地質技術，創刊準備号（蒜山地質年代学研究所創立 10 周年記念特集），15-18，2006 年 9 月
Engineering Geology of Japan, No. 0, 'The special issue of 10th anniversary of Hiruzen Institute for Geology and Chronology', 15-18, September 2006

熱水変質岩からの K-Ar 年代測定用鉱物の分離法

Separation method of mineral for K-Ar age determination from hydrothermally altered rock

沢井長雄
Osao Sawai

山口大学理学部地球圏システム科学科
Department of Geosphere Sciences, Faculty of Science, Yamguchi University, 1677-1 Yoshida, Yamaguchi 753-8512, Japan
sawai@mail.sci.yamaguchi-u.ac.jp

1. はじめに

筆者は卒業研究で札幌市にある多金属鉱脈鉱床（当時は鉛亜鉛鉱脈鉱床）の豊羽鉱山を手始めに，現在まで銅鉛亜鉛鉱脈鉱床，金銀鉱脈鉱床，黒鉱鉱床などの熱水鉱床を研究対象としている．豊羽鉱山が位置する西南北海道グリーンタフ地域には，黒鉱，鉱染交代，銅鉛亜鉛鉱脈，マンガン鉱脈，金銀鉱脈など，多種多様な熱水鉱床が数多く分布している．これらの熱水鉱床はすべて中新世に形成され，酸性貫入岩を中心に外側へ向かってマンガン鉱脈→銅鉛亜鉛鉱脈→ 金銀鉱脈→黒鉱という鉱床の累帯分布が考えられていた(成田ほか，1965；Yajima，1979）．しかし，広域調査「千歳地域」（通商産業省，1979）により千歳鉱山から 4.7Ma，丸茂(1985)により白竜鉱山から 6.5Ma，伊達鉱山から 5.2Ma の K-Ar 年代が報告されて，鉱脈鉱床の形成時期が黒鉱鉱床よりも新しい可能性が出てきた．

豊羽鉱山の形成時期は何時なのだろうかと考えていた時に，地質調査所の知人から豊羽鉱山の K-Ar 年代測定に適当な試料があったら測定すると連絡があり，2.2Ma の年代値が得られた（丸茂・沢井，1986）．この値は，それまでに公表された東北，北海道のグリーンタフ地域の鉱脈鉱床で最も若いものであった．測定に用いた試料は石英，セリサイトおよび黄鉄鉱を含む鉱脈際の粘土であり，これから得られた K-Ar 年代値は鉱化作用の最末期，あるいは鉱化作用後の別の熱水活動により若返った時期を示している可能性も否定できなかった．豊羽鉱山の真の形成時期を知るためには，より系統的に，より多くの年代測定をする必要があると考え，岡山理科大学の板谷徹丸先生にお願いして，板谷研究室で測定を始めた．熱水変質岩，粘土脈および鉱石から分離したセリサイト，19 試料の K-Ar 年代が測定され，2.93～0.49Ma の値を得た（Sawai *et al.*，1989）．その結果，豊羽鉱山は後期鮮新世から更新世に形成されたことを明らかにした．

次に，豊羽鉱山に近接する千歳・轟・手稲金銀鉱脈鉱床の熱水変質岩，粘土脈および鉱石から分離したセリサイトとカリ長石の K-Ar 年代測定を行った（沢井ほか，1992）．千歳鉱山では，鉱石中の脈石カリ長石から 3.47Ma，鉱脈際変質岩のカリ長石から 3.30Ma の値が得られ，両者の値が一致することから，鉱脈際変質岩の K-Ar 年代は鉱床の形成時期をほぼ示している．さらに，別の鉱脈において，鉱脈際変質岩のカリ長石は 3.48Ma，セリサイトは 3.43Ma と両者はほぼ一致しており，鉱脈際変質岩のカリ長石とセリサイトは同時期に形成され，鉱脈際変質岩のセリサイトの K-Ar 年代もカリ長石と同様に鉱床の形成時期を示していることを明らかにした．その後，西南北海道積丹－洞爺地域に分布する熱水鉱床において，熱水変質岩から分離したセリサイトとカリ長石の K-Ar 年代を板谷研究室で測定して，黒鉱鉱床は中新世，鉱脈鉱床の多くは鮮新世から更新世に形成されたことを明らかにしてきた．また，豊羽，大江などの鉱脈鉱床の鉱化年代は，それぞれの鉱床を覆う安山岩溶岩の年代と調和的であり，安山岩溶岩を噴出したマグマ活動がこれらの鉱脈鉱床をもたらした熱水溶液の発生にも関係したと推察された（Watanabe，1990）．

一方，北海道に先駆けて，南九州において，金鉱化作用が西側から東側に移行するとともに，火成活動の中心も類似の移行をしていることが指摘されている（Izawa and

Urashima, 1983；浦島・池田, 1987)．さらに，渡辺ほか（1992）は火山活動と鉱化作用との時空分布に注目して，金鉱化地域の西側から東側への推移は，火山活動の東進に多少遅れていることを示している．また，1981 年に発見された日本最大の金鉱床である菱刈鉱山においても，金鉱化作用と火山活動の時空分布が一致していることが指摘されている（金属鉱業事業団・住友金属鉱山株式会社, 1987；Izawa *et al.*, 1990)．

新生代火山岩の K-Ar 年代には全岩年代が広く利用されている．前述した火山岩の年代測定もすべて全岩 K-Ar 年代である．熱水鉱床周辺の火山岩の多くは，程度の差はあるものの一般に変質しており全岩 K-Ar 年代測定に適する新鮮な試料を採取することは難しい．変質火山岩の全岩年代は，変質作用により年代値が若返っている可能性は否定できない．しかし，変質火山岩中にも非変質の黒雲母や角閃石が少量ながら残存していることがある（図 1A, B)．これらを分離して鉱物 K-Ar 年代を測定することにより，変質作用の影響を受けない K-Ar 年代を求めることができると考えられる．中国地方の変質した白亜紀～古第三紀火山岩類から角閃石を分離して K-Ar 年代が測定され，層序関係と矛盾しない結果が得られていた（例えば，Imaoka *et al.*, 1993)．そこで，北中部九州の星野および馬上金鉱床地域において，熱水変質岩から分離したセリサイトとカリ長石，火山岩類から分離した角閃石と黒雲母の K-Ar 年代を測定した．その結果，金鉱床形成と火山活動との密接な関係を明らかにできた（沢井ほか, 1998；沢井ほか, 2002)．

K-Ar 年代は熱水変質岩，粘土脈，鉱石などから分離したセリサイト，カリ長石，角閃石，黒雲母などの鉱物年代を測定している．これらの分離方法をセリサイト，カリ長石と角閃石，黒雲母に分けて以下に記述する．

2．セリサイト，カリ長石の分離法

強熱水変質岩，粘土脈，鉱石などから鉱床形成時期を知る目的で，セリサイトやカリ長石を分離する．予想年代値が数 Ma の場合，年代測定に必要な鉱物の量は約 1g であるが，それだけの量を確保するために，試料は拳大もあれば十分である．鉱物分離後には，不純物の有無や，不純物が存在するときにはその鉱物や存在量などを確認するために，必ず粉末 X 線回折を行っている．

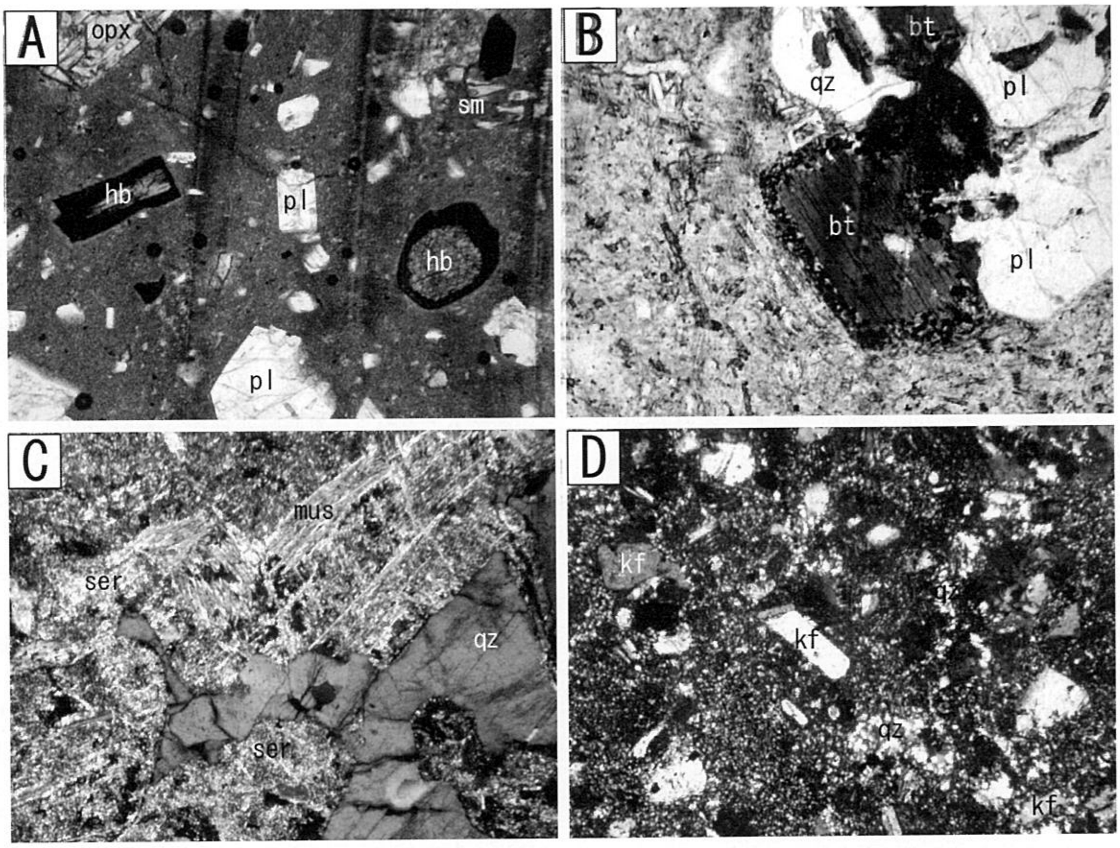

図 1. 熱水変質岩中の K-Ar 年代測定用鉱物の産状を示す偏光顕微鏡写真（A, B：単ニコル, C, D：複ニコル)．A：安山岩（宇佐火山岩類下部）の角閃石，B：デイサイト（宇佐火山岩類下部）の黒雲母，C：花崗岩（領家花崗岩類）のセリサイトと白雲母，D：安山岩（星野火山岩類下部）のカリ長石．ser：セリサイト，mus：白雲母，sm：スメクタイト，qz：石英，pl：斜長石，kf：カリ長石，hb：角閃石，bt：黒雲母，opx：斜方輝石．写真の長辺は約 2mm．

2-1. セリサイト

硬い試料は風化部分を取り除き，小豆大に小割りし，振動ミルで粉砕する．また，粘土脈などの軟らかい粘土質の試料は，風化部分を取り除くのみで粉砕を行わない．粉状になった試料を純水中にて撹拌し，水簸により粘土鉱物を分離する．具体的には，試料を 1ℓビーカーに入れ，純水を加えて良く撹拌した後，8 時間以上静置し，粒径 2μm 以下の粒子を遠心分離機を用いて分離した．変成岩とは異なり，粒度による年代値の差がないので，粒径 2μm 以下の粒子のみを水簸により回収している．分離方法としては，今回記述する 4 鉱物の中では最も簡単であり，採取してきた試料にセリサイトがある程度存在さえしていれば分離できる．セリサイトを含む熱水変質岩を見つけだすことが最も重要である．

緑泥石が存在する試料は，塩酸処理で緑泥石を分解する．塩酸処理は 100mℓ ビーカーに 6N-HCl と水簸で分離した試料を入れて，ウォーターバス上で 1 時間以上，煮沸して行う．ただし，塩酸処理後には十分な水洗が必要である．水洗はウォーターバス上で，時々撹拌しながら，1 時間以上煮沸する．煮沸後の水溶液を遠沈管に移し，遠心分離機でセリサイトを沈殿後，純水を加え，再度ウォーターバス上で水洗を行う．この操作を 10 回以上行って水洗を完全にして，年代測定を行った結果，塩酸処理をしないセリサイトと塩酸処理をしたセリサイトからは一致した値が得られた（Sawai *et al.*, 1989）．したがって，十分な水洗さえ実施すれば，塩酸処理は年代測定に影響を与えない．しかし，塩酸処理の結果，測定試料のカリウム量は，5.51→6.73wt%，4.10→5.31wt%（Sawai *et al.*, 1989）と期待したよりは増加しなかった．これらの試料中の緑泥石はセリサイトよりも少量であったので，塩酸処理後の水洗の手間を考慮すると，緑泥石が混在しても少量なら塩酸処理は必要ではない場合もあると言える．

完全に変質鉱物で交代された鉱脈際の熱水変質岩中のセリサイトの K-Ar 年代は，鉱脈の形成年代を示すことは千歳鉱床（沢井ほか，1992）などで明らかにした．熱水変質を受けた原岩が雲母鉱物を含まない安山岩などであれば問題はないが，雲母鉱物を多く含む岩石の場合は気を付けなければならない．大分県の馬上鉱床において，白雲母花崗岩を母岩とする熱水変質岩から分離したセリサイトは 8.05Ma の値を示した．しかし，この値は花崗岩とともに鉱床胚胎母岩となっている火山岩類の年代値（6.06～5.34Ma）よりも古い．鉱化作用の時期が胚胎母岩の火山岩類より古いことはあり得ない．花崗岩中の石英以外の鉱物の多くはセリサイトに置換されているが，セリサイトの分離過程で母岩中の残存していた白雲母（図 1C）が混入し，年代を古くさせていると考えた（沢井ほか，2001）．花崗岩からは 88Ma の K-Ar 年代値（松本・成重，1985）が報告されており，花崗岩の白雲母が僅かに混入しても年代値に対する影響は大きい．その後，馬上鉱床では，安山岩を母岩とする熱水変質岩から分離したセリサイトから，4.57Ma と 3.86Ma の妥当な年代値を得ることができた（沢井ほか，2002）．

分離したセリサイトが年代測定に適するかどうかを検討するために，必ず粉末X線回折を行っている．X 線回折はスライドグラスに塗り付けた半定方位試料を用いている．セリサイトの $d_{(001)}$ が 10.1～10.5Åの範囲で，エチレングリコール処理によってもほとんど膨潤しないものを年代測定に適すると判断している．

2-2. カリ長石

石英－氷長石脈や鉱脈際の熱水変質岩からカリ長石を分離する．風化した部分を取り除き，小豆大に小割りし，振動ミルで粉砕する．カリ長石の粒度を偏光顕微鏡で調べ，その粒度以下になるように配慮して粉砕する．一般的に，石英－氷長石脈のカリ長石は粗粒なので 145～200 メッシュ，熱水変質岩のカリ長石は細粒（図 1D）なので 235～330 メッシュでふるい分けをする．ふるい分け後の試料を純水で超音波洗浄を行う．試料を乾燥させた後，ブロモホルムを用いた重液分離を行い，カリ長石を分離する．重液は角閃石・黒雲母の分離に使用するクレリチ溶液でも良い．石英の比重が 2.65，曹長石が 2.63，カリ長石が 2.56 であるので，重液をカリ長石の比重にほぼ等しい 2.56 前後に調整して，浮いたものをすべて回収している．重液分離後の試料も，純水で十分に水洗する．

分離した試料は純粋なカリ長石ではなく，石英が少量混在しているのが X 線回折により確認される．しかし，石英－氷長石脈から分離されたカリ長石のカリウム量が 10.41～12.36wt.%（沢井ほか，1992）であることから，石英の混在量は多くないことが分かる．また，熱水変質岩から分離されたカリ長石のカリウム量は 7.94～10.85wt.%（沢井ほか，1998）と石英－氷長石脈よりも少ないが，年代測定には十分である．

3. 角閃石，黒雲母の分離法

鉱床分布地域の弱熱水変質岩から鉱床胚胎母岩の火山岩類の噴出時期を知る目的で，角閃石や黒雲母を分離する．セリサイトやカリ長石を分離する場合と比較すると，年代測定に十分な量の鉱物を確保するためには，試料は数ℓと大量に必要である．これまで最低でも 2ℓ，最高では 10ℓも必要であった．分離方法は，山口大学理学部の西村祐二郎先生と今岡照喜先生から親切丁寧に指導していただいて会得したものであり，多少改良している部分があるものの，筆者自身が開発したものではない．西村ほか (1989)，Imaoka *et al.* (1993)，今岡ほか (1997)，Imaoka and Itaya (2004) などに簡単に紹介されているので，それらも参考にしてほしい．Imaoka and Itaya (2004) には，単斜輝石と斜長石の分離方法なども記述されている．

3-1. 角閃石

岩石の風化した部分を取り除き，粗砕きをした後，旋回粉砕機で粉砕する．カリ長石と同様に，角閃石の粒度を偏光顕微鏡で調べ，その粒度以下になるように粉砕する．熱水変質を受けているので，結晶周辺部がオパサイト化やス

メクタイト化（図 1A）などで汚れており，150 メッシュより粗粒なことはない．したがって，乾式で 150 メッシュ以下にふるい分けた後，湿式で 150～235 メッシュ，あるいは 235～330 メッシュにふるい分けた．330 メッシュ以下では，細かすぎて分離不可能である．湿式のふるい分けは，粉砕した試料を入れたふるいの上から水道水を勢いよくかけて行う．塩酸処理により，鉄酸化鉱物や緑泥石，黒雲母などを分解した後，ウォーターバス上で純水を用いて試料に塩酸が残存しなくなるまで水洗した．塩酸処理と水洗のやり方はセリサイトと同じである．

次に，本来なら電磁分離機で重鉱物を分離するが，電磁分離機が研究室になかったので，最初のうちはブロモホルムを用いて重鉱物を分離していた．しかし，ブロモホルムの消費量が膨大で経済的に苦しいので，今ではブロモホルムの使用をやめている．代わりに強力磁石を用いて重鉱物を分離している．強力磁石を使う方法は経済的であるうえ，時間もかなり短縮できる．分離された重鉱物から，普通の磁石を用いて磁鉄鉱を除去した後，電磁分離機を用いて高磁性鉱物と低磁性鉱物を取り除き，重鉱物中の角閃石の存在量を上げる．最初は肉眼で，後には偏光顕微鏡で観察しながら，電流値をいろいろと変化させて電磁分離を繰り返し行う．その後，クレリチ溶液を用いた重液分離を行う．重液分離も比重を僅かに変化させながら，偏光顕微鏡で分離程度を確認しながら，数度繰り返す．さらに，ほぼ 100% になるまで電磁分離を繰り返し行い，可能な限りまで精製する．最後にウォーターバス上で十分に水洗する．

重液分離には，マルトーの小型分離管セット（MA-16）を使用している．これは 50 mℓ用遠心分離機で使用できるように分離管を小型にしたものである．ストッパが付いており，これにより沈殿したものと浮いているものを完全に分離できる．さらに，遠心分離機を利用できるので，細粒の鉱物を短時間で分離することもできる．

クレリチ溶液は市販のものは 10 mℓで 14,500 円と非常に高価であるので，蟻酸タリウムとマロン酸タリウムの試薬をそれぞれ 500g 購入し，純水中に両者をすべて溶解させてクレリチ溶液として利用している．これだとかなり安価である．また，クレリチ溶液の溶媒は水であるので，鉱物分離に使用した後はウォーターバス上で加熱して水を蒸発させて，再生して何度も使用している．

3-2. 黒雲母

岩石の風化した部分を取り除き，粗砕きをした後，旋回粉砕機で粉砕する．それを湿式で 150 メッシュ以上にふるい分けて乾燥させた後，強力磁石を用いて重鉱物を分離する．その後，分離した重鉱物をメノウ乳鉢で軽く砕き，湿式で 150～235 メッシュ，あるいは 235～330 メッシュにふるい分けた．試料を水洗し，乾燥させた後，100 mℓビーカーに移して，ビーカーの器壁に片状鉱物をくっつけて粗分けを繰り返した．次に，薬包紙を用いて同様の作業を繰り返し，黒雲母の純度を上げた．さらに，クレリチ溶液を用いた重液分離を繰り返し行い，ほぼ 100%になるまで精製する．重液分離だけでは精製できない場合，必要に応じて電磁分離も行う．最後にウォーターバス上で十分に水洗する．

文　献

Imaoka, T. and Itaya, T. (2004) K-Ar geochronology of a middle Miocene submarine volcano-plutonic complex in southwest Japan. *Geological Magazine*, **141**, 1-13.

Imaoka, T., Nakajima, T. and Itaya, T. (1993) K-Ar ages of hornblendes in andesite and dacite from the Cretaceous Kanmon Group, Southwest Japan. *Journal of Mineralogy Petorology and Economic Geology*, **88**, 265-271.

今岡照喜・西村祐二郎・後藤芳彦・中島和夫・斎藤和男・板谷徹丸（1997）山陰西部山島火山岩の産状と K-Ar 年代．岩石鉱物鉱床学会誌，**92**，302-315.

Izawa, E. and Urashima, Y. (1983) Gold-silver deposits in southern Kyushu, Japan. MMIJ/AusIMM Joint Symposium 1983, JA-1, 97-111.

Izawa, E., Urashima, Y., Ibaraki, K., Suzuki, R., Yokoyama, T., Kawasaki, K., Koga, A. and Taguchi, S. (1990) The Hishikari gold deposit: high-grade epithermal veins in Quaternary volcanics of southern Kyushu, Japan. *Journal of Geochemical Exploration*, **36**, 1-56.

金属鉱業事業団・住友金属鉱山株式会社（1987）菱刈鉱山の発見と開発．鉱山地質，**37**，227-236.

松本幡郎・成重欽也（1985）大分県国東半島の火山地質．熊本大学教養部紀要，自然科学編，**20**，61-76.

丸茂克美（1985）西南北海道洞爺湖周辺地域に分布する変質帯の地質・鉱物学的検討．鉱山地質，**35**，331-344.

丸茂克美・沢井長雄（1986）西南北海道グリーンタフ地域のいくつかの鉱床産変質岩の K-Ar 年代．鉱山地質，**36**，21-26.

成田英吉・岡部賢二・河野純一（1965）北海道積丹半島の地質と鉱床(I)．岩石鉱物鉱床学会誌，**54**，151-161.

西村祐二郎・板谷徹丸・磯崎行雄・亀谷敦（1989）西南日本内帯 220Ma 高圧変成岩の原岩年代と変成履歴ー山口県錦町地域の例ー．地質学論集，no.33，143-166.

沢井長雄・景山宗一郎・岡田利典・板谷徹丸（2001）別府ー島原地溝帯外部に分布する浅熱水性金鉱床の K-Ar 年代．資源地質，**51**，19-27.

沢井長雄・河村博之・岡田利典・板谷徹丸（2002）九州中部，馬上金鉱床地域の火山岩類と金鉱床の K-Ar 年代．資源地質，**52**，121-133.

沢井長雄・松村法行・板谷徹丸（1998）九州北中部，星野金鉱床地域の火山岩と金鉱床の K-Ar 年代．地質学雑誌，**104**，377-386.

Sawai, O., Okada, T. and Itaya, T. (1989) K-Ar ages of sericite in hydrothermally altered rocks around the Toyoha deposits, Hokkaido, Japan. *Mining Geology*, **39**, 191-204.

沢井長雄・米田哲朗・板谷徹丸（1992）西南北海道千歳・轟・手稲金銀鉱脈鉱床の K-Ar 年代．資源地質，**42**，323-330.

通商産業省（1979）昭和 53 年度広域調査報告書「千歳地域」．49p.

浦島幸世・池田冨男（1987）布計，大口，菱刈，黒仁田，花籠各鉱床の氷長石の K-Ar 年代．鉱山地質，**37**，205-213.

渡辺公一郎・井沢英二・板谷徹丸・田口幸洋（1992）南九州の後期新生代火山フロントの東進．日本地質学会第 99 年学術大会（熊本），講演要旨，409.

Watanabe, Y. (1990) Pliocene to Pleistocene volcanism and related vein-type mineralization in Sapporo-Iwanai district, southwest Hokkaido, Japan. *Mining Geology*, **40**, 289-298.

Yajima, J. (1979) Neogene mineralization of the Teine-Chitose district, west Hokkaido, Japan. *Bulletin of Geological Survey of Japan*, **30**, 645-674.