

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	梁 翼 (Yi Liang)
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
The mineralization of the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan, China (中国湖南省西部の沃溪 Au-Sb-W 鉱床における鉱化作用)			
論文審査担当者			
主 査	准教授	星野 健一	
審査委員	教 授	須田 直樹	
審査委員	教 授	関根 利守	
審査委員	教 授	日高 洋	
審査委員	教 授	片山 郁夫	
〔論文審査の要旨〕			
<p>中国湖南省西部に位置する沃溪 (Woxi) 鉱床は、揚子 (Yangtze) 地塊と華夏 (Cathaysia) 地塊の間に分布する原生代江南 (Jiangnan) 造山帯中に胚胎する金-アンチモン-タングステン鉱脈鉱床であり、輝安鉱と灰重石を主要鉱石鉱物として同一鉱床中に産し、また、金-銀固溶体中の含金量が極めて高い自然金であるという、世界でも稀な特徴を有する。本論文では、本鉱床における鉱化作用の詳細と鉱化流体の特徴を明らかにするとともに、金-銀固溶体と溶液の平衡の熱力学的解析により固溶体中の含金量を規制する物理化学的要因を検討し、高含金量の自然金の鉱化作用をもたらした原因を解明した。</p> <p>鉱床中の鉱脈調査と鉱石鉱物の詳細な鏡下観察および EPMA による鉱物組成分析結果などから、主要な鉱化作用が、粗粒黄鉄鉱-灰重石-輝安鉱-閃亜鉛鉱 (+キューバ鉱) -細粒黄鉄鉱の順で生じ、脈石鉱物である石英はこのすべての時期で晶出していることが判明した。また、輝安鉱と閃亜鉛鉱の鉱化作用の間に晶出した Pb-Sb-S 系鉱物であるジンケン鉱 (zinckenite, $Pb_6Sb_{14}S_{27}$) とプラジオ鉱 (plagionite, $Pb_5Sb_8S_{17}$) を、本鉱床から初めて見出した。</p> <p>灰重石、灰重石と共生する石英、輝安鉱と共生する石英、閃亜鉛鉱および不毛 (鉱石鉱物を伴わない) 石英中の流体包有物の均質化温度と氷点の測定および LA-ICP-MS による流体中の溶存元素の測定結果から、以下の3種類の鉱化流体が本鉱床の鉱化作用を引き起こしたことが明らかとなった。初期の高温・高塩濃度で金属元素に富む流体から灰重石とこれに続く輝安鉱が晶出し、後期の最も高温・高塩濃度で金属元素に乏しい流体が閃亜鉛鉱の鉱化作用をもたらし、更に最末期に低温・低塩濃度で金属元素に乏しい流体により最後に鉱脈を充填する石英の沈殿が生じた。また、LA-ICP-MS 分析では灰重石中の流体包有物からのみ金と銀が検出されたことから、自然金の晶出は主に灰重石の鉱化作用時であったと推定した。</p> <p>金-銀固溶体の組成は通常 gold fineness と呼ばれる金の重量千分率で示され、これが 800 以上が自然金、800~200 がエレクトラム、200 以下が自然銀である。本鉱床に産する自然金の gold fineness は 998.6~1000 と極めて高く、このような高含金量の自然金は、砂金</p>			

などの低温の二次富化作用により生じたもの以外ではほとんど知られていない。そこで本研究では、熱水溶液（鉍化流体）から高含金量の自然金が晶出した要因を明らかにするため、広い温度・圧条件下で、金-銀固溶体と平衡な溶液中の金と銀の溶存種の総濃度比と、固溶体中の含金量、溶液の総塩素濃度、総硫黄濃度、pH および酸素フガシティーとの関係を、熱力学的に解析した。

この解析では、理想固溶体を仮定した様々な含金量の金-銀固溶体と7種類の金の溶存種、9種類の銀の溶存種、および硫黄、塩素とナトリウムの溶存種との平衡を計算し、その結果を、鉍床学的研究で広く用いられる pH-酸素フガシティー図上に表した。これによると、ほとんどの熱水性金鉍床で金-銀固溶体との共生が知られている黄鉄鉍が安定な領域では、特定の温度・圧と総塩素・総硫黄濃度の条件下での金の溶存種の総濃度は、硫黄の主要溶存種が SO_4^{2-} と H_2S と HS^- でほぼ等濃度となる pH と酸素フガシティー条件下であり、また、この領域では、金と銀の溶存種の総モル濃度比（全金溶存種/全銀溶存種）は、ほぼ pH のみに依存することが示された。この濃度比は、pH が高いほど大きい、より高 pH で硫黄の主要溶存種が HS^- である領域では pH に依存せず一定となる。また、この濃度比が一定となる pH は、溶液中の総硫黄濃度が低いほどより高く、温度が高いほど高いが、圧依存性はほとんど無い。これらの傾向は固溶体の組成に関係しないが、無論固溶体中の含金量が高いほど、それと平衡な溶液中の濃度比は高い。

以上の解析から、高含金量の固溶体を晶出する熱水溶液の一般的な条件は、溶液中の金と銀の総濃度比が高いことに加え、pH が低いこと、溶液中の塩素と硫黄の総濃度比（全塩素溶存種/全硫黄溶存種）が高いことと、鉍化温度が高い場合であることが示された。

ところで、沃溪鉍床の自然金は、前述したように灰重石の鉍化作用に伴っており、その温度は流体包有物の均質化温度により 300~350°C程度と見積られる。鉍脈周辺は絹雲母（白雲母）変質を被っていることから、鉍化流体の pH は 4~6 程度と推定される。一方で、灰重石中の流体包有物の塩素濃度は 1.1~1.2mol/kg であり、流体包有物中の金と銀のモル濃度比は 1.7~2.0 である。上記と同様の解析によると、この条件の溶液は、固溶体中の金のモル分率が 0.999 の極めて含金量の高い自然金と平衡であり得る。従って、本鉍床の自然金の鉍化作用は、高温で高金/銀濃度比の鉍化流体によりもたらされたと考えられる。

以上、本論文では、沃溪鉍床の鉍化作用の詳細を明らかにし、鉍化流体の物理化学的特徴を様々な手法で分析・解析することにより、複数の鉍化流体によるものであったことと、自然金の含金量が極めて高いことの原因を明らかにした。また、金-銀固溶体の組成とこれに平衡な溶液中の金と銀の溶存種の総モル濃度比の関係を、鉍床学的研究で広く用いられている pH-酸素フガシティー図上に表現したのは本研究が初めてであり、これにより固溶体中の含金量を規制する物理化学的要因を明らかにした功績は、今後の鉍床学の発展に大きく寄与するものと言える。審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

Yi Liang and Kenichi Hoshino, 2015. Thermodynamic calculations of $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ – fluid equilibria and their applications for ore-forming conditions. *Applied Geochemistry*, 52, 109-117.

Yi Liang, Guogang Wang, Shengyou Liu, Yuzhen Sun, Yonggang Huang and Kenichi Hoshino, 2015. A Study on the Mineralization of the Woxi Au-Sb-W Deposit, Western Hunan, China. *Resource Geology*, 65, 27-38.