017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：千葉県房総半島の海山を構成していたと考えられているアルカリ玄武岩から、比較的低温の硫黄に乏しい中性-アルカリ性熱水から晶出した熱水性自然銅を発見した。この自然銅の産状や化学組成は、米国ミシガン州に産出する熱水性自然銅に類似している。熱水性自然銅は、過去の中央海嶺、大陸洪水ソレアイト質玄武岩等からは多数知られているが海洋島アルカリ玄武岩からは世界初である。これらの熱水性自然銅の銅同位体比の多くは、母岩の火山岩よりもわずかに高い値を示すことから、火山岩中の熱水性自然銅は、主に母岩起源の銅が比較的低温の熱水活動に関連して濃集し、形成されたことを示唆する。

研究成果の概要(英文)：Hydrothermal native copper occurred in alkali basalt of ancient seamount from Boso Peninsula, Chiba, Japan. The native copper was precipitated from relatively low-temperature neutral to alkaline hydrothermal fluid under sulfur-poor conditions. Occurrence and chemical composition of the native copper are similar to those from Michigan, USA. Hydrothermal native copper is well known to occur in mid-ocean ridge and continental tholeiitic basalts, but this is the first description of an occurrence in ocean island alkali basalt. Most of the hydrothermal native coppers have slightly higher copper isotope values than terrestrial igneous copper which is the probable source. This suggests the native coppers were formed as a result of relatively low-temperature hydrothermal activity in the host rocks.

研究分野：岩石学、鉱床学、地球化学

キーワード：自然銅 熱水鉱物 銅同位体比 火山岩

1. 研究開始当初の背景

金属資源の安定確保のためには、海底鉱物資源の探査等、新たな鉱床の開発や、そのための基礎的な鉱床形成機構の解明に関する研究は非常に重要である。一般的に銅鉱床を構成する鉱物は、硫化鉱物(黄銅鉱、輝銅鉱)や酸化鉱物(赤銅鉱)であるが、単体の銅(自然銅)が熱水から直接沈殿して形成された鉱床も洪水玄武岩中等、世界各地に存在する。この自然銅鉱床で世界最大規模のものは、米国ミシガン州 Keweenaw 半島のスペリオール湖周辺に分布する大陸洪水玄武岩中にみられる約 10 億年前に形成された鉱床で、1968 年までに 600 万トン以上の自然銅を産出した。日本列島の付加体を構成する火山岩中にも自然銅濃集部はみられるが、米国ミシガン州の自然銅鉱床とともに、それらの岩石・鉱物・地球化学的特徴、銅の起源や濃集機構等については未だ不明な部分が多い(例: Brown, 2008)。

試料に含まれる元素の安定同位体比は、その元素の起源や輸送過程、さらに試料が形成された物理化学的状態等、元素の濃度分析からは得ることのできない有益な情報を提供し得るものとして古くから注目されている。プラズマイオン源質量分析計の進歩により、高精度の測定が可能となった最先端の銅の安定同位体比は、その変動幅は非常に大きく(～30‰)、銅の起源や鉱床の成因(温度、酸化還元状態)、分布範囲の把握に大変有効な指標となることが明らかになってきた(例: Mathur et al., 2009; Ikehata et al., 2008, 2011)。したがって、銅同位体比を分析することにより、未知の部分が多い自然銅鉱床の形成過程に関して極めて有益な知見が得られることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、日本列島の付加体火山岩に産する自然銅と、産状が類似する米国ミシガン州 Keweenaw 半島の大陸洪水玄武岩中に産出する自然銅鉱床の詳細な野外調査、記載作業と基礎的な化学組成分析を行い、これら自然銅濃集部の規模、形成年代、形成環境等を把握する。さらに最先端の銅同位体比分析を系統的に行い、得られた結果と最近、蓄積されつつある銅元素の実験、理論計算による同位体分別係数等のデータとを総合的に検証し、これら自然銅の形成機構や銅の起源を詳細に解明することを目的とした。

3. 研究の方法

日本列島にみられる付加体火山岩中の自然銅濃集層に対する詳細な野外調査を行い、自然銅の分布範囲を把握して、自然銅、自然銅を含有する母岩、関連する脈石鉱物試料を系統的に採集した。次に、採集した試料(米国ミシガン州の自然銅鉱床から既に採集した試料も含む)の詳細な顕微鏡観察による記載作業を行った。その後、母岩や自然銅濃集

部と、周辺部(鉱染部)の基礎的な化学組成(主要、微量元素)分析を蛍光 X 線分析装置(XRF)や四重極型誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)等を使用して実施した。自然銅と同時に形成されたと考えられる脈石鉱物(方解石)の流体包有物の均質化温度や塩濃度測定を、高性能顕微鏡用冷却加熱ステージを使用して実施した。

試料の銅同位体比高精度測定は、フェムト秒チタンサファイアレーザー装置と多重検出器型質量分析計(MC-ICP-MS)を使用して行った。同位体比分析のための試料前処理や、標準試料の調合等は、クリーンルームにて実施した。

4. 研究成果

本研究により、日本列島の付加体火山岩には中性 - アルカリ性の熱水活動に特徴的な熱水鉱物(方解石, 方沸石, 濁沸石, ぶどう石等)に伴って自然銅が散在していることが明らかになった。

これらの熱水鉱物や母岩の火山岩には、自然銅と関連する硫化鉱物や硫酸塩鉱物がみられないことから、これらの自然銅は、硫黄に乏しい中性 - アルカリ性の熱水から、還元的环境下で初生的に晶出したことが明らかとなった。岩石中に見られる各種の熱水鉱物に対して EPMA による化学組成分析を行った結果、自然銅と自然銅を伴う熱水鉱物は試料全体を通して均質な組成を示すことから、自然銅を晶出させた熱水は均質な組成であった可能性が高い。

また、方解石に捕獲された流体包有物の均質化温度と塩濃度の測定では、自然銅を晶出させた熱水が、およそ 130 - 180 (1 - 4 wt.%, NaCl)であったことが明らかになった。これらの自然銅の産状や鉱物化学組成は、米国ミシガン州 Keweenaw 半島の大陸洪水玄武岩中に産出する熱水性自然銅の産状や化学組成に類似している(例: Stoiber and Davidson, 1959; Livnat, 1983; Puschner, 2002)。

今まで、熱水性自然銅の母岩は、世界的にソレイト質玄武岩、島弧玄武岩のみが知られていたが、千葉県房総半島南部に位置する嶺岡帯に露出する、20 Ma 前後の噴出年代をもつ海山起源の無斑晶アルカリ玄武岩の中から発見した熱水性自然銅は、世界で初めての海洋性アルカリ玄武岩からの産出であることが明らかになった(Ikehata et al., 2015, 2016)。

これらの付加体火山岩中の熱水性自然銅と米国ミシガン州 Keweenaw 半島の大陸洪水玄武岩中に産出する熱水性自然銅の銅同位体比の多くは、MC-ICP-MS による分析の結果、比較的均質な同位体比(-0.3 ~ +0.3‰)をもつ母岩の火山岩(Ikehata and Hirata, 2012)よりもわずかに高い値を示した。また、蛇紋岩化作用や二次富化作用により、初生銅

硫化鉱物から二次的に形成される自然銅のもつ銅同位体比とは明らかに異なることが明らかとなった。したがって、火山岩中に産出する熱水性自然銅は、主に母岩起源の銅が比較的低温の熱水活動に関連して濃集し、形成されたことを示唆する(例: Ikehata et al., 2014, 2015)。

本研究の付加体にみられる熱水性自然銅は、海洋底の火成活動に伴う熱水変質作用により形成された可能性が高い。このような熱水性自然銅は、Deep Sea Drilling Project (DSDP) や Ocean Drilling Program (ODP) により採取された過去の海洋底変質ソレイト質玄武岩や島弧変質玄武岩からも多数知られているが現世の海底熱水噴出域周辺では報告されていないため、従来の熱水活動域外での熱水活動に起因すると考えられる。海底熱水鉱床に産する銅は、主に硫化鉱物であるが、今後それらの成因や銅の起源を考える上で、海洋底の熱水性自然銅の分布や量の把握は重要である (Ikehata et al., 2016)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11件)

Kei Ikehata, Kohsuke Chida, Toshiaki Tsunogae and Theodore J. Bornhorst, Hydrothermal native copper in ocean island alkali basalt from the Mineoka Belt, Boso Peninsula, central Japan, *Economic Geology*, 査読有, Vol.111, No.3, 2016, 783-794. DOI: 10.2113/econgeo.111.3.783

Kato S, Ikehata K, Shibuya T, Urabe T, Ohkuma M and Yamagishi A., Potential for biogeochemical cycling of sulfur, iron and carbon within massive sulfide deposits below the seafloor, *Environmental Microbiology*, 査読有, Vol.17, Issue 5, 2015, 1817-1835. DOI: 10.1111/1462-2920.12648

Kei Ikehata, Ryohei Suzuki, Kazuhiko Shimada, Jun-ichiro Ishibashi, Tetsuro Urabe, Mineralogical and geochemical characteristics of hydrothermal minerals collected from hydrothermal vent fields in the Southern Mariana spreading center, In: *Subseafloor biosphere linked to global hydrothermal systems: TAIGA concept* (eds Ishibashi J, Okino K, Sunamura M), Tokyo, Springer Japan, 査読有, 2015, 275-287. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-4-431-54865-2_22

Jun-ichiro Ishibashi, Kazuhiko Shimada, Fumihiro Sato, Ai Uchida, Shin Toyoda, Asako Takamasa, Shun'ichi Nakai,

Hironobu Hyodo, Keiko Sato, Hidenori Kumagai, Kei Ikehata, Dating of hydrothermal mineralization in active hydrothermal fields in the Southern Mariana Trough, In: *Subseafloor biosphere linked to global hydrothermal systems: TAIGA concept* (eds Ishibashi J, Okino K, Sunamura M), Tokyo: Springer Japan, 査読有, 2015, 289-300. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-4-431-54865-2_23

[学会発表](計 11件)

Kei Ikehata, Kohsuke Chida, Theodore J. Bornhorst, Junichiro Ishibashi and Takafumi Hirata, Using copper isotopic composition to distinguish native copper formation mechanisms, 2015 Geological Society of America, Annual Meeting, 発表年月日: 2015年11月3日, 発表場所: Baltimore, USA.

Kei Ikehata, Junichiro Ishibashi and Takafumi Hirata, Copper isotope systematics of chalcopyrites in ancient and modern seafloor hydrothermal deposits, measured by a femtosecond LA-MC-ICP-MS, Society of Economic Geologist 2015 Conference, 発表年月日: 2015年9月28日, 発表場所: Hobart, Australia.

池端 慶、石橋 純一郎、平田岳史、海底熱水性硫化鉱物の銅同位体比の特徴、2015年度日本地球化学会年会、発表年月日: 2015年9月16日、発表場所: 横浜国立大学(神奈川県横浜市)

Kei Ikehata, Kohsuke Chida, Theodore J. Bornhorst, Junichiro Ishibashi and Takafumi Hirata, Copper isotope systematics of the various types of native copper mineralization, 2014 Geological Society of America, Annual Meeting, 発表年月日: 2014年10月20日, 発表場所: Vancouver, Canada.

池端 慶、平田岳史、UV フェムト秒 LA-MC-ICP-MS によるキューバ鉱の銅同位体比分析、2014年度資源地質学会年会、発表年月日: 2014年6月27日、発表場所: 東京大学(東京都文京区)

池端 慶、フェムト秒 LA-MC-ICP-MS による銅同位体比局所分析法の開発と鉱石試料への応用(招待講演)、日本地球惑星科学連合連合大会 2014年大会、発表年月日: 2014年4月28日、発表場所: パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

[図書](計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0件）

取得状況（計 0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.geol.tsukuba.ac.jp/~gansekihp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池端 慶 (IKEHATA, Kei)

筑波大学・生命環境系・助教

研究者番号：70622017

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

平田 岳史 (HIRATA, Takafumi)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10251612