

氏名・(本籍)	なが せき ひろ き 永 関 浩 樹
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2275号
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)地学専攻
学位論文題目	Analysis of Synthetic Fluid Inclusions by Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence: an Application to the Behavior of Heavy Metals in Boiling Hydrothermal Solutions (放射光蛍光X線による人工流体包有物分析：沸騰中の熱水における 重金属の挙動への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 藤 卷 宏 和 教授 林 謙一郎(筑波大学), 大谷 栄 治 教授 吉 田 武 義, 工 藤 康 弘, 谷 口 宏 充 助教授 掛 川 武

論 文 目 次

Part I. Quantitative analysis of fluid inclusions by synchrotron x-ray fluorescence: calibration of Cu and Zn in artificially made quartz inclusions

Abstract	4
Introduction	4
Experimental Section	7
Synthesis of Fluid Inclusions	7
Synchrotron X-ray Source	9
Theoretical Section	10
Results and Discussion	13
Calibration Curve	18
Conclusions	20
Acknowledgments	21
References	22
Tables and Figures	28

Part II. Measurement of the liquid-vapor partitioning coefficient of Cu and Zn by synthetic fluid inclusion analysis using synchrotron radiation X-ray fluorescence

Abstract	42
Introduction	43

Experimental Method	45
Results and Discussion	47
Conclusions	51
Acknowledgments	52
Tables and Figures	53
References	70

論 文 內 容 要 旨

A scheme for achieving accurate, quantitative analysis of fluid inclusions by synchrotron radiation x-ray fluorescence (SXRF) spectroscopy is proposed. Equations accounting for the inclusion depth and thickness are derived and verified through analysis of Cu and Zn in synthetic fluid inclusions. The method involves the construction of a two-dimensional distribution map of XRF for each element (Cu and Zn), followed by the measurement of XRF over a longer irradiation period to obtain a value of “relative intensity”. The relative intensity is shown to be more accurate than the integrated intensity obtained for the entire inclusion area in the map. The equations derived for inclusion fluid concentrations in terms of the relative intensity produce results that are consistent with the values expected by calculation using the mass absorption coefficients and density of quartz. The proposed scheme is also applicable for the analysis of other elements with similar atomic number in a range of host minerals.

In the formation of porphyry-Cu deposits, the boiling of hydrothermal fluid has been considered to be an important process for extracting copper selectively. To know this effect in detail, especially the role of sulfur, vapor-liquid partitioning coefficients of Cu and Zn for sulfur-bearing and sulfur-free aqueous fluid are obtained at 500-650 °C and 35-100 MPa, which are the boiling conditions of the fluid. Synthetic fluid inclusion technique was employed as an experimental method. Fluid inclusions containing 1500-12000 ppm Cu and Zn with 10- 30 wt% NaCl and 0-1.8 mol/kgH₂O elemental sulfur were synthesized in quartz cores. After the experiment, vapor-rich and liquid-rich inclusions are individually analyzed by synchrotron radiation x-ray fluorescence. As a result, Cu-rich and Zn-poor vapor inclusions and Cu-poor and Zn-rich liquid inclusions, were successfully synthesized. The vapor-liquid distribution constant of solutes ($\log K_D$) suggests that the chemical species of copper at sulfur-rich conditions may be different from that in sulfur-free conditions, and $\log K_D$ for Cu gradually increases with sulfur content. On the other hand, $\log K_D$ for Zn is independent on sulfur content. The comparison of $\log K_D$ between experimental value obtained and natural fluid inclusions successfully explains the copper and zinc content of natural fluid inclusion trapped boiling hydrothermal solutions. It demonstrates that the hypothesis proposed by Heinrich et al. (1992) that sulfur is responsible for copper enrichment in vapor.

論文審査の結果の要旨

地殻中の流体が様々な地質現象に関与していることが知られている。これらの流体が捕獲された流体包有物は、地殻内部の流体の性質を知るための格好の試料である。永関浩樹の学位論文では放射光を用いた蛍光X線法により、流体包有物中の重金属濃度を分析する手法が確立された。この手法は非破壊分析であること、熱水鉱床に濃集する元素が分析可能であることなど、他の手法に比べて優位性があるが、流体包有物を包有する母結晶によるX線の吸収効果が大きく、定量的な分析値を得ることが従来は難しかった。本研究では天然石英を母結晶として、この中に二次流体包有物を合成し実験に用いている。合成実験は金チューブに、石英、NaCl、CuおよびZn塩化物溶液を封入し、オートクレーブ中で加熱することによって行われ、CuおよびZn濃度既知の人工流体包有物が合成された。この流体包有物を高エネルギー加速器研究機構の放射光施設において、マイクロビーム蛍光X線分析により定量している。流体包有物中のCuおよびZn濃度、母結晶表面からの深度、およびCu・Zn蛍光X線強度の関係を表す検量線が初めて求められた。三者の関係は母結晶の密度、母結晶によるX線吸収係数などを用いて理論的に予測することが可能で、理論値と検量線は良く一致することを報告している。このことは検量線をCu・Zn以外の元素にも適用することが可能なことを示しており、結果を斑岩型鉱床に伴う流体包有物の重金属濃度の定量に応用し、各種重金属濃度を推定することに成功している。

学位論文後半では、熱水の沸騰に伴う気体・液体の分離時に、重金属が気液両相にどのように分配するかを実験的に求めた結果を報告している。沸騰条件下で流体包有物を合成し、気相包有物および液相包有物中の重金属濃度を放射光蛍光X線法で定量することにより、重金属の気/液分配係数が求められた。Cuは沸騰時に選択的に気相に移動し、気/液間の分配係数は熱水中の硫黄濃度と相関することが明らかにされた。斑岩型鉱床から高濃度のCuを含む気相包有物が発見され注目されていたが、本研究によってそのメカニズムが初めて明らかになった。これは著者が自立して研究活動を行うのに必要な高度な研究能力と学識を有することを示すものである。よって、永関浩樹提出の博士論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。