

北鹿地域西部の変質岩の酸素同位体比からみた黒鉱化熱水の活動

松久幸敬* 歌田 実**

MATSUHISA Yukihiro and UTADA Minoru (1993) Hydrothermal activity responsible for the Kuroko mineralization inferred from oxygen isotopic ratios of altered rocks from the western area of the Hokuroku district, northern Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 44 (2/3/4), p. 155-168, 9 fig., 1 tab.

Abstract: The Kuroko ore deposits, massive sulfide deposits mainly consisting of pyrite, chalcopyrite, galena and sphalerite together with Ba- and Ca-sulfates, are typically developed in the Middle Miocene formations of the Hokuroku district, northern Japan (Sato, 1974) (Fig. 1). The Kuroko ore deposits are strata-bound, and form stratiform or lenticular orebodies, being concordant with surrounding sediments. The ore deposits are also closely associated with extensive submarine felsic volcanism. Both the volcanic and sedimentary rocks have been strongly hydrothermally altered to so-called "Green Tuff". The stratiform orebodies are occasionally underlain by stock-work orebodies of pyrite and chalcopyrite. These geologic features suggest that the Kuroko ore deposits have formed syngenetically by hydrothermal activity associated with submarine felsic volcanism (Watanabe, 1973).

Analysis of the hydrothermal systems which are postulated in the areas of the Kuroko mineralization in Miocene age would be one of the major subjects concerning to the genesis of the Kuroko ore deposits. In the present study, by combining mineralogical and oxygen isotopic data for the drill-core samples, we tried to reconstruct the hydrothermal systems which might have existed in the western area of the Hokuroku district. In the western area numerous orebodies ranging in size from minute to few hundred meters across are distributed, and they have been intensively developed as the Hanaoka, Matsumine and Shakanai mining area (Fig. 2).

Analysis of zonation of alteration minerals of this area has been published elsewhere (Utada *et al.*, 1983). The alteration zones are arranged from center to margin in respect of the Kuroko mineralization as follows: chlorite-sericite zone-mixed layered clay mineral zone - montmorillonite zone - analcime zone - mordenite zone. K-feldspar zone occasionally appears in the center of the alteration zonation. A hydrothermal alteration characterized by high activity of potassium is locally superimposed on the Kuroko-stage alteration, being probably related to vein-type mineralization at a later stage. Zones of zeolite groups of diagenetic origin are also recognized locally. The chlorite-sericite zone develops to envelop orebodies and extends upward. It is interlaid with several units of K-feldspar zone.

Oxygen isotopic ratios ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) are reported in $\delta^{18}\text{O}$ notation relative to SMOW. The $\delta^{18}\text{O}$ values for the whole-rocks range from +5.9 to +20.3‰ (Table 1). The oxygen isotopic variation corresponds in general with the zonation of alteration minerals (Fig. 3). That is, most rocks from the chlorite-sericite zone have $\delta^{18}\text{O}$ values lower than +9‰, rocks from the montmorillonite zone and mixed layered clay mineral zone have values in the range of +10 to +20‰ and rocks from the zeolite zones

Keywords: Hydrothermal activity, Kuroko mineralization, oxygen isotopic ratio, altered rock, Hokuroku, Akita, massive sulfide, Miocene, Submarine volcanism, felsic volcanism, Hanaoka, Matsumine, Shakanai

* 鉱物資源部 (現在, 地殻化学部)

** 東京大学総合研究資料館

have relatively uniform values around +19 to +21‰. The K-feldspar zone interlaid in the chlorite-sericite zone does not show any peculiar isotopic discordance with the surrounding chlorite-sericite zone.

Oxygen isotopic composition of hydrothermally altered rocks is determined by several independent factors, which include initial isotopic compositions of rocks and waters involved in the reaction, reaction temperatures, water to rock ratio of the system, and extent of isotopic exchange reaction. If the initial isotopic compositions are assumed to be constant, the $\delta^{18}\text{O}$ values of altered rocks decrease with increasing in temperature. Since the main rock types in the area are intermediate to felsic volcanic rocks including pyroclastic rocks, the initial $\delta^{18}\text{O}$ values of the rocks are safely assumed to be +6 to +7‰. On the other hand, $\delta^{18}\text{O}$ values of fluid responsible for the alteration is estimated to be 0 to -2‰ on the basis of fluid inclusion data (Ohmoto and Rye, 1974), or 0 to +2‰ by calculation on the isotopic data of chlorite and sericite (Marumo and Matsuhisa, unpublished; Hattori and Muehlenbachs, 1980), which is very close to the composition of seawater (Fig. 4). If the initial $\delta^{18}\text{O}$ value of the hydrothermal fluid is taken to be 0‰, the $\delta^{18}\text{O}$ values measured for the rocks can be resulted from nearly equilibrium isotope exchange with the fluid at high water to rock ratio at 200 to 250°C for the chlorite-sericite zone, 50 to 150°C for the montmorillonite zone and mixed layered clay mineral zone, and lower temperatures for the zeolite zones. If the $\delta^{18}\text{O}$ value of the fluid is taken to be +2‰, the temperatures should be read about 50°C higher. Fluctuation of $\pm 1\%$ due to variation in mineral assemblage also should be taken into consideration. Since the oxygen isotopic fractionation between felsic rocks (approximated by albite) and water is about 6‰ at 250°C, the $\delta^{18}\text{O}$ values of rocks may not change significantly by the hydrothermal alteration at this temperature. The $\delta^{18}\text{O}$ values of altered rocks decrease with increasing in water to rock ratio at temperatures higher than 250°C, whereas they increase with increasing in water to rock ratio at temperatures lower than 250°C (Fig. 5).

Zones of low $\delta^{18}\text{O}$ values ($\sim +6\%$) of rocks, which suggest intensive hydrothermal activity, correspond with the distribution of orebodies (Figs. 6 to 8). The $\delta^{18}\text{O}$ values are lowest beneath the orebodies, and increase upward as well as horizontally away from the orebodies. This implies that the orebodies might have formed in connection with outflow of thermal waters from underneath. A steep gradient in $\delta^{18}\text{O}$ is observed at around +12 to +13‰. This steep gradient zone is traced at depths about 100 m above the mineralization horizon, and extends upward where orebodies exist. This zone (corresponds to about 150°C) may indicate the limit of effective influence of high-temperature fluids to the wall rocks. It is obvious that the hydrothermal fluids have intruded into the superior layers to the ore deposits. Even if the ore deposits formed on the surface of seabed, the hydrothermal activity must have continued well after the deposition of the overlying rocks.

In the section GG', along which several large orebodies are distributed, a low $\delta^{18}\text{O}$ zone ($< +8\%$) develops widely in the area about 3 km long in NW-SE direction with the lowest $\delta^{18}\text{O}$ values ($\sim +6\%$) underneath the largest orebodies at Matsumine (Fig. 9). The $\delta^{18}\text{O}$ values increase sharply toward SW direction (+12‰ at the mineralization horizon about 500 m away from the Matsumine orebodies). It is supposed that an intensive hydrothermal system might have existed along this line in NW-SE direction. An upward increase in $\delta^{18}\text{O}$ with a low value of +6‰ beneath orebody is observed at an isolated point O-8 (Matsuki mine). This suggests that small hydrothermal systems other than the main conduit may have existed to form orebodies in some places.

The concordant variation of $\delta^{18}\text{O}$ values suggests that the K-feldspar zone interlaid in the chlorite-sericite zone would have formed at the Kuroko stage. However, the K-feldspar zone widely developed in the NE corner of the studied area has $\delta^{18}\text{O}$ values of +7.0 to +9.7‰ discordant with surrounding alteration zones. This $\delta^{18}\text{O}$ -pattern supports a later stage injection of potassic thermal waters being related to the

vein-type mineralization.

It has been clarified that the Kuroko orebodies are accompanied in space with outflows of hydrothermal waters. The hydrothermal activity continued well after the ore formation. The main outflow of the thermal waters centered on the Matsumine area extending in NW-SE direction at least about 3 km long. This outflow system may be related to the geologic structure — fissure systems — of the whole Hokuroku basin. Small orebodies distributed out of this main system seem to be related to small outflows of thermal waters at each place as well. The hydrothermal waters may have originated from seawater with small modification in isotopic composition by reaction with surrounding rocks.

要 旨

黒鉱化作用およびそれに伴う熱水変質作用をもたらした熱水の起源とその活動の様式、広がり、温度分布等を明らかにするため、北鹿地域西部の黒鉱床付近の変質岩 65 試料について酸素同位体比 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比) を分析した。 $\delta^{18}\text{O}$ 値は全体として +5.9~+20.3‰ の範囲にあり、鉱体直下に極小値を持ち、鉱体から側方および上方に向かって増大する累帯分布を示す。熱水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は海水の値に近く、変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値の累帯分布は温度分布に対応する。黒鉱床の分布は下盤の岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値が低い帯 (<+8‰) と一致しており、鉱床は熱水の上昇域の直上に形成された。熱水の活動は、鉱床上盤の地層の堆積後もひき続いた。

1. ま え が き

秋田県北鹿地域の中部中新統中に典型的に分布する黒鉱床は、珧質質マグマの海底火山作用に伴う熱水の活動によって、鉄、銅、鉛、亜鉛の硫化物や、バリウム、カルシウムの硫酸塩が海底面付近に晶出沈殿して、同生的に形成されたものと考えられる(渡辺, 1973)。現世の海底熱水系の活動による硫化物の晶出は、近年中央海嶺付近で発見され (Francheteau *et al.*, 1979; Hekinian *et al.*, 1980)、また、背弧海盆からも報告されている(中村ほか, 1988)。とくに後者は、鉱物組合せからも地質環境の点でも黒鉱床と類似しており、黒鉱床の形成過程を示すものとして注目されている。

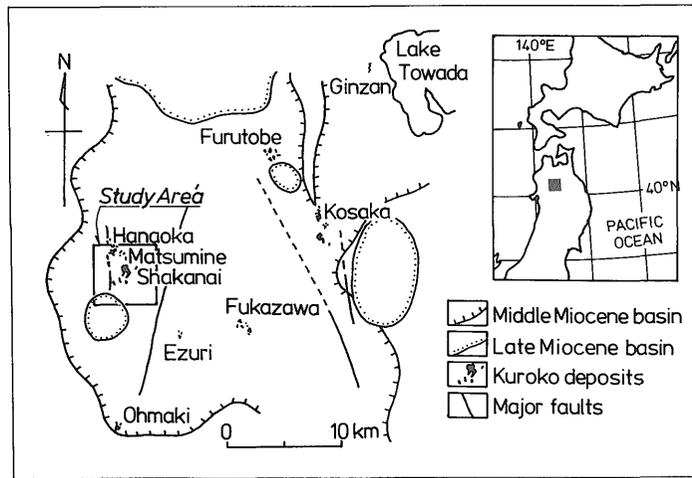
黒鉱床の成因を考える場合、鉱化作用が起きた地域に存在した熱水系がどのようなものであったかを知ることが重要な課題である。すなわち、“熱水活動が空間的・時間的に鉱化作用にどのように関係しているか? ”、“熱水系の大きさはどのようなものか? ”、“系内の温度分布はどのようなものか? ”、“熱水活動の空間的中心

は存在するか、また熱水の流れの方向はどのようなものか? ”、“鉱化流体はどのように形成されたか? ”、“鉱化流体の化学的性質はどのようなものか? ”といった問いに対する解答が必要である。鉱化作用の時期に存在した熱水の一部は、流体包有物として鉱物中にとり込まれているが、熱水系全体の化学的性質や活動のひろがり、熱水から晶出した鉱物や、熱水と岩石の反応で生成した変質鉱物に記録されている。とくに、同位体交換反応によって鉱物に記録された酸素同位体比からは、系の温度分布、熱水の起源、熱水系のひろがり、といったことを再現することが出来る。このような観点から、北鹿地域東部の小坂地区と中部の深沢地区について、黒鉱床とその周辺の熱水変質岩の酸素および水素同位体の解析が行われている (Hattori and Muehlenbachs, 1980; Urabe *et al.*, 1983; Green *et al.*, 1983)。

一方、歌田ほか (1983) は、黒鉱床が集中している北鹿地域西部について、試錐試料を用いた変質分帯の詳細な研究を行った。本研究では、歌田ほか (1983) の用いた試料について酸素同位体比の測定を行い、変質鉱物組合せのデータとあわせて、黒鉱床形成時に北鹿地域西部に存在した熱水系の再構築を試みた。とりわけ、黒鉱床の分布に対して熱水系の活動が空間的、時間的にどのように関係しているのかを解明することに主眼を置いた。

2. 地質、鉱床および変質分帯

北鹿地域は、南北約 30 km、東西約 25 km の中部中新統の堆積盆—北鹿ベーズン—からなり、黒鉱床は、この堆積盆のほぼ一定の層準に胚胎している (第 1 図)。北鹿地域の黒鉱床の産状や地質については、すでに多くの記述と考察があるので (たとえば Sato, 1974; Sato *et al.*, 1974; Tanimura *et al.*, 1983)、ここでは詳細は省略する。本研究の対象となった北鹿地域西部



第1図 北鹿地域の地質構造と黒鉱鉱床の分布 (Sato *et al.*, 1974 による)

Fig. 1 Major geologic structures and distribution of the Kuroko deposits of the Hokuroku district, northern Japan (After Sato *et al.*, 1974).

には、花岡、松峯、釈迦内、松木などの大鉱床が集中している(第1図)。この地域に分布する岩石の大部分は、主として石英安山岩質の熔岩、貫入岩、火砕岩からなり、数層準に泥岩および玄武岩質岩石が夾在する。鉱床層準は、そのうちのひとつの泥岩層(M₂)に対比されている。これらの地層を貫き、女川階~船川階とされている新期の石英安山岩貫入岩(D₀)が広く分布している。

歌田ほか(1983)によれば、黒鉱鉱床に伴う変質帯には2つの型がある。第1の型は、初期の黒鉱鉱化作用に関係した熱水変質作用で、中心から外側へ向って次のような変質分帯を示す：緑泥石-絹雲母帯→混合層粘土鉱物帯→モンモリロナイト帯→方沸石帯→モルデン沸石帯。第2の型は、中心にカリ長石帯が出現するが、それ以外は第1の型と全く同じである。これらに重複して、後期の鉱脈型鉱化作用に関連した熱水変質作用がみられる。この期の累帯分布は第2の型によく似ていて、中心にカリ長石帯が出現するが、周縁部に沸石帯がみられない。このほか、局部的に、続成作用の産物と考えられる斜プロル沸石-モルデン沸石帯が出現する。

緑泥石-絹雲母帯は黒鉱鉱床の下盤側でよい発達を示すが、鉱体を包み込む形で側方および上方(上盤側)にもひろがっており(歌田ほか, 1983; Urabe *et al.*, 1983), 熱水の活動が上盤の地層の堆積後もひき続いたことを示唆している。

3. 試料と分析法

歌田ほか(1983)は、北鹿地域西部の約56 km²を21本の直交する測線でカバーし、その測線にそったボーリング孔84ヶ所、および地表露頭から採取した計4,346試料について、全岩でX線粉末解析を行なった。本研究では、彼らの測線のうち、鉱体の分布の中心を北西-南東に切る測線GG'と、これと直交する南西-北東方向の測線aa', bb', dd', ee', ff'にそって、ボーリング18孔から65試料をとって、全岩の酸素同位体比(¹⁸O/¹⁶O比)を測定した。測線および試料を採取したボーリング孔の位置を第2図に示す。各ボーリング孔では、各変質分帯を代表するように試料をとった。ただし、硫化物や硫酸塩の多い試料は避けた。

岩石の酸素同位体比は、試料を真空中で五フッ化臭素と550°Cで反応させ、遊離した酸素を赤熱したグラファイトと反応させて二酸化炭素としたのち、同位体比直読型質量分析計(MAT-250)を用いて測定した。同位体比は標準平均海水(SMOW)に対する1000分率偏差δ¹⁸O(‰)で示した。実験室におけるSMOWスケールは、Vienna SMOWをもとに、25°CにおけるCO₂-H₂O同位体分別係数1.0407を用いて決めた。なお、このスケールによる標準試料NBS-28のδ¹⁸O SMOWの値は+9.34‰である。通常の測定中のδ¹⁸O値の実験誤差は±0.1‰である。

第1表 北鹿地域西部の熱水変質岩の変質鉱物組成と酸素同位体比
Table 1 Oxygen isotope ratios and alteration mineralogy of hydrothermally altered rocks from the western part of the Hokuroku district.

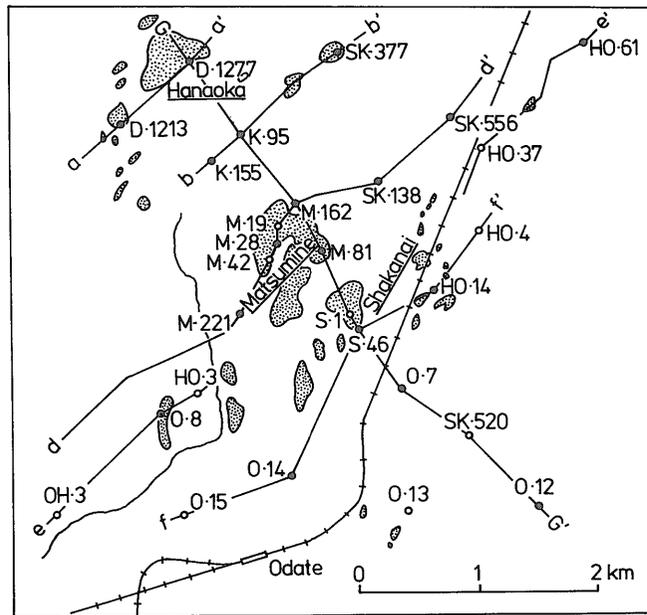
Drill hole No.	Depth (m)	Alteration zone*	Mineral assemblage**	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)
Section GG'				
D 1277	60.1	CS	Q (+++), Ser (+)	+ 7.9
K 95	77.5	CS	Q (+++), Ser (+++)	+ 8.8
	112.8	Kf	Q (+++), Pl (++), Kf (++), (Py)	+ 8.9
	136.4	CS	Q (+++), Pl (+++), Ser (+++)	+ 7.9
	209.0	CS	Q (+++), Pl (+), Ser (+++), Ch (++), (Py)	+ 7.8
M 162	204.6	Kf	Q (+++), Pl (+++), Kf (+++)	+10.7
	263.6	CS	Q (+++), Pl (++), Ser (++), Ch (+)	+10.2
	334.6	Kf	Q (+++), Pl (++), Kf (+++), Ser (++), Ch (+)	+ 8.3
	395.7	CS	Q (+++), Ser (+++)	+ 6.8
	450.0	CS	Q (+++), Ser (+++), Ch (++), Mx (+)	+ 5.9
M 81	176.5	Kf	Q (+++), Pl (++), Kf (++), Ser (+), Ch (+)	+10.1
	239.4	CS	Q (+++), Pl (+), Ser (++), Ch (++)	+ 8.0
	274.5	CS	Q (+++), Ser (+++), Ch (++)	+ 7.0
	372.0	CS	Q (+++), Ser (+++)	+ 5.9
S 46	249.0	Mt	Q (++), Pl (++), Mt (++)	+11.1
	351.2	Kf	Q (+++), Kf (+), Ch (+), Ser (+), Dol (+)	+ 7.8
	390.2	CS	Q (+++), Pl (++), Ch (+), Ser (+), (Py)	+ 8.8
	509.8	CS	Q (+++), Ser (++), Ch (+)	+ 6.4
O 7	255.6	Mt	Q (+++), Pl (+), Mt (+++)	+17.5
	323.4	Mt	Q (+++), Pl (+), Mt (+++)	+13.6
	356.4	Kf	Q (+++), Kf (+), Dol (+)	+13.4
	376.5	Mx	Q (+++), Pl (+), Ch (+), Mx (+)	+12.2
	405.3	Kf	Q (++), Kf (++), Ser (+), Ch (++)	+ 9.6
	509.4	CS	Q (+++), Pl (+), Ser (+++), Ch (+)	+ 9.5
O 12	127.5	Md	Md (+++), Mt (+)	+19.4
	165.5	Mt	Op (++), Mt (+++)	+19.2
	250.0	Md	Md (+++)	+19.0
	325.0	CS	Q (+++), Pl (+++), Ch (+)	+12.4
Section aa'				
D 1213	130.7	CS	Q (+++), Ser (++), Ch (++), Mx (+), Dol (+)	+ 8.5
Section bb'				
K 155	83.0	Mx	Q (+++), Ser (++)	+11.9
	176.8	Kf	Q (+++), Kf (++), Ser (+), Ch (+)	+ 8.1
	253.0	CS	Q (+++), Ser (+++), Ch (++) , Mx (+)	+ 7.4
	347.5	CS	Q (+++), Ser (+++)	+ 8.7
SK 377	140.5	CS	Q (+++), Pl (++), Ser (+++), Ch (++)	+ 6.0

Table 1 (continued)

Drill hole No.	Depth (m)	Alteration zone*	Mineral assemblage**	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)
Section dd'				
M 221	73.4	Mt	Q (+++), Pl (++), Mt (+++), Mx (++)	+17.0
	149.0	Kf	Q (+++), Kf (++)	+20.2
	177.0	Mt	Q (+++), Pl (+++), Mt (+++), Md (++)	+16.9
	298.3	Mx	Q (+++), Pl (+++), Ser (+), Mx (++)	+13.3
	399.0	CS	Q (+++), Pl (++) , Ser (++) , Ch (+)	+12.2
M 28	79.5	Mt	Q (+), Op (+), Mt (+++)	+17.7
	170.0	Kf	Q (+++), Kf (++) , Ch (+), Ser (+), Mt (+)	+ 9.0
	236.5	CS	Q (+++), Ser (+), Gp (+)	+ 7.1
	310.4	CS	Q (+++), Ser (+), (Py)	+ 6.8
SK 138	149.5	Kf	Q (+++), Kf (+++), Ch (++)	+ 7.0
	275.0	Kf	Q (+++), Kf (+++)	+ 7.8
SK 556	281.0	Kf	Q (+++), Kf (++) , Ser (+), Ch (+)	+ 8.4
Section ee'				
O 8	66.5	Mt	Q (+++), Pl (++) , Mt (+++)	+17.5
	202.7	Mx	Q (+++), Mx (++)	+12.1
	261.0	CS	Q (+++), Ser (+++), (Gp)	+ 7.1
	398.0	CS	Q (+++), Ch (+), Mx (++)	+ 6.0
HO 61	90.3	Mt	Op (++) , Pl (+), Mt (+++)	+15.5
	280.0	Md	Op (++) , Md (+++)	+20.3
	390.0	Mx	Q (+++), Pl (+++), Mx (++)	+13.2
	530.0	Kf	Q (+++), Pl (++) , Kf (+++), Ch (+)	+ 9.7
	660.3	Mx	Q (++) , Pl (+++), Mx (++) , Ch (++)	+11.0
	Section ff'			
O 14	115.3	Md	Q (+), Clp (+), Md (++) , Mt (++)	+20.2
	199.7	Md	Q (+++), Pl (++) , Md (++) , Mt (++)	+16.7
	264.0	Mx	Q (+++), Mx (++) , Ch (+)	+10.3
	498.5	CS	Q (+++), Pl (+++), Ser (++)	+11.0
HO 14	140.0	Md	Op (++) , Md (+++), Mt (+)	+20.1
	250.0	Mt	Op (++) , Mt (+++)	+18.1
	445.6	Kf	Q (+++), Kf (+), Ser (+), Ch (-)	+12.2
	521.0	CS	Q (+++), Ser (++) , Ch (+)	+ 6.2
	630.2	CS	Q (+++), Ser (++) , Ch (+)	+ 6.4
	702.4	CS	Q (+++), Kf (+), Ser (++) , Ch (+)	+ 7.2

* CS: Chlorite-sericite zone, Kf: K-feldspar zone, Mx: Mixed layered clay mineral zone, Mt: Montmorillonite zone, Md: Mordenite zone.

** Q: quartz, Op: opal, Pl: plagioclase, Kf: K-feldspar, Ser: sericite, Ch: chlorite, Mx: mixed layered clay mineral, Mt: montmorillonite, Md: mordenite, Clp: clinoptilolite, Dol: dolomite, Gp: gypsum, Py: pyrite, +++: abundant, ++: moderate, +: present, (Py): detected.



第2図 北鹿地域西部における黒鉱鉱床(点をほどこした区域)の分布と試料を採取したボーリング孔の位置(黒点). 測線 GG', aa', bb', dd', ee', および ff' は歌田ほか(1983)による.

Fig. 2 Distribution of the Kuroko deposits (stippled areas) in the western part of the Hokuroku district, and localities of the drill holes from which the samples were collected (solid circles). Survey lines GG', aa', bb', dd', ee' and ff' were taken from Utada *et al.* (1983).

4. 分析結果

全岩試料の酸素同位体比の分析結果を第1表に示す。また、各変質分帯ごとの $\delta^{18}\text{O}$ 値のヒストグラムを第3図に示す。

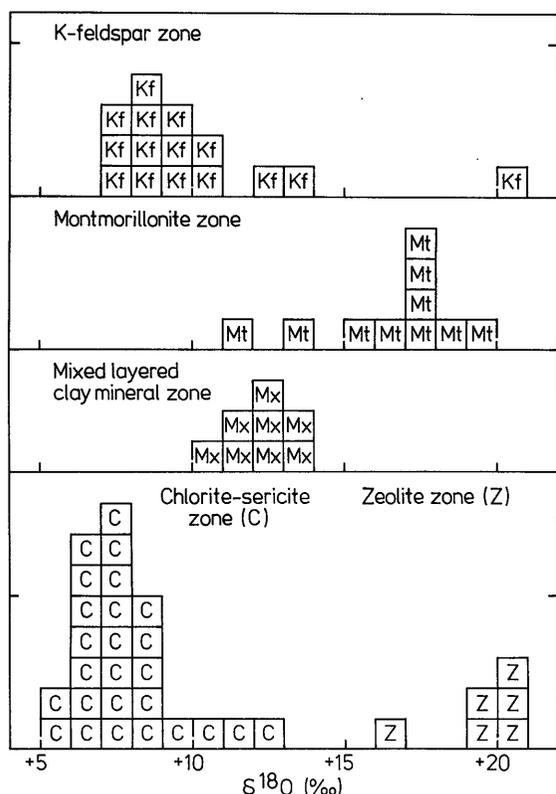
$\delta^{18}\text{O}$ 値は全体として+5.9~+20.3‰の範囲にあり、一般的にみてその変動は変質分帯とよい対応を示す。すなわち、緑泥石-絹雲母帯の岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値は大部分+6~+9‰の範囲にある(平均+7.3‰)。これに対して、混合層粘土鉱物帯では+10~+14‰(平均+12.1‰)、モンモリロナイト帯では+15~+20‰(平均+17.0‰)、という順に $\delta^{18}\text{O}$ 値が増大する。沸石帯の岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値は+19~+21‰の範囲で大変均一である。一方、カリ長石帯の岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値は+7~+11‰の範囲に分布の中心があるものの、+20‰を超える場合がある。カリ長石帯はカリ長石の出現によって定義されているが、歌田ほか(1983)の言うように、カリ長石変質作用が初期の変質作用に重複して起きている場合は、岩石全体が平衡になくて、初期の変質作用による $\delta^{18}\text{O}$ 値を残していることが考えられる。

5. 考察

5.1 水-岩石反応による酸素同位体比の変化

熱水変質作用を受けた岩石の酸素同位体比は、いくつかの独立の要因によって決まる。すなわち、反応に関与した岩石と水の反応前の同位体比、反応温度、系の中の水と岩石の比、そして同位体交換反応の進行の程度である。もし、初めの同位体比が一定であれば、変質した岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値は温度の上昇とともに低下する(岩石と水の間の同位体分別の大きさが温度の上昇とともに小さくなる)。

本地域を構成する岩石の大部分は珪長質の火山岩ないし火山砕屑岩であるので、その初めの同位体比はほぼ一定であったと考えられ、第四紀の新鮮な同種の岩石から推定される $\delta^{18}\text{O}$ 値は+6~+7‰である(Matsuhisa, 1979)。一方、変質作用に関与した熱水の同位体比は、多くの研究者によって見積もられている(第4図)。酸素同位体比についてのみみると、硫化鉱物中の流体包有物の水の分析から得られた $\delta^{18}\text{O}$ 値が-2~0‰(Ohmoto and Rye, 1976)、石英および絹雲母の $\delta^{18}\text{O}$ 値から計



第3図 北鹿地域西部の各変質分帯の全岩試料の $\delta^{18}\text{O}$ 値のヒストグラム。

Fig. 3 Histogram of $\delta^{18}\text{O}$ values of whole rocks from the alteration zones of the western part of the Hokuroku district.

算で求めた値が +0.5~+2‰ (Hattori and Muehlenbachs, 1980), また Mg 緑泥石の $\delta^{18}\text{O}$ 値から計算で求めた値が -2~+1‰ (丸茂・松久, 未公表) である。また, Pisutha-Arnond and Ohmoto (1983) は, 石英の $\delta^{18}\text{O}$ 値と流体包有物の均一化温度から, 熱水の $\delta^{18}\text{O}$ 値として -6~+4‰ というやや広い組成範囲と, 鉱化ステージによる変化を推定している。これらの結果から, 熱水の $\delta^{18}\text{O}$ 値は, $\pm 2\%$ 程度の範囲で海水の組成に近いといえる。

第5図は, 岩石の初めの $\delta^{18}\text{O}$ 値を +6‰, 熱水の $\delta^{18}\text{O}$ 値を 0‰ と仮定したときの, 水-岩石同位体交換反応による岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化の様子を, 温度をパラメータとして, 系の水/岩石比の関数として表現したものである。熱水変質を受けた岩石の同位体比は, 構成鉱物の量比とそれと水との間の同位体分別の大ききで決まるが, 第5図では, 岩石の同位体比の組成範囲を, アル

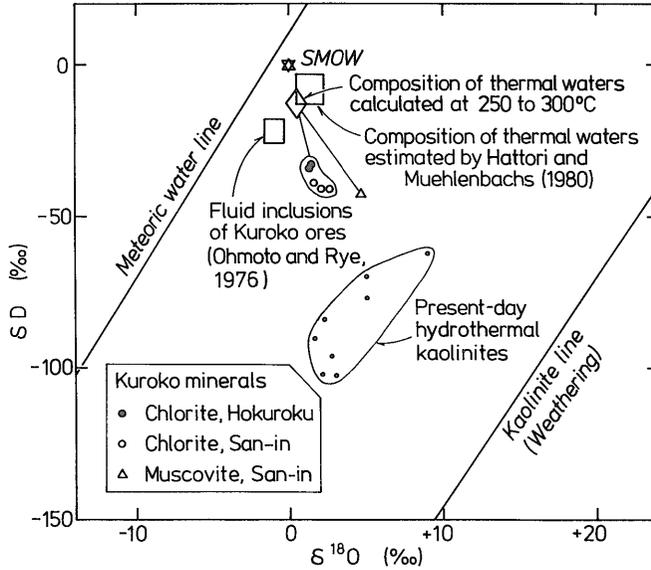
バイトと水 (Matsuhisa *et al.*, 1979), および白雲母と水 (O'Neil and Taylor, 1969) の間の同位体分別を, それぞれ上限と下限として表現してある。図からわかるように, 珪長質の岩石と水との酸素同位体分別は, 250℃ でおおよそ 6‰ なので, この温度付近では, 熱水変質作用を受けても岩石の酸素同位体比はほとんど変化しない。250℃ より高い温度では, 変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値はもとの値に比べて低下し, その程度は, 温度が高いほど, また, 系の水/岩石比が増大するにつれて大きくなる ($\delta^{18}\text{O}$ 値が低くなる)。一方, 250℃ より低い温度では, 変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値はもとの値に比べて高くなり, その程度は, 温度が低いほど, また, 系の水/岩石比が増大するにつれて大きくなる ($\delta^{18}\text{O}$ 値が高くなる)。系の水/岩石比が十分に大きければ, 変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値は水/岩石比にはかかわりなく一定になる。

熱水変質作用の過程で変質岩と熱水が同位体交換平衡にあり, また, 岩石に対して熱水の量が十分に大きいと考えられれば, 変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値は温度を反映していると言える。その場合, 北鹿地域西部の変質作用の温度は, 第5図のダイアグラムを用いて, 緑泥石-絹雲母帯 ($\delta^{18}\text{O} = 6\sim 9\%$) で 200~250℃, 混合層粘土鉱物帯 (10~14‰) で 100~150℃, モンモリロナイト帯 (14~20‰) で 50~100℃, 沸石帯 (19~20‰) で 50℃ 前後, の温度が見積もられる。もし熱水の $\delta^{18}\text{O}$ 値を +2‰ と仮定すると, これらの温度はおおよそ 50℃ 高く見積もられる。また, 鉱物組合せの変化による全岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値のばらつきは, 少なくとも $\pm 1\%$ はあると考えられる。

5.2 変質岩の酸素同位体比の累帯分布

Urabe *et al.* (1983) は, 黒鉱鉱床に産状のよく似たカナダの中部ジュラ紀の塊状硫化鉱物鉱床である Seneca 鉱床で, 変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値が鉱体から遠ざかるにつれて増大することを見出した。また, Green *et al.* (1983) は, 北鹿地域中~東部の深沢地区, 小坂地区で, 変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値が鉱体付近で最も低くなる傾向を見出した。しかしながら, これらの研究では, 鉱体の分布と変質岩の変質鉱物分帯, $\delta^{18}\text{O}$ 値の三次元的変化との関係を明瞭に示すには至らなかった。

第6~8図は, 第2図の測線 GG', dd', ee' および ff' にそった断面における岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の分布を, また第9図は鉱床層準直下における岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の水平的分布を示したものである。 $\delta^{18}\text{O}$ 値が +8‰ 以下の低い値を示す地域は鉱体の分布域とよく対応している。第5図からも判る通り, 低い $\delta^{18}\text{O}$ 値は, 熱水系の水/岩石比が高いか, 温度が高いか, いずれにせよ熱水の活動が活発であったことを示唆している。変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値



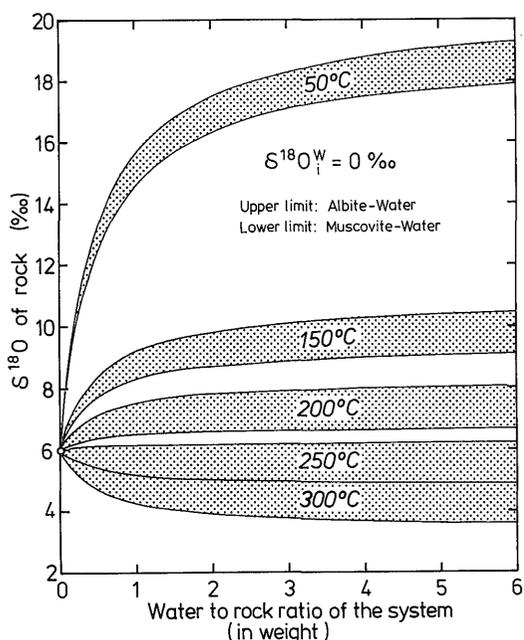
第4図 熱水生成鉱物と黒鉱化熱水の δD - $\delta^{18}O$ ダイアグラム。黒鉱化熱水の同位体比の組成範囲として、硫化鉱物中の流体包有物の水の値 (Ohmoto and Rye, 1976)、石英と絹雲母の同位体比から計算で求めた値 (Hattori and Muehlenbachs, 1980)、および Mg 緑泥石と絹雲母の同位体比 (図中に示してある) から計算で求めた値、を示した。比較のため、現世の陸域の地熱地域のカオリナイトの組成範囲 (Marumo *et al.*, 1982) を示した。SMOW は標準平均海水、Kaolinite line (Weathering) は風化過程で天水 (Meteoric water line) と平衡に形成されたカオリナイトの組成範囲を示す。

Fig. 4 δD - $\delta^{18}O$ diagram for hydrothermally formed minerals and thermal fluids responsible for the Kuroko mineralization. The isotopic composition range of the mineralization fluids is estimated on the basis of analytical data for waters in fluid inclusions of sulfide minerals (Ohmoto and Rye, 1976), calculation from isotope date of quartz and sericite (Hattori and Muehlenbachs, 1980), and calculation from isotope data of Mg-chlorite and sericite (shown in the diagram). The composition range of present-day hydrothermal kaolinites taken from subaerial geothermal areas (Marumo *et al.*, 1982) is also shown for comparison. SMOW refers to Standard Mean Ocean Water. Kaolinite line (Weathering) indicates the composition range of kaolinites formed in equilibrium with meteoric waters (Meteoric water line) in the weathering processes.

は鉱体の直下で最も低く ($\sim +6\text{‰}$)、鉱体から側方および上方に離れるに従って増大する。このことは、鉱床が、2次的な堆積作用によるのではなく、直下からの熱水の昇流によってその湧出孔付近で形成されたことを示唆している。同時に、熱水の反応による岩石の $\delta^{18}O$ 値の累帯分布は、鉱床層準より上位の地層に及んでいることも明らかである。すなわち、鉱床が海底表面の熱水活動で形成された (Urabe and Sato, 1978) としても、熱水の活動は、その後の堆積作用で鉱床が被われたのちも続いて、上盤の岩石を変質させ、 $\delta^{18}O$ 値の連続的な累帯分布を形成したと考えられる。このことは、変質鉱物分帯が、鉱体を包むように上盤側にもひろがっていること (Utada, 1988) と調和的であり、鉱石鉱物が、初次的な組織のほかに、のちのステージの熱水による再

結晶組織を示すこと (Eldridge *et al.*, 1983; Komuro and Sasaki, 1985) と調和的である。 $\delta^{18}O$ 値の累帯分布には、 $+12 \sim +13\text{‰}$ 付近に急な勾配があって、上方に向って急激に増大する。この $\delta^{18}O$ 値の急勾配帯は、鉱体の分布する地域では鉱床層準のおよそ 100 m 上方に位置し、モンモリロナイト帯の下部に相当する。この $\delta^{18}O$ 値の急勾配帯は、第5図のモデルによれば、およそ $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ の温度に相当するが、平衡温度に対応するというよりは、むしろ、母岩に対する熱水の影響が及んだ (効果的に水-岩石反応が進行した) 境界を示すものと考えられる。この帯より上方では、熱水の活動は急激に衰えて、水-岩石反応は、間隙水を通して進行したのであろう。

すでに述べたように、岩石の酸素同位体比の累帯分布



第5図 熱水との同位体交換反応による岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化。 $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化は、温度（同位体交換平衡温度）をパラメータとした系の水/岩石比の関数として表わしてある。熱水と岩石の反応前の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、それぞれ、0‰と+6‰に仮定した。岩石と熱水の間同位体分別の上限と下限を、それぞれ、アルバイト-水 (Matsuhisa *et al.*, 1979) と白雲母-水 (O'Neil and Taylor, 1969) の同位体分別で近似した。

Fig. 5 Calculated changes in $\delta^{18}\text{O}$ values of rocks as a result of isotopic exchange with thermal waters. The changes in $\delta^{18}\text{O}$ values of rocks are expressed as a function of water-to-rock ratio in the system with a parameter of isotopic equilibrium temperature. The initial $\delta^{18}\text{O}$ values are taken as 0‰ for the thermal water and +6‰ for the rocks. The upper and lower limits of whole-rock-water isotopic fractionation are approximated by that of albite-water (Matsuhisa *et al.*, 1979) and muscovite-water (O'Neil and Taylor, 1969), respectively.

は、おおむね変質鉱物分帯に対応している。断面 GG', dd' (第6, 7図) では $\delta^{18}\text{O}$ 値が+8‰以下の帯は、ほぼ緑泥石-絹雲母帯に相当し、モンモリロナイト帯に入ると急激に $\delta^{18}\text{O}$ 値が増大する。しかしながら、変質分帯の境界と $\delta^{18}\text{O}$ 値の等値線は必ずしもよい対応を示さず、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の等値線の方がより明瞭に鉱床の分布と対

応している。

歌田ほか (1983) は、カリ長石帯には、黒鉱鉱床と関連するものと、恐らく後期の鉱脈型鉱化作用に関係した熱水によって形成されたものがある可能性を指摘した。断面 GG', dd' (第6, 7図) の鉱床付近に出現する層状ないしポケット状のカリ長石帯は前者によるもので、 $\delta^{18}\text{O}$ 値は周囲の変質帯と調和的に変化しており、その部分だけが温度ないし熱水の同位体比が異なることを示す徴候はみられない。一方、調査地域の北東部に広く発達するカリ長石帯 (第7図の dd' 断面の北東部) は+7~+8‰の $\delta^{18}\text{O}$ 値を持ち、周囲の $\delta^{18}\text{O}$ 値の分布と非調和的である。この地域のカリ長石帯は、歌田ほか (1983) の言う、後期の相対的にカリウムに富む (K/H 比の高い) 熱水の浸入によって形成されたのであろう。

5.3 熱水系のひろがりと鉱床の分布

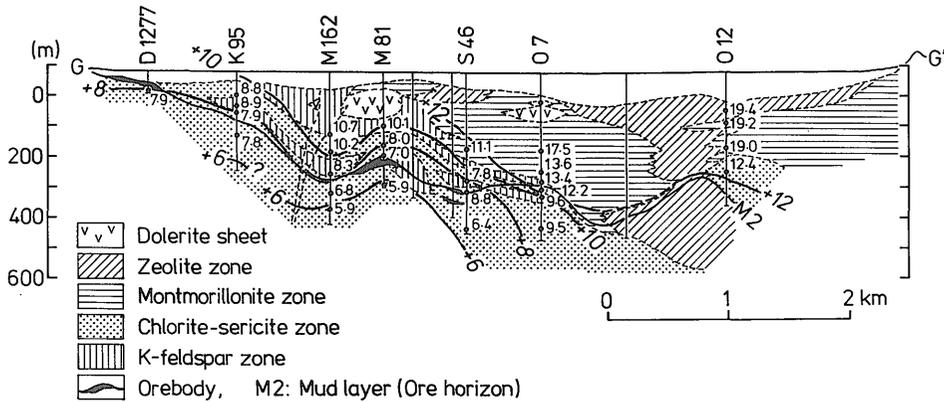
熱水変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値が熱水活動の強さ (系の水/岩石比と温度) を表わすとすれば、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の3次元的分布の解析から、かつて存在した熱水系のひろがりを復元することが出来る。

測線 GG' にそっては本地域の主要な鉱床群が分布している (第2図)、この断面では、 $\delta^{18}\text{O}$ 値が+8‰以下の帯が鉱床層準以下に広くひろがっている。 (第6図)。とくに、多くの鉱床が集中している松峯鉱床地域では、鉱床の直下で $\delta^{18}\text{O}$ 値が+6‰という最も低い値を示し、ここを中心に $\delta^{18}\text{O}$ 値が累帯分布を示す。松峯鉱床を通して測線 GG' と直交する測線 dd' の断面を見ると (第7図)、鉱床から南西方向に遠ざかると $\delta^{18}\text{O}$ 値は急激に増大する。すなわち、松峯鉱床から500 m 南西の鉱床層準で $\delta^{18}\text{O}$ 値は+12‰である。その結果、鉱床層準直下の $\delta^{18}\text{O}$ 値の水平変化を見ると、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の低い (<+8‰) 帯は、松峯・釈迦内鉱床群を中心に、北西-南東方向に約3 km 延びた、幅約1 km の細長い分布をしている (第9図)。そこで、この地域の熱水系の活動の中心は、この北西-南東に延びた帯にそって存在したと考えられる。この地域の主要な黒鉱鉱床も、この熱水活動帯の直上に形成された。

松峯鉱床から南西方向へ岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値は急激に増大するが、約1.5 km 南西の松木鉱床 (第7図の O8) では、 $\delta^{18}\text{O}$ 値は鉱床下盤で+6~+7‰を示し、上方に向かって松峯・釈迦内地域で見られるのと同様の累帯分布を示す。恐らく、この鉱床直下には、松峯・釈迦内地域とは別の、独立した小さな熱水系が存在して、その上昇域に鉱床が形成されたと考えられる。

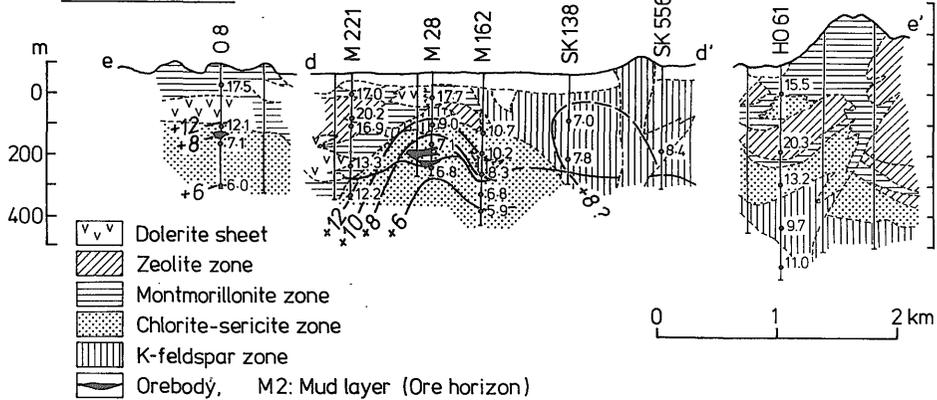
一方、松峯・釈迦内鉱床群の南東端を南西-北東に切る断面 ff' を見ると、釈迦内第11鉱体付近 (HO-14)

SECTION GG'



第6図 断面 GG' (第2図参照) における岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化. 変質分帯は歌田ほか (1983) による.
 Fig. 6 Variation in whole-rock $\delta^{18}\text{O}$ values along section GG' (see Fig. 2). The alteration zones are taken from Utada *et al.* (1983).

SECTION dd', ee'

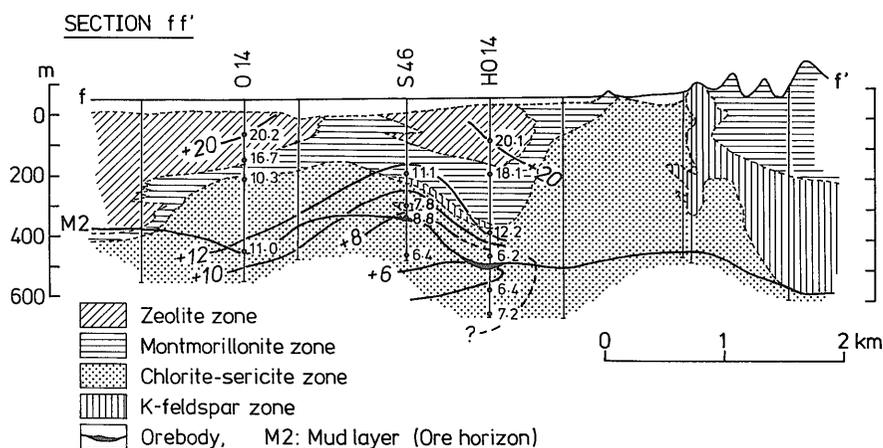


第7図 断面 dd' および ee' (第2図参照) における岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化. 変質分帯は歌田ほか (1983) による.
 Fig. 7 Variation in whole-rock $\delta^{18}\text{O}$ values along sections dd' and ee' (see Fig. 2). The alteration zones are taken from Utada *et al.* (1983).

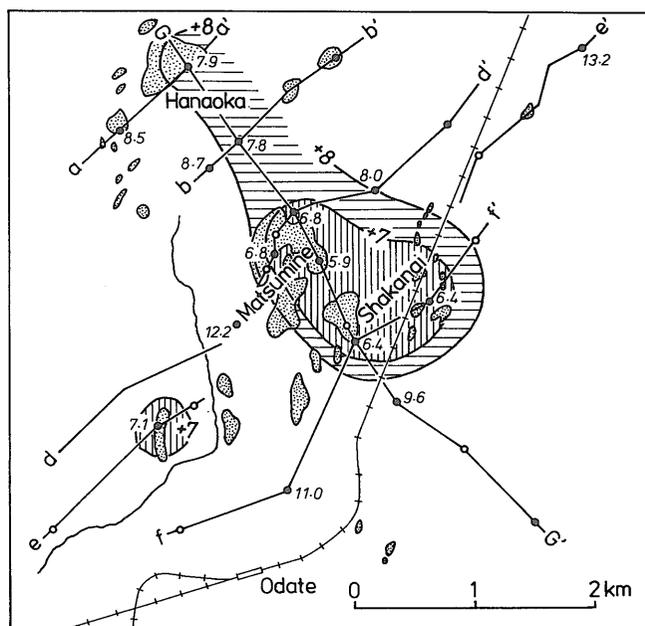
で $\delta^{18}\text{O}$ 値の分布がやや不規則になっている (第8図). すなわち, 鉱床層準で +6% 付近の $\delta^{18}\text{O}$ 値が, 上方とともに下方に向っても増大する. その結果, 断面 ff' での $\delta^{18}\text{O}$ 値の等値線は, あたかも熱水が側方から供給されたことを示唆するように見える. しかしながら, この地域では断層による変位が観察されており (釈迦内鉱山, 私信), $\delta^{18}\text{O}$ 値の分布のみかけの乱れも2次的な変位による可能性がある.

黒鉄鉱床周辺の岩石では, 熱水変質作用によって斜長

石が分解して緑泥石と絹雲母が形成される反応に対応して, Mg と K の増加と Na の低下がみられる (伊達・谷村, 1973; 石川ほか, 1980; 橋口ほか, 1981). また, 母岩中の磁鉄鉱が変質作用で黄鉄鉱化することによって形成された“黄鉄鉱ハロー”(黄鉄鉱/磁鉄鉱比の低下)も認められる (中嶋・佐々木, 1985). これらの母岩の化学組成の異常帯と酸素同位体比の低 $\delta^{18}\text{O}$ 値帯はおおむね対応している (Green *et al.*, 1983). しかしながら, $\delta^{18}\text{O}$ 値の低下は, 多くの地球化学的パラメータの



第8図 断面 ff' (第2図参照) における岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化. 変質分帯は歌田ほか (1983) による.
 Fig. 8 Variation in whole-rock $\delta^{18}\text{O}$ values along section ff' (see Fig. 2). The alteration zones are taken from Utada *et al.* (1983).



第9図 北鹿地域西部における鉱床層準直下の岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の等値線.
 Fig. 9 $\delta^{18}\text{O}$ contours of rocks just below the ore horizon in the western part of the Hokuroku district.

中でも、鉱体に向ってより明瞭な累帯分布を示している。黒鉱鉱床の個々の鉱体は小さい(厚さ数10m、長さ数100m)ので、鉱体の分布に対して異なる様式、スケールで対応している種々の地球化学的ハローを組み合わせる

ことによって、より効果的な探査を行うことが出来よう。

6. まとめ

- 1) 北鹿地域西部の黒鉱鉱床周辺の変質岩の酸素同位

体比 ($\delta^{18}\text{O}$ 値) は +5.9~+20.3‰ で、鉱体直下に極小値を持ち、鉱体から側方および上方に向かって増大する累帯分布を示す。

2) $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化は、一般的にみて変質鉱物分帯とよい対応を示すが、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の累帯分布は、鉱体の位置とより明瞭な相関を持つ。

3) 変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値の変化は、熱水の $\delta^{18}\text{O}$ 値を海水の値に近いものと仮定すると (0~+2‰), 主として熱水変質作用の温度の違いを反映している。 $\delta^{18}\text{O}$ 値の低い帯は変質作用の温度が高く、熱水の活動がより活発であった地域といえる。

4) 黒鉱鉱床の分布は、下盤の岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値が低い帯 (<+8‰) と一致しており、鉱床は熱水の上昇域の直上に形成されたと結論される。

5) 熱水の活動の最も活発だった地域は、松峯・釈迦内鉱床群を中心とする北西-南東方向に長さ約 3 km, 幅約 1 km の細長い帯である。しかしながら、松木鉱床のように、孤立した鉱床では、松峯・釈迦内鉱床地域とは別の、独立した熱水系が存在したと考えられる。

6) 変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値の累帯分布は鉱床上盤に連続しており、熱水の活動が上盤の地層が堆積したあとまで引き続いたことを示している。変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値の累帯分布には +12~+13‰ 付近に急な勾配があって、モンモリロナイト帯中で急激に増大する。この $\delta^{18}\text{O}$ 値の急勾配帯は、母岩に対する熱水の影響が及んだ境界を示すものと考えられる。

謝辞: 本研究に用いた試錐試料は、金属鉱業事業団、同和鉱業株式会社、および釈迦内鉱山株式会社から提供していただいた。記して謝意を表する。

文 献

- 伊達二郎・谷村昭二郎(1973) 黒鉱鉱床形成に関係ある火山岩の種類と鉱化変質に伴う元素の移動。鉱山地質, vol. 23, p. 337-346.
- Eldridge, C.S., Barton, P.B., Jr. and Ohmoto, H. (1983) Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies. *Econ. Geol.*, Monograph 5, p. 241-281.
- Francheteau, J. and members of the CYA-MEX Scientific Team(1979) Massive deep-sea sulphide ore deposits discovered on the East Pacific Rise. *Nature*, vol. 277, p. 523-528.
- Green, G.R., Ohmoto, H., Date, J. and Takahashi, T. (1983) Whole-rock oxygen isotope distribution in the Fukazawa-Kosaka area, Hokuroku district, Japan, and its potential application to mineral exploration. *Econ. Geol.*, Monograph 5, p. 395-411.
- 橋口博宣・相沢 恒・山田亮一・井上常史(1981) 黒鉱鉱床周辺の探査範囲限定の方法 (1) ——低 Na_2O ハローの適用——。鉱山地質, vol. 31, p. 115-122.
- Hattori, K. and Muehlenbachs, K. (1980) Marine hydrothermal alteration at a Kuroko ore deposit, Kosaka, Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol. 75, p. 285-292.
- Hekinian, R., Fevrier, M., Bischoff, J.L., Picot, P. and Shanks, W.C. (1980) Sulfide deposits from the East Pacific Rise near 21°N. *Science*, vol. 207, p. 1433-1444.
- 石川洋平・下田哲夫・沢田俊美・佐藤庸一(1980) 北鹿地域餌釣黒鉱鉱床の探査——探査標的地区の限定から発見までの探査経緯——。鉱山地質, vol. 30, p. 137-152.
- Komuro, K. and Sasaki, A. (1985) Sulfur isotope ratio of framboidal pyrite in Kuroko ores from the Ezuri mine, Akita Prefecture, Japan. *Mining Geology*, vol. 35, p. 289-293.
- Matsuhisa, Y. (1979) Oxygen isotopic compositions of volcanic rocks from the East Japan island arcs and their bearing on petrogenesis. *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, vol. 5, p. 271-296.
- , Goldsmith, J.R. and Clayton, R.N. (1979) Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 43, p. 1131-1140.
- 中嶋輝允・佐々木昭(1985) 黒鉱母岩の硫黄同位体比および黄鉄鉱/磁鉄鉱比の分布と鉱化帯。鉱山地質, vol. 35, p. 273-287.

- 中村光一・浦辺徹郎・丸茂克美・青木正博・金沢康夫・酒井均・P. ハルバック(1988) 沖縄トラフ, 伊是名海穴で発見された現世の“黒鉱”について. 昭和63年度三鉱学会講演要旨集, p. 127.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1974) Hydrogen and oxygen isotopic compositions of fluid inclusions in the Kuroko deposits, Japan. *Econ. Geol.*, vol. 69, p. 947-953.
- O'Neil, J.R. and Taylor, H.P., Jr (1969) Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. *Jour. Geophys. Res.*, vol. 74, p. 6012-6022.
- Pisutha-Arnond, V. and Ohmoto, H. (1983) Thermal history, and chemical and isotopic compositions of the ore-forming fluids responsible for the Kuroko massive sulfide deposits in the Hokuroku district of Japan. *Econ. Geol.*, Monograph 5, p. 523-558.
- Sato, T. (1974) Distribution and geological setting of the Kuroko deposits. *Mining Geol.*, Special Issue no. 6, p. 1-9.
- , Tanimura, S. and Ohtagaki, T. east Honshu, Japan - Products of the Hokuroku district, Akita Prefecture. *Mining Geol.*, Special Issue no. 6, p. 11-18.
- Tanimura, S., Date, J., Takahashi, T. and Ohmoto, H. (1983) Geologic setting of the Kuroko deposits, Japan: Pt. II Stratigraphy and structure of the Hokuroku district. *Econ. Geol.*, Monograph 5, p. 24-39.
- Urabe, T. and Sato, T. (1978) Kuroko deposits of the Kosaka mine, north-east Honshu, Japan - Products of submarine hot springs on Miocene sea floor. *Econ. Geol.*, vol. 73, p. 161-179.
- , Scott, S.D. and Hattori, K. (1983) A comparison of footwall-rock alteration and geothermal systems beneath some Japanese and Canadian volcanogenic massive sulfide deposits. *Econ. Geol.*, Monograph 5, p. 345-364.
- Utada, M. (1988) Hydrothermal alteration envelope relating to Kuroko-type mineralization: A review. *Mining Geol.*, Special Issue no. 12, p. 79-92.
- 歌田 実・石川洋平・高橋敏夫・橋口博宣(1983) 北鹿地域西部(花岡・松峯・釈迦内地区)における変質帯の分布. 鉱山地質, 特別号 no. 11, p. 125-138.
- 渡辺武男(1973) 黒鉱々床の地球化学に関する2, 3の問題点. 1973年度地球化学討論会実行委員会, 86 p.
- 追記: 本稿は, 工業技術院特別研究「深部鉱物資源のポテンシャルティー評価に関する研究」の成果として, 1988年7月に完成されたものである. その後, 査読者のコメントにもとづく修正以外, 内容を最新のものにするための改訂は一切行っていない. 本稿で扱っているテーマについてのその後の主な研究として, K. Marumo (1989) Genesis of kaolin minerals and pyrophyllite in Kuroko deposits of Japan: Implications for the origins of the hydrothermal fluids from mineralogical and stable isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 53, p. 2915-2924 がある. Marumo (1989) は, カオリン鉱物およびパイロフィライトの鉱物学的・同位体的データにもとづいて, これらの鉱物が, 黒鉱鉱化作用をもたらした熱水系の周辺部に, 比較的低温 (<200°C) で生成したことを示した.

(受付: 1992年6月17日; 受理: 1992年10月20日)