

平成 27 年度

博士論文

青森県温川含金黒鉱鉱床第 5 鉱体の地質学的・地球化学的
特徴と Au-Ag-Pb-Zn 鉱化作用

2016 年 3 月

広瀬 和世

工学資源学研究科 博士後期課程

資源学専攻 資源地球科学講座

目次

1. 緒言	4
1.1. 研究の背景	4
1.2. 研究の目的	6
2. 地質概要	8
2.1. 広域地質	8
2.2. 鉱床近傍の地質	10
2.3. 温川鉱床のデイサイト及びデイサイト質凝灰岩類の特徴	12
3. 岩石の鉱物組み合わせと変質作用の特徴	18
3.1. 鉱床近傍の変質	18
3.1.1. XRD 解析の結果	19
3.1.2. 変質鉱物の分布と生成温度	31
4. 岩石の化学的特徴	34
4.1. 全岩主成分分析	34
4.1.1. 灼熱減量 (LOI)	34
4.1.2. ガラスビードの作成	34
4.1.3. 蛍光 X 線分析	34
4.1.4. 微量元素分析	34

4.2.	全岩主成分の化学組成	37
4.2.1.	黒鉍鉍床地域のデイサイトの特徴	37
4.2.2.	温川鉍床周辺に分布する岩石の全岩主成分及び微量成分	39
4.2.3.	変質指標による変質特性の検討	49
4.2.3.1.	$Al_2O_3-(CaO+Na_2O)-K_2O$ 図を用いた検討	49
4.2.3.2.	Al-CCPI 指標を用いた検討	50
4.2.4.	微量元素の化学組成	52
4.2.4.1.	希土類元素の特徴	53
4.2.4.2.	SiO_2, Zr, Nb, Y, Ce 含有量の特徴	56
5.	温川含金珪鉍および黒鉍鉍石の特徴	63
5.1.	鉍石の分布と組み合わせ	63
5.1.1.	含金珪鉍	65
5.1.1.1.	含金網状珪鉍	65
5.1.1.2.	含金層状珪鉍	66
5.1.2.	黒鉍質珪鉍	67
5.1.3.	層状黒鉍	67
5.1.3.1.	緻密質黒鉍	67
5.1.3.2.	礫状黒鉍	68

5.2.	鉍石鉍物の化学組成.....	70
5.2.1.	閃亜鉛鉍.....	71
5.2.2.	エレクトラム.....	72
6.	温川鉍床の温度・圧力環境.....	73
6.1.	均質化温度.....	73
6.2.	塩濃度.....	74
6.3.	硫黄分圧.....	76
7.	水素・酸素・ストロンチウム・ネオジム同位体比の特徴.....	77
7.1.	石英中の流体包有物と粘土鉍物の水素同位体比.....	77
7.2.	石英と変質岩の酸素同位体比.....	81
7.3.	変質岩のストロンチウム・ネオジム同位体比.....	88
7.4.	温川鉍床を形成した熱水の水素・酸素同位体比とその起源.....	92
8.	結論.....	97
	引用文献.....	99

1. 緒言

1.1. 研究の背景

日本ではじめて発見された黒鉱は 1558 年の軽井沢鉱山と言われ、その後 1600 年代に小真木、温川鉱床近傍の十和田銀山、1861 年に小坂鉱山元山鉱床が発見された（大島，1983）。その後、1955 年に相内鉱山末広鉱床が発見され、本格的な黒鉱ブームとなるが、1994 年の温川鉱山の閉山により黒鉱鉱床の開発の歴史を閉じた。この間、多くの研究者や鉱山技術者によって、黒鉱鉱床の成因論や鉱床モデルなどが提唱された。

黒鉱鉱床の成因論は、加藤武夫（1920）や木下（1931）によって提唱されたアルカリ性鉱液交代鉱床説と、大橋良一（1919）による海底火山性堆積性鉱床説に大きく分かれ、1950 年頃までは前者が支持され、その後 1960 年代から、大橋（1919）の考え方が見直され始めた（大島，1983）。渡辺（1959）は上北鉱山の例から鉱床が母岩の形成と同時期である可能性を示した。1960 年代前半には堀越や林の現場観察に基づいて、鉱床が母岩と同生的であることが強く示唆された。その後、多くの黒鉱鉱床が発見され、詳細な現場観察や研究の成果が報告された（日本鉱山地質学会，1983，Ohmoto and Skinner，1983）。特に、佐藤（1973）では黒鉱鉱床の産状が詳しく記載され、地質学的な産状に基づき成因が検討された。Ohmoto and Skinner (1983) では、1970 年代後半から始まった潜水調査船による現生の海底熱水鉱床の情報も加えて、黒鉱鉱床の鉱石の構造、組織を検討するとともに、熱力学を基本とした物理化学的な検討を加え、定量的に黒鉱鉱床の成因を検討された。また、山田・吉田（2002，2003）は、黒鉱地域に分布する火山岩類について岩石学的に検討を行い、黒鉱鉱床の形成が背弧環境から島弧環境への変換期に行われた可能性を指摘した。

近年、現生の海底熱水鉱床において海底面下の試料の採取が深海用ボーリング装置（BMS）により可能になりつつあるが、その深度は数十 m にとどまり、海底面下の熱水

系を理解するためには十分ではない。一方、既存の鉱床の調査と試料採取に基づく研究では海底面下 100~200m 程度の深度までの鉱石の産状の観察と試料が可能であり、海底熱水循環システムを詳細に検討できる可能性がある。しかしながら、日本の黒鉱探査では、多くの黒鉱鉱床が地下に層状の形態でほぼ水平に存在していたために、地表や坑内からの探査ボーリングは鉛直のものが多く、探査ボーリングが鉱床層準に達すると掘進をやめていた。鉱化流体が鉱床下盤側から循環することで形成されてきた黒鉱鉱床の形成を理解するためには、鉱床下盤の岩石試料の研究が重要であるが、上記のこのために鉱床下盤の試料を中心にした研究は多くない。

一方、海外では、現在でも黒鉱型鉱床も含め火山性塊状硫化物鉱床の発見・開発について多くの報告がなされており、温川鉱床と類似する高金品位黒鉱鉱床も報告されている。例えば、カナダアビティビグリーンストーン帯の **LaRonde Penna** 高金品位火山性塊状硫化物鉱床は、鉱床層準が鉛直方向に伸長しており、地表及び坑内においては変成作用の影響を被っているものの鉱床下盤から上盤にかけて変質帯の帯状分布や変質帯と鉱化作用の関係が明らかにされている。その具体的な例として、**LaRonde Penna** 高金品位火山性塊状硫化物鉱床の下盤側に紅柱石を伴う変質帯が報告されている。この変質帯は、初生的にはカオリン等の熱水変質帯であったと考えられている (Dubé et al., 2007, Mercier-Langevin et al., 2007a, Mercier-Langevin et al., 2007b)。また、パプアニューギニア国近海やニュージーランド東方のトンガ-ケルマディック弧の現世海底熱水鉱床熱水システム (デスモス熱水システム, **Brothers** 熱水システム) には酸性の熱水の存在が指摘されており (Gena et al., 2001, de Ronde et al., 2005, Tontini et al., 2012), これらの海底熱水鉱床形成に関与した熱水にマグマ性流体の存在が指摘されている。特に、現生の熱水鉱床の **Brothers** 熱水システムでは、熱水等の化学的データと海底面の岩石・鉱石試料のデータから、地球化学的な検討が総合的

に行われ、金鉱化作用と酸性変質の特徴が明らかにされ、深部由来のマグマ性流体の関与が明らかにされている（例えば、de Ronde et al., 2005）。

北鹿地域から十和田湖周辺の青森県南部の地域で最後に開発された温川鉱床は、1984年に発見された黒鉱鉱床で、1987年4月に操業開始、1994年3月に閉山までの7年間の操業が行われた。温川鉱床は、黒鉱鉱床としては、全体に金品位が高いことで特徴付けられ、本研究の対象とした第5鉱体の網状含金珪鉱で Au 8.0 g/t、層状含金珪鉱で Au 7.2g/t、層状黒鉱で Au 12.7g/t の平均品位が報告されている（山田ほか、1988）。なお、操業中の出鉱量及び品位は、5000 トン/月、Au 6.8 g/t, Ag 123 g/t, Cu 0.74 %, Pb 3.86 %, Zn 7.92 %（1988年7月）である。また、金鉱化作用に関連して変質鉱物としてカオリンを伴う特徴がある（山田ほか 1987；山田ほか 1988；Yamada,1988；広瀬ほか、1988 など）。また、鉱床探査の際に鉱床層準から数百 m 下部までのボーリングを実施され、深部からの熱水の循環機構の研究について適した鉱床であった。このように温川鉱床は、金鉱化作用で特徴付けられる鉱床であるが、その操業が短期間であったため、温川鉱床の金鉱化作用を伴う海底熱水循環システムの解明がおこなわれることはなかった。

1.2. 研究の目的

温川鉱床は、中新世に形成された黒鉱鉱床であり、相対的に金に富むことで特徴づけられる。本鉱床は変成作用を被っておらず鉱床形成時の初生的な産状や地球化学的特徴が保存されており、火山性塊状硫化物鉱床における金鉱化作用の解析には適した鉱床である。また、温川鉱床には鉱床層準より下位の深部のボーリング試料が存在しており、特に鉱化作用に関与した深部の流体の特徴を理解することが可能である。

本研究の目的は、鉍床層準より下位の深部ボーリング試料も含めて検討を行い、温川鉍床の地質学的、鉍物学的、地球化学的特徴を報告し、海底熱水系における金鉍化作用の特性と成因を明らかにすることである。本研究では 1987～1989 年の地質鉍床調査とその間に採取した試料、および同和鉍業株が実施したボーリング 5 孔の試料を用いて検討を行った。

2. 地質概要

2.1. 広域地質

温川鉱床は、秋田県北鹿地域の北東部の十和田湖西部の秋田-青森県境付近に位置している (Fig. 2-1)。温川鉱床付近の地質については、金属鉱業事業団 (1976, 1978)、西谷ほか (1986) により述べられている。

温川鉱床の周辺の地質は、基盤である中古生界とそれを不整合に覆う新第三系および第四系、中新世女川階の酸性貫入岩類等から構成されている (Fig. 2-2)。本鉱床周辺の中古生界は、主に千枚岩から構成され、地表では温川沢上流にわずかに露出するだけであるが、十和田湖に近い精密試錐 56MAKN-25 号 (金属鉱業事業団) では深度 800m 付近に確認されている。地表露頭に認められる中古生界と試錐に認められる中古生界の高度差は約 900m であり、十和田湖へ向けて基盤岩が存在する深度が深くなる (西谷ほか, 1986)。新第三系は、下位より中新世台島階鍋倉沢層、西黒沢階早瀬森層下部層、女川階早瀬森層上部層、北浦・船川階遠部層、鮮新世鮎川・脇本階碓ヶ関層より構成される。鍋倉沢層と早瀬森層は整合関係で、早瀬森層と遠部層、遠部層と碓ヶ関層はそれぞれ不整合関係で接する (金属鉱業事業団, 1976)。

鍋倉沢層は、黒色珪質泥岩を主とし、凝灰岩・シルト岩・砂岩の薄層を挟在する。早瀬森層下部層はデイサイト質凝灰角礫岩を主とし、泥岩・火山礫凝灰岩・デイサイト溶岩を伴う。鉱床は、早瀬森層下部層の最上部デイサイト質溶岩からなる珪化ドームとその上位に胚胎されている。早瀬森層上部層は、デイサイト質凝灰角礫岩を主とし、本岩石は少量の泥岩、千枚岩、珪質岩、安山岩異質礫を含む。遠部層は、異質礫を含む凝灰角礫岩を主とし、細粒凝灰岩を挟在する。碓ヶ関層は、泥岩・砂岩・礫岩・凝灰岩・溶結凝灰岩・基底礫岩より構成され、鉱床を直接不整合に覆っている。第四系は、主に軽石層から構成される十和田火山噴出物からなり、第三系を広く覆う (金属鉱業事業団, 1976)。新第三

紀中新世の貫入岩である安山岩溶岩及びデイサイト溶岩は、温川鉱床北部・北東部・南東部に小規模なドーム状の岩体として分布する。温川鉱床南方の温川沢には、北北西-南南東の断層が存在する。

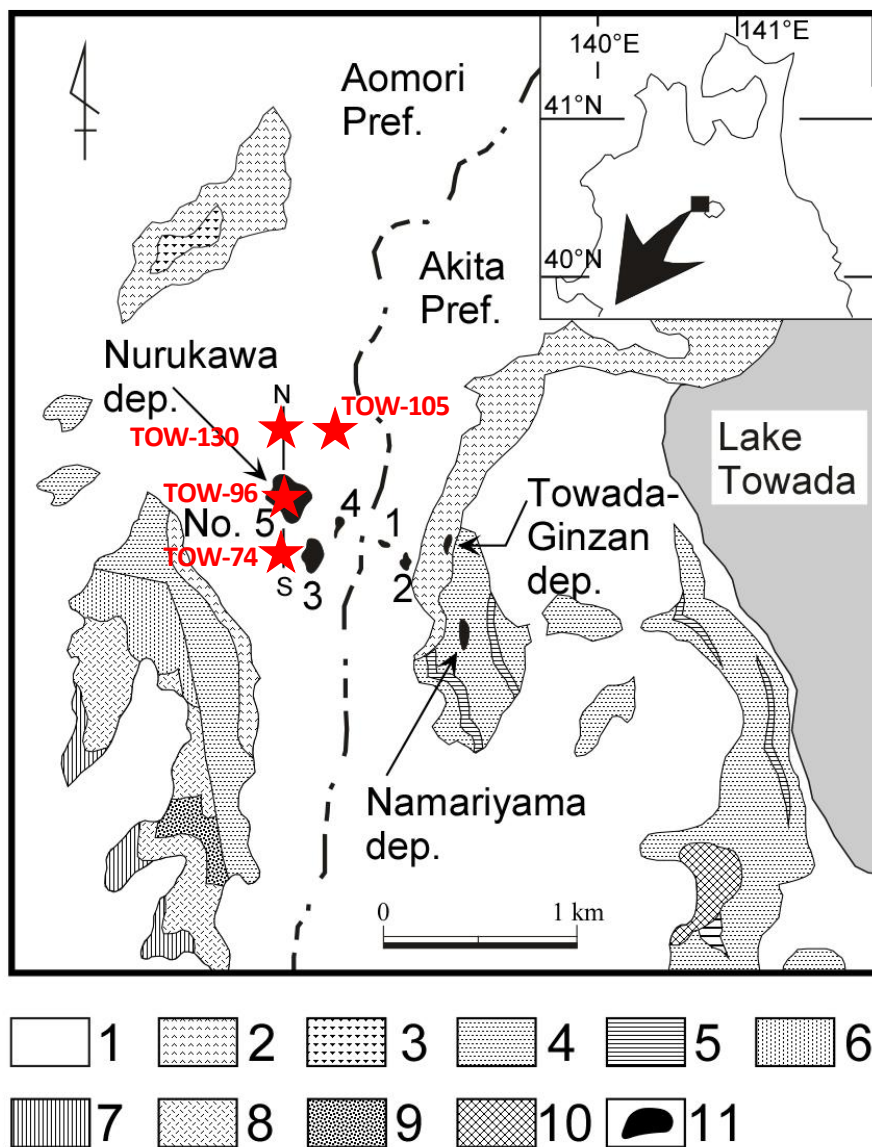


Fig. 2-1 Location and geologic maps of the Nurukawa mining area (Nishitani et al., 1986). Location of orebodies is projected to the surface. 1: Volcanic ash (Towada Volcanics), 2: Basalt tuff (Towada Volcanics), 3: Tuff breccia (Tobe F.), 4: Pumice tuff (Upper Hayasemori F.), 5: Mudstone (Upper Hayasemori F.), 6: Lapilli tuff (Lower Hayasemori F.), 7: Mudstone (Lower Hayasemori F.), 8: Andesite tuff (Nabekurasawa F.), 9: Pre-Tertiary sedimentary rocks, 10: Dacitic intrusive rocks, 11: Ore deposits, 12: Drill hole.

2.2. 鉱床近傍の地質

温川鉱床周辺の地質は、下位から早瀬森層下部層、早瀬森層上部層、遠部層、碓ヶ関層、十和田火山堆積物からなる。早瀬森層下部層は、主としてデイサイト溶岩とデイサイト質凝灰角礫岩からなり、早瀬森層上部層は、主としてデイサイト質軽石凝灰岩～凝灰角礫岩と泥岩からなる。温川鉱床は5つの鉱体からなり、高品位かつ最大鉱量の第5鉱体は、直径150m、比高50mの早瀬森層下部層のデイサイト質溶岩の珪化凝灰角礫岩ドーム頂部と翼部斜面に広がる（山田ほか, 1988）。また第5鉱体中央部付近には、東北東－西南西の推定断層が推定されている（Fig. 2-3）。

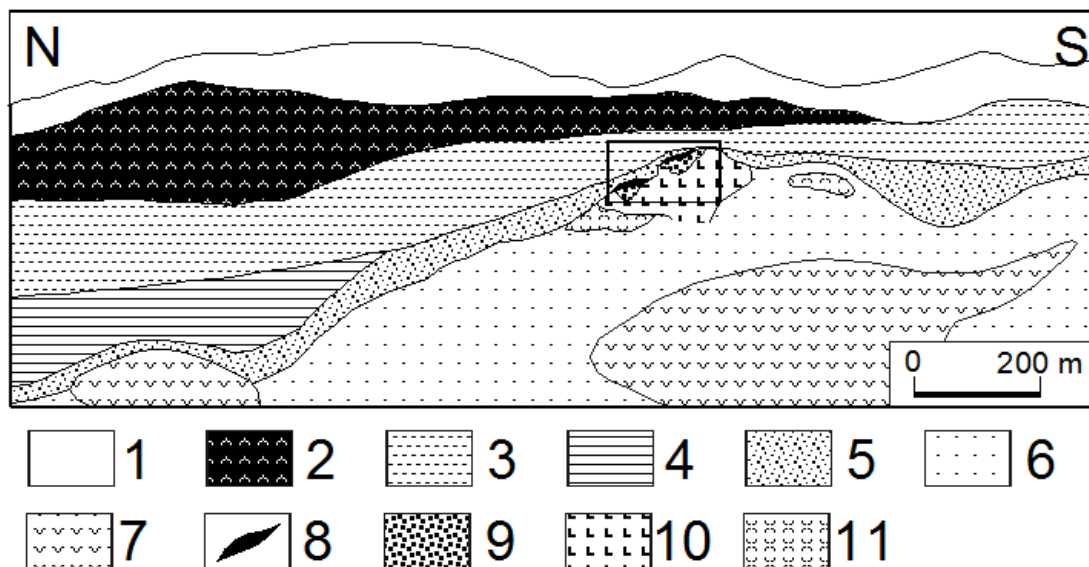


Fig. 2-2 North (N) - South (S) cross section through No. 5 orebody of the Nurukawa deposit (Yamada, 1988). N and S correspond to N and S in Fig. 1. The enlargement of the rectangular in Fig. 2 is shown in Fig. 3b. 1: Volcanic ash (Towada Volcanics), 2: Basalt tuff (Towada Volcanics), 3: Mudstone & sandstone (Ikarigaseki F.), 4: Tuff breccia (Tobe F.), 5: Pumice tuff & mudstone (Upper Hayasemori F.), 6: Tuff breccia (Lower Hayasemori F.), 7: Dacite lava, 8: Black orebody, 9: High-grade siliceous orebody, 10: Low-grade siliceous orebody, 11: Gypsum orebody.

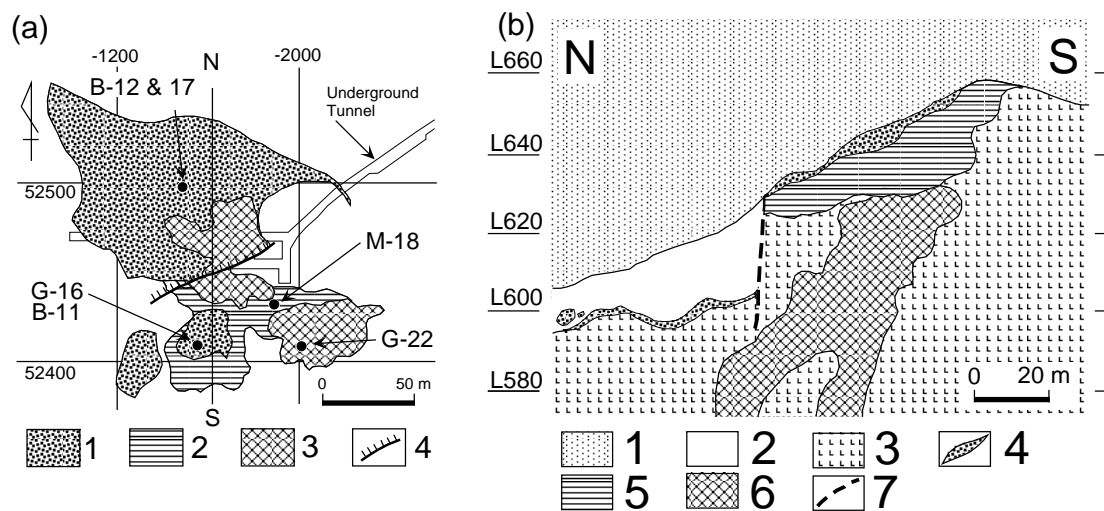


Fig. 2-3 a) Schematic plan map of No. 5 orebody, Nurukawa deposit (Yamada, 1988). 1: brecciated and compact bedded black orebody, 2: Au-bearing bedded siliceous orebody, 3: Au-bearing network siliceous orebody, 4: fault. The major parts of orebodies are superimposed on the plan at 580 mL. The level of the underground tunnel is 580 mL. b) Cross section of No. 5 orebody of the Nurukuwa deposit (Yamada, 1988). 1: Tuff breccia (Ikarigaseki F.), 2: Pumice tuff & mudstone (Upper Hayasemori F.), 3: Silicified dacitic tuff breccia, 4: Brecciated and compact bedded black ores, 5: Au-bearing bedded siliceous ore, 6: Au-bearing network siliceous ore, 7: Fault.

2.3. 温川鉱床のデイサイト溶岩及びデイサイト質凝灰岩類の特徴

黒鉱地域のデイサイトについては、山田・吉田（2003）が D4, D3, D2 と区分している。D4 及び D3 は、狭義の下盤デイサイトとされ、北鹿地域全域（直径 20km）にわたり分布し、ほぼ均質な組成のデイサイト溶岩と火山角礫岩、凝灰角礫岩などの塊状火砕岩からなる。D2 は女川階下部のデイサイト溶岩である。また、Yamada et al. (2012)では、これら鉱床下盤と鉱床上盤のデイサイトを R4 と R2 に再区分し記載を行っている。本論文では Yamada et al. (2012)を踏襲し、鉱化作用前または鉱化作用時のデイサイトを R4、デイサイト質凝灰岩類を T4 とし、鉱化作用後のデイサイトを R2、デイサイト質凝灰岩類を T2 と区分して記述を行う。以下にボーリングコアにおけるデイサイト及びデイサイト質凝灰岩類の肉眼的特徴を述べる。検討したボーリングコアから作られた断面図の位置とボーリングコアの位置は Fig. 2-1 に示されている。

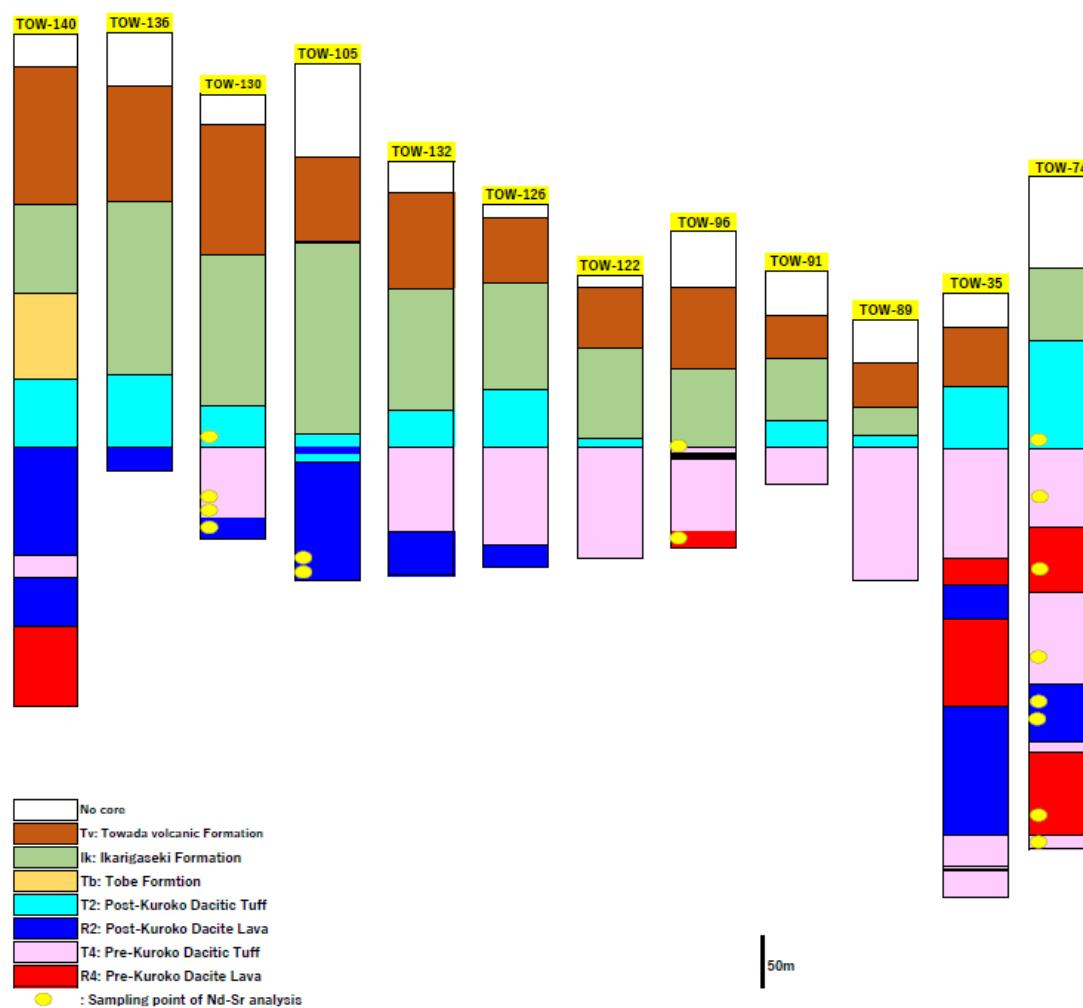


Fig. 2-4 Distribution of Pre-Kuroko and Post-Kuroko dacite lava and dacitic tuff along the north-south cross section of No. 5 orebody of the Nurukawa deposit. Location of samples for Nd-Sr analysis is shown by yellow spots.

2.3.1 ボーリングコアにおけるデイサイト及びデイサイト質凝灰岩類の肉眼的特徴

温川鉱床第5鉱体を通り北から南へ配列する断面を考え、鉱化作用前または鉱化作用時の石英安山岩質溶岩（R4）・凝灰角礫岩類（T4）と鉱化作用後の石英安山岩質溶岩（R2）・凝灰角礫岩類（T2）の分布について、その断面に沿って分布する12本のボーリングコアの岩相の同和鉱業の記載データをもとにその特徴を記載する。

・ TOW-140 (掘削長 : 650.0m, 傾斜 : -79°)

深度 650.0m～573.5m の早瀬森層下部層のデイサイト質溶岩 (R4) , 深度 573.5m～525.3m の早瀬森層上部層のデイサイト質溶岩 (R2) , 深度 525.3m～504.5m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) , 深度 504.5m～399.9m の早瀬森層上部層のデイサイト質溶岩 (R2) , 深度 399.9m～334.7m の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2) , 深度 334.7m～250.5m の遠部層の凝灰岩、250.5m～165.0m の碇ヶ関層の礫岩・凝灰岩、深度 165.0m～31.0m の十和田火山噴出物からなる。

・ TOW-136 (掘削長 : 424.1m, 傾斜 : -77°)

本ボーリングの岩相は、深度 423.1m～401.3m の早瀬森層上部層のデイサイト溶岩 (R2) , 深度 401.3m～331.4m の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2) , 深度 331.4m～164.3m の碇ヶ関層、深度 164.3m～52.5m の十和田火山噴出物から構成される。

・ TOW-130 (掘削長 : 430.1m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングの地質は、下位から深度 430.1m～410.6m では最大直径 2mm 程度の石英斑晶をもつデイサイト貫入岩 (R2) , 深度 410.6m～341.7m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) , 深度 341.7m～301.2m の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2) , 深度 301.2m～156.6m の碇ヶ関層の礫岩、深度 155.6m～29.8m の十和田火山噴出物からなる。

・ TOW-105 (掘削長 : 500.0m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングコアの地質は、深度 500.0m～385.3m, 378.6～371.0m の早瀬森層下部層に相当する層準には早瀬森下部層形成後に定置したと考えられる石英の斑晶を持つ R2 に区分されるデイサイト質溶岩, 深度 385.3～378.6m, 371.0m～359.7m の T2 に区分される早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩, 深度 359.7m～177.1m の碓ヶ関層の礫岩, 深度 177.1m～94.3m の十和田湖火山噴出物からなる。深度 470m～390.5m 付近のデイサイトデイサイト溶岩 (R2) は全体に淡灰色を呈し, 1-2mm の斜長石斑晶および石英が認められ, 比較的変質が弱い。深度 374.1m～372.4m では, デイサイト溶岩中に黄銅鉱, 方鉛鉱, 閃亜鉛鉱細脈が認められる。

・ TOW-132 (掘削長 : 400.3m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングの地質は、下位から深度 400.3m～358.2m の早瀬森層上部層のデイサイト質溶岩 (R2) , 深度 358.2m～276.2m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) , 深度 276.2m～240.1m の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2) , 深度 240.1m～123.4m の碓ヶ関層, 深度 123.4m～31.7m の十和田火山噴出物からなる。

・ TOW-126 (掘削長 : 350.2m, 傾斜 : -73°)

本ボーリングの地質は、下位から深度 350.2m～329.6m の早瀬森層上部層のデイサイト質溶岩 (R2) , 深度 329.6m～234.8m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) , 深度 234.8m～178.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2) , 深度 178.0m～75.1m の碓ヶ関層, 深度 75.1m～13.5m の十和田火山噴出物から構成される。

・ TOW-122 (掘削長 273.5m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングの地質は, 深度 273.5m~167.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4), 深度 167.0m~158.7m の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2), 深度 158.7m~71.6m の碇ヶ関層, 深度 71.6m~12.2m の十和田火山噴出物からなる.

・ TOW-96 (掘削長 : 305.3m), 傾斜 : N-60°)

本ボーリングコアの地質は, 深度 305.3m~290.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質溶岩 (R4), 290.0m~207.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4), 207.0m~131.9m の碇ヶ関層の礫岩層からなる. 本ボーリングは, 深度 218.5m~213.6m の 4.9m 間で黒鉱を捕捉し, 白色の母岩礫を伴う珪鉱が, 珪質黒鉱により切られる産状が観察される. また, 深度 224.3m~218.5m には閃亜鉛鉱, 方鉛鉱, 黄鉄鉱, 石膏の細脈を伴う早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) が存在する.

・ TOW-91 (掘削長 : 205.5m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングの地質は, 深度 205.5m~170.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4), 深度 170.0m~144.6m の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2), 深度 144.6m~85.0m の碇ヶ関層の礫岩、深度 85.0m~43.0m の十和田火山噴出物からなる.

・ TOW-89 (掘削長 : 252.7m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングの地質は、深度 252.7m～122.5m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) , 深度 122.5m～112.9m の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2) , 深度 112.9m～85.0m の碓ヶ関層の礫岩、深度 85.0m～ 42.4m の十和田火山噴出物からなる。

・ TOW-35 (掘削長 : 584.5m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングの地質は、深度 584.5m～524.3m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) , 深度 524.3m～ 400.0m の早瀬森層上部層のデイサイト質溶岩 (R2) , 深度 400.0m～ 316.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質溶岩 (R4) , 深度 316.0m～ 282.0m の早瀬森層上部層のデイサイト質溶岩 (R2) , 深度 282.0m～ 257.5m の早瀬森層下部層のデイサイト質溶岩 (R4) , 深度 257.5m～ 151.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) , 深度 151.0～91.5m の早瀬森層上部層 (T2) 、深度 91.5～33.7m の十和田火山噴出物からなる。

・ TOW-74 (掘削長 : 650m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングの地質は、下位より早瀬森層下部層のデイサイト溶岩、デイサイト質凝灰角礫岩、泥岩、早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩、碓ヶ関層の礫岩からなる。下位から、早瀬森層下部層の 650.0m～637.0m のデイサイト同質凝灰角礫岩は、T4 に、早瀬森層下部層の 637.0m～556.0m, 402.0m～339.9m のデイサイト溶岩は、R4 に、556.0m～546.8m, 490.2m～403.4m, 339.9m～263.2m の同質凝灰角礫岩は、T4 に対応する。また、深度 546.8m～490.2m には明瞭な石英斑晶をもつ R2 に相当するデイサイト貫入岩が認められる。一方、早瀬森層上部層の 263.2m～158.8m のデイサイト質凝灰角礫岩は、鉱床層準

より上位に存在することから、T2に対応すると考えられる。深度158.8m～88.0mには碓ヶ関層の礫岩は、デイサイト、安山岩、凝灰角礫岩、火山角礫岩などからなる。

深度650.0m～263.2mの早瀬森層下部層の灰白色～淡緑色のデイサイト質凝灰角礫岩には、最大30cm程度層厚の黒色泥岩が所々挟在される。深度637m～556m付近のデイサイト質溶岩は、細粒な構造を示し、石英斑晶は認められない。この特徴からデイサイト質溶岩はR4に分類されると考えられる。深度339.9m～263.2m付近の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩は、鉱床層準より下位の凝灰岩類であることからT4と考えられる。また、深度546.8m～490.2mのは、明瞭な石英斑晶をもつことからR2に相当すると考えられる。

3. 岩石の鉱物組み合わせと変質作用の特徴

3.1. 鉱床近傍の変質

西谷ほか(1986)、山田ほか(1988)などによると、5つの鉱体からなる温川鉱床近傍の変質は、下位から上位に絹雲母・緑泥石帯→混合層粘土帯→モンモリロン石帯→沸石帯の累帯を示し、黒鉱は混合層粘土帯中に位置する。また鉱床下部の変質帯については、東部の第2鉱体および第3鉱体の鉱床下盤において、斜長石を欠く絹雲母帯、第3鉱体と第5鉱体の中間部で斜長石の残存する絹雲母-緑泥石帯、そして西部の第5鉱体の鉱床下部でイライト-スメクタイト混合層粘土帯に変化することがまとめられている。また、カオリナイトは、含金珪鉱石中の空隙に認められるほか、第5鉱体の層状黒鉱の直上に10cm～1mの厚さの層として、さらに第3鉱体の黒鉱の上盤と下盤にカオリナイトおよびイライト-スメクタイト混合層粘土として存在する(山田ほか, 1988)。カオリナイトおよびイライト-スメクタイト混合層粘土鉱物は、地層や全体的な変質累帯と調和的であり、変質

累帯の一部を構成しているものと判断されるが、これらの分布は、鉱体周辺に限られることや、礫状黒鉱鉱体の下盤の含金珪鉱中に絹雲母と共存するカオリナイトがみられることもあり、他の変質累帯とはやや異質である（山田ほか，1988）。沸石はモルデン沸石帯と方沸石帯に区分され、方沸石は早瀬森層上部層に、モルデン沸石帯は遠部層にも出現するため、黒鉱に伴う熱水変質作用とは別な変質作用の可能性がある。一方、方沸石帯は水平的にも、垂直的にも全体の変質累帯と調和的である（山田ほか，1988）。また、鉱床層準付近の変質については、早瀬森層下部層の下部は斜長石欠如絹雲母－緑泥石帯で特徴付けられ、早瀬森層下部の上部は、イライト/スメクタイト混合層粘土帯で特徴付けられる。水平方向には、鉱床の中心から外側に向かって、斜長石欠如絹雲母帯→イライト/スメクタイト混合層粘土帯（イライト優勢）→イライト/スメクタイト混合層粘土帯（スメクタイト優勢かつ初生斜長石が残存）へと変化する（Yamada, 1988）。

3.1.1. XRD 解析の結果

温川鉱床近傍の変質をさらに詳細に調べるため、同和鉱業株式会社が実施した坑外ボーリングコア試料と坑内で採取した試料について、XRD を用いて変質鉱物の種類と量比を検討した（Table 3-1）。また、それぞれの変質鉱物について、Fig. 2-2 と同一の断面図にボーリング孔の位置とともに、存在度（Not present, Minor, Common, Abundant）で示した（Fig. 3-5～3-10）。なお、検討を行った坑外ボーリングは、同和鉱業株式会社によって実施された、TOW-74, TOW-96, TOW105, TOW130, TOW140 の5孔である。

Table 3-1 XRD analysis for drilling core samples at vicinity of Nurukawa ore deposit.

		Unit	Qz	Pl	Mont	Mont/III	Mont/ Chl	Illite	Chl	Kaol	Anal	Mord	Gyp	Barite	Pyrite	Sph
TOW-74 89120801	92~95m		◎	○				△	△							
TOW-74 89120802	121~124m		◎	◎		△			△							
TOW-74 89120803	149~154m		◎		○											
TOW-74 89120804	158~162m	T2	◎	◎	△	△			△				△			
TOW-74 89120805	223~226m	T2	◎		○				△							
TOW-74 89120806	259~262m	T2	◎		△				△				△			
TOW-74 89120807	280~283m	T4	◎			△		△								
TOW-74 89120808	298~304m	T4	◎	○		△			△							
TOW-74 89120809	336~339m	R4	◎	△		△			△							
TOW-74 89120810	339~342m	R4	◎	◎	△	△									△	
TOW-74 89120811	375~378m	R4	◎	◎	△	△									△	
TOW-74 89120812	401~404m	R4	◎			△							△		△	
TOW-74 89120813	401~404m	R4	◎			△							△		△	
TOW-74 89120814	381~383m	R4	◎	○		△									△	
TOW-74 89120815	407~410m	R4	◎					○								
TOW-74 89120816	443~440m	R4	◎					○	△							
TOW-74 89120817	473~476m	R4	◎					△	△							
TOW-74 89120818	482~485m	R4	◎					△	△							
TOW-74 89120819	488~491m	R2	◎					△	△						△	△
TOW-74 89120820	488~491m	R2	◎					○	△						△	
TOW-74 89120821	515~521m	R2	◎					○	△				△		△	
TOW-74 89120822	542~545m	R2	◎					○	△							
TOW-74 89120823	545~548m	R2	◎					○								△
TOW-74 89120824	557~560m	R4	◎					○								△
TOW-74 89120825	598~601m	R4	◎					△	△							△
TOW-74 89120826	634~637m	R4	◎					△								△
TOW-74 89120827	637~640m	T4	◎					△								△
TOW-74 89120828	646~648m	T4	◎					○								
TOW-96 89120841	118~122m			◎												
TOW-96 89120842	142~144m			◎												
TOW-96 89120843	177~179m		◎	△	△		△	△								
TOW-96 89120844	199~200m		◎	○			△	△								
TOW-96 89120845	207~208m	T4	◎				○	△								
TOW-96 89120846	208~211m	T4	◎				○	△								
TOW-96 89120847	211~214m	T4	◎					△		○				○		
TOW-96 89120851	218~220m	BO	◎					△							○	○
TOW-96 89120852	223~225m	T4	◎					△		△					△	△
TOW-96 89120853	227~229m	T4	◎					△							△	
TOW-96 89120854	231~233m	T4	◎					△		△						
TOW-96 89120855	258~261m	T4	◎					△								
TOW-96 89120856	279~282m	T4	◎					△				○				
TOW-96 89120857	289~292m	T4	◎					△	△							
TOW-96 89120858	302~305m	T4	◎					○				○				
TOW-96 89120859	295~298m	T4	◎					△					△			
TOW-105 89120861	394~397m	R2	◎	△				△		△						
TOW-105 89120862	446~449m	R2	◎	△	△	△				△						
TOW-105 89120863	468~471m	R2	◎	○		△			△							
TOW-130 89120828	151~152m			◎												
TOW-130 89120829	157~159m		◎	◎	△			△								
TOW-130 89120830	220~223m		◎	○				△	△							
TOW-130 89120831	297~300m		○	◎												
TOW-130 89120832	303~306m		◎	△	△			△					△			
TOW-130 89120833	320~323m		◎	○	△								△			
TOW-130 89120834	337~340m	T2	◎		△			△	△		◎					
TOW-130 89120835	343~346m	T2	◎		○				△							
TOW-130 89120836	373~376m	T2	◎		○				△							
TOW-130 89120837	397~400m	T2	◎		△				△							
TOW-130 89120838	406~408m	R2	◎	△	△					○						
TOW-130 89120839	410~413m	R2	◎	△						△						
TOW-130 89120840	427~430m	R2	◎		○					△						

◎: Abundant, ○: Common, △: Minor

・ TOW-74 (掘削長 : 650m, 傾斜 : -90°)

本コアの地質は、下位より早瀬森層下部層のデイサイト溶岩、デイサイト質凝灰角礫岩、泥岩、早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩、碓ヶ関層の礫岩からなる。本ボーリングコアにおいては、深度 650.0m～263.2m (R4) の早瀬森層下部層の灰白色～淡緑色のデイサイト溶岩～凝灰角礫岩は、相対的に少量の絹雲母と微量の緑泥石から成る絹雲母－緑泥石変質帯である。深度 637.0m～556.0m (R4) 付近ではデイサイト質溶岩では細粒な構造を示し、石英斑晶は認められない (Fig. 3-1) 。また、深度 546.8m～490.2m の R2 のデイサイト溶岩の変質には、少量の絹雲母と微量の緑泥石が認められる。深度 402.0m～263.2m の早瀬森層下部層 (T4) のデイサイト質凝灰角礫岩は、微量のモンモリロナイト、モンモリロナイト－絹雲母混合層粘土鉱物、絹雲母、緑泥石からなる。深度 404.0m～401.0m では上述の粘土鉱物に加えて微量の石膏が認められる (Table 3-1) 。深度 263.2m～158.8m の早瀬森層上部層の T2 のデイサイト質凝灰角礫岩は、相対的に少量～微量なモンモリロナイト、微量のモンモリロナイト/絹雲母および緑泥石からなり、深度 262m～259m と深度 162m～158m の試料には上記の粘土鉱物に加えて微量の石膏が認められる (Table 3-1) 。深度 158.8m～88.0m の碓ヶ関層の礫岩は、少量のモンモリロナイト、微量のモンモリロナイト/絹雲母、絹雲母および緑泥石が認められるデイサイト礫、安山岩礫などから成る。

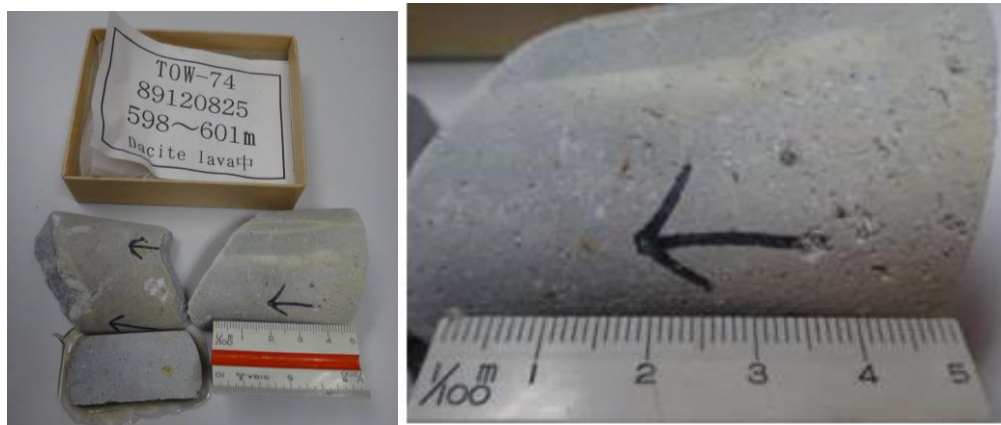


Fig. 3-1 Pictures showing the drilling core of TOW-74 (598 – 601m).

・ TOW-96 (掘削長 : 305.3m), 傾斜 : N-60°)

TOW-96 は、深度 305.3m ~ 218.6m の T4 の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩、深度 218.6 ~ 213.6m の黒鉱、213.6 ~ 207.0m の早瀬森層上部層、層 207.0m ~ 131.9m の碇ヶ関層の礫岩層からなる。本ボーリングは、深度 213.6m ~ 218.5m の 4.9m 間で黒鉱を捕捉し、その下位に白色の母岩礫を伴う珪鉱が存在する (Fig. 3-2) 。また、深度 224.3 ~ 218.5m には閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱、石膏の細脈を伴う早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) が存在する。本ボーリングでは、下位から深度 233m 主として多量の石英、微量の絹雲母及びカオリンであり、深度 211m 付近で少量のモンモリロナイト/絹雲母および微量の絹雲母からなる変質帯に移行することが認められる。

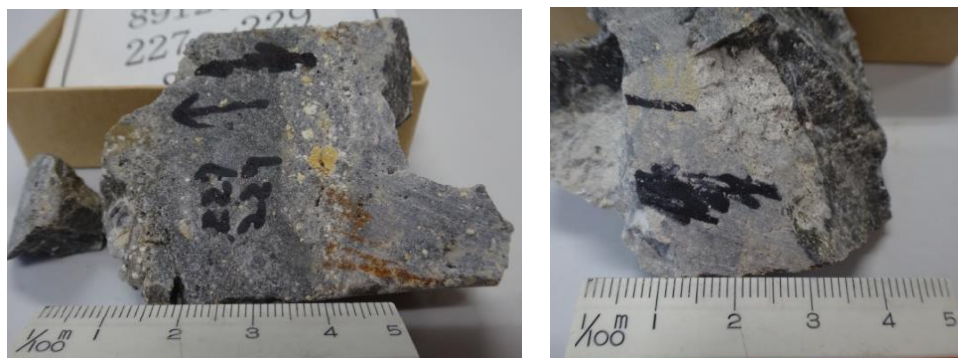


Fig. 3-2 Pictures showing the drilling core of TOW-96 (223.0-229.0m).

・ TOW-105 (掘削長 : 500.1m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングは、深度 500.1m～371.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質溶岩 (R2) , 深度 371.0m～359.7m の T2 の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩, 深度 359.7m～177.1m の碓ヶ関層の礫岩, 深度 175.1m～94.3m の十和田湖火山噴出物からなる。深度 470m～390.5m 付近のデイサイトデイサイト溶岩は全体に淡灰色を呈し、1-2mm の斜長石斑晶および石英が認められ、比較的変質が弱い。深度 374.1m～372.4m では、デイサイト溶岩中に黄銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱細脈が認められる。この区間の変質鉱物の組み合わせは、多量の石英と少量の斜長石、モンモリロナイト、モンモリロナイト/絹雲母、絹雲母、緑泥石、カオリナイトである (Fig. 3-3) .

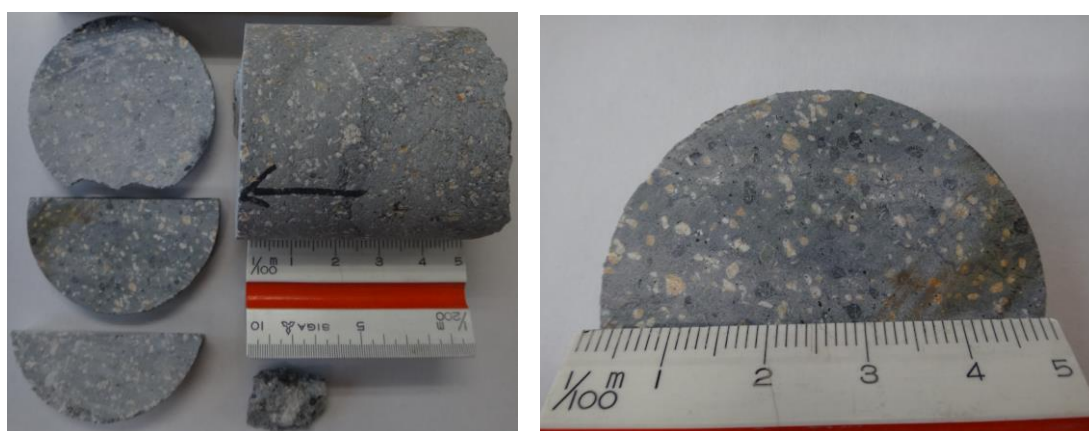


Fig. 3-3 Pictures showing the drilling core of TOW-105 (471.0～468.0m).

- ・ TOW-130 (掘削長 : 430.1m, 傾斜 : -90°)

本ボーリングは、深度 400.6m～341.7m の早瀬森層下部層の T4 のデイサイト質凝灰角礫岩、深度 341.7m～301.2m の早瀬森層上部層の T2 のデイサイト質凝灰角礫岩、深度 301.2m～156.6m の碓ヶ関層の礫岩、深度 155.6m～29.8m の十和田火山噴出物からなる。また、深度 430.1m～410.6m にはデイサイト貫入岩 (R2) が認められる (Fig. 3-4)。

深度 410.6m～341.7m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) は、少量～微量のモンモリロナイト、微量の緑泥石からなる。また、深度 340m～337.0m の早瀬森層下部層のデイサイト質凝灰角礫岩には、微量の方沸石及び絹雲母や、深度 323.0m～301.2m の早瀬森層上部層のデイサイト質凝灰角礫岩 (T2) からは、少量の斜長石、微量のモンモリロナイト、絹雲母とともに、モルデン沸石が認められ、他のボーリングコアでは認められない沸石が含まれる特徴がある (Table 3-1)。



Fig. 3-4 Pictures showing dacite intrusive rocks (Left: R2, 413～410m) and hanging wall tuff (Right: T2, 340～337m) of the Upper-Hayasemori Formation in the drilling core of TOW-130.

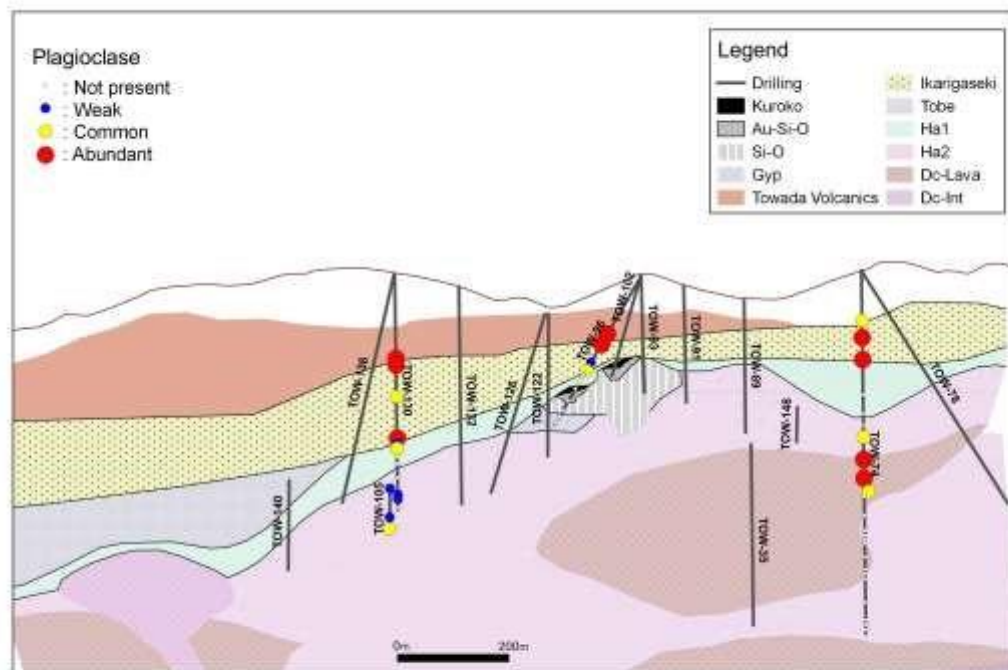
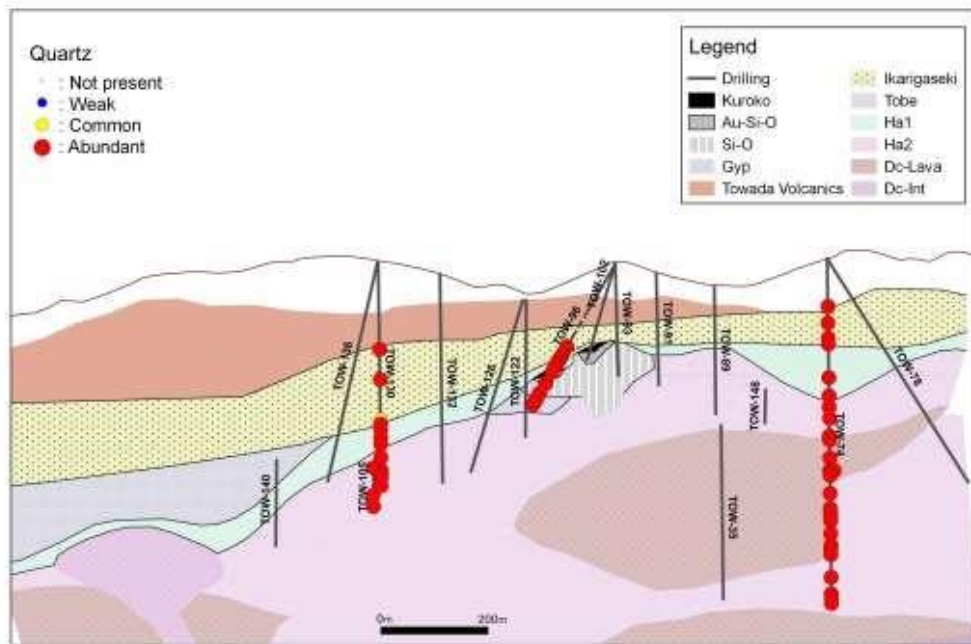


Fig. 3-5 Occurrence of alteration mineral (Quartz, Plagioclase).

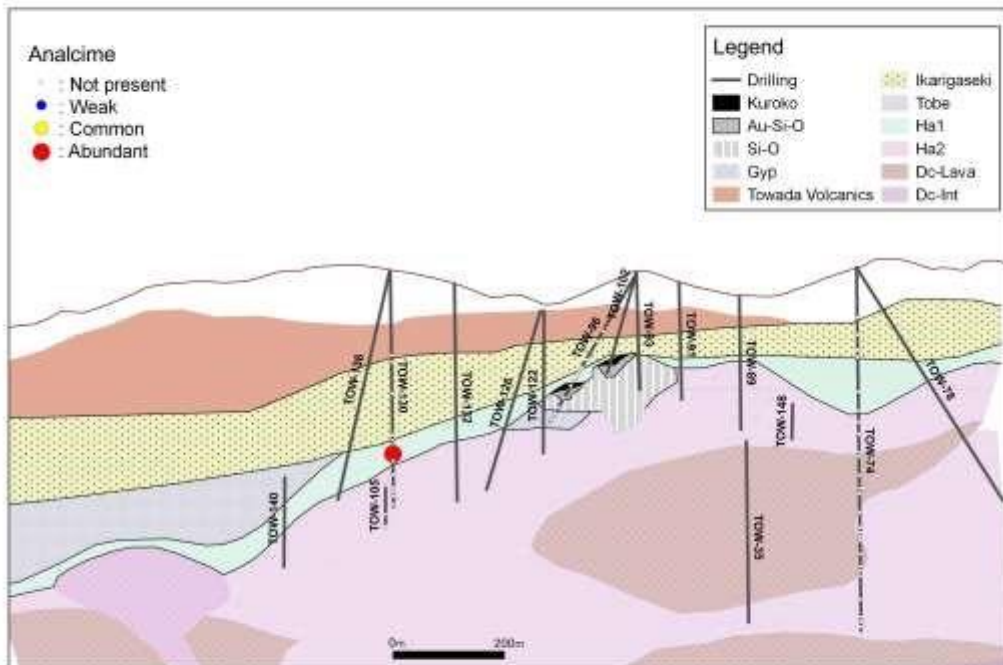
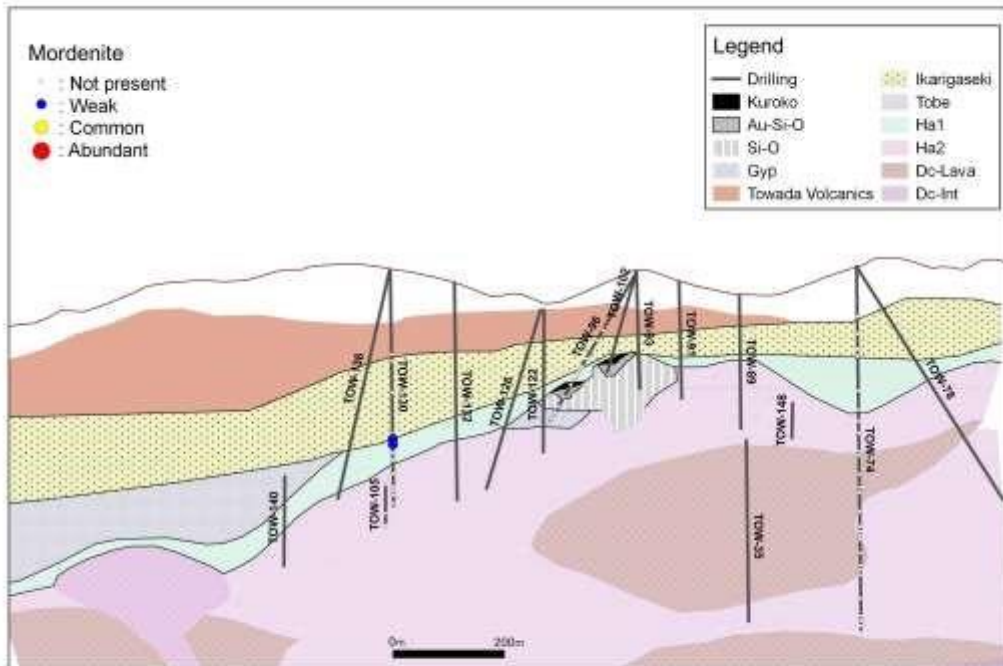


Fig. 3-6 Occurrence of alteration mineral (Analcime, Mordenite).

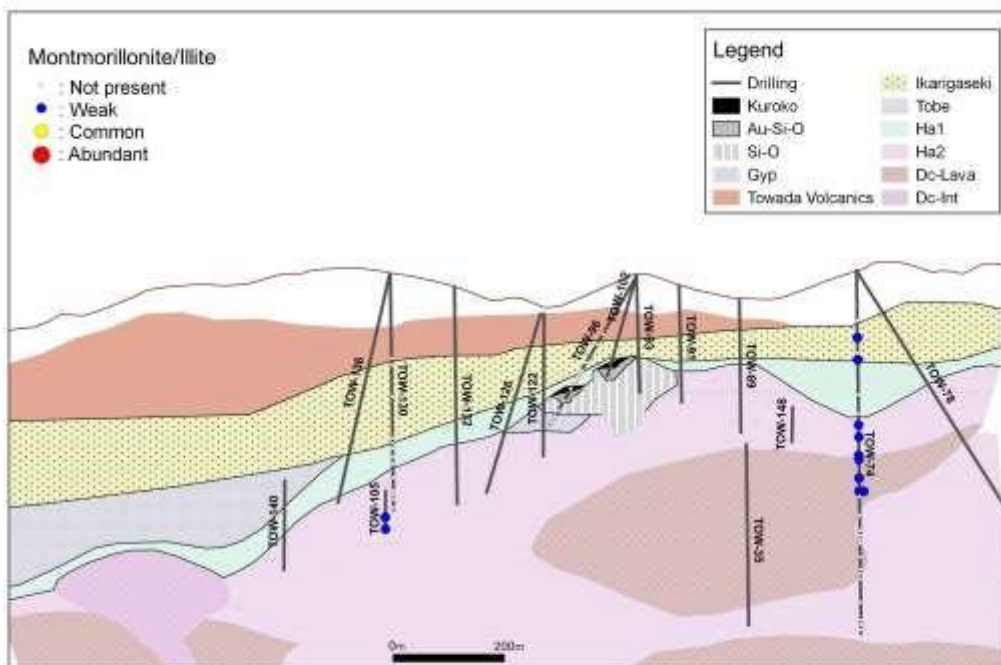
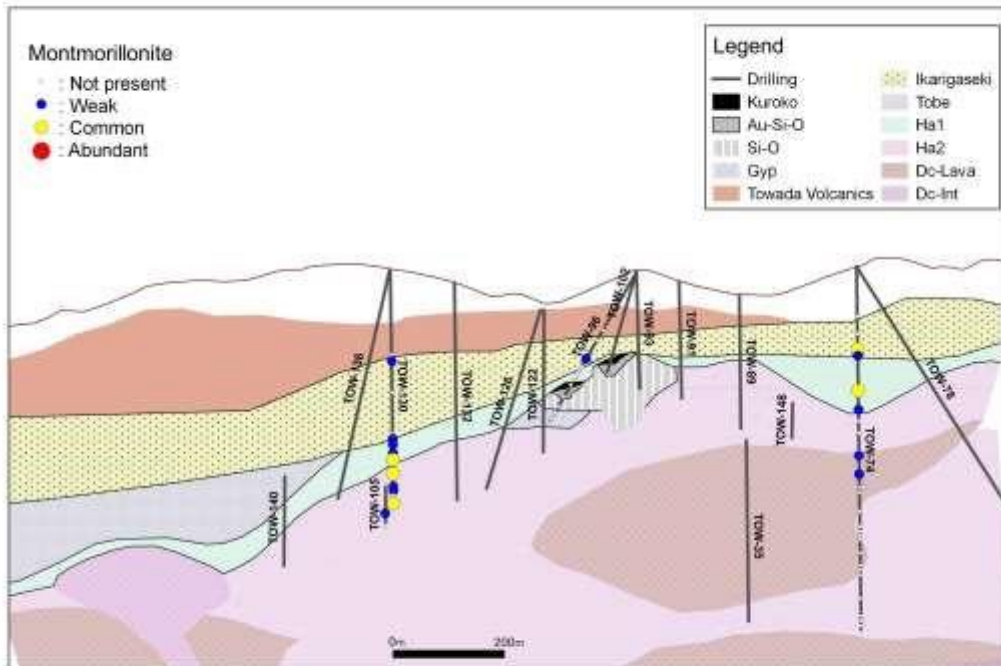


Fig. 3-7 Occurrence of alteration mineral (Montmorillonite, Montmorillonite/Illite).

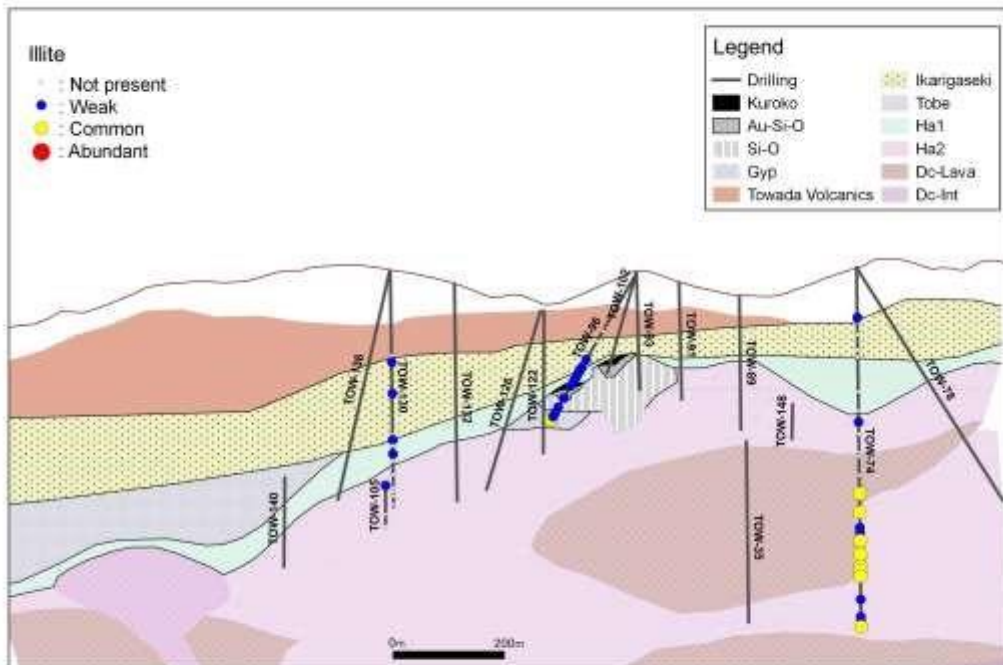
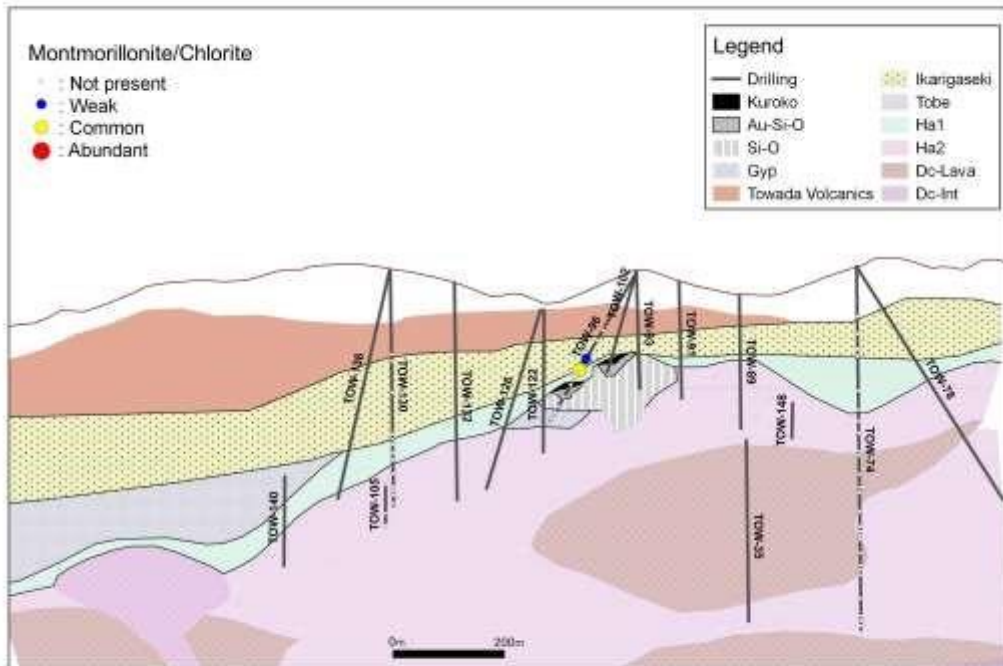


Fig. 3-8 Occurrence of alteration mineral (Montmorillonite/Illite, Illite).

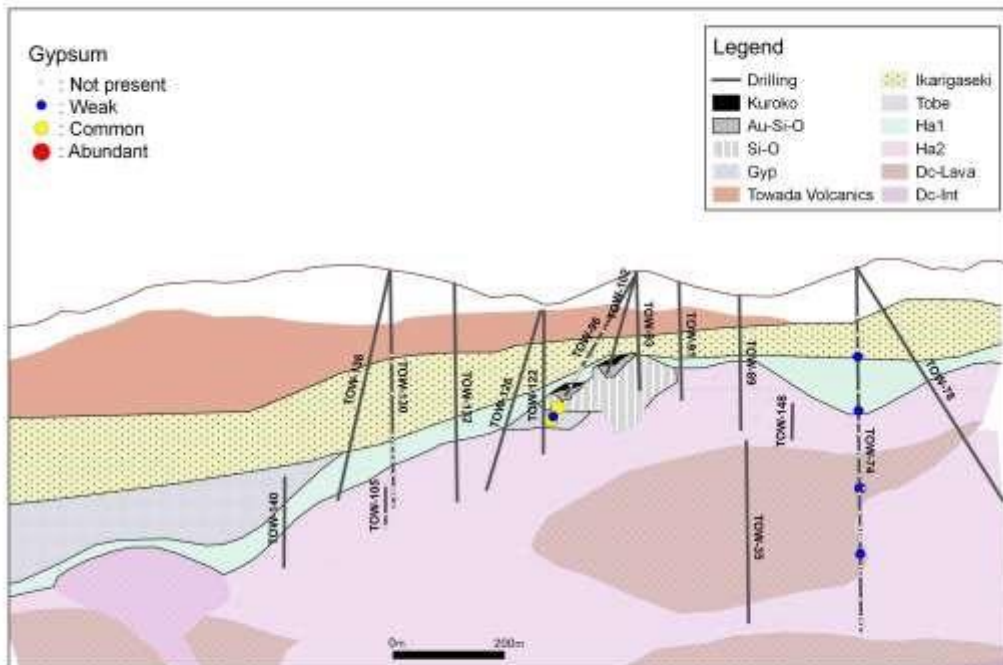
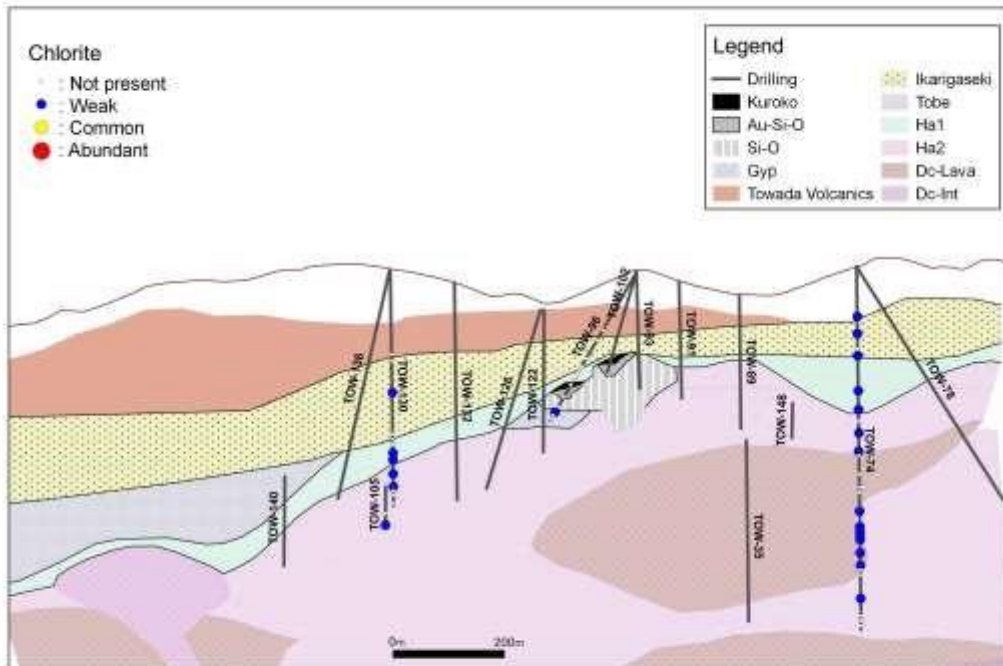


Fig. 3-9 Occurrence of alteration mineral (Chlorite, Gypsum).

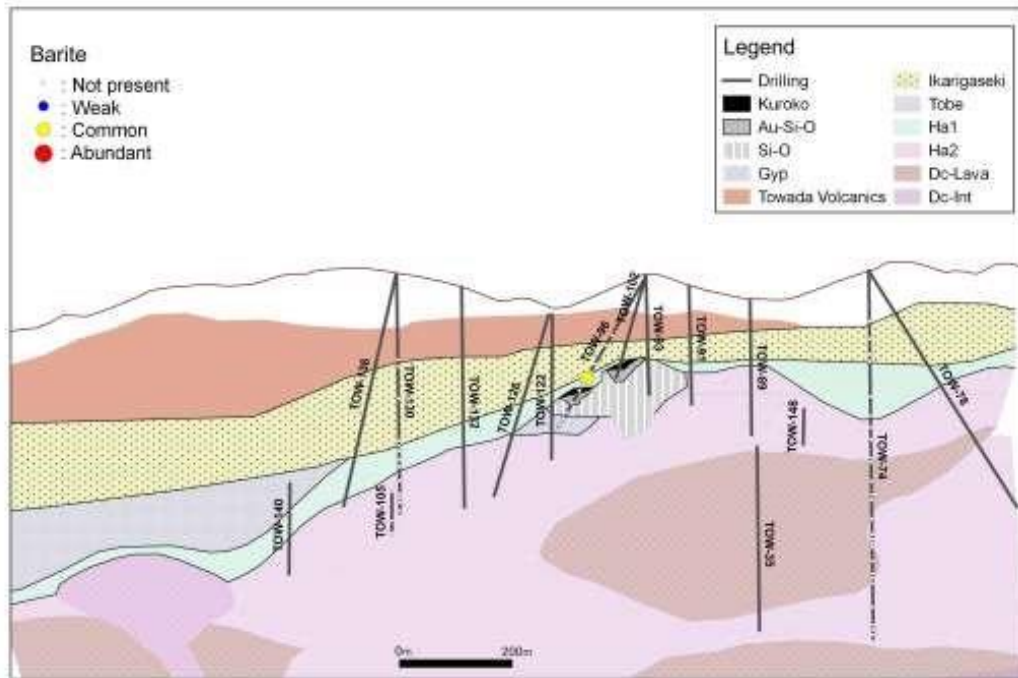


Fig. 3-10 Occurrence of alteration mineral (Barite).

3.1.2. 変質鉱物の分布と生成温度

井上（2003）によって変質鉱物と生成温度の関係が示されている（Fig. 3-11）．本ボーリング TOW-130（深度 340m～337m, 深度 323m～320m, 深度 306m～303m）で認められた早瀬森層上部層の方沸石およびモルデン沸石の存在は、生成温度環境が約 180°C以下であったことが示唆される．さらに、TOW-96 の深度 211m 付近でモンモリロナイト／絹雲母からなる混合層鉱物と絹雲母の境界、TOW-74 の深度 407m～383m 付近でモンモリロナイト／絹雲母と絹雲母の境界が認められることから、それぞれの境界付近では生成温度環境が約 220°C程度であったことが推定される．また、TOW-96 の深度 233m～231m, 225m～223m, 214m～211m では、絹雲母とカオリナイトが認められることから、それぞれの生成温度環境が約 220～250°C程度であったことが示唆される．一方、TOW-130 では広くモンモリロナイトが認められ、約 100°C以下の低い生成温度環境にあったと考えられる．

これからの変質鉱物から示唆される生成温度環境の分布から、温川鉱床第 5 鉱体から離れた TOW-105 および TOW-130 付近では、比較的低温の生成環境であり、TOW-96 は黒鉱や珪鉱が存在しカオリンおよび絹雲母が確認されることから、生成温度環境は 220～250°C程度の比較的高温な環境にあった可能性がある．さらに、TOW-74 では、深度 440m 付近から深部にかけて絹雲母－緑泥石が認められることから、概ね 220°C以上の生成温度環境下にあったことが示唆される．すなわち、TOW-96 で確認される黒鉱-鉱床を中心に、北部（TOW-105, TOW130）および南部（TOW-74）にかけて同心円状に生成温度が低下する可能性がある（Fig. 3-12）．

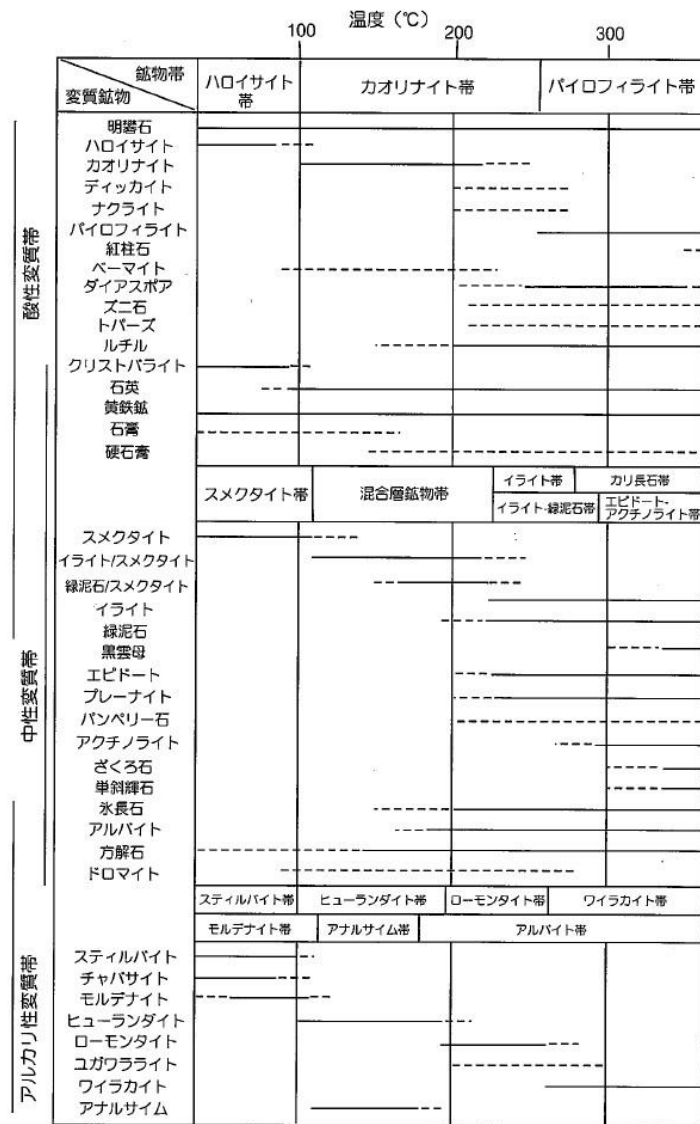


Fig. 3-11 Mineral assemblage at alteration zones with mineral forming temperature (Inoue, 2003).

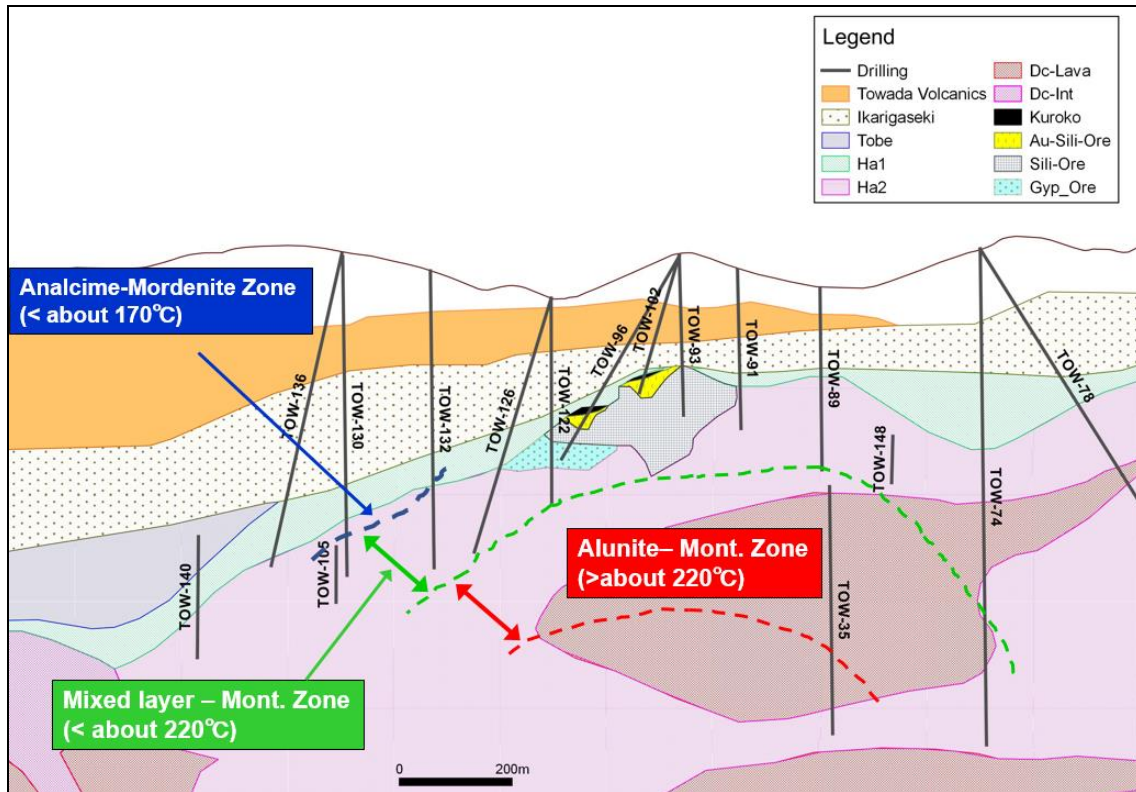


Fig. 3-12 Simplified map showing distribution of representative alteration minerals and temperature.

4. 岩石の化学的特徴

温川鉱床周辺の火成活動の特徴を検討するため、岩石の化学組成を XRF 法、ICP-MS 法により測定した。分析方法を以下に示す。

4.1. 全岩主成分分析

4.1.1. H₂O(-)量と灼熱減量 (LOI)

H₂O(-)量については秋田大学理工学研究センター所有の乾燥機を用い、110°Cで12時間試料を加熱し、加熱前と加熱後の試料の重量差から求めた。また、灼熱減量については、同センターの電気炉を用い、900°Cで3時間加熱し、灼熱減量を求めた。

4.1.2. ガラスビードの作成

灼熱減量を測定した試料 0.5g にフラックスとして LiB₄O₇ (A10) 4g と LiBO₄ (A20) 1g を秤量し、瑪瑙乳鉢中で混合した。これを白金坩堝に移し、ビードサンプラーで熔融した。

4.1.3. 蛍光 X 線分析

分析は蛍光 X 線分析装置 (Primini)を用い、検量線法により行った。検量線は、LOI により揮発性成分を除いたため、独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センターで公表されている標準岩石試料の推奨値から H₂O (+)と H₂O (-)を除き 100%規格化した値を使用した。

4.1.4. 微量元素分析

ICP-MS 法による分析は Kimura et al. (1995)および佐藤ほか (1999)に従い行った。分析は、秋田大学工学資源学部所有の四重極型 ICP-MS 装置 (Agilent 社製, 7500cx) を用いて、標準添加法で行った。

XRF 法及び ICP-MS 法では、元素によって精度が異なる場合もあることから、それぞれの分析結果について比較を行った (Fig. 4-1) . その結果、Zr, Nb, Y, Ce, Sr の濃度は、ICP-MS 法による分析値が XRF 法による分析値に比べて低い。このことは、ICP-MS 法で用いる測定用溶液にこれらの元素が十分溶解しなかったことが示唆される。一方、Ba の濃度は、ICP-MS 法の分析値が XRF 法による分析値が高い、この特徴は特に高 Ba 試料で著しい。Ba 濃度が 1000ppm より高い試料については、ICP-MS 方では適切な希釈倍率となるように希釈を行っているので、XRF 法よりは、ICP-MS 法の値ほうが信頼性が高いと考えられる。

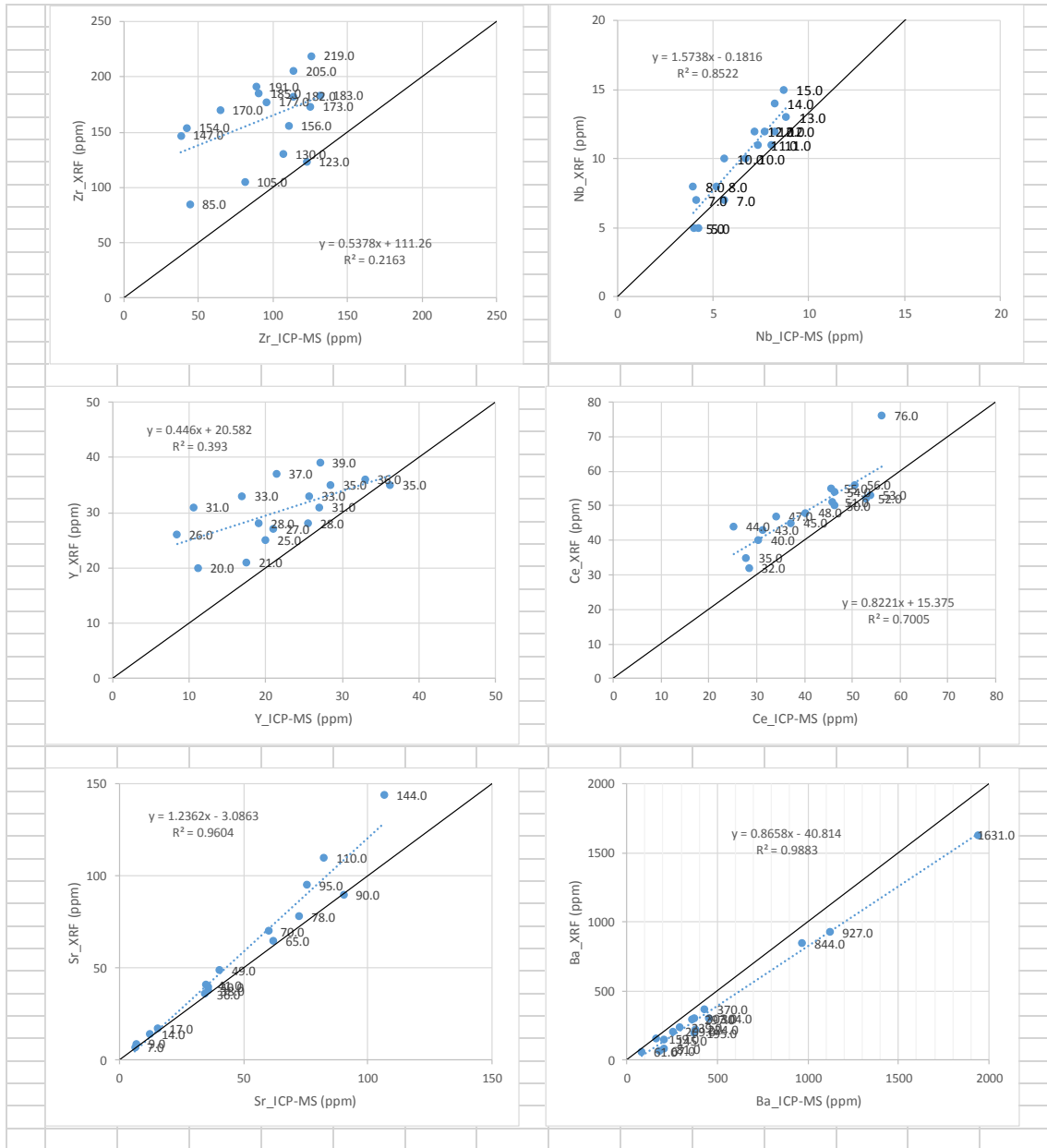


Fig 4-1 Comparison of analyzed data determined by XRF and ICP-MS methods.

4.2. 全岩主成分の化学組成

4.2.1. 黒鉍鉍床地域のデイサイトの特徴

黒鉍鉍床は中期中新世のデイサイトに関連する層準規制型鉍床であるため、火山活動の変遷を正しく認識し、鉍床関連火山岩を特定した上で正確な鉍床胚胎層準を決定することが不可欠である。しかし、黒鉍鉍床とその前後に活動した火山岩類は、いずれもデイサイトを主とする海底火山活動の産物であり、類似する岩石であるうえに、一般に著しい鉍化変質を被っており、火山岩類の対比や胚胎層序の確定は困難な場合が多い。

山田・吉田（2003）では、黒鉍地域のデイサイトを D4, D3, D2 としている。D4 及び D3 は、狭義の下盤デイサイトとされ、北鹿地域全域（直径 20km）にわたり分布し、ほぼ均質な組成のデイサイト溶岩と火山角礫岩、凝灰角礫岩などの塊状火砕岩からなる。D2 は女川階下部のデイサイト溶岩である。その後、Yamada et al. (2012)では、これら鉍床下盤と鉍床上盤のデイサイトを R4 と R2 に再区分し記載を行っている。本論文でも Yamada et al. (2012)を踏襲し、鉍化作用前または鉍化作用時のデイサイトを R4、鉍化作用後のデイサイトを R2 と区分して記述を行う。

山田・吉田（2003）は、坑内の観察やボーリング試料など、より確実に層序が判明している試料から相対的に変質の進んだ試料を除外し、かつ変質作用の過程で動きにくい元素を用いて主要化学組成の時空変化を検討した。黒鉍鉍床の層序的下位に存在する下盤デイサイトは、黒鉍鉍床の形成と密接に関連すると考えられ、狭義の下盤デイサイト（D3, D4）、白色流紋岩（WR）、グリーンデイサイト（GD）、斜坑デイサイト（SK）に分けた。これらは Yamada et al. (2012)では、R4 に区分されるデイサイトである。このうち、 Al_2O_3 - $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})$ - K_2O ダイアグラムで、 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$ が 28%以上の 35 試料を弱変質岩（least altered dacite）として区分し、鉍化センターに位置する白色流紋岩は、 Al_2O_3 - SiO_2 図で中

シリカー高アルミナ側に、斜坑デイサイトは、高アルミナー低シリカ側に、グリーンデイサイトは、著しく低いアルミナ側にプロットされることを指摘した (Fig. 4-2) . 狭義の下盤デイサイト (D3, D4) は、 Al_2O_3 - SiO_2 図では中シリカー中アルミナの間中部に分布し、狭義の下盤デイサイト (D3, D4) が、白色流紋岩、グリーンデイサイトおよび斜坑デイサイトと比較的明瞭に区分できることを示した. 一方、Yamada et al. (2012) の R2 に対応する黒鉱鉱床下盤にあたる女川階にも多様なデイサイト類が出現し、溶岩相を伴う女川階下部の籠谷層デイサイト溶岩 (D2) は、肉眼的に黒鉱鉱床下盤のデイサイトに類似し、記載岩石学的には下盤デイサイトとほぼ同質であるが、鉱化センターの白色流紋岩や狭義の下盤デイサイト (D3, D4) に比べて、低アルミナ側に区分される.

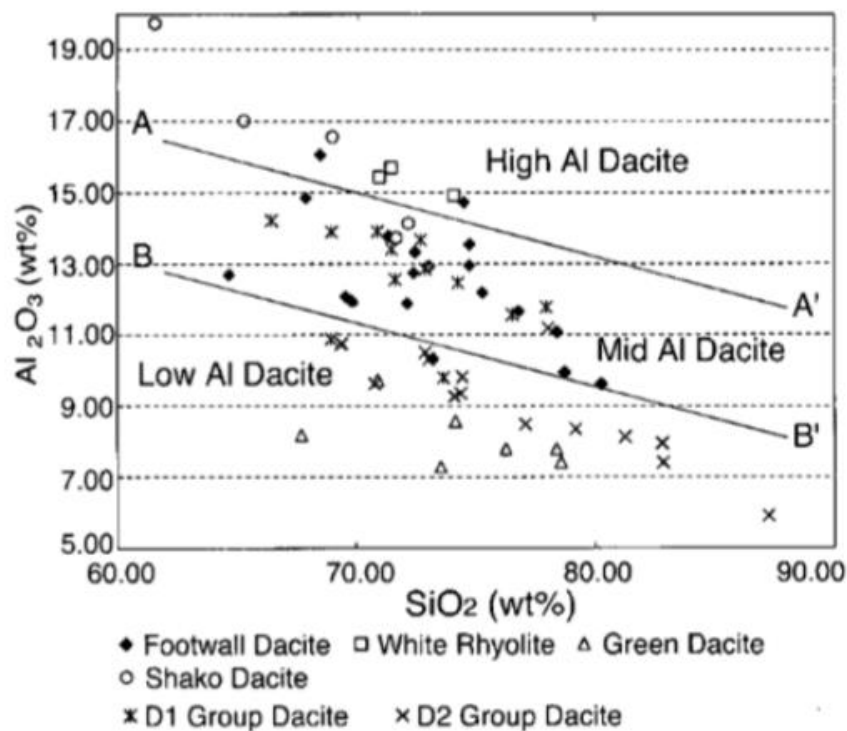


Fig. 4-2 Distribution of Al_2O_3 plotted against SiO_2 for Dacite in pre-and post-Kuroko mineralization (Yamada and Yoshida, 2003).

4.2.2. 温川鉱床周辺に分布する岩石の全岩主成分及び微量成分

温川鉱床周辺に分布するデイサイトの全岩主成分及び微量成分について検討を行い、温川鉱床のデイサイトのデータを、山田・吉田（2003）や Yamada et al. (2012)のデータと比較し、温川鉱床近傍のデイサイトと大館－小坂地区のデイサイトの特徴の比較を行った。分析に用いた試料は、鉱床近傍のボーリング 5 孔（TOW74, TOW96, TOW105, TOW130, TOW140）から 23 試料採取した。本論文では Yamada et al. (2012)を踏襲し、鉱化作用前または鉱化作用時のデイサイトを R4, デイサイト質凝灰岩類を T4, 鉱化作用後のデイサイトを R2, デイサイト質凝灰岩類を T2 と区分して記述を行う。

■ R4 相当デイサイト（合計 7 試料）

- TOW74 : 5', 6', 7', 11, 25
- TOW140 : 2', 3'

■ T4 相当デイサイト質凝灰岩類（合計 6 試料）

- TOW74 : 8, 17
- TOW96 : 54, 57
- TOW130 : 36, 39

■ R2 相当デイサイト（合計 7 試料）

- TOW74 : 4', 21, 22
- TOW105 : 62, 63

- TOW130 : 40

- TOW140 : 1'

- T2 相当デイサイト質凝灰岩類 (合計 3 試料)
 - TOW74 : 6, 27

 - TOW130 : 34

温川鉍床近傍のデイサイトの全岩主成分及び微量成分の分析結果を Table 4-1 に、全岩主成分に関するハーカー図を Figs. 4-3~4-8 に示した。図中の凡例は、温川鉍床近傍のボーリング試料のうち、黒鉍鉍化作用前ないしは黒鉍鉍化作用に関連したと思われるデイサイト (R4) を赤の塗りつぶし丸印、デイサイト質凝灰岩 (T4) を赤線の丸印、鉍化作用後のデイサイト (D2) を青の塗りつぶし四角印、デイサイト質凝灰岩類 (T2) を青線の四角印とした。また Yamada et al. (2012)の鉍化作用に関連したデイサイト (R4) を赤い“*”印、鉍化作用後のデイサイト (R2) を青い“+”印、玄武岩を青い“×”印とした。

Table 4-1 Results of chemical analysis determined by XRF and ICP-MS.

Sample No.	TOW74-6	TOW74-8	TOW74-11	TOW74-17	TOW74-21	TOW74-22	TOW74-25	TOW74-27	TOW74-4'	TOW74-5'	TOW74-6'	TOW74-7'
Depth (m)	259-262m	298-304m	375-378m	473-476m	515-521m	542-545m	598-601m	637-640m	522m	599-602 m	561-564 m	632-636m
wt%												
SiO ₂	67.22	75.57	68.43	68.47	71.88	72.19	74.26	78.71	72.81	72.33	70.59	67.29
TiO ₂	0.13	0.18	0.32	0.25	0.20	0.51	0.28	0.25	0.18	0.26	0.32	0.34
Al ₂ O ₃	9.38	10.97	14.44	12.35	11.86	12.18	12.38	7.62	11.77	12.49	15.68	17.38
Fe ₂ O ₃	1.51	1.63	2.62	3.55	2.35	2.77	1.86	4.61	2.52	3.33	1.29	1.98
MnO	0.03	0.04	0.02	0.08	0.06	0.09	0.02	0.01	0.09	0.03	0.01	0.02
MgO	2.08	0.65	1.21	4.28	3.31	3.60	1.58	0.46	4.36	2.23	1.24	1.79
CaO	3.10	0.25	0.19	0.54	1.19	0.28	0.10	0.04	0.36	0.09	0.04	0.04
Na ₂ O	0.43	3.29	3.72	0.10	0.12	0.08	0.15	0.12	0.13	0.12	0.12	0.09
K ₂ O	1.77	1.92	1.55	2.72	2.56	2.68	3.24	2.11	2.35	3.16	4.59	5.25
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.02	0.04	0.05	0.12	0.04	0.01	0.02	0.04	0.03	0.02
Total	98.00	98.76	98.91	98.81	98.09	99.30	99.26	99.62	99.10	99.36	99.50	99.27
ppm												
Li	7.9	4.1	3.4	10.7	3.4	5.6	4.0	2.7				
Be	1.3	0.9	0.7	1.1	0.9	1.1	1.1	0.6				
Sc	9.9	9.5	22.9	13.6	8.2	12.1	16.0	8.3	14.0	23.0	25.0	25.0
V	0.5	1.0	0.9	10.9	9.5	21.3	1.1	16.3	14.0	6.0	4.0	10.0
Cr	1.0	1.0	0.0	3.0	2.0	5.0	1.0	4.0	5.0	3.0	2.0	1.0
Co	0.2	0.5	1.1	1.6	1.1	1.7	0.5	2.5	1.0	1.0	0.0	1.0
Ni	0.7	1.3	0.5	0.8	0.5	1.0	6.8	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
Cu	1.8	8.7	3.6	3.9	6.7	19.1	6.1	14.4	21.0	14.0	10.0	17.0
Zn	75.4	38.0	50.3	50.9	403	75.6	23.9	19.3	1149.0	37.0	10.0	63.0
Ga	16.0	13.0	21.0	16.0	13.0	13.0	18.0	12.0	14.0	18.0	24.0	27.0
As	0.9	3.0	13.6	13.3	1.7	5.3	5.3	17.2				
Rb	36.0	31.9	26.2	65.2	60.5	60.3	90.1	51.3	59.0	91.0	154.0	171.0
Sr	106.6	75.5	40.4	62.0	90.2	35.9	12.1	15.3	34.0	14.0	11.0	10.0
Y	39.0	28.0	35.0	33.0	31.0	26.0	37.0	27.0	26.0	38.0	72.0	64.0
Zr	173.0	183.0	219.0	177.0	147.0	154.0	185.0	105.0	122.0	167.0	208.0	213.0
Nb	12.0	12.0	15.0	10.0	8.0	7.0	14.0	7.0	4.0	6.0	9.0	9.0
Ag	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL				
Cd	0.2	0.3	0.3	0.1	1.1	0.1	0.1	0.1				
In	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1				
Sn	1.5	1.7	2.2	1.6	0.7	1.1	1.8	1.1				
Sb	0.2	0.3	0.8	0.4	0.1	0.3	0.6	1.8				
Te	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1				
Cs	0.7	0.3	0.4	0.4	0.3	0.2	0.6	0.3				
Ba	965	1941	429	370	1120	452	359	378	252	303	234	717
La	19.5	20.6	25.5	24.6	13.9	14.1	22.5	13.9				
Ce	40.2	45.8	56.1	50.4	30.3	28.4	52.7	31.2				
Pr	5.1	5.7	7.4	6.0	3.6	3.2	6.1	3.8				
Nd	21.0	23.3	31.9	24.4	15.4	13.2	26.6	15.6				
Sm	5.1	5.5	7.3	5.2	3.2	2.7	6.0	3.4				
Eu	1.2	1.4	1.9	1.0	0.7	0.6	1.1	0.8				
Gd	5.2	5.7	7.9	4.0	2.8	2.3	5.8	3.6				
Tb	0.8	0.8	1.1	0.5	0.3	0.3	0.7	0.5				
Dy	5.1	5.2	7.3	3.1	2.0	1.6	4.2	3.6				
Ho	1.1	1.1	1.5	0.7	0.4	0.3	0.8	0.8				
Er	3.1	3.3	4.4	2.1	1.3	1.1	2.3	2.5				
Tm	0.5	0.5	0.7	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4				
Yb	3.2	3.4	4.3	2.2	1.3	1.2	2.2	2.5				
Lu	0.5	0.5	0.6	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4				
Hf	5.0	5.0	6.0	5.0	4.0	4.0	6.0	3.0	4.0	5.0	6.0	6.0
Ta	0.8	0.8	0.8	0.7	0.5	0.5	0.6	0.3	15.0	10.0	7.0	12.0
Pb	BDL	96.4	12.1	2.8	87.9	15.5	7.2	42.6	60.0	14.0	11.0	12.0
Bi	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	3.3				
Th	5.3	6.0	7.2	5.1	2.6	1.7	4.8	3.4	6.0	9.0	9.0	10.0
U	1.4	1.8	2.0	1.2	0.5	0.4	0.8	1.1				

BDL: Below Detection Limit

Table 4-1 Results of chemical analysis determined by XRF and ICP-MS (continued).

Sample No.	TOW96-54	TOW96-57	TOW105-62	TOW105-63	TOW130-34	TOW130-36	TOW130-39	TOW130-40	TOW140-1'	TOW140-2'	TOW140-3'
Depth (m)	231-233m	289-292m	446-449m	468-471m	337-340m	373-376m	410-413m	427-430m	538-541m	612-615m	636-638m
wt%											
SiO ₂	87.03	84.21	70.11	70.10	70.81	61.12	71.73	70.90	70.88	73.75	74.79
TiO ₂	0.10	0.11	0.26	0.24	0.28	0.24	0.24	0.26	0.34	0.17	0.17
Al ₂ O ₃	5.33	8.09	12.91	13.04	12.60	11.79	11.16	13.48	11.95	11.58	11.59
Fe ₂ O ₃	2.00	0.92	3.16	3.41	2.08	2.58	1.24	0.87	3.06	1.89	1.00
MnO	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.05
MgO	0.54	0.84	1.88	2.70	1.10	4.17	1.47	1.25	4.25	2.27	2.43
CaO	0.04	0.05	0.71	0.32	1.03	0.76	1.83	0.35	0.26	0.06	0.24
Na ₂ O	0.03	0.17	2.02	2.40	3.21	0.84	0.60	0.73	0.63	0.03	0.14
K ₂ O	1.33	2.24	2.59	2.97	2.65	0.67	5.10	5.52	1.19	1.96	4.19
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.05	0.04	0.06	0.03	0.03	0.05	0.06	0.01	0.02
Total (wet)	99.52	99.56	99.91	100.03	99.58	99.84	98.99	99.44	98.89	98.41	99.21
ppm											
Li	7.9	5.0	8.9	7.9	8.6	8.8	9.0	9.3			
Be	0.2	1.0	1.4	1.2	0.9	1.3	1.0	1.1			
Sc	4.5	8.9	12.2	11.2	6.5	5.8	8.7	12.2	6.0	14.0	12.0
V	8.9	0.3	24.7	9.6	18.0	7.6	15.5	28.5	33.0	5.0	9.0
Cr	4.0	2.0	14.0	2.0	4.0	4.0	8.0	16.0	4.0	3.0	4.0
Co	0.6	0.1	2.4	1.8	2.6	3.0	1.9	3.4	4.0	0.0	1.0
Ni	1.2	0.5	2.1	1.3	1.5	2.9	2.3	2.2	1.0	0.0	2.0
Cu	17.1	3.2	3.1	2.9	3.6	3.4	6.6	6.8	28.0	24.0	19.0
Zn	55.4	18.3	82.1	64.8	56.1	62.7	43.9	24.7	77.0	79.0	47.0
Ga	11.0	11.0	18.0	17.0	12.0	15.0	14.0	17.0	13.0	17.0	15.0
As	36.0	20.2	5.4	0.9	5.5	1.1	15.5	10.7			
Rb	39.9	64.1	46.6	44.9	44.6	20.5	53.3	63.7	29.0	61.0	94.0
Sr	6.9	6.2	59.9	34.8	72.4	82.5	35.6	34.3	66.0	30.0	98.0
Y	20.0	31.0	33.0	36.0	21.0	25.0	28.0	35.0	28.0	38.0	43.0
Zr	85.0	130.0	182.0	205.0	123.0	156.0	170.0	191.0	123.0	181.0	165.0
Nb	5.0	10.0	12.0	13.0	5.0	8.0	11.0	11.0	6.0	10.0	8.0
Ag	0.7	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL			
Cd	0.2	0.2	0.2	0.2	2.9	0.2	0.1	0.1			
In	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1			
Sn	1.0	1.4	1.1	1.9	0.9	1.1	1.1	1.3			
Sb	3.1	0.9	0.4	0.3	0.6	0.9	1.8	1.4			
Te	0.0	0.1	0.1	BDL	0.0	0.0	0.1	0.1			
Cs	0.3	0.3	0.6	0.9	3.4	1.1	0.2	0.3			
Ba	80	176	288	205	204	161	370	251	908	42	852
La	11.6	16.8	20.9	21.2	12.8	16.1	20.2	23.9			
Ce	25.1	37.2	46.2	46.2	27.8	34.1	45.6	53.7			
Pr	3.1	4.7	5.6	5.9	3.2	3.8	5.6	6.5			
Nd	12.8	21.0	23.8	23.6	12.6	14.9	23.6	27.8			
Sm	2.8	5.0	5.4	5.8	2.8	3.1	5.3	6.3			
Eu	0.7	1.4	1.1	1.2	0.7	0.7	1.0	1.1			
Gd	2.6	5.5	5.6	6.2	3.0	3.2	5.2	6.5			
Tb	0.4	0.8	0.8	0.9	0.5	0.5	0.8	0.9			
Dy	2.1	4.8	5.0	6.4	3.1	3.3	4.5	5.7			
Ho	0.4	1.0	1.1	1.3	0.7	0.7	0.8	1.1			
Er	1.3	2.9	3.1	4.0	2.1	2.3	2.3	3.3			
Tm	0.2	0.5	0.5	0.6	0.3	0.4	0.3	0.5			
Yb	1.3	3.0	3.1	4.1	2.2	2.5	2.1	3.2			
Lu	0.2	0.5	0.5	0.6	0.4	0.4	0.3	0.5			
Hf	3.0	4.0	5.0	6.0	4.0	5.0	5.0	6.0	4.0	5.0	5.0
Ta	0.3	0.5	0.6	0.7	0.4	0.5	0.6	0.6	22.0	18.0	13.0
Pb	47.1	1.9	7.6	0.4	2.7	0.9	9.3	BDL	4.0	19.0	179.0
Bi	0.7	0.1	BDL	0.0	0.1	0.3	0.0	0.0			
Th	2.4	4.2	6.1	6.8	4.5	5.2	4.7	5.9	6.0	9.0	7.0
U	2.3	1.1	1.1	1.3	2.3	1.4	0.9	1.1			

BDL: Below Detection Limit

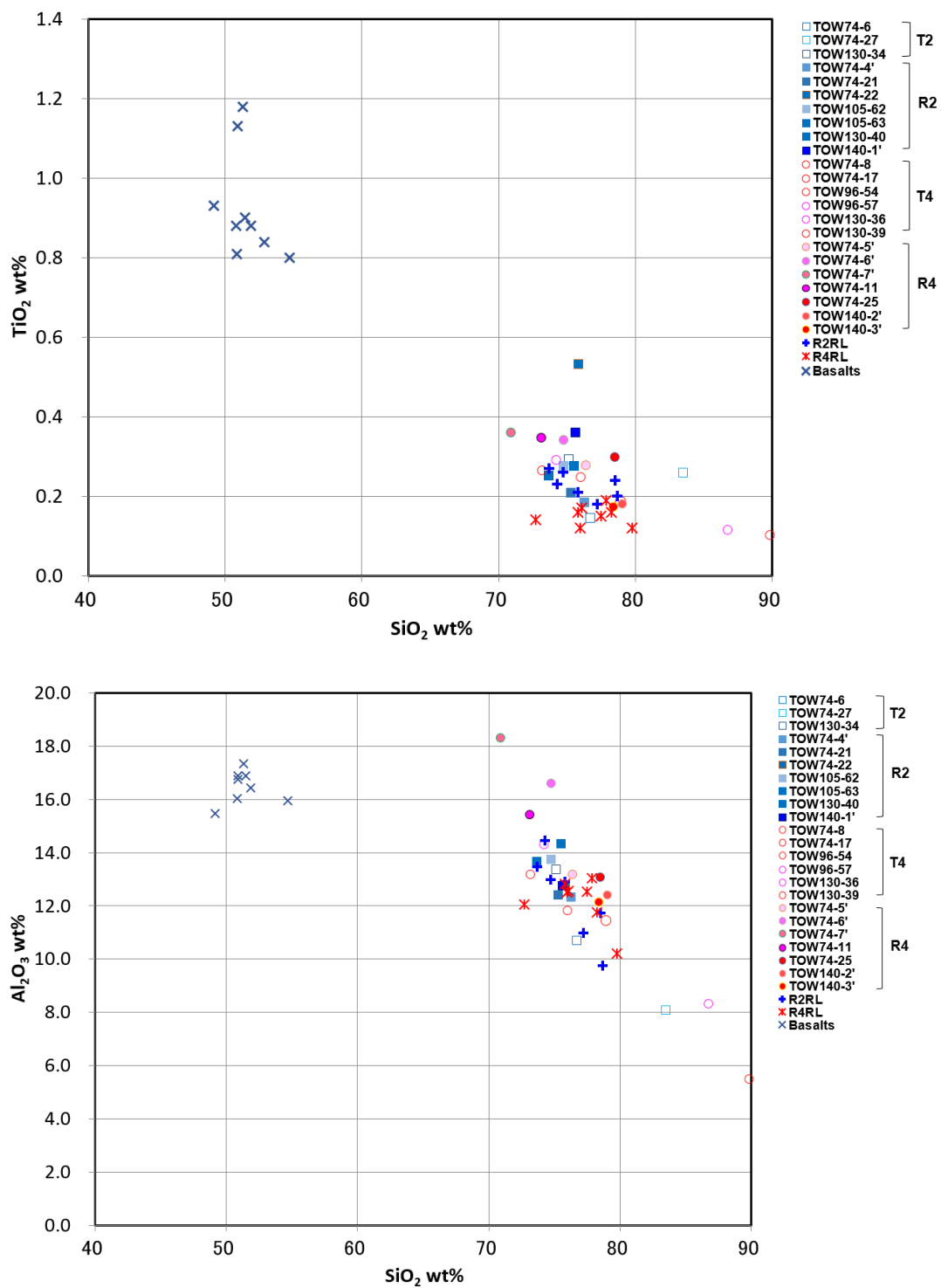


Fig. 4-3 Chemical compositions of TiO_2 and Al_2O_3 plotted against SiO_2 for Nurukawa Kuroko deposit. Data of basalt, R4RL and R2RL is from Yamada and Yoshida (2003).

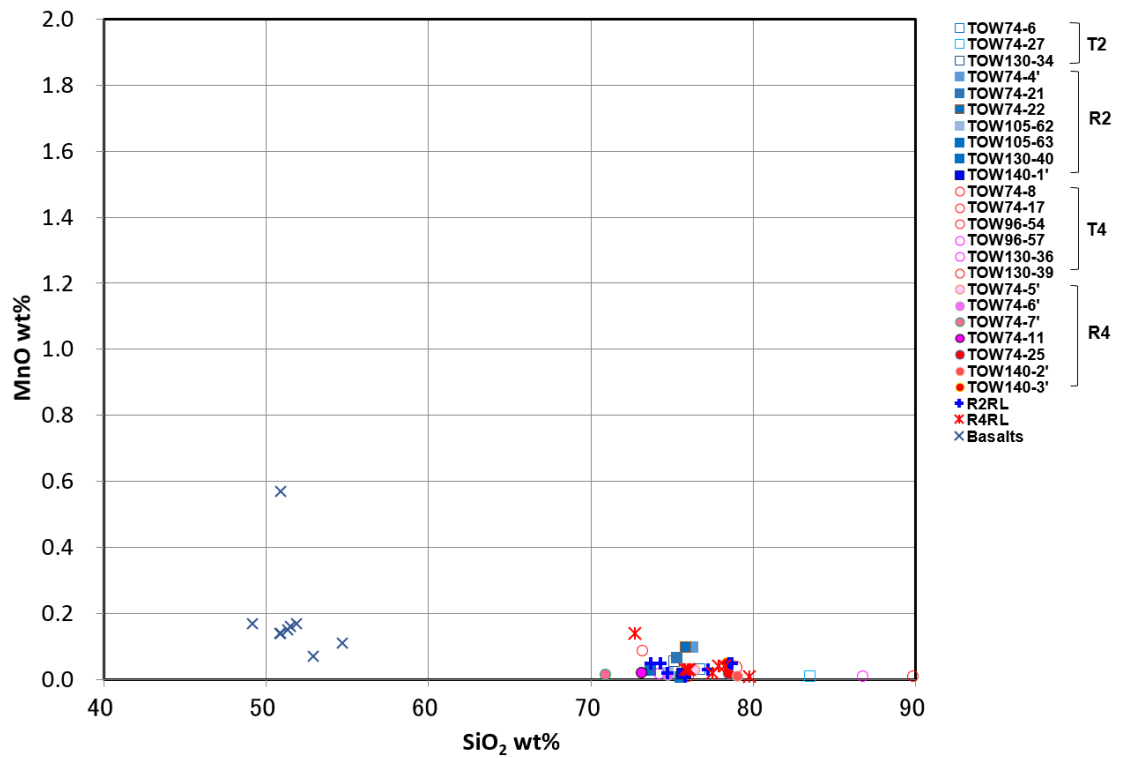
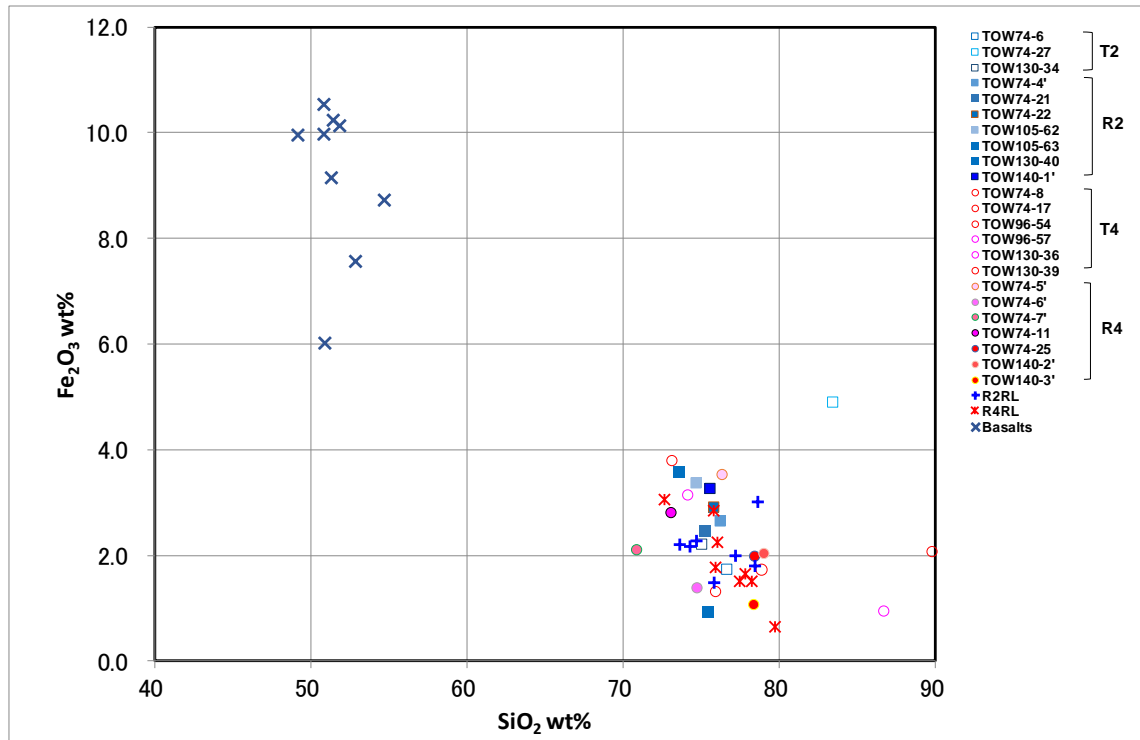


Fig. 4-4 Chemical compositions of Fe_2O_3 and MnO plotted against SiO_2 for Nurukawa Kuroko deposit.

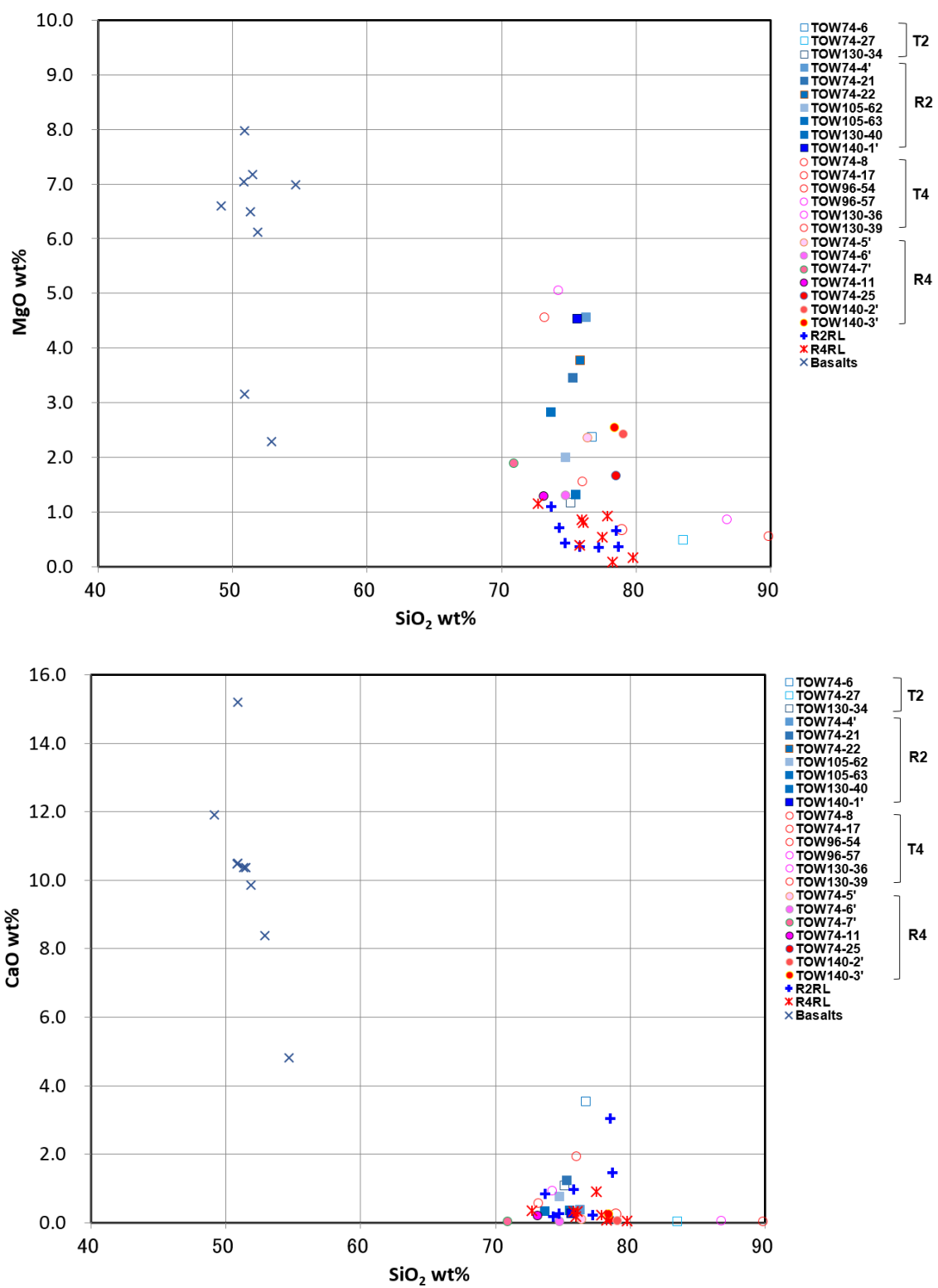


Fig. 4-5 Chemical compositions of MgO and CaO plotted against SiO₂ of dacitic rocks of the Nurukawa Kuroko deposit.

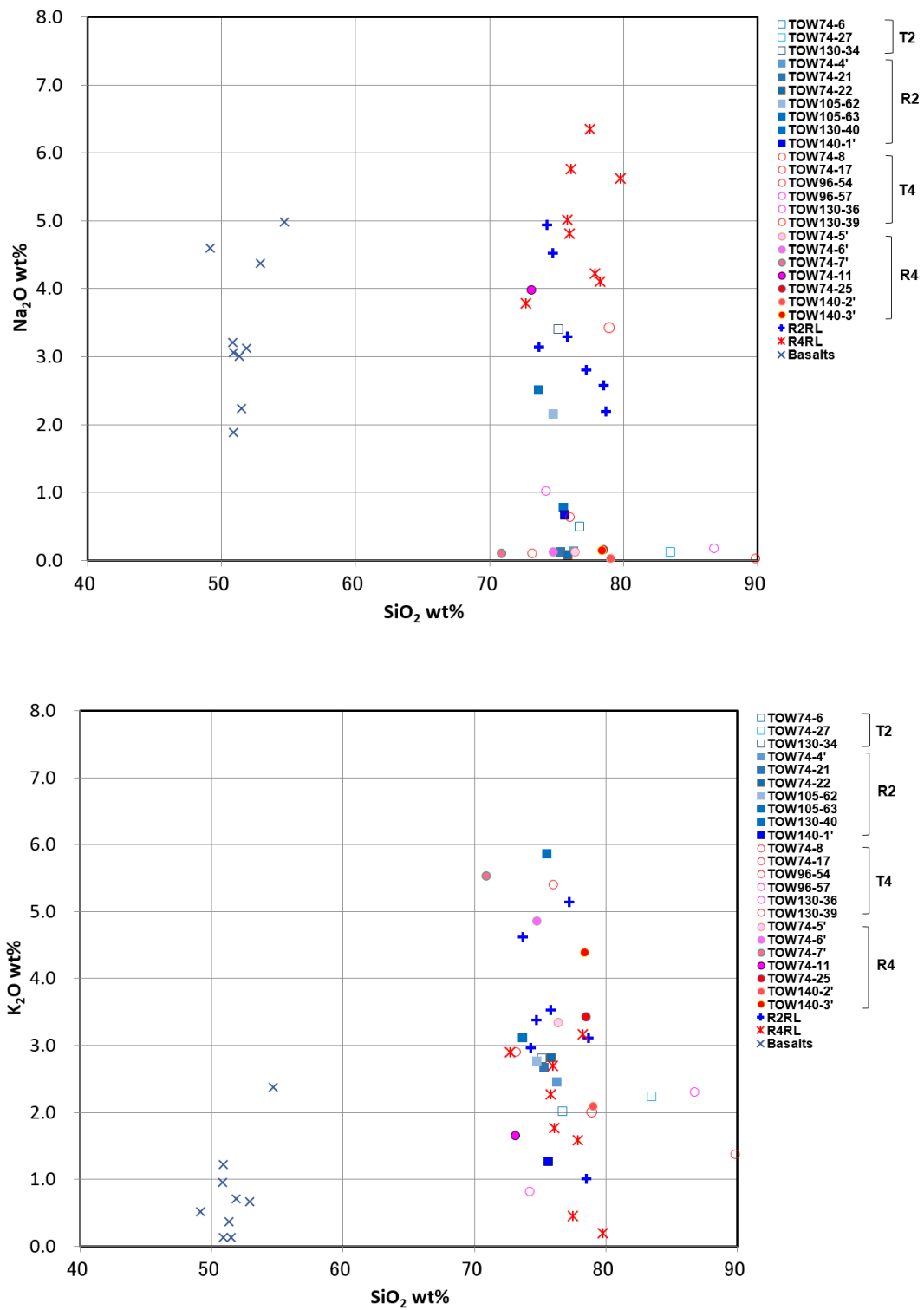


Fig. 4-6 Chemical compositions of Na₂O and K₂O plotted against SiO₂ for the Nurukawa Kuroko deposit.

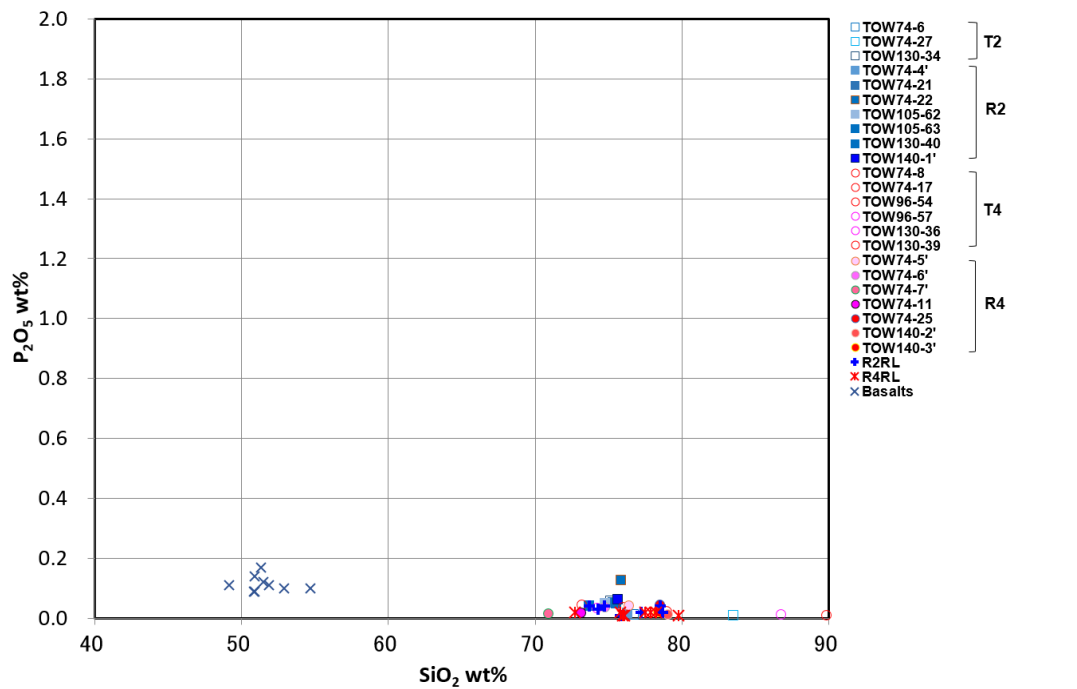


Fig. 4-7 Chemical compositions of P_2O_5 plotted against SiO_2 for the Nurukawa Kuroko deposit.

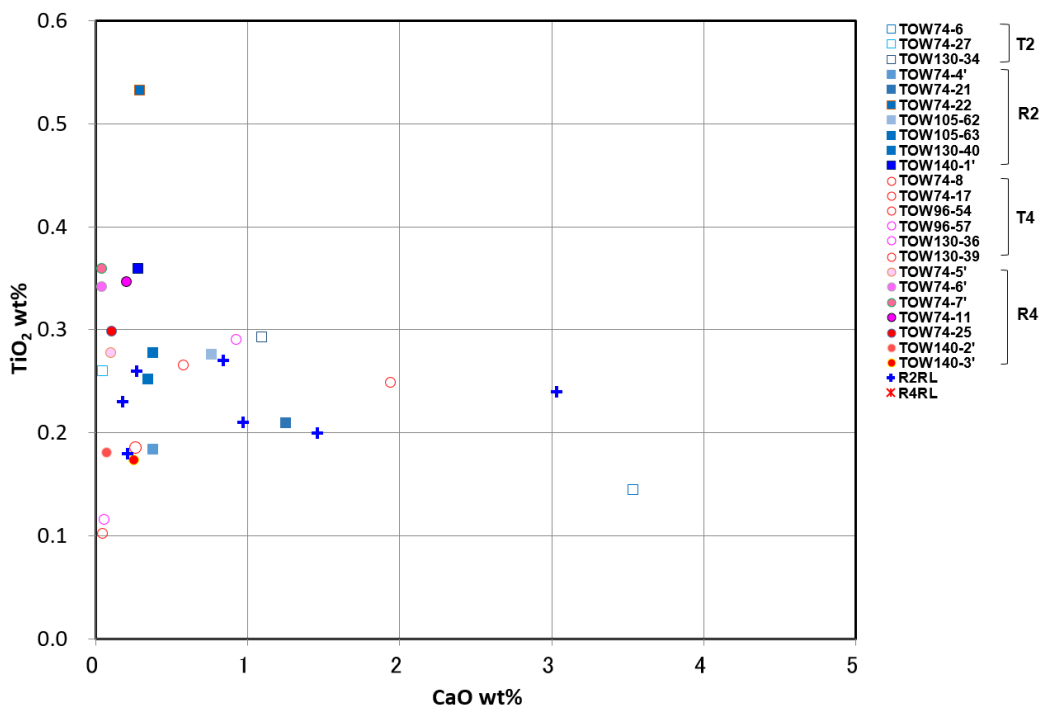


Fig. 4-8 Relation of chemical compositions of TiO_2 and CaO of dacitic rocks of the Nurukawa Kuroko deposit.

温川鉍床のデイサイト及びデイサイト質凝灰岩類の SiO_2 含有量は 73.1~89.8wt % の範囲をもつ。 TiO_2 含有量は 0.1~0.4wt % の値を示すが、 TOW74-22 のデイサイト貫入岩が最大値 (0.5 wt %) を持つ。 温川鉍床のデイサイトおよびデイサイト質凝灰岩の Al_2O_3 含有量は、 概ね 10~16wt% の値を示し、 TOW96-54 が最小値 (5.5wt %) , 74-7' が最大値 (18.3 wt %) をもつ (Fig. 4-3) . いずれも Yamada and Yoshida (2004) の Al_2O_3 - SiO_2 ハーカー図にプロットされた狭義の下盤デイサイト (T4) と類似する範囲に分布する。 温川鉍床のデイサイト/デイサイト質凝灰岩類の Fe_2O_3 含有量は 1.0~5.0 wt % の範囲にある (Fig. 4-4) . MnO 含有量は、 0~0.1 wt % の範囲にあり、 いずれも低い含有量である。 MgO 含有量は、 0.5~5.0wt % の範囲にある。 CaO 含有量は概ね 0~2.0 wt % を示し、 TOW74-6 が最大値 (3.5 wt %) をもつ (Fig. 4-5) . Na_2O 含有量は概ね 0~1.0 wt % を示し、 TOW74-11 が最大値 (4.0 wt %) を持つ。 K_2O 含有量は TOW130-36 で最小値 (0.8 wt %) を持ち、 TOW130-40 で最大値 5.9 wt % をである (Fig. 4-6) . P_2O_5 含有量は 0~0.1 wt % の値をもつ (Fig. 4-7) .

Yamada and Yoshida (2004) は、 黒鉍鉍化作用前ないしは黒鉍鉍化作用に関連したと思われるデイサイトと鉍化作用後のデイサイトの TiO_2 - CaO 含有量の違いを指摘し、 CaO 含有量が約 1% 以上のデイサイトは、 黒鉍鉍床形成後のデイサイトに区分されるとした。 温川鉍床の試料については、 黒鉍鉍床形成後と考えられる R2, T2 のデイサイト質火山岩類の 4 試料 (74-6, 74-21, 130-34, 130-39) は、 CaO 含有量 1% 以上を示す (Fig. 4-8) . 一方、 それ以外の R4 と T4 の 13 試料については、 CaO 含有量が 1% 以下であった。 低 CaO 含有量を持つデイサイトは、 初生的に CaO 含有量が低い場合のほかに、 鉍化作用と熱水変質を被ったデイサイトの場合もあり、 鉍床近傍のデイサイトについては、 黒鉍鉍化作用に関連したデイサイトと鉍床形成後のデイサイトに区分することは難しいと考えられる。

4.2.3. 変質指標による変質特性の検討

温川鉱床の岩石試料は、全体に変質を受けているため、変質の影響を評価した検討が必要である。変質強度を推定するために、 Al_2O_3 - $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ - K_2O 図 (Yamada and Yoshida, 2004) と AI-CCPI 指標 (石川ほか, 1976; Large et al., 2001) による検討を行った。

4.2.4. Al_2O_3 - $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ - K_2O 図を用いた検討

Al_2O_3 - $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ - K_2O 図の $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$ が 28%以上 (モル比) のデイサイトを、山田・吉田 (2003) は弱変質岩 (Least altered dacite) と区分した。本区分を温川鉱床の試料について適用した場合、4 試料 (TOW74-6, 262m~259m (T2) ; TOW74-8, 304m~298m (T4) ; TOW74-11, 378m~375m (R4) ; TOW130-34, 340m~337m (T2)) が弱変質デイサイトに区分される。

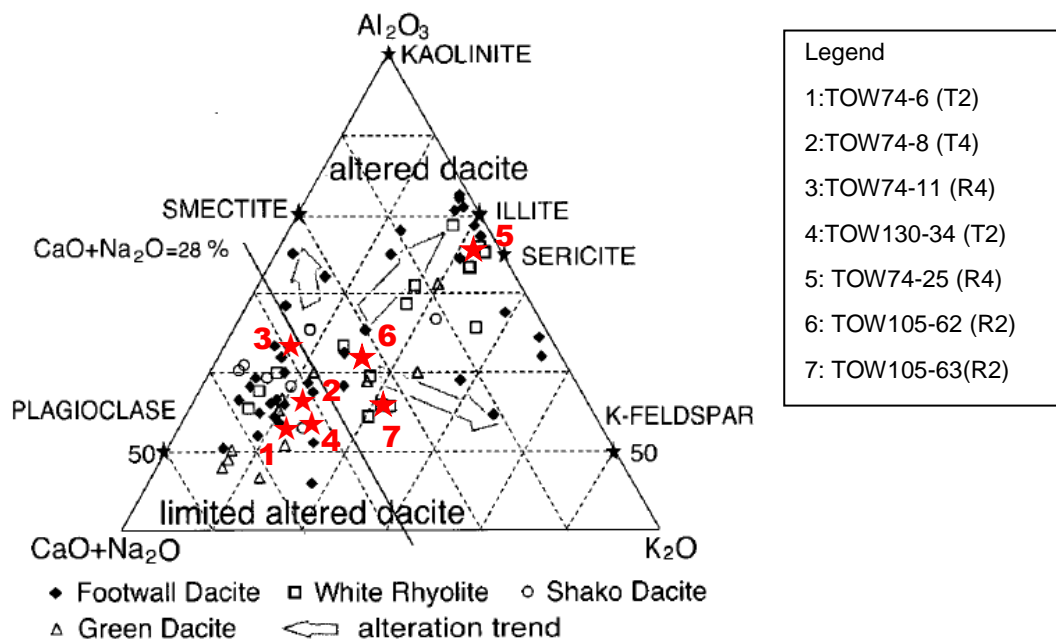


Fig. 4-9 Variation diagram on Al_2O_3 - $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})$ - K_2O (as mole %) of dacite from the Nurukawa deposit. Data of footwall dacite, white rhyolite, Sahko dacite and Green dacite is from Yamada and Yoshida (2003).

上記 4 試料のうち、TOW74-6 は早瀬森層上部層の T2 相当の凝灰角礫岩で、鉍床層準より上位に位置する。そのほか 3 試料は、早瀬森層下部層の T4 相当の凝灰角礫岩で鉍床層準より下位の試料である。本研究での試料の中で弱変質に区分される試料の数は少なく、多くのものは変質作用を被った試料である。

4.2.4.1. AI-CCPI 指標を用いた検討

火山性塊状硫化物鉍床の探査指標として広く用いられる AI-CCPI 指標による方法 (Large et al., 2001) を用いて、温川鉍床の変質岩の検討も行った。AI 値、CCPI 値は下記の計算式(1), (2)によって求められる。

■ Ishikawa Alkali Index (AI)

$$AI = 100 (K_2O + MgO) / (K_2O + MgO + Na_2O + CaO) \quad (1)$$

■ Chlorite – Carbonate – Pyrite – Index (CCPI)

$$CCPI = 100 (MgO + FeO) / (MgO + FeO + Na_2O + K_2O) \quad (2)$$

上記の計算式で求められた AI 値と CCPI 値を Fig. 4-10 に示す。中央の赤い線の内側のデータは弱変質岩 (least altered rock) とされる試料である。一方、黒鉍床近傍の下盤デイサイトなどのように強い熱水変質を受けた場合、右側の緑色の範囲にプロットされる。また、鉍床近傍から周辺に広く認められる中程度の変質岩は、弱変質域と強変質域の中間にプロットされる。

温川鉍床近傍の 5 孔のボーリングコアからの試料については、弱変質の領域には 5 試料がプロットされる。Al₂O₃-(CaO+Na₂O)-K₂O 図に基づいて弱変質岩の区分では、

TOW105-62 は弱変質岩に区分されないが、AI-CCPI 指標による検討では同試料は弱変質岩に区分される。また、弱変質域の近傍にプロットされる TOW-105-63 (深度 471m～468m) は、肉眼観察の結果では、斜長石は白濁しているが、斜長石の形態が明瞭なため弱変質岩とし、計 6 試料を AI-CCPI 指標に基づく弱変質岩とした。それらの試料を試錐毎に示すと次のとおりである。

■ AI-CCPI 指標から示唆される温川鉱床近傍の弱変質岩 6 試料

- TOW-74-6 (深度 262m～259m, T2) , TOW-74-8 (深度 304m～298m, T4)

- TOW-74-11 (深度 378m～375m, R4)

- TOW-105-62 (深度 449m～446m, R2) , TOW-105-63 (深度 471m～468m, R2)

- TOW-130-34 (深度 340m～337m, T2)

上記試料の TOW-74-11 は、R4 相当のデイサイト溶岩、TOW-74-8 は T4 相当のデイサイト質の凝灰質角礫岩に相当する。TOW-74-6, TOW-130-34 は、T2 相当のデイサイト質凝灰角礫岩に対応し、TOW-105-62, 63 は、R2 相当のデイサイト溶岩に対応する。

TOW-74-8 は T4 に対応する。

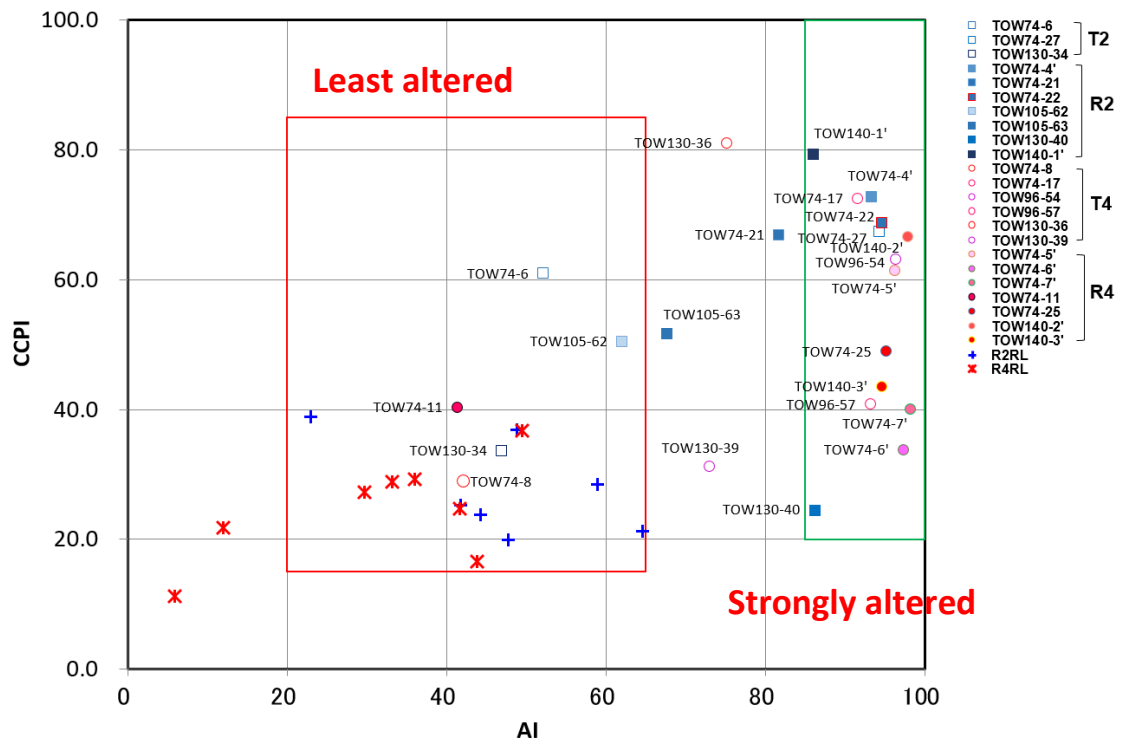


Fig. 4-10 Alteration box plots for Nurukawa ore deposit (Yamada&Yoshida, 2011).

上記試料以外の試料は、変質を被っており、主成分データに基づく黒鉍鉍化作用に関連したデイサイトと黒鉍鉍化作用後に活動したデイサイトの判別は難しいため、難移動成分を用いた検討を行った。

4.2.5. 微量元素の化学組成

希土類元素は、難移動成分の一つである。また、コンドライト等で規格化された希土類元素パターンからは、火成活動の特徴も推定できる可能性がある。変質を被った温川鉍床のデイサイトの火成活動の特徴を検討するには適した元素である。希土類元素についての検討結果について述べる。

4.2.5.1. 希土類元素の特徴

温川鉱床の黒鉱化作用に関連したデイサイトと黒鉱化作用後のデイサイトの特徴を検討するため、コンドライトで規格化した REE パターンを Fig. 4-15～17 に示す。また、それぞれの試料について Eu 異常を下記の式により求め、 La_N/Yb_N 比との比較を行った。

$$Eu/Eu^* = Eu_N / \sqrt{(Sm_N \times Gd_N)} \quad N: \text{Normalized value by chondrite}$$

Yamada et al. (2012)の黒鉱化作用に関連したデイサイト (R4) と黒鉱化作用後のデイサイト (R2) には、それらのコンドライト規格化 REE パターンには、違いが認められる (Fig. 4-15)。同和鉱業株の R4 相当デイサイトである TOW-74-25 では、LREE と Eu 異常は同和鉱業株の R4 と類似するが、HREE は異なるパターンを示す (Fig. 4-15)。同じく R4 相当のデイサイトの TOW-74-11 は、LREE, HREE 及び Eu 異常も異なるパターンを示す。T4 相当の TOW-96-57 は、LREE 及び Eu 異常は R4 と類似するパターンを示すが、HREE の特徴は異なる。Yamada et al. (2012) の R2 に相当する TOW-105-63 は、LREE, Eu 異常, HREE の特徴ともに、Yamada et al. (2012)の R4 と類似するパターンを示す。Yamada et al. (2012) の R2 に相当する TOW130-34, 36 は、LREE, Eu 異常ともに、Yamada et al. (2012)の R2 のパターンに類似している。また、T4 相当の TOW130-39 は、LREE, Eu 異常ともに同和鉱業株の R4 のパターンに類似している。このように温川鉱床のデイサイト質火山岩類の希土類元素の特徴は、Yamada et al. (2012)の鉱化作用前と考えられるデイサイト (R4) と鉱化作用後のデイサイト (R2) に対応するように明瞭には区分されない可能性が高い。

Eu 異常 - La_N/Yb_N 比の図を Fig. 4-18 に示した。Yamada et al. (2012)の R4 と R2 は、 $La_N/Yb_N=4.0$ を境界として明瞭に区分される。さらに、R4 から R2 及び R1 にかけて、Eu

異常および La_N/Yb_N が増加する。一方、温川鉱床の試料では、R2 相当のデイサイトである TOW-105-63 が、Yamada et al. (2012) の R4 の近くにプロットされる。そのほかの試料は、Yamada et al. (2012) の La/Yb 比よりは高く、Yamada et al. (2012) の R2 に類似するか、R2 より高い La_N/Yb_N 比を持つ。

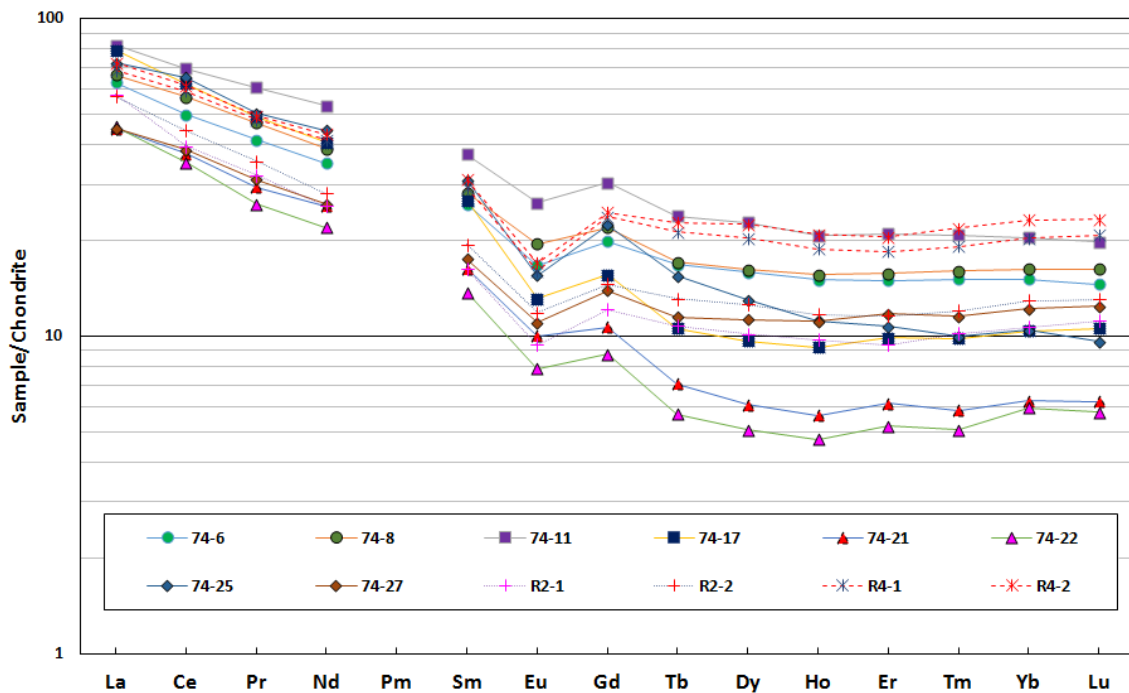


Fig.4-15 Chondrite-normalized REE patterns of dacite from the TOW-74 of the Nurukawa deposit and dacite, andesite and basalt in Hokuroku district (Yamada et al., 2012).

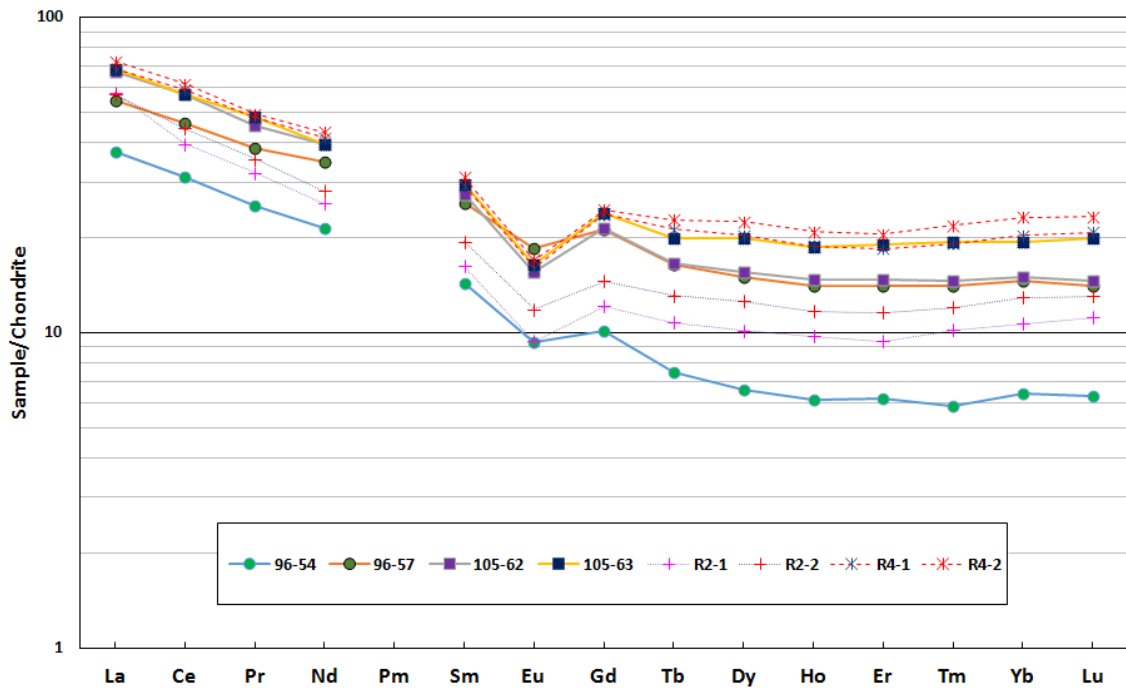


Fig. 4-16 Chondrite-normalized REE pattern of Nuruakawa Kuroko deposit (TOW-96, 105).

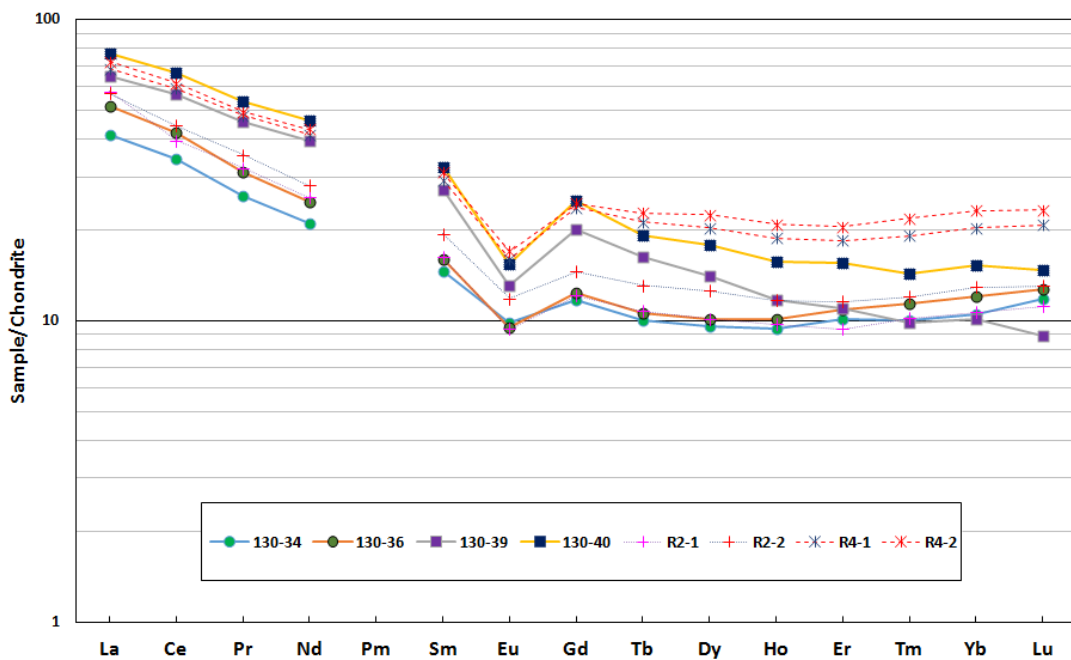


Fig.4-17 Chondrite-normalized REE pattern of Nuruakawa Kuroko deposit (TOW-130).

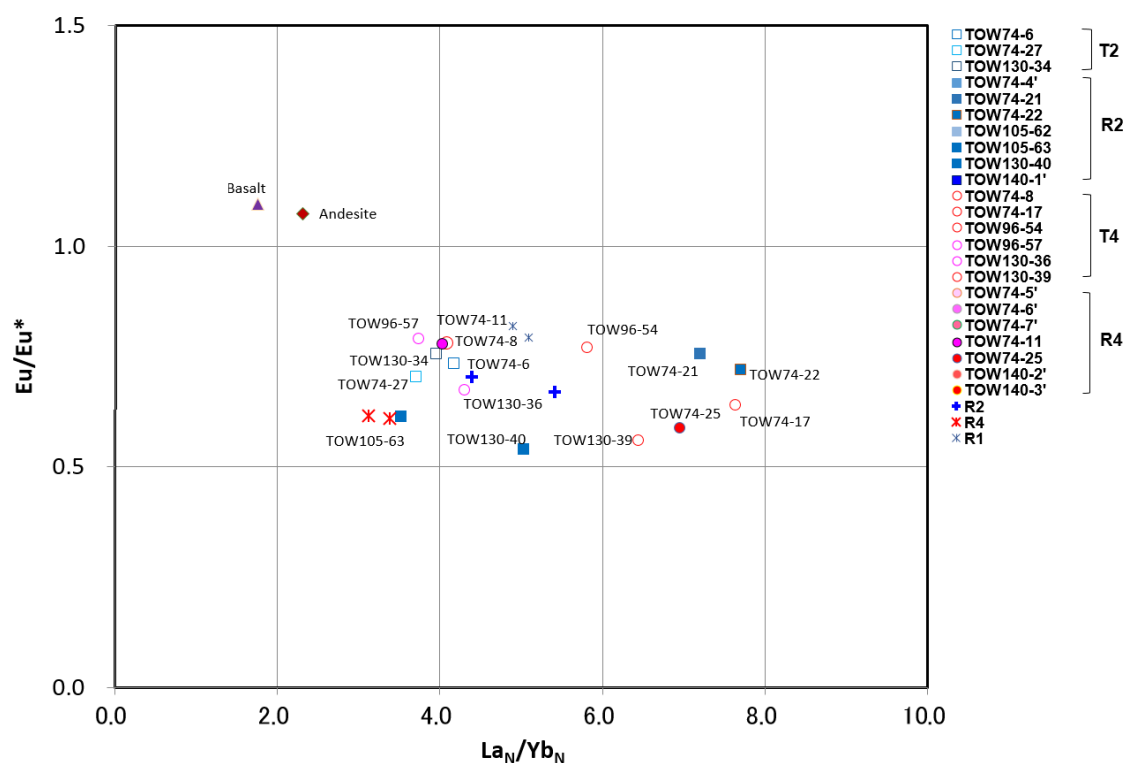


Fig. 4-18 Diagram showing relation of Eu/Eu^* and La_N/Yb_N of dacitic rocks from the Nurukawa deposit.

4.2.5.2. SiO_2 , Zr, Nb, Y, Ce 含有量の特徴

温川鉍床周辺に分布する岩石の微量元素含有量は Table 4-1 に示されている。Yamada et al. (2012)は、黒鉍鉍床に関連するデイサイト (R4) と黒鉍鉍床形成後のデイサイト (R2) は、 SiO_2 含有量と Zr, Nb, Y, Ce 含有量によって区分されることを示し、鉍化作用に関連したデイサイトは、黒鉍鉍化作用後のデイサイトと比較すると、黒鉍鉍化作用に関連したデイサイトの微量成分含有量が、相対的に高い特徴を示すことを指摘している。

温川鉍床の岩石試料について SiO_2 含有量と微量成分 Zr, Nb, Y, Ce 含有量の関係について比較を行った (Figs. 4-11~14)。黒鉍鉍化作用に関連したデイサイトを赤色の丸、黒鉍鉍化作用後のデイサイトを青色の四角で示した。また Yamada et al. (2012) の黒鉍

鉍床に関連するデイサイトを青色の星印，黒鉍鉍床形成後を黒色の十字印，黒色の X 印を玄武岩として示した。

温川鉍床の黒鉍鉍化作用に関連したデイサイト (R4) の Zr 含有量は，Yamada et al. (2012)の黒鉍鉍化作用に関連したデイサイトと同様の含有量（概ね 150ppm 以上）である (Fig. 4-11) . しかし，温川鉍床の黒鉍鉍化作用後のデイサイト (R2) の Zr 含有量は，85.0 ppm (TOW96-54) から 182.0 ppm (TOW105-62) までの広い分布を示し，Yamada et al. (2012)のように，黒鉍鉍化作用に関連したデイサイトと黒鉍鉍化作用後のデイサイトを Zr 含有量では区分することは難しい。Nb 含有量は，黒鉍鉍化作用に関連するデイサイト (R4) が，6ppm (TOW74-5')～15ppm (TOW74-11)の値を示し，黒鉍鉍化作用後のデイサイト (R2) では，4ppm (TOW74-4')～13ppm (TOW105-63) の値を示し，Nb 含有量からも黒鉍鉍床に関連するデイサイト (R4) と黒鉍鉍床形成後のデイサイト (R2) を区分することはできない。Y 含有量は，黒鉍鉍化作用に関連するデイサイト (R4) と黒鉍鉍床後のデイサイト (R2) では比較的明瞭な違いが認められ，Yamada et al. (2012)と同様，Y 含有量に基づくと，温川鉍床の黒鉍鉍床に関連するデイサイト (R4) と黒鉍鉍床形成後のデイサイト (R2) に区分される。Ce 含有量については，温川黒鉍鉍床形成に関連するデイサイト (R4) が 2 試料 (TOW-74-11 及び TOW-74-25) に限られるが，その試料の Ce 含有量は，Yamada et al. (2012)の黒鉍鉍床形成に関連するデイサイトの領域にプロットされる。一方，温川黒鉍鉍床形成後のデイサイトの Ce 含有量は，Yamada et al. (2012)の黒鉍鉍床に関連するデイサイトから黒鉍鉍化作用後のデイサイトの Ce 含有量の領域まで広くプロットされ，Ce 含有量に基づく区分でも黒鉍鉍床形成に関連するデイサイトと黒鉍鉍床形成後のデイサイトを明瞭に区分することは難しい。

上記の手法は含有量に基づいた区分である。変質作用を被った岩石の場合、Zrのような難移動成分が移動しない場合でも、NaやCaのような移動しやすい成分が溶出することで、Zrのような難移動成分の濃度がみかけ上高くなることが考えられる。このことを考慮すると、難移動成分の含有量に基づく変質岩の検討には限界があると思われる。一方、二つの難移動成分の比を基に変質岩の検討を行った場合には、対象となる二つの難移動成分の含有量が異なっても、その比は同じになると期待されるので、変質を被った岩石であっても、二つの難移動成分比が異なる場合には、変質前の岩石の初生的な違いを区分できる可能性がある。それらの例としてZr-TiO₂含有量とZr-Nb含有量のそれぞれの関係をFig. 4-13及びFig. 4-14に示す。Yamada et al. (2012)の黒鉍鉍化作用に関連するデイサイト(R4)、黒鉍鉍床形成後のデイサイト(R2)のZr/TiO₂比は異なることがわかる。このことは黒鉍形成に関連したデイサイトと黒鉍鉍化作用後のデイサイトが初生的に異なることを示している。一方、温川鉍床の試料では、黒鉍鉍化作用に関連したとされるデイサイトと黒鉍鉍化作用後のデイサイトの間には、明瞭なZr/TiO₂比の違いは認められない。例えば、TOW-74-25はR4とされ、TOW-105-62はR2とされるが、両者は類似するZr/TiO₂比を持つ。全体的には温川鉍床の黒鉍鉍化作用に関連したデイサイトも黒鉍鉍化作用後のデイサイトもYamada et al. (2012)の黒鉍鉍化作用後のデイサイトに類似するZr/TiO₂比を持つ傾向がある。Nb/Zr比においては、Yamada et al. (2012)の鉍化作用前のR4のデイサイトは、鉍化作用のデイサイト(R2)に比べて大きなNb/Zr比を持つが、温川鉍床のデイサイトのNb/Zr比はYamada et al. (2012)とR4とR2のNb/Zr比に重複するような分布を示し、黒鉍鉍床に関連するデイサイトと黒鉍鉍床形成後のデイサイトを明確には区分することは難しい。

Yamada et al. (2012)の黒鉍鉍化作用に関連したデイサイトと黒鉍鉍化作用後のデイサイトは、Zr/TiO₂比とNb/Zr比のデータでは、Zr/TiO₂比のデータがより明瞭な違いを示

している。このことに基づき Zr/TiO_2 に従い、温川鉱床のデイサイトを検討すると、多くの温川鉱床のデイサイトは、大館—小坂地域の黒鉱鉱床形成後のデイサイト（R2）に類似する可能性がある。

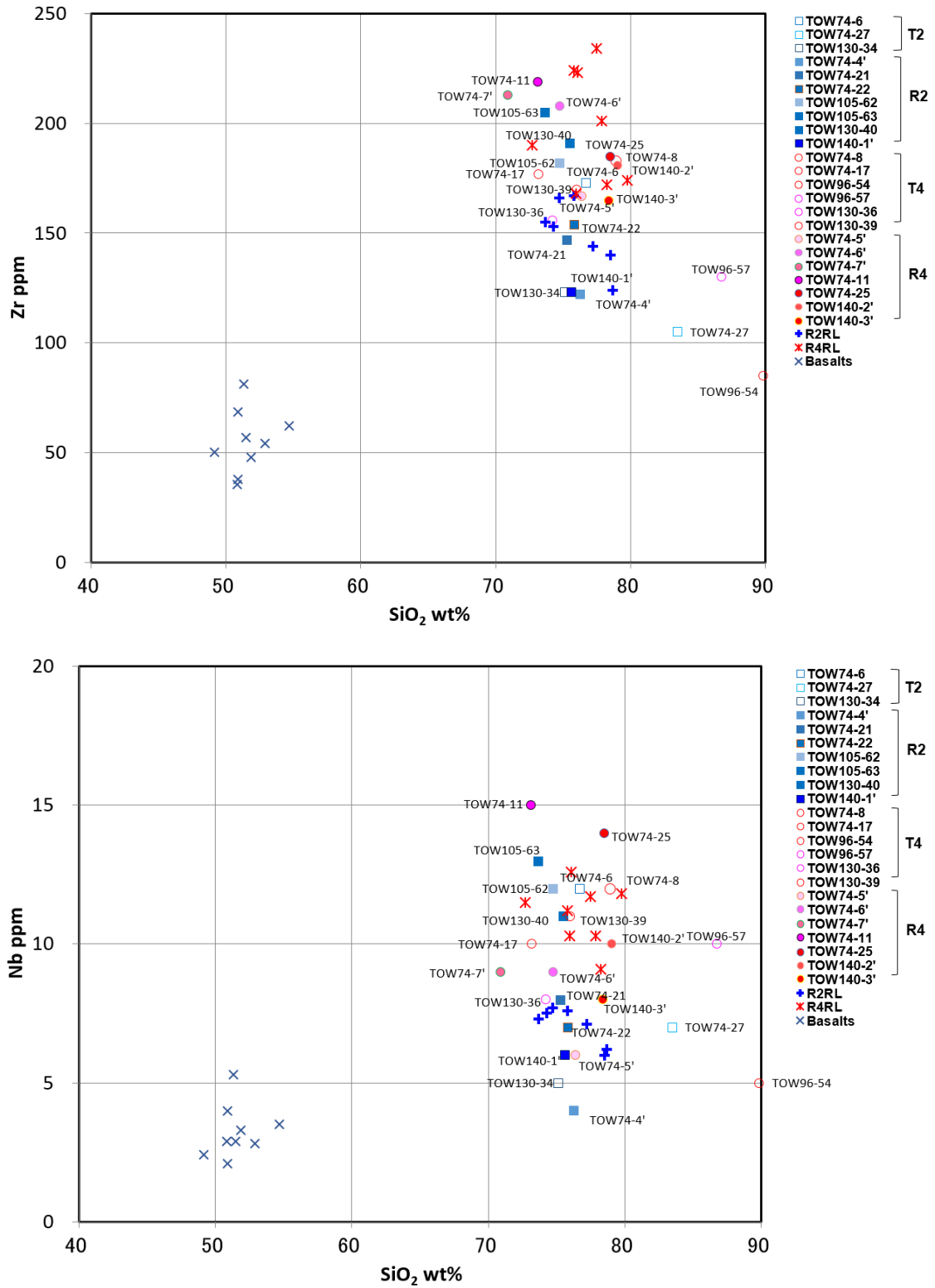


Fig. 4-11 Harker diagrams of Zr and Nb contents against SiO₂ content.

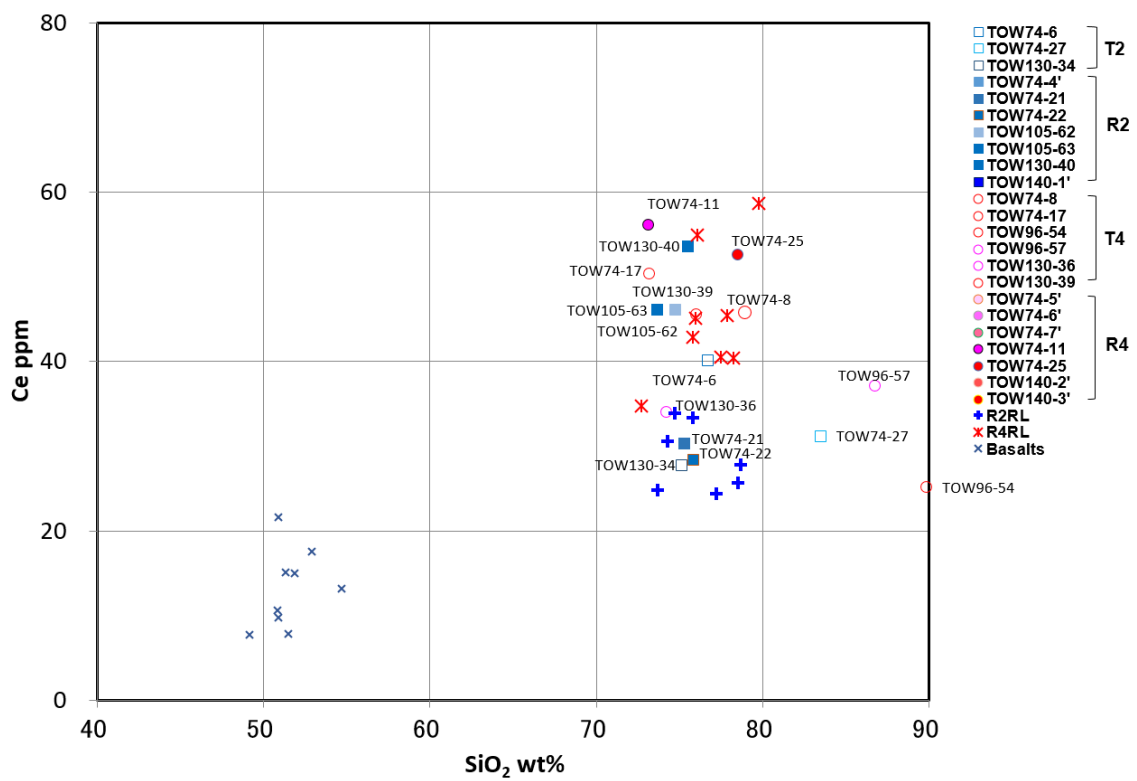
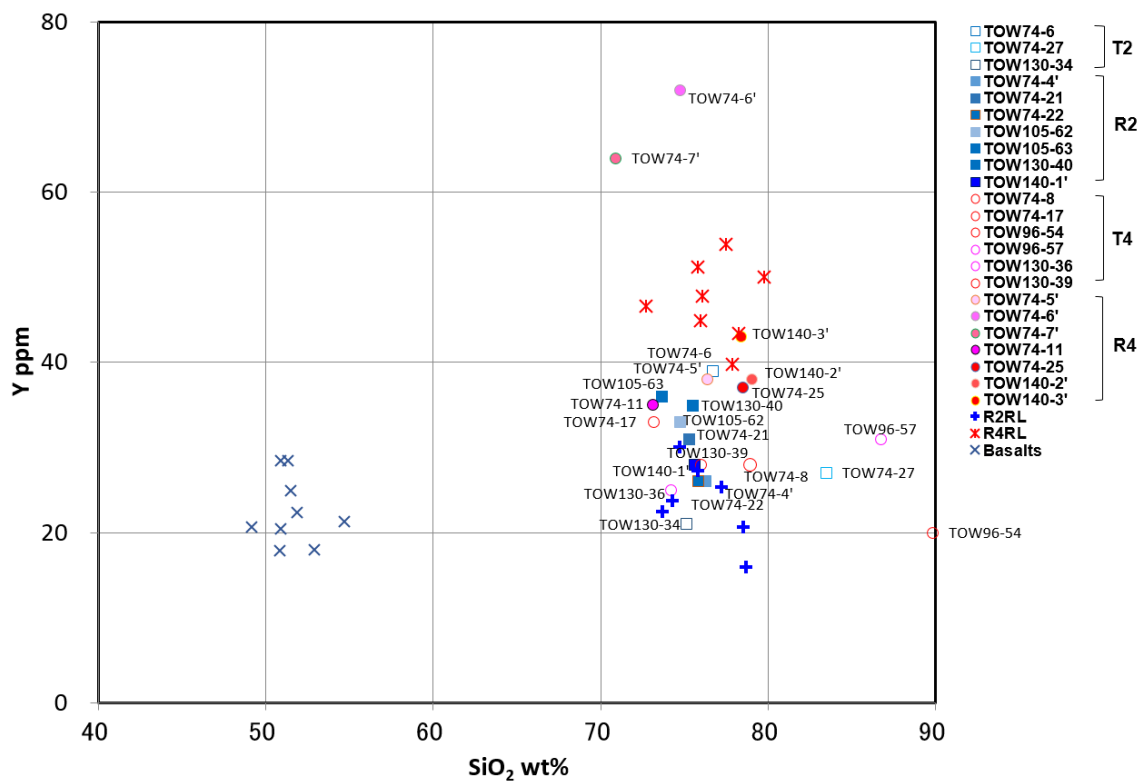


Fig. 4-12 Harker diagrams of Y and Ce contents against SiO₂ content.

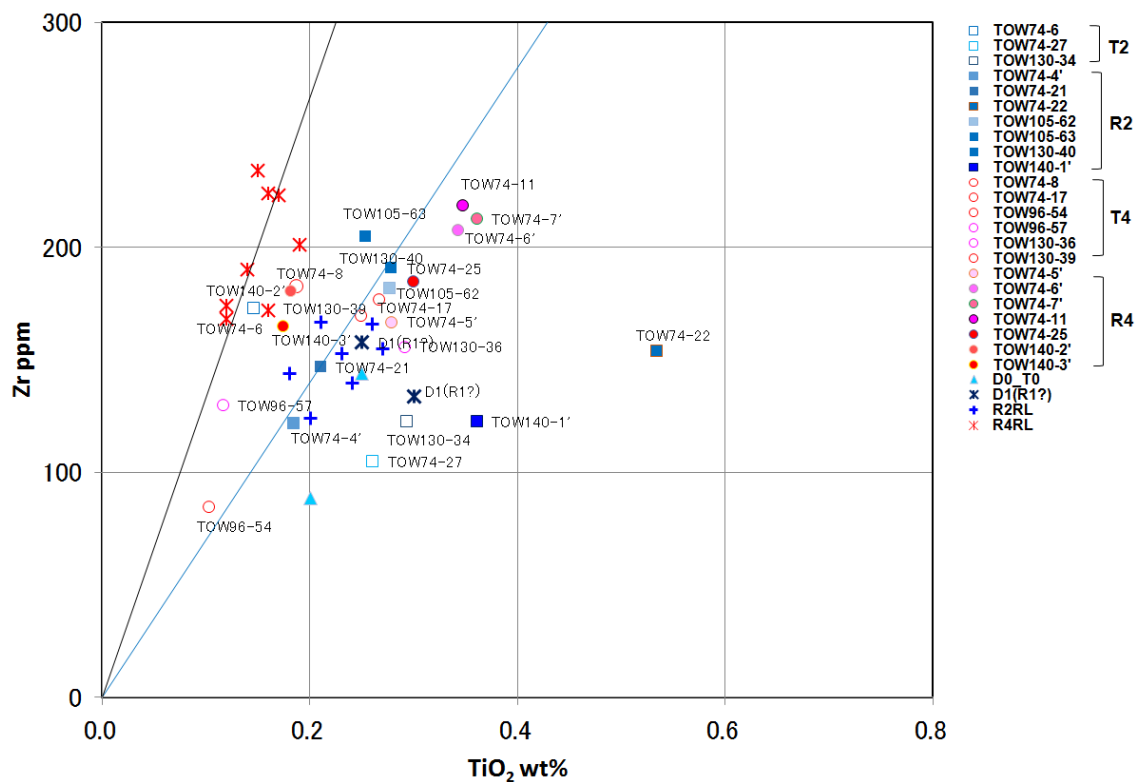


Fig. 4-13 Relation between Zr and TiO_2 contents of dacite from the Nurukawa deposit

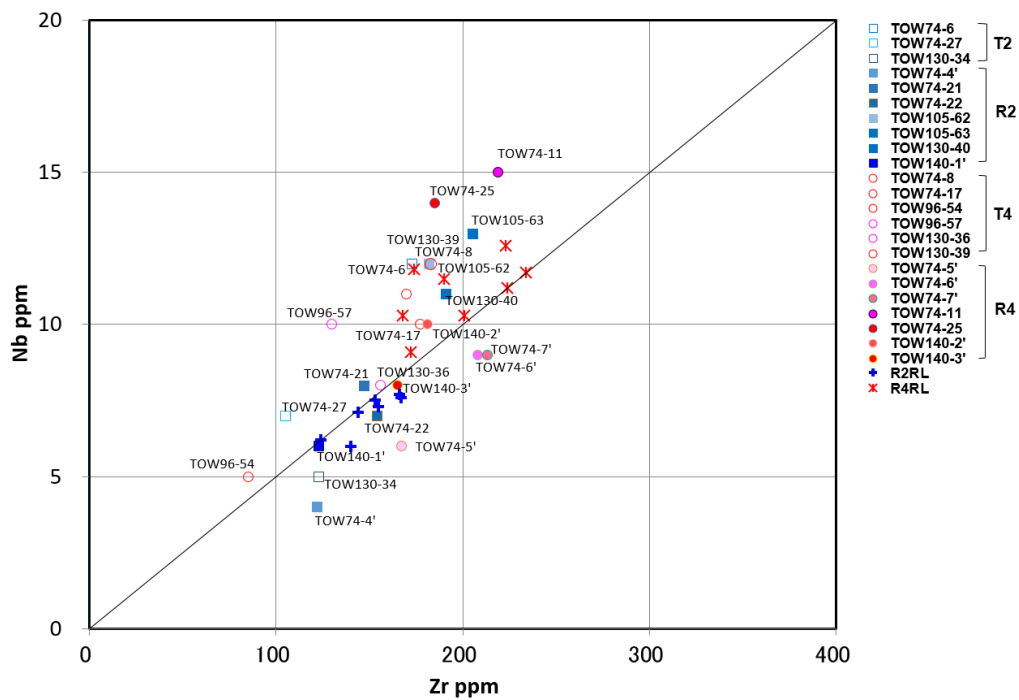


Fig. 4-14 Relation between Nb and Zr contents of dacite from the Nurukawa deposit

5. 温川含金珪鉱および黒鉱珪石の特徴

5.1. 珪石の分布と組み合わせ

温川鉱床は 5 つの鉱体から構成される。いずれも早瀬森層下部層最上位のデイサイト質凝灰角礫岩中に胚胎され、同層上部層の泥岩・凝灰岩を上盤としている（金属鉱業事業団，1978）。なかでも第 5 鉱体は温川鉱床西部に位置する主要鉱体で、珪鉱と層状黒鉱に大きく分けられ、鉱化作用の様式分布、形状の特徴から、母岩を交代した珪鉱部と海底面に堆積した層状黒鉱に大別される（Fig. 2-3）。

珪鉱は、形状と鉱種から、金を多く含む黄鉱質の珪鉱（以下、含金珪鉱）と、金をあまり含まない黒鉱質珪鉱部分から構成され、前者の含金珪鉱を後者の黒鉱質珪鉱が網状に充填する産状を呈する。含金珪鉱はさらに含金網状珪鉱と含金層状珪鉱の二つに分けられる。含金網状珪鉱は、層序的に下位にあり、ロート状を呈して、含金珪鉱部に富む。含金層状珪鉱は、含金網状珪鉱の上位にあり、全体として層状に分布し、黒鉱質珪鉱基質に含金珪鉱を角礫として含むものを層状含金珪鉱、および、含金珪鉱部を殆ど含まないものを黒鉱質珪鉱と称している。含金網状珪鉱・含金層状珪鉱珪石の内部には、網脈状の黒鉱質珪鉱珪石が存在することから、含金珪鉱珪石と黒鉱質珪鉱珪石の形成の間には、明瞭な構造間隙が存在する（Figs. 2-3a & 3b）。

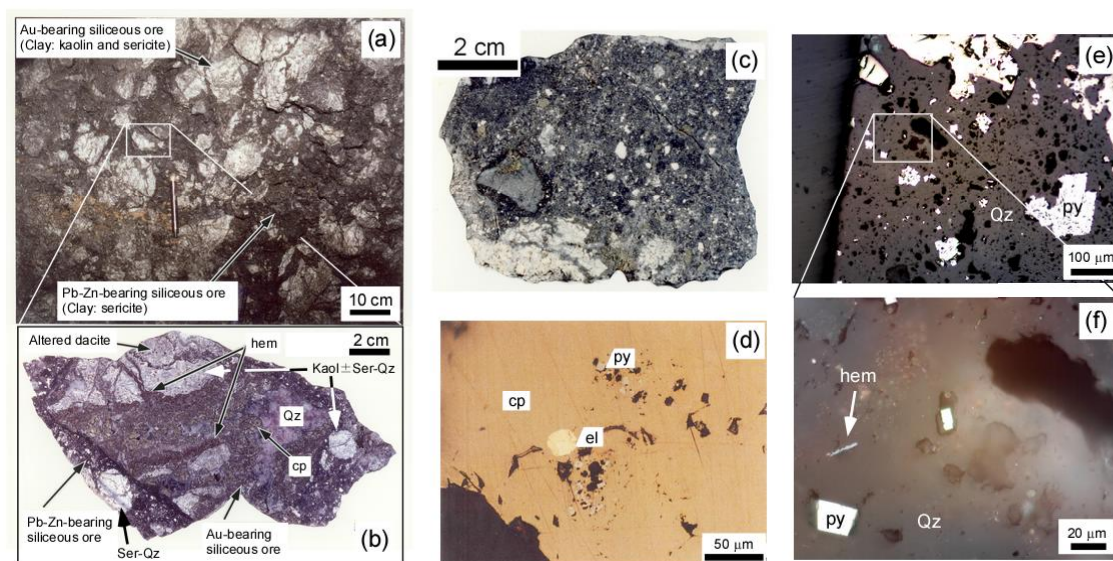


Fig. 5-1 a) Mode of occurrence of Au-bearing siliceous ores at G-22, Nurukawa deposit, b) Typical samples of Au-bearing siliceous ore. The Au-bearing siliceous ore shows subangular to angular shape and is surrounded by Pb-Zn-bearing siliceous ore. c) Typical sample of Pb-Zn-bearing siliceous ore, d) Mode of occurrence of Au-bearing siliceous ore, e) Mode of occurrence of pyrite and hematite in Au-bearing siliceous ore, f) Mode of occurrence of hematite in Au-bearing siliceous ore.

層状黒鉱は緻密質黒鉱と礫状黒鉱の二つに分けられる (Figs. 2-3a & b) . 緻密質黒鉱は、珪化デイサイトドーム頂部の含金珪鉄体の上に位置する。礫状黒鉱は、硫化物マウンドと推定される層状黒鉱の北西斜面に存在し、150m×100m の水平的広がりを持つ (Figs. 3a & b) .

第5鉄体の鉄石の Au/Ag 比は、含金網状珪鉄 ≒0.16, 黒鉄質珪鉄 ≒0.06, 緻密質黒鉄および礫状黒鉄 ≒0.06 であり、平均的黒鉄鉄床の黒鉄鉄石の Au/Ag 比 ≒0.01 と比較して、いずれも高 Au/Ag 比で特徴づけられる (西谷ほか, 1986 ; 山田ほか, 1987) .

Table 5-1 Mineral assemblages of Au-bearing siliceous ore, Pb-Zn-bearing siliceous ore, compact black ore and brecciated black ore from No. 5 orebody of the Nurukawa deposit

Minerals	Stage I		Stage II		
	Type of ore	Au-bearing siliceous ore	Pb-Zn-bearing siliceous ore	Compact black ore	Brecciated black ore
Pyrite		+	++	+	+
Hematite		-			
Chalcopyrite		++	+	+	+
Sphalerite		-	+	++	++
Galena		-	+	+	+
Tetrahedrite-Tennantite				-	-
Pearceite				-	-
Pyrargyrite				-	-
Electrum		+		-	-
Quartz		++	++		
Kaolin		+			+
Sericite		+	+	-	-
Barite			+	+	+

++: very abundant; +: abundant; -: few

温川第5鉱体 G-22 地点（切羽）の含金網状珪鉱・黒鉱質珪鉱，G-16 地点と M-18 地点の含金層状珪鉱，B-11 地点の緻密質黒鉱，そして B-12 地点の礫状黒鉱について，その産状と構成鉱物の共生関係を以下に述べる（Table 5-1）。

5.1.1. 含金珪鉱

5.1.1.1. 含金網状珪鉱

含金網状珪鉱の典型的産状は，第5鉱体の G-22 地点で観察される（Fig. 5-1）。含金網状珪鉱鉱石は，黒鉱質珪鉱を基質として角礫状の岩片として存在しており，個々の

岩片は、黄鉄鉱が鉱染した珪化岩に幅数 cm～10cm 程度の網状石英脈が存在する凝灰角礫岩である。以上の構造から、含金網状珪鉄鉱石と基質の黒鉄質珪鉄鉱石との間に時間的前後関係が推定され、珪鉄鉱体の鉄化作用は、Stage I の含金網状珪鉄鉱石の形成（含金珪鉄：石英－カオリン－黄銅鉄－黄鉄鉄－赤鉄鉄－エレクトラム－閃亜鉛鉄－方鉛鉄）と Stage II で基質の黒鉄質珪鉄鉱石の形成（黒鉄質珪鉄：石英－セリサイト－閃亜鉛鉄－方鉛鉄－黄鉄鉄－黄銅鉄）の二つの鉄化期に区分される（Figs. 5-1, Table 5-1）。

Stage I の鉄石鉄物の特徴は次のとおりである。エレクトラムは、黄鉄鉄と共生する黄銅鉄中に 15×20 μ m 程度の点滴状に包有されることが多い（Fig. 5-1d）。黄鉄鉄は自形を呈し（Fig. 5-1e）、含金珪鉄礫の母岩側から網状石英脈の中心に向かって細粒から粗粒へと変化し、黄銅鉄と共生することが多い（Fig. 5-1b）。含金網状珪鉄の Stage I の石英結晶中には、わずかに異方性を示す微細な長柱状の赤鉄鉄が認められる（Fig. 28f）。赤鉄鉄の結晶サイズが小さいため（幅数ミクロン以下）に定量分析はできなかつたが、本鉄物と周囲の石英も含めた定性分析では、Fe と Si 以外の成分が含まれないこと、結晶の形態、光学特性から、本鉄物は赤鉄鉄と考えられる。閃亜鉛鉄は、含金網状珪鉄中では細粒（30 μ m 以下）のものが多いが、方鉛鉄と共生する場合には粗粒（約 0.3mm 程度）な結晶も認められる。また Stage I の含金網状珪鉄中の母岩礫の変質鉄物は、カオリン鉄物で特徴づけられる。

5.1.1.2. 含金層状珪鉄

含金層状珪鉄は、第 5 鉄体 G-22 含金網状珪鉄体の上部に相当する G-16, M-18 地点で観察される（Fig. 2-3）。本鉄石は、石英－黄銅鉄－方鉛鉄－閃亜鉛鉄－黄鉄鉄を主

要構成鉱物とし、エレクトラムを伴い、含金網状珪鉱の Stage I と類似する鉱物組み合わせを示す。含金網状珪鉱と同様に含金層状珪鉱の形成後の割れ目を埋めて、Stage II の石英－閃亜鉛鉱－方鉛鉱－黄銅鉱－黄鉄鉱網状石英脈（黒鉱質珪鉱）が存在する。含金層状珪鉱と含金網状珪鉱の鉱質の違いは、含金層状珪鉱は含金網状珪鉱に比べて黒鉱質珪鉱の比率が大きいことである。本鉱石のエレクトラムは、黄銅鉱中に最大 50 μm で点滴状に存在し、黄銅鉱・黄鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱と共生することが多い。本鉱石の閃亜鉛鉱は、粗粒部と細粒部に分けられ、細粒部ではエレクトラムと接する場合がある。

5.1.2. 黒鉱質珪鉱

黒鉱質珪鉱（Stage II）は、含金網状珪鉱と含金層状珪鉱の中に網状石英脈として存在する。本鉱石は、閃亜鉛鉱・方鉛鉱・石英を主とし、少量の黄鉄鉱・黄銅鉱・絹雲母を伴う幅 5cm～20cm 程度のすでに述べた網状石英脈である（Figs. 5-1a & c）。黒鉱質珪鉱中の母岩礫は石英・絹雲母・黄鉄鉱の鉱物組み合わせからなり、含金網状珪鉱に伴うカオリンを欠く。また、閃亜鉛鉱は最大粒径約 2 mm のものも観察される。方鉛鉱も粗粒結晶により特徴づけられる（Table 5-1）。

5.1.3. 層状黒鉱

5.1.3.1. 緻密質黒鉱

緻密質黒鉱は、下盤の珪化ドームの頂部に胚胎され、概して緻密質であるが、部分的に多孔質な部分も伴う鉱石である。本鉱石は、Au, Ag 品位が高い。本鉱石の鉱物組み合わせは、閃亜鉛鉱－方鉛鉱－黄銅鉱－四面安銅鉱－ピアス鉱－濃紅銀鉱－エレクト

トラムであり (Table 5-1) , 含銀鉱物に富み, Au に比較して Ag 品位が高い. 方鉛鉱には dendritic 組織もしばしば認められる. 過飽和溶液からの沈殿の可能性が考えられる.

5.1.3.2. 礫状黒鉱

礫状黒鉱は, 縞状, 礫状, 塊状など様々な様相を示す. 坑内の B-12 地点における具体的産状を以下に示す (Fig. 5-2) . B-12 地点における礫状黒鉱を構成する鉱石タイプは, タイプ 1 : コロフォーム黄鉄鉱集合体, タイプ 2 : 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱, 方鉛鉱を主とし, コロフォーム黄鉄鉱を伴うもの, タイプ 3 : 重晶石に富み, 部分的に重晶石が層状を成すもの. タイプ 4 : 比較的粗粒 (<1mm) の方鉛鉱, 閃亜鉛鉱, 黄銅鉱, 黄鉄鉱結晶から成るもの. タイプ 5 : 粉状を呈し, 比較的重晶石に乏しいもの, タイプ 6 : 黄銅鉱集合体を主とし, 礫状を呈するものの 6 タイプに区分される. タイプ 1 と 6 については, 礫状黒鉱中のサイズの大きい硫化物礫の可能性もある. タイプ 3 の重晶石に富む礫状黒鉱は, 層状のカオリン-絹雲母/モンモリロナイト混合層鉱物粘土層および重晶石の濃集層を挟在する (Fig. 5-2) . 層状カオリンの存在は礫状黒鉱形成時にも酸性熱水活動があった可能性を示す.

本鉱石の鉱物組み合わせは, 主に閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄鉄鉱・重晶石から構成され, 黄銅鉱・四面安銅鉱・エレクトラムとごく少量の四面砒銅鉱・斑銅鉱を随伴する (Table 5-1) . 黄鉄鉱は framboidal, pisolitic 組織を呈し, 閃亜鉛鉱・黄銅鉱・方鉛鉱と共生する. 重晶石は上位ほど優勢となり, 縞状重晶石にはエレクトラムが伴われる. 四面安銅鉱は観察した切羽において層序的に下位から上位に向かい鉱物の粒径が粗粒から細粒に変化する. 同鉱物は, 下位では粗粒閃亜鉛鉱と, 上位ではエレクトラム・

黄銅鉱と共生する場合が多い。エレクトラムと共生する四面安銅鉱は、細粒な場合が多い。

鉱物組み合わせに基づくと、含金網状珪鉱を形成した熱水は、定性的には層状黒鉱や礫状黒鉱に比べてより酸化かつ酸性熱水であったと考えられる。一方、礫状黒鉱形成時にもカオリンが存在することから、酸性の熱水活動が含金珪鉱形成時から黒鉱形成時まで断続的に継続していた可能性が考えられる。

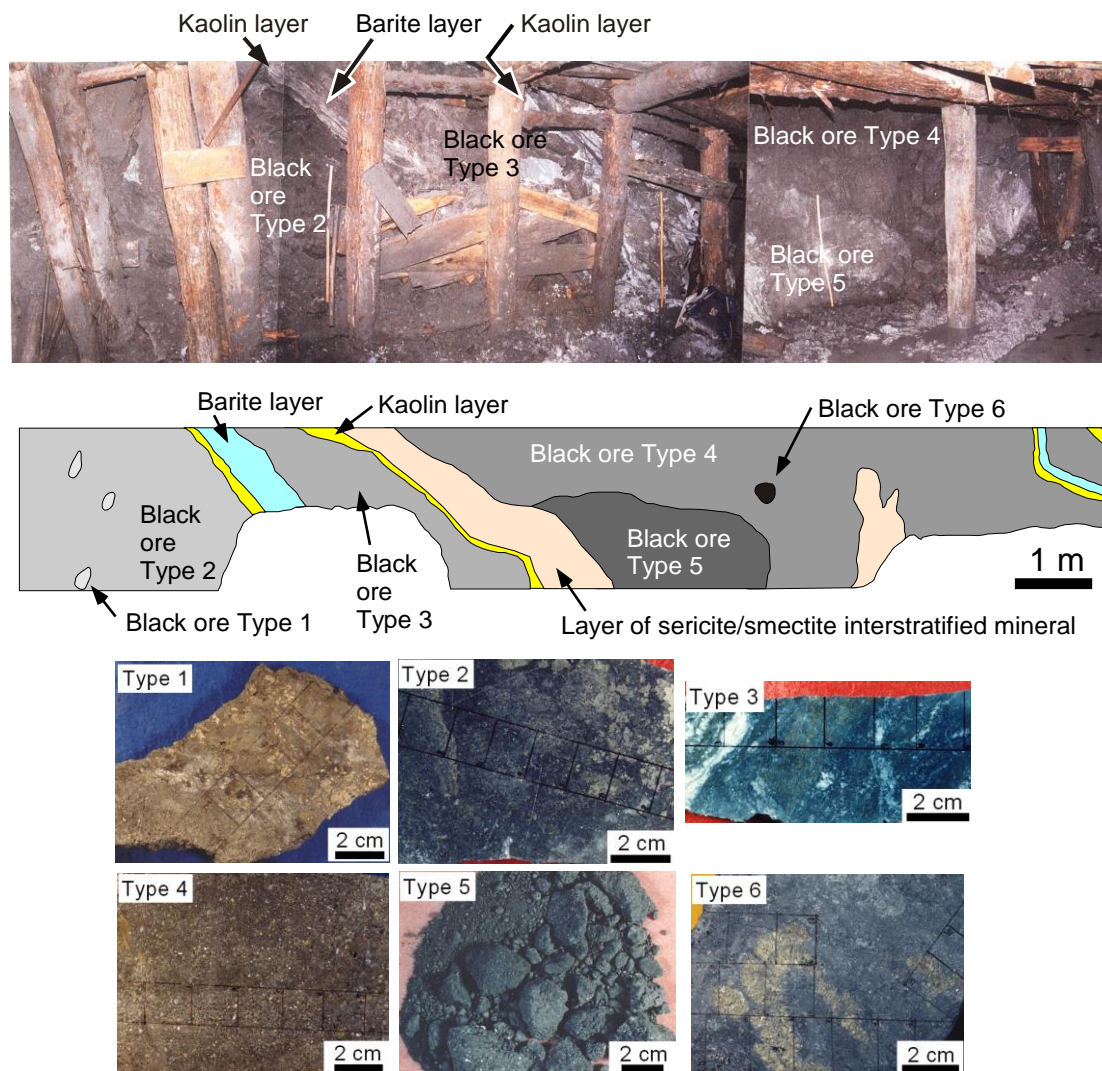


Fig. 5-2 Mode of occurrence of brecciated black orebody at B-12 of the Nurukawa deposit. The brecciated black ore is classified into six types. Kaolin, barite and sericite/smectite-interstratified mineral layers occur in the black ores.

5.2. 鉍石鉍物の化学組成

鉍石鉍物の化学組成の分析を EPMA (日本電子, JXA-5 型) を用いて行った. 分析条件は次のとおりである. 電圧: 20 KV, 電流: 2×10^{-8} A, 標準物質: Zn (Zn 金属), Fe (天然 CuFeS_2), Mn (合成 MnS), Cd (Cd 金属), Cu, S (天然 CuFeS_2), Au (Au 金属), Ag (Ag 金属), 補正計算法には, ZAF 法 (閃亜鉛鉍, Sweatman and Long

(1969)) と Bence and Albee 法 (エレクトラム, Bence and Albee (1968), 広渡・田口 (1978)) を用いた。

5.2.1. 閃亜鉛鉱

第 5 鉱体の含金珪鉱, 緻密質黒鉱および礫状黒鉱の閃亜鉛鉱粒中の FeS 含有量について EPMA を用いて測定した (Fig. 5-3). 含金珪鉱の閃亜鉛鉱では, FeS 含有量は, 0.5-8.0 mol % と幅広い分布を示すが, 緻密質黒鉱および礫状黒鉱では, FeS 含有量は, 0.0-5.0 mol % の範囲を持ち, 1.0 mol % 付近にピークを持つ。緻密質黒鉱および礫状黒鉱の FeS 含有量の最頻値は, 含金珪鉱の FeS 含有量と明瞭な違いを示す。

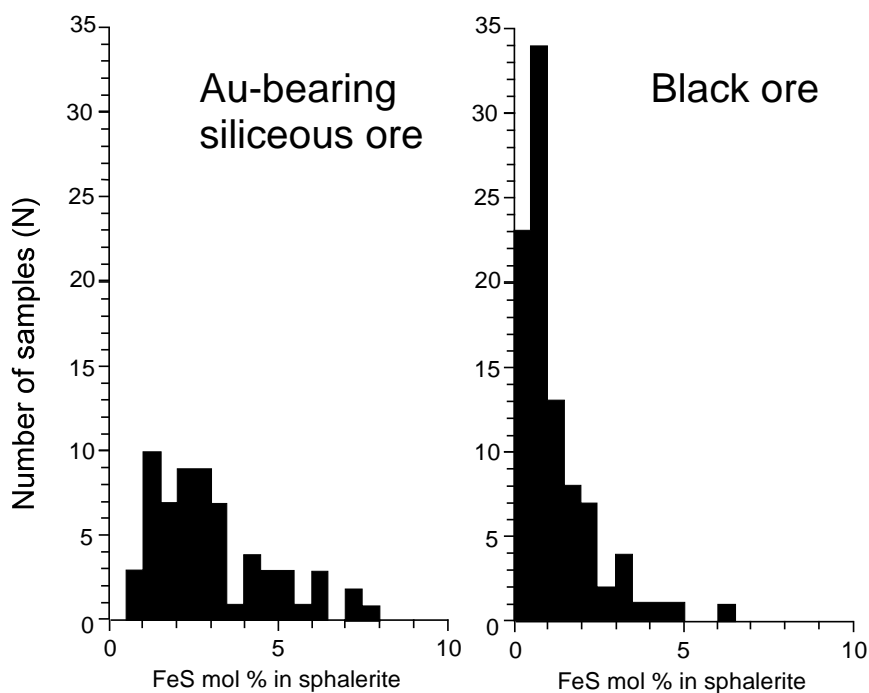


Fig. 5-3 Histograms showing FeS contents of sphalerite in Au-bearing siliceous ore and black ore of No. 5 orebody, Nurukawa deposit.

5.2.2. エレクトラム

これまでに、黒鉱床の層状黒鉱中でのエレクトラムの報告は多い（例えば、佐藤ほか, 1981）。しかし、珪鉱中のエレクトラムの報告は無く、温川鉱床において、初めて報告された（西谷ほか, 1986, 山田ほか, 1987, 広瀬ほか, 1988）。本研究では、第5鉱体の含金珪鉱石から 11 個、緻密質黒鉱石から 7 個および礫状黒鉱石から 15 個、合計 33 個のエレクトラム粒の Au, Ag 比について測定を行った (Fig. 5-4)。含金珪鉱のエレクトラムでは、Au 含有量は 60-80 at %と金成分に富む。礫状黒鉱では、Au 含有量が 30-60 at %とこれまでの黒鉱石に比較して Au/Ag 比が同等またはやや Ag に富む特徴が認められる。緻密質黒鉱では、Au 含有量が 45-60 at %で、両者の中間の値を示す。

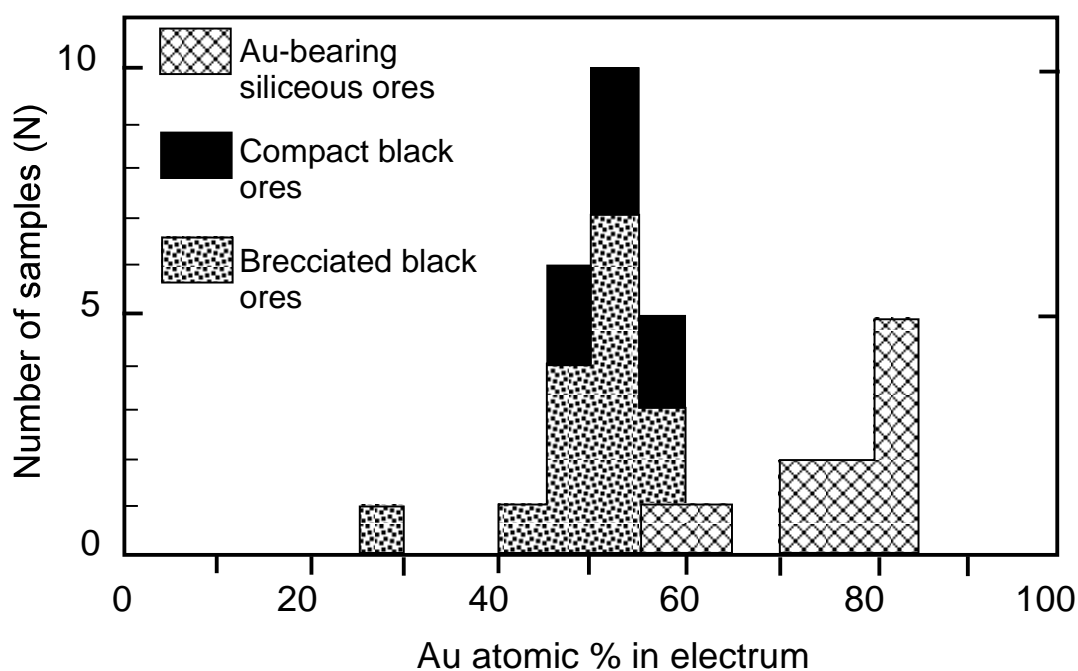


Fig. 5-4 Histograms showing FeS contents of sphalerite in Au-bearing siliceous ore and black ore of No. 5 orebody, Nurukawa deposit.

6. 温川鉱床の温度・圧力環境

第 5 鉱体の含金珪鉱中の石英，層状黒鉱中の閃亜鉛鉱および重晶石の流体包有物の均質化温度および塩濃度を測定した。流体包有物は，液相卓越型の気液二相流体包有物であり，多くのものは二次流体包有物の産状を示す。いくつかのものについては比較的独立して存在するため初生流体包有物の可能性はあるが，結晶成長縞と流体包有物の産状との関係が観察できないこと等から，初生流体包有物であるのか二次流体包有物であるのかの判断はできなかった。測定はリンカム社 TH600 加熱冷却ステージを用いた。均質化温度の最終昇温率は $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，塩濃度測定時の最終昇温率は $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であった。均質化温度の測定誤差は 1°C ，塩濃度測定の際の氷点融解温度の測定誤差は 0.1°C であった。

6.1. 均質化温度

含金網状珪鉱の石英の均質化温度のピークは， 275°C 付近に集中する。礫状黒鉱の閃亜鉛鉱，重晶石の均質化温度の分布は，比較的広い分布を示し，閃亜鉛鉱で $200\text{-}275^{\circ}\text{C}$ ，重晶石で $150\text{-}270^{\circ}\text{C}$ を示す (Fig. 6-1)。重晶石は，鉱物の強度が弱く，重晶石中に流体包有物が形成された後に均質化温度が変化した可能性もあるが，重晶石が形成された温度が低い可能性もある。

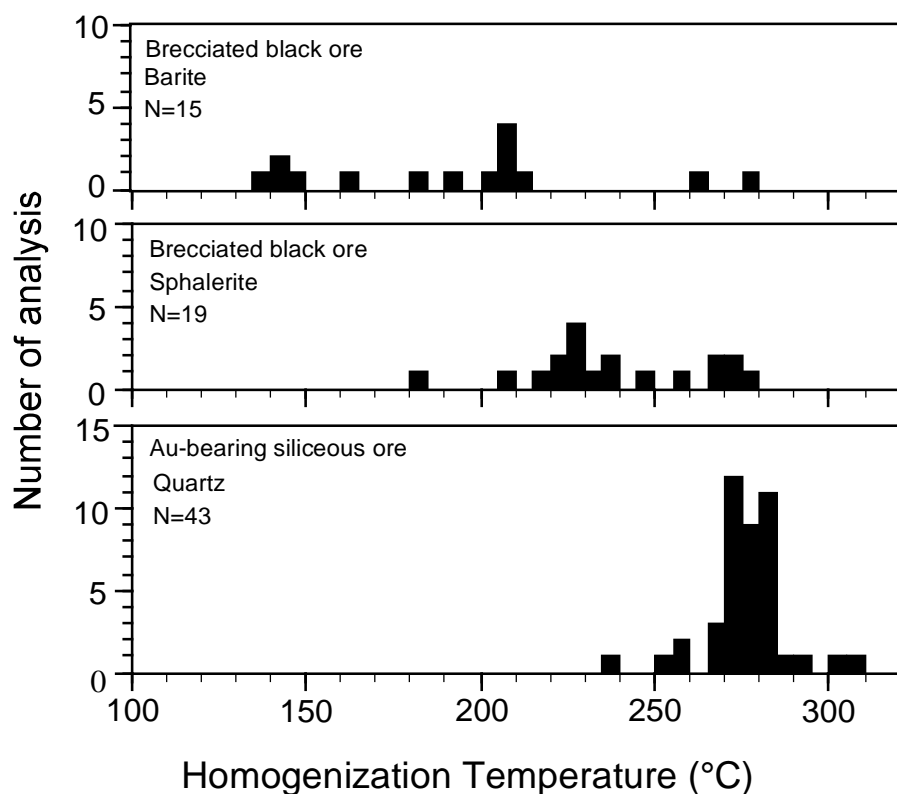


Fig. 6-1 Histograms showing homogenization temperature of fluid inclusions in Au-bearing siliceous ore and brecciated black ore from No. 5 orebody, Nurukawa deposit.

6.2. 塩濃度

流体包有物の塩濃度は、石英では、3.0-5.5 wt% NaCl 相当塩濃度、閃亜鉛鉱では 2.5-4.0 wt% NaCl 相当塩濃度、重晶石では 1.5-2.5 wt% NaCl 相当塩濃度の範囲に分布を示す。塩濃度の全体的な傾向としては、石英から閃亜鉛鉱、重晶石へと塩濃度が低下し、塩濃度が低い流体包有物は均質化温度も低い傾向がある (Fig. 6-2)。特に、重晶石の均質化温度と塩濃度の関係は、塩濃度が 2.5 wt % で 200°C 程度の熱水と天水が混合したような関係を示している。石英中の流体包有物を詳細に検討すると、流体包有物は塩濃

度が高いグループと低いグループの二つに分けられる。この塩濃度の低いグループは、閃亜鉛鉱中の流体包有物の塩濃度と類似する塩濃度を持ち、同様な起源を持つ熱水と考えられる。閃亜鉛鉱中の流体包有物は、二次流体包有物の産状を持つものが多く、石英中の流体包有物の中でも塩濃度が低いグループは、二次流体包有物の可能性が考えられる。一方、石英中の流体包有物の中でも塩濃度が高いグループは、温川鉱床の金鉱化作用に関連した初生的な熱水の可能性が考えられる。

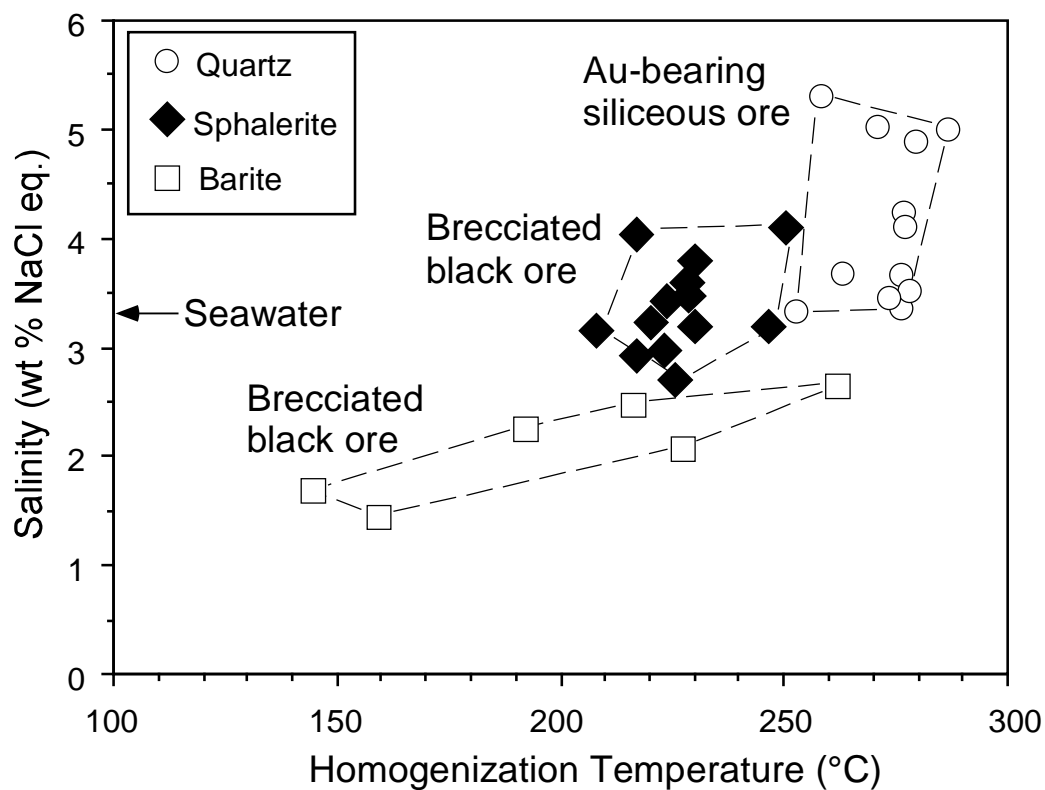


Fig. 6-2 Diagram showing relation between homogenization temperature and salinity of fluid inclusions in minerals of Au-bearing siliceous ore and black ore from No. 5 orebody, Nurukawa deposit.

6.3. 硫黄分圧

含金網状珪鉱と層状黒鉱が形成された生成環境をそれぞれの閃亜鉛鉱の FeS 含有量と流体包有物の均質化温度から推定した。含金網状珪鉱の閃亜鉛鉱の FeS 含有量は、0.50~8 mol.%までの範囲に分布し、層状黒鉱の閃亜鉛鉱の FeS 含有量は、主に 0.14~1.46 mol.%の範囲にある。含金珪鉱の石英中の金鉱化作用に関連したと考えられる初生的熱水をトラップした流体包有物の均質化温度は 250~300°Cであるので、 $\log f_{S_2}$ は概ね-12.5~-8 の範囲を示す。一方、層状黒鉱では、閃亜鉛鉱の均質化温度は 200~280°Cなので、 $\log f_{S_2}$ は、概ね-15~-7.5 の範囲を示す (Fig. 6-3)。両者の生成環境は重複し類似はするが、含金網状珪鉱は層状黒鉱に比較して、相対的に若干高温、高硫黄分圧環境で形成されたと推定される。

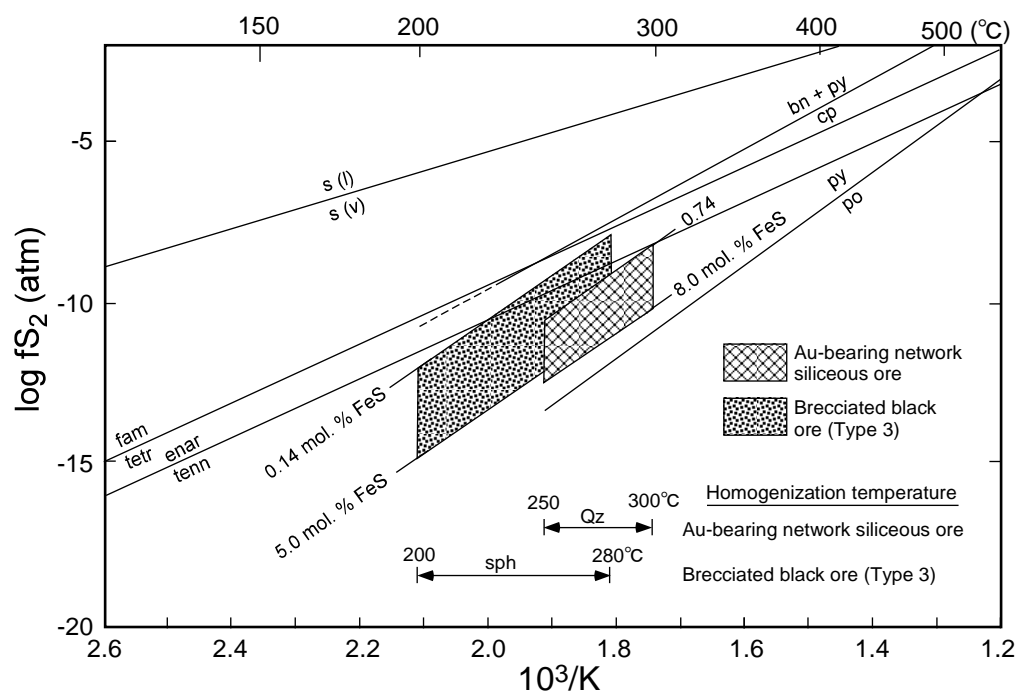


Fig. 6-3 Sulfur fugacity-temperature diagram for some univariant assemblages. Estimated environments of Au-bearing network siliceous ore and brecciated black ore of No. 5 orebody of the Nurukawa deposit are shown in the diagram. Data from Barton and Toulmin (1966) and Barton and Skinner (1979).

7. 水素・酸素・ストロンチウム・ネオジム同位体比の特徴

鉱物組み合わせ、変質鉱物組み合わせ、流体包有物の測定結果に基づくと、含金珪鉱と層状黒鉱の生成環境には違いが認められる。温川鉱床を生成した鉱液の起源や火成活動の特徴を推定するために、水素・酸素・ストロンチウム・ネオジム同位体を用いた検討を行った。

7.1. 石英中の流体包有物と粘土鉱物の水素同位体比

石英中の流体包有物の水を抽出する方法は、Hattori and Sakai (1979), Ishiyama et al. (1999)に従った。石英試料を粉砕後、#10, #16, #32, #60 の篩を用いて試料を分けた。#32～#60 の粒度の試料についてハンドピッキングにより不純物を除いた。さらに、ウォーターバスで加熱された HNO_3 (50 ml) + Br_2 (2 ml) の混合溶液で、硫化鉱物等の除去を行った。実験に用いた試料は、石英では 12～15g である。このように処理した試料を、真空中で加熱し、300～500℃の温度間での鉱物中の流体包有物の水を抽出した。脱水は、 5×10^{-3} Torr 以下になるまで加熱を継続し行った。脱水された流体包有物中の水は、液体窒素の冷却トラップに捕捉された。ごく少量存在する 2 価鉄の酸化などにより水素として抽出される流体包有物中の水を水として捕捉するために 550℃の酸化銅 (CuO) を通過させ液体窒素の冷却トラップに捕捉した。抽出した流体包有物由来の水以外の揮発性物質 (CO_2 , H_2S , SO_2 など) を、ドライアイス+アセトン寒剤 (約 -80℃) で除去し、純粋な H_2O とした。その H_2O を Cr 炉 (800 °C) で還元し、水素同位体比分析用水素ガスとした。

粘土鉱物については、水ヒを行い粘土鉱物だけを集め、X 線粉末回折法で試料の粘土鉱物が一種類の粘土鉱物から構成されることを確認した。そのような試料を水素抽

出用の真空ラインを使用し、200℃で試料表面の吸着水を取り除いた後、1000℃に加熱し、200～1000℃の温度区間で抽出される H₂O を液体窒素トラップに集めた。それ以降の実験法は流体包有物の場合と同様である。測定精度は、±1‰である（松葉谷・越中, 1982）。

これまで日本の 4 つの一般的な黒鉛鉱床（小坂鉛鉱床、深沢鉛鉱床、松峰鉛鉱床、松木鉛鉱床）の石英・黄銅鉛の流体包有物から 300～500℃で加熱抽出された流体の δD 値が-35～-10‰の範囲を示すことが報告されている（Hattori and Sakai, 1979, Fig. 7-1）。本研究で 300～500℃に加熱抽出された温川鉛鉱床の含金鉛の石英中の流体包有物の δD 値は、-55～-40‰を示し、Hattori and Sakai (1979)の δD 値に比べて相対的に低い値を示す（Table 7-17, Fig. 7-1）。

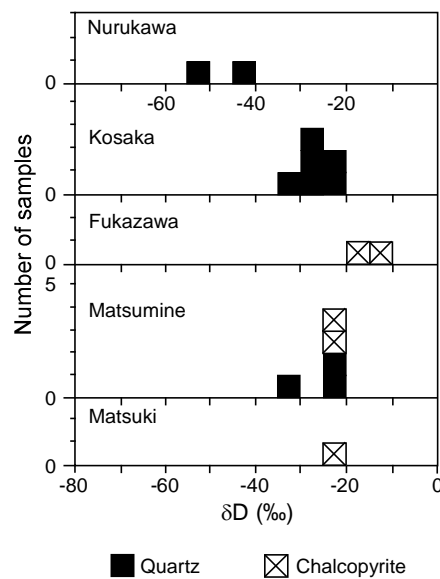


Fig. 7-1 δD values of fluid extracted from fluid inclusions in quartz from the Nurukawa deposit and Kuroko deposits. δD values of fluid extracted from fluid inclusions in quartz and chalcopyrite from Kosaka, Fukazawa, Matsumine and Matsuki Kuroko deposits (Hattori and Sakai, 1979) are also shown in this figure.

Table 7-1 δD values of clay minerals and fluid extracted from fluid inclusions in quartz of the Nurukawa deposit.

Location	Brief description	δD (‰)	Homogenization temperature (°C)	δD_{H_2O} (‰)
<u>Clay mineral</u>				
G-22	Kaolin associated with Au-bearing siliceous ore	-62	250 - 300	-46 - -48
M-18	Kaolin associated with Au-bearing siliceous ore	-53	250 - 300	-37 - -39
G-16	Kaolin associated with Au-bearing siliceous ore	-49	250 - 300	-33 - -35
G-16	Sericite associated with Pb-Zn-bearing siliceous ore	-47	-	-
B-12	Sericite associated with brecciated black ore	-37	200 ~ 280	-10
B-12	Sericite associated with brecciated black ore	-41	200 ~ 280	-14
B-12	Kaolin associated with kaolin layer in brecciated black ore	-62		
B-12	Kaolin associated with kaolin layer in brecciated black ore	-58		
<u>Inclusion fluid</u>				
G-22	Inclusion fluid in quartz of Au-bearing siliceous ore	-44		-44
M-18	Inclusion fluid in quartz of Au-bearing siliceous ore	-50		-50

δD values of ore fluid are calculated using fractionation factors of kaolinite-water (Sheppard and Gilg, 1996) and sericite-water (Marumo et al., 1980).

温川鉱床の粘土鉱物の水素同位体比を Table 7-1 と Fig. 7-2 に示した。含金網状珪鉱のカオリンの δD 値は -62 ~ -49‰ を示し、他の黒鉱鉱床のカオリンの δD 値 (-35 ~ -25‰ ; Marumo, 1989) より低い値を示す。また、礫状黒鉱中の縞状カオリンの δD 値

は-62~-58‰を示し、含金網状珪鉱のカオリンと類似し、他の黒鉱鉱床のカオリンより低い値を示す (Fig. 7-2) . 黒鉱質珪鉱中の絹雲母は、一般的な黒鉱鉱床の絹雲母の δD 値 (-40~-35‰ ; Marumo et al., 1995, Matsubaya and Marumo, 1985) に比べて少し低い値 (-47‰) を示す.

礫状黒鉱 (B-12) の絹雲母の δD 値は-41~-37‰を示し、一般的な黒鉱鉱床の絹雲母の δD 値 (-40~-35‰ ; Marumo et al., 1995, Matsubaya and Marumo, 1985) と類似する (Fig. 7-2) . 以上のとおり、温川鉱床の含金珪鉱の石英中の流体包有物の δD 値とカオリンの δD 値は、一般的な黒鉱より低い値を示し、礫状黒鉱の絹雲母の δD 値は、一般的な黒鉱鉱床の雲母と同様の値を示し、明瞭な δD 値の違いが認められる.

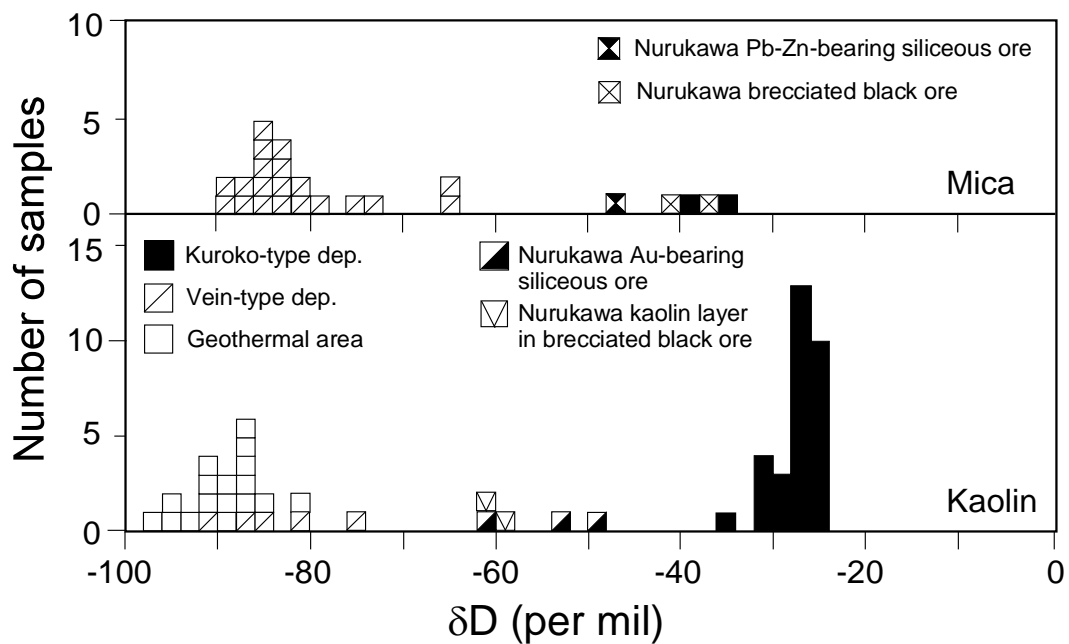


Fig. 7-2 Histograms showing δD values of clay minerals from No. 5 ore body, Nurukawa deposit. Data of δD values of clay minerals from Kuroko-type deposits, vein-type deposits and modern geothermal area in Japan are from Marumo et al. (1995) and Matsubaya and Marumo (1986).

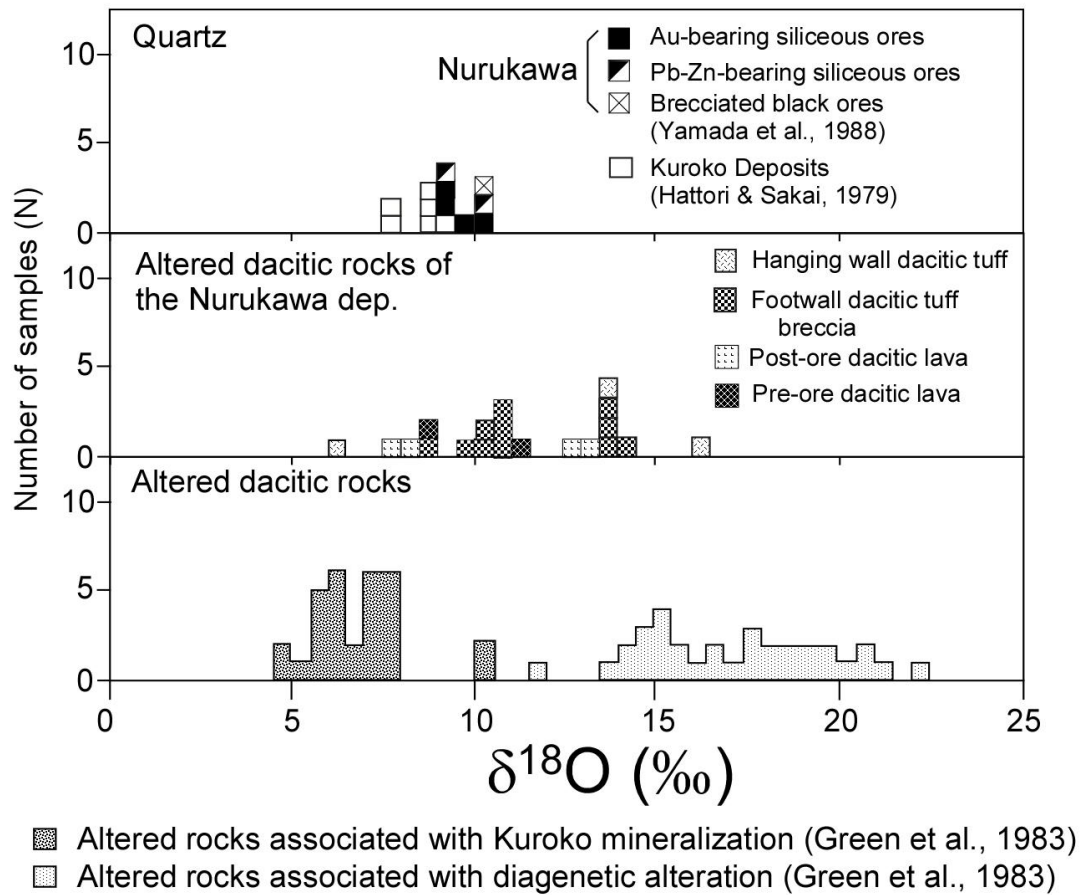


Fig. 7-3 $\delta^{18}\text{O}$ values of quartz and altered dacitic rocks from the Nurukawa deposit. $\delta^{18}\text{O}$ values of hydrothermally altered rocks associated with typical Kuroko deposits and diagenetically altered rocks in Kuroko mining area (so-called Hokuroku district) (Green et al., 1983) are also shown.

7.2. 石英と変質岩の酸素同位体比

温川鉱床産の石英および変質岩について、 F_2 ガスにより試料を分解し酸素同位体比を測定する方法（北・松葉谷，1983）により、温川鉱床の酸素同位体比を検討した。測定精度は、 ± 0.2 ‰である。温川鉱床の石英の酸素同位体比を Table 7-2 と Fig. 7-3 に示した。

温川鉱床の含金珪鉱の石英の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、 $+9.2 \sim +10.2$ ‰を示し、Hattori and Sakai (1979)で報告された他の黒鉱鉱床の珪鉱鉱石及び黒鉱鉱石の石英の $\delta^{18}\text{O}$ 値 ($+7 \sim$

+9‰) より若干高い値を示す。また、含金網状珪鉱と黒鉱の晶洞中の石英の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、それぞれ+9.2 および+10.5 ‰の値が報告されている (Yamada, 1988) 。一方、絹雲母変質を伴う鉱床下盤のデイサイト質凝灰角礫岩 (試錐試料: TOW-96, 231-233m, 258-261m, 289-292m, 302-305m) および鉱床層準の強変質デイサイト質凝灰角礫岩の全岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、+9.8~+10.6‰を示し (Table 7-2) , Green et al. (1983)で報告された他の黒鉱鉱床の変質デイサイト質岩類の全岩の値 (+5~+8‰) に比べて高い (Fig. 7-3) 。

Table 7-2 $\delta^{18}\text{O}$ values of quartz and whole rocks from the Nurukawa deposit

Type of sample	Material for $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (%) analysis		Remarks
Quartz in Au-bearing network siliceous ore	quartz	+ 9.2	G-22
Druse quartz vein in Au-bearing network siliceous ore	quartz	+ 9.4	G-22
Quartz associated with chalcopyrite in Au-bearing network siliceous ore	quartz	+10.2	G-22
Quartz vein in Au-bearing network siliceous ore	quartz	+ 9.2*	No. 5 orebody
Quartz in Au-bearing bedded siliceous ore	quartz	+ 9.5	M-18
Quartz in Pb-Zn-bearing siliceous ore	quartz	+ 9.0	G-16
Quartz in Pb-Zn-bearing siliceous ore	quartz	+10.0	B-17
Vuggy quartz in brecciated black ore	quartz	+10.5*	No. 5 orebody
Altered dacitic tuff breccia of hanging wall rock	whole rock	+ 6.2	TOW-96, 211-214m
Altered dacitic tuff breccia in brecciated black ore (ore horizon)	whole rock	+ 9.8	No. 5 orebody
Dacitic tuff breccia of footwall	whole rock	+10.3	TOW-96, 231-233m
Dacitic tuff breccia of footwall	whole rock	+10.6	TOW-96, 258-261m
Dacitic tuff breccia of footwall	whole rock	+10.6	TOW-96, 289-292m
Dacitic tuff breccia of footwall	whole rock	+10.7	TOW-96, 302-305m
Dacitic tuff of hanging wall	whole rock	+14.0	TOW-74, 259-262m
Dacitic tuff breccia of footwall	whole rock	+14.1	TOW-74, 298-304m
Dacitic lava (R4**) of footwall	whole rock	+11.1	TOW-74, 375-378m
Dacitic tuff of footwall	whole rock	+ 8.8	TOW-74, 473-476m
Dacitic lava (R2***)	whole rock	+ 7.9	TOW-74, 515-521m
Dacitic lava (R2***)	whole rock	+ 8.3	TOW-74, 542-545m
Dacitic lava (R4**) of footwall	whole rock	+ 8.6	TOW-74, 598-601m
Dacitic tuff of footwall	whole rock	+10.4	TOW-74, 637-640m
Dacitic tuff breccia of hanging wall	whole rock	+16.2	TOW-130, 337-340m
Dacitic tuff breccia of footwall	whole rock	+13.7	TOW-130, 373-376m
Dacitic tuff breccia of footwall	whole rock	+13.7	TOW-130, 410-413m
Dacitic lava (R2***)	whole rock	+13.8	TOW-130, 427-430m
Dacitic lava (R2***)	whole rock	+12.9	TOW-105, 446-449m
Dacitic lava (R2***)	whole rock	+13.4	TOW-105, 468-471m

*: Yamada et al. (1988), **: R4 is dacite lava that was emplaced prior to or at the period of Kuroko mineralization. The classification was conducted by geologists of Dowa Mining Co. Ltd., ***: R2 is dacite lava that was emplaced posterior to Kuroko mineralization. The classification was conducted by geologists of Dowa Mining Co. Ltd.

鉍床上盤の変質デイサイト質凝灰角礫岩（試錐試料：TOW-96, 211-214m）の全岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値 (+6.2‰) は、一般的な黒鉍鉍床の $\delta^{18}\text{O}$ 値と類似しており (Fig. 7-3) , 本デイサイト質凝灰角礫岩が鉍床を覆った時には、まだ 200~250°C 程度の海水起源の熱水活動が継続していた可能性がある。これらのデータに加え、温川鉍床近傍のボーリングコア試料を使い温川鉍床の変質岩の酸素同位体比の値と水/岩石反応の特徴を下盤の変質岩を中心にある程度広域的に検討した。

温川鉍床の南側に位置する TOW-74 の 640-637m のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) の粘土鉍物は、絹雲母で特徴づけられ、全岩の酸素同位体比は、+10.4 ‰であった。その上位の 601-598m の鉍化作用に関連したデイサイト溶岩 (R4) , 545-542m と 521-515m の鉍化作用後のデイサイト溶岩 (R2) , さらには TOW-74 の 473-476m の鉍床下盤のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4) は、絹雲母-緑泥石または絹雲母で特徴づけられ、全岩の酸素同位体比も +7.9 - +8.8 ‰の類似した値で特徴づけられる。TOW-74 の 375-378m, 298 - 304 m の鉍床下盤のデイサイト溶岩 (R4) と同質凝灰角礫岩 (T4) の鉍物組合せは斜長石—モンモリロン石/絹雲母混合層鉍物の組み合わせで特徴づけられ、それぞれの酸素同位体比は、11.1‰と 14.1 ‰であった。また、同ボーリングコアの 259-262m の上盤デイサイト質凝灰角礫岩 (T2) の全岩の酸素同位体比は、+14.0‰で、モンモリロン石を主体とする鉍物組合せであった (Fig.7-4) 。

一方、北部のボーリングコアである TOW-130 と TOW-105 の鉍床層準より下位の全岩試料の酸素同位体比は、+12.9~+13.8‰の範囲を示し、鉍床下盤のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4, TOW-130, 373 - 376 m, 410 - 413 m) では、+13.7 ‰, 鉍化作用後のデイサイト溶岩 (R2, TOW-130, 427 - 430 m, TOW-105, 446 - 449 m, 468 - 471 m) では +12.9 - +13.8 ‰であった。これらの変質鉍物組合せは、いずれもモンモリロン石を主体とする鉍物組合せであった。また、TOW-130 の鉍床層準より上部のデイサイト質凝灰角礫

岩（337–340 m, T2）の全岩の酸素同位体比は、+16.2 ‰であり、変質鉱物組合せは、モンモリロン石を主体とする鉱物組合せであった（Fig.7-4）。

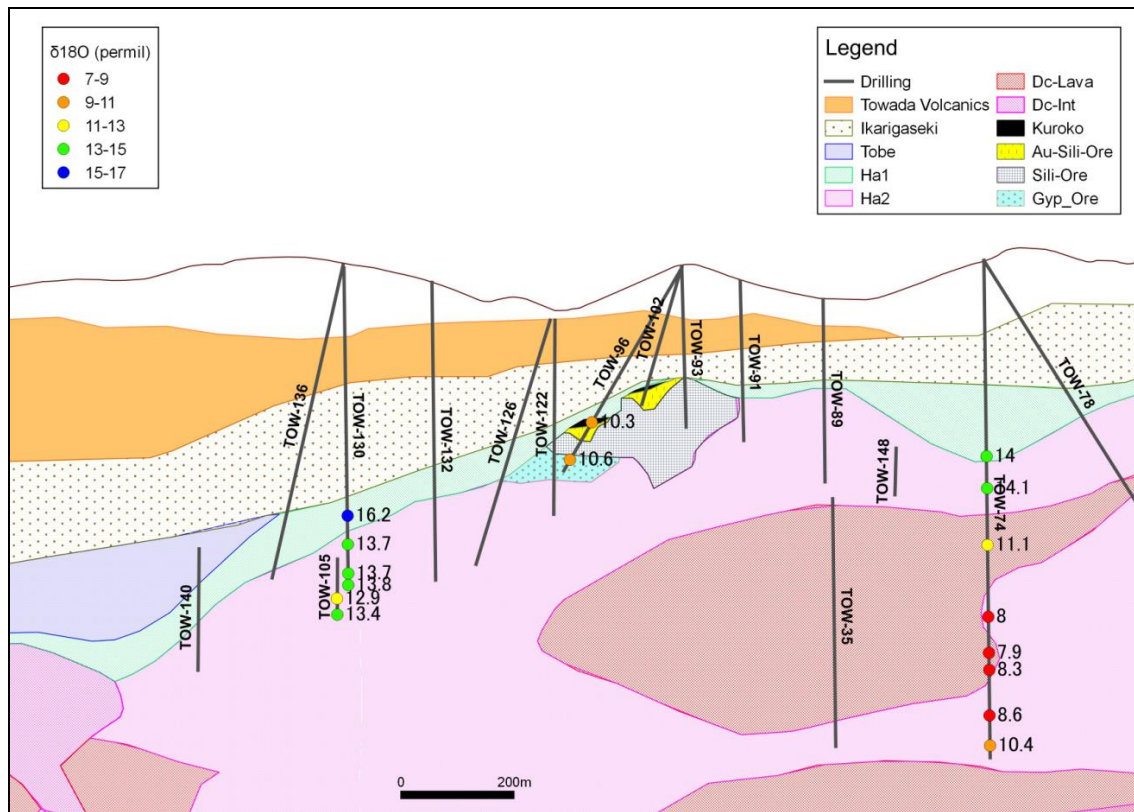


Fig. 7-4 Whole rock $\delta^{18}\text{O}$ values of dacitic rocks from drill holes in the Nurukawa deposit.

変質岩の全岩の酸素同位体比と変質指数（AI 値）の関係を Fig. 7-5 に示した。AI 値が大きい値を示すと、全岩の酸素同位体比は+8 ‰程度の小さい値を示し、AI 値が小さくなると+15 ‰程度の大きい酸素同位体比を示す。石英斑晶の有無により区分される鉱化作用に関連したデイサイト溶岩（R4）にも鉱化作用後のデイサイト溶岩（R2）にも強変質岩と弱変質岩が存在し、強変質岩の酸素同位体比は類似した低い値（+7.9 - +8.8 ‰）を示している。

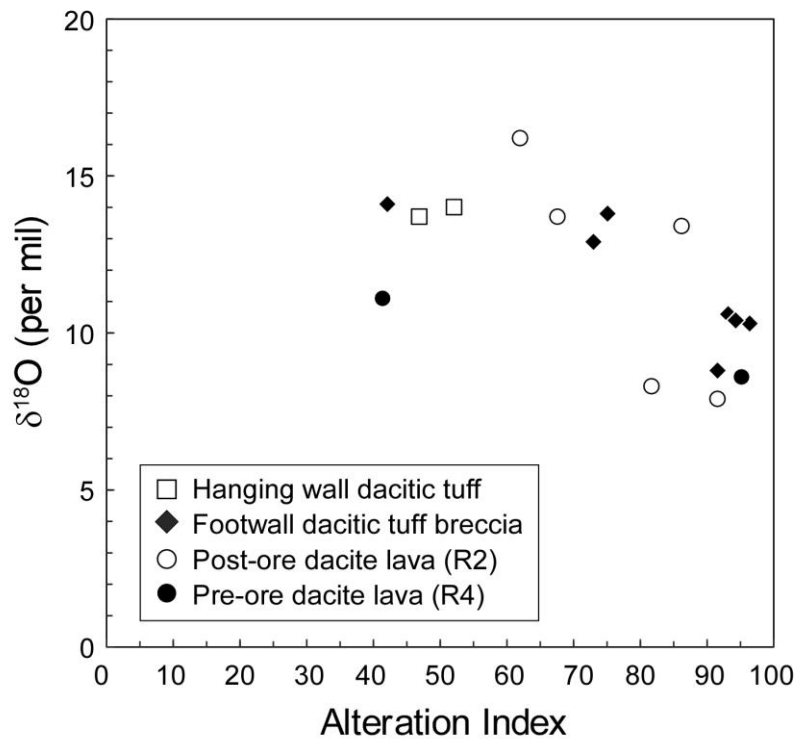


Fig. 7-5 Relation between Alteration Index and $\delta^{18}\text{O}$ values of dacitic rocks from the Nurukawa deposit.

全岩の酸素同位体比を水/岩石比，温度，反応した水の種類を考慮して Sheppard et al. (1969)と Taylor (1971) の方法に従い，閉鎖系での水と岩石の同位体交換反応を考慮して検討した．その式は以下に示される．

$$X\delta_i^W + (1 - X)\delta_i^R = X\delta_f^W + (1 - X)\delta_f^R$$

δ_i^W と δ_i^R は，反応前の水と岩石の酸素同位体比， δ_f^W と δ_f^R は，反応後の水と岩石の酸素同位体比， X は，系の中の水に含まれる酸素の原子比である．この式を，反応後の岩石 (= 変質岩) の同位体比について示すと

$$\delta^{18}\text{O}_f^R = \frac{\delta^{18}\text{O}_i^R + (2 \times R_{\text{mass}}) \times ((\delta^{18}\text{O}_i^W) + 1000 \ln \alpha_{R-W})}{1 + 2 \times R_{\text{mass}}}$$

となる。 $1000\ln\alpha_{R-W}$ は、斜長石-水の分別係数 (O'Neil and Taylor, 1967) である。斜長石の An % については 30 % として分別係数を求めた。 R_{mass} は、水/岩石質量比である。

反応前の岩石の酸素同位体比を +7‰, 岩石と反応した水を海水 (= 0 ‰) の場合とマグマ水 (= +8 ‰) の場合として計算した (Fig. 7-6 (i))。 鉱床下盤のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4), 鉱化作用に関連したデイサイト溶岩 (R4), 鉱化作用後のデイサイト溶岩 (R2) に認められる +7.9 - +10.4 ‰ の酸素同位体比を持つ強変質岩は、海水と 200°C 程度で水優勢な環境で反応したことに調和的である。一方、温川鉱床から離れたところに位置するボーリングコア試料の中でモンモリロン石やモンモリロン石/絹雲母混合層鉱物で特徴づけられる鉱床下盤のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4), 鉱化作用に関連したデイサイト溶岩 (R4), 鉱化作用後のデイサイト溶岩 (R2) の変質岩は、100 - 150°C 程度で岩石優勢な環境でデイサイト質火山岩類が岩石優勢な環境で海水と反応したことに調和的である。

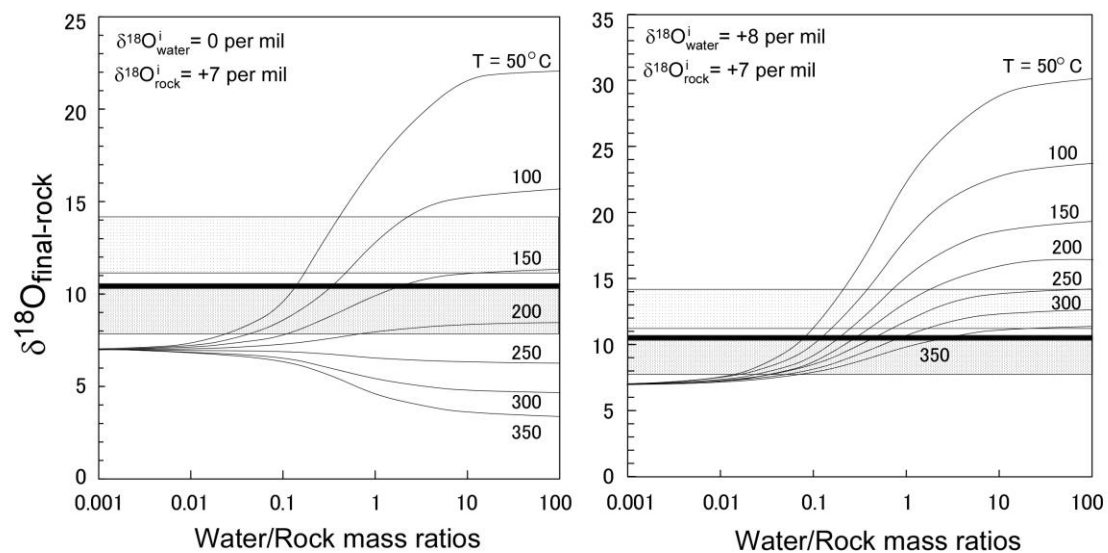


Fig. 7-6 Calculated changes in $\delta^{18}\text{O}$ values of dacitic rocks as a result of equilibrium oxygen isotope exchange with water of different initial compositions. Left: (i) initial water: sea water, right: (ii) initial water: magmatic water.

温川鉱床の鉱体を斜めに貫くボーリングコア (TOW96) の鉱床下盤の変質デイサイト質凝灰角礫岩 (T4) は、 $+10.3 - +10.7 \text{ ‰}$ の狭い同位体比を示す。この同位体比を持つ変質岩は、 170°C 程度で海水とデイサイト質凝灰角礫岩が水優勢な環境で反応することで形成されうる。これらの変質岩の粘土鉱物は絹雲母で特徴づけられ、絹雲母が 200°C 以上で安定であることと 170°C の反応温度には違いがある。しかしながら、例えば岩石と水の分別係数を斜長石-水の分別係数で近似するなど本計算の中には仮定があり、これらのことを考慮すると、温川鉱床の鉱体を斜めに貫くボーリングコア (TOW96) の鉱床下盤の変質デイサイト質凝灰角礫岩 (T4) が海水と反応した可能性は残ると考えられる。

反応前の岩石の酸素同位体比を $+7\text{ ‰}$ 、岩石と反応した水をマグマ水 ($= +8 \text{ ‰}$) の場合として計算した場合が Fig. 7-6 (ii)に示されている。この場合には、岩石優勢な環境で反応が起これば、鉱床下盤のデイサイト質凝灰角礫岩 (T4)、鉱化作用に関連したデイサイト溶岩 (R4)、鉱化作用後のデイサイト溶岩 (R2) の変質岩は形成されうる。しかしながら、強変質岩が岩石優勢な環境で形成される可能性が低いこと、モンモリロナイトを形成する低温の変質にマグマ水が関与する可能性が低いことを考慮すると、マグマ水とデイサイト質火山岩類が広域的に反応する可能性は低いと思われる。

以上のことから、温川鉱床を形成した熱水系は、全体としては海水が循環するような熱水システムであったと考えられる。

7.3. 変質岩のストロンチウム・ネオジム同位体比

ストロンチウムとネオジム同位体比は、秋田大学現有のマルチコレクターICP-MS(Nu plasma 社製)によって測定された。試料調整は、秋田大学(理工学部附属理工学研究センター)に設置されているメタルフリー・クリーンスペースにおいて、粉末岩石試料を硝酸、フッ酸、塩酸を使用して分解した後、イオン交換樹脂を用い、Makishima et al. (2008)と同様の手順で Sr と Nd の各元素の分離抽出を行った。Sr の分離抽出には Sr レジン (Eichrom Technologies 社), Nd の分離抽出には AG50W-X8 (Bio-Rad 社) および Ln resin (Eichrom Technologies 社)を用いた。その後、秋田大学のセクター型マルチコレクタ誘導結合プラズマ質量分析装置 (Nu Plasma II, Nu Instruments 社)で、各同位体分析を行った。標準試料は、Sr 同位体比測定には SRM987, Nd 同位体比測定には JNdi-1 (Tanaka et al., 2000)を用い、試料導入には脱溶媒システム (Aridus II, CETAC 社)を使用し、本研究の岩石試料測定時の精度と正確さは $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710273 \pm 0.000028$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512088 \pm 0.000015$ と得られている。岩石試料の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ の測定値は全て JNdi-1 の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 値(0.512115, Tanaka et al., 2000)を用いて規格化した。測定精度は、Sr については ± 0.000016 , Nd については ± 0.000003 である。

温川鉱床近傍の変質岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 及び $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比を Table 9 に示す。今回測定された試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比及び $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比測定値は、それぞれ 0.705281~0.713652, 0.512449~0.512772 を示す。また、R4 相当の黒鉱鉱床形成に関連するデイサイト及び同質火山岩類 (R4/T4) の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比と $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比は、それぞれ 0.706782~0.713652, 0.512449~0.512772 を示す (Table 7-3, Figs. 7-7, 7-8 and 7-9)。また R2 相当の黒鉱鉱床形成後のデイサイト及び同質火山岩類 (R2 と T2) の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比と $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比は、0.705281~0.707900, 0.512688~0.512806 の範囲を持つ。

Table 7-3 Sr and Nd isotopic compositions of dacitic rocks from the Nurukawa Kuroko deposit.

Borehole	Depth (m)	Sample	Sm ppm	Nd ppm	Rb ppm	Sr ppm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_m$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_m$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_f$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_f$	Al	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)
TOW-96	231-233m	Dacitic tuff breccia of footwall	2.8	12.8	39.9	6.9	0.710751	0.512681	0.70717	0.512668	96.4	10.3
TOW-96	289-292m	Dacitic tuff breccia of footwall	5.0	21.0	64.1	6.2	0.713652	0.512449	0.70732	0.512435	93.2	10.6
TOW-74	259-262m	Dacitic tuff of hanging wall	5.1	21.0	36.0	106.6	0.707407	0.512688	0.70720	0.512674	52.1	14.0
TOW-74	298-304m	Dacitic tuff breccia of footwall	5.5	23.3	31.9	75.5	0.706921	0.512714	0.70666	0.512700	42.1	14.1
TOW-74	375-378m	Dacitic lava (R4*) of footwall	7.3	31.9	26.2	40.4	0.707141	0.512698	0.70674	0.512684	41.4	11.1
TOW-74	473-476m	Dacitic tuff of footwall	5.2	24.4	65.2	62.0	0.708319	0.512598	0.70767	0.512585	91.6	8.8
TOW-74	515-521m	Dacitic lava (R2**)	3.2	15.4	60.5	90.2	0.707900	0.512742	0.70749	0.512730	81.7	7.9
TOW-74	542-545m	Dacitic lava (R2**)	2.7	13.2	60.3	35.9	0.708392	0.512806	0.70736	0.512794	94.6	8.3
TOW-74	598-601m	Dacitic lava (R4*) of footwall	6.0	26.6	90.1	12.1	0.710902	0.512697	0.70631	0.512683	95.2	8.6
TOW-74	637-640m	Dacitic tuff of footwall	3.4	15.6	51.3	15.3	0.709638	0.512772	0.70757	0.512759	94.3	10.4
TOW-130	337-340m	Dacitic tuff breccia of hanging wall	2.8	12.6	44.6	72.4	0.705281	0.512767	0.70490	0.512753	46.9	13.7
TOW-130	373-376m	Dacitic tuff breccia of footwall	3.1	14.9	20.5	82.5	0.706782	0.512702	0.70663	0.512689	75.1	13.8
TOW-130	410-413m	Dacitic tuff breccia of footwall	5.3	23.6	53.3	35.6	0.707198	0.512699	0.70628	0.512689	73.0	12.9
TOW-130	427-430m	Dacitic lava (R2**)	6.3	27.8	63.7	34.3	0.707661	0.512697	0.70652	0.512683	86.2	13.4
TOW-105	446-449m	Dacitic lava (R2**)	5.4	23.8	46.6	59.9	0.706166	0.512695	0.70569	0.512681	62.0	16.2
TOW-105	468-471m	Dacitic lava (R2**)	5.8	23.6	44.9	34.8	0.706877	0.512695	0.70608	0.512680	67.6	13.7

Maximum error of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_m$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_m$ are ± 0.000016 and ± 0.000003 , *: R4 is dacite lava that was emplaced prior to or at the period of Kuroko mineralization. The classification was conducted by geologists of Dowa Mining Co. Ltd., **: R2 is dacite lava that was emplaced posterior to Kuroko mineralization. The classification was conducted by geologists of Dowa Mining Co. Ltd.

^{87}Rb と ^{147}Sm の放射壊変によって生成された ^{87}Sr と ^{143}Nd の時間経過影響の補正を行った。温川鉱床の形成時期を 15Ma と仮定して、計算した初期値 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比を Table 7-3 に示す。

温川鉱床のデイサイト及び同質火山岩類の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比と Al 指標の関係を Fig. 7-7 に示す。R4 相当のデイサイト及び同質火山岩類は、変質の程度は異なるが、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比は類似しており、海水の Sr 同位体比に近い値を示す。R2 相当のデイサイト及び同質火山岩類は、変質が強くなるとともに、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比の値が海水の Sr 同位体比に向かって従って高くなる傾向を示す。

温川鉱床のデイサイト及び同質火山岩類の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比と $\delta^{18}\text{O}$ 同位体比の関係を Fig. 7-8 に示す。R4 相当のデイサイト及び同質火山岩類 (R4 と T4) の $\delta^{18}\text{O}$ 値には、6‰の差異が存在し、TOW74-25 のデータを除くと $\delta^{18}\text{O}$ 値が +8‰へ低下すると Sr 同位体比が海水の Sr 同位体比の方向へ変化する。R2 相当のデイサイト及び同質火山岩類でも、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位体比が低いほど $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比が高くなる傾向を示す。

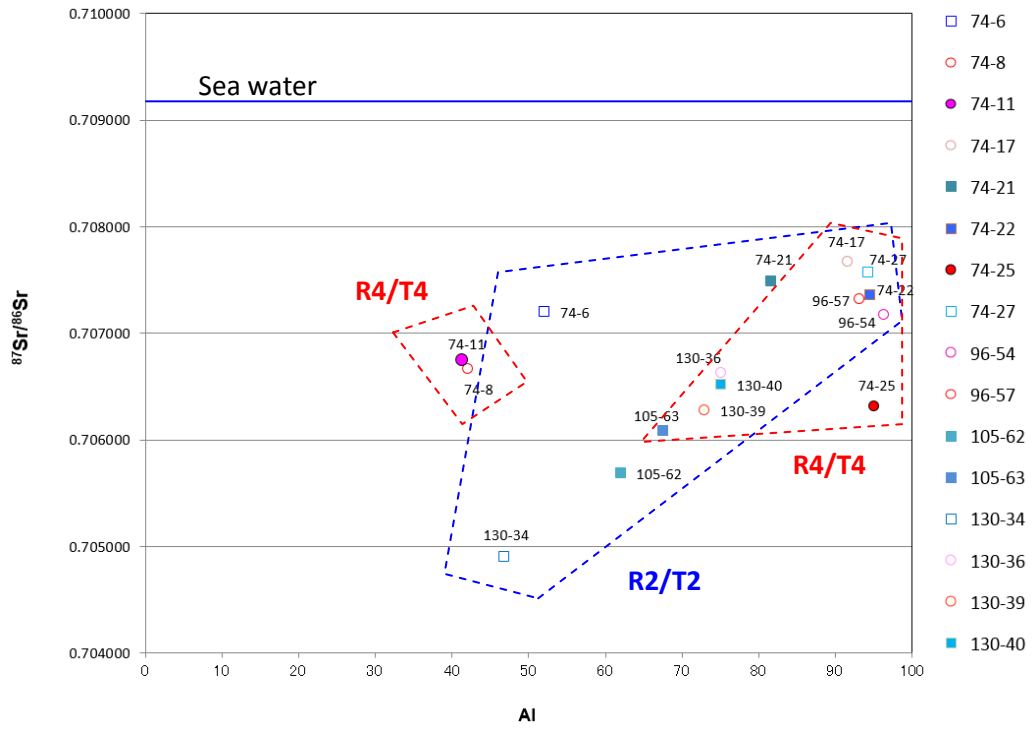


Fig. 7-7 Alteration Index (AI) - Sr isotopic ratio of rocks from the Nurukawa Kuroko deposit.

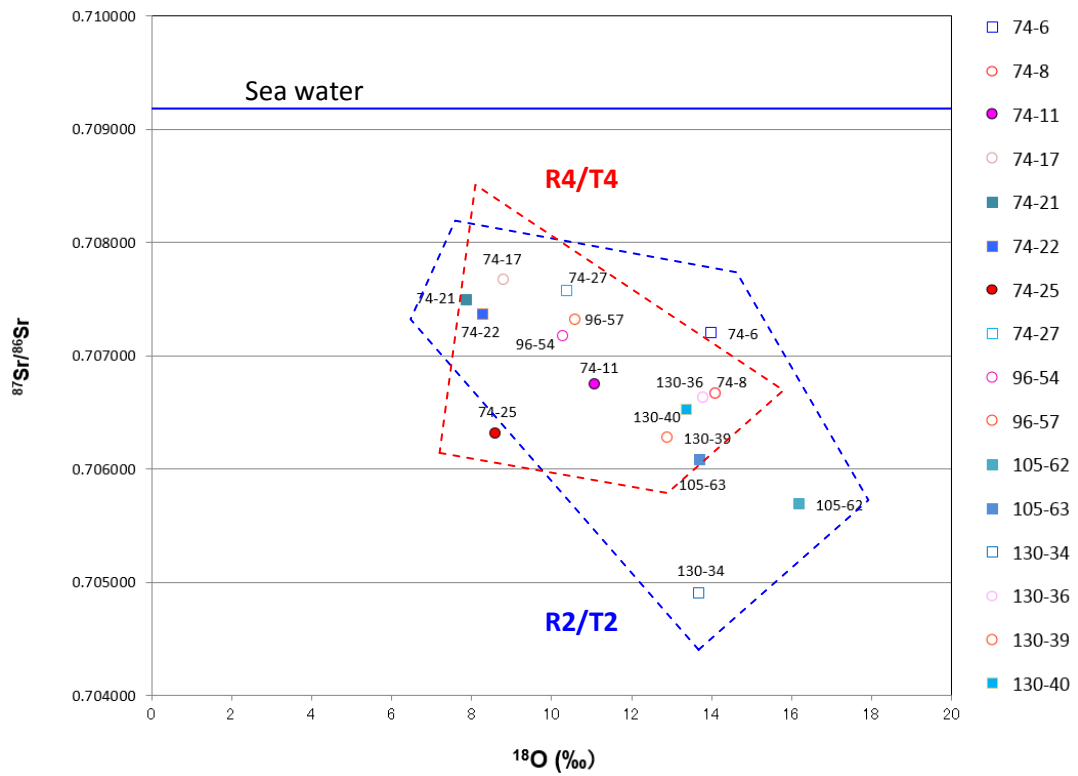


Fig. 7-8 $\delta^{18}\text{O}$ - Sr isotopic ratios of rocks from the Nurukawa Kuroko deposit.

このことは、変質作用が強くなると変質岩の Sr 同位体比が海水の Sr 同位体比の方向へ変化することを示しており、温川鉍床の鉍床層準の下盤側に広く分布するデイサイト質火山岩類が主に海水と反応したことに対応している。また、黒鉍鉍化作用後に活動したとされる石英斑晶を伴うデイサイトについても強変質している部分が存在し、Sr 同位体比からは海水との反応が推定される。このことは、黒鉍鉍化作用後も海水が循環するシステムが存在していたのか、黒鉍鉍化作用前ないしは、黒鉍鉍化作用時に活動したデイサイトの中には、黒鉍鉍化作用後に活動した石英斑晶を持つデイサイトに類似したデイサイトが存在する可能性を示していると考えられる。

温川鉍床のデイサイト及び同質凝灰岩類、Yamada et al. (2012)の R4, R2 及び R1 の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比と $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比を Fig. 7-9 に示す。温川鉍床のデイサイト及び同質凝灰岩類の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比には、Yamada et al. (2012)の R4 や R2 よりも $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比が低い特徴が認められ、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比が低い R1 (10Ma 頃のデイサイト溶岩) に類似する。このことから、温川鉍床のデイサイトは Yamada et al. (2012)で検討された大館－小坂地域のデイサイトとは、マグマの起源が異なる可能性が示唆される。

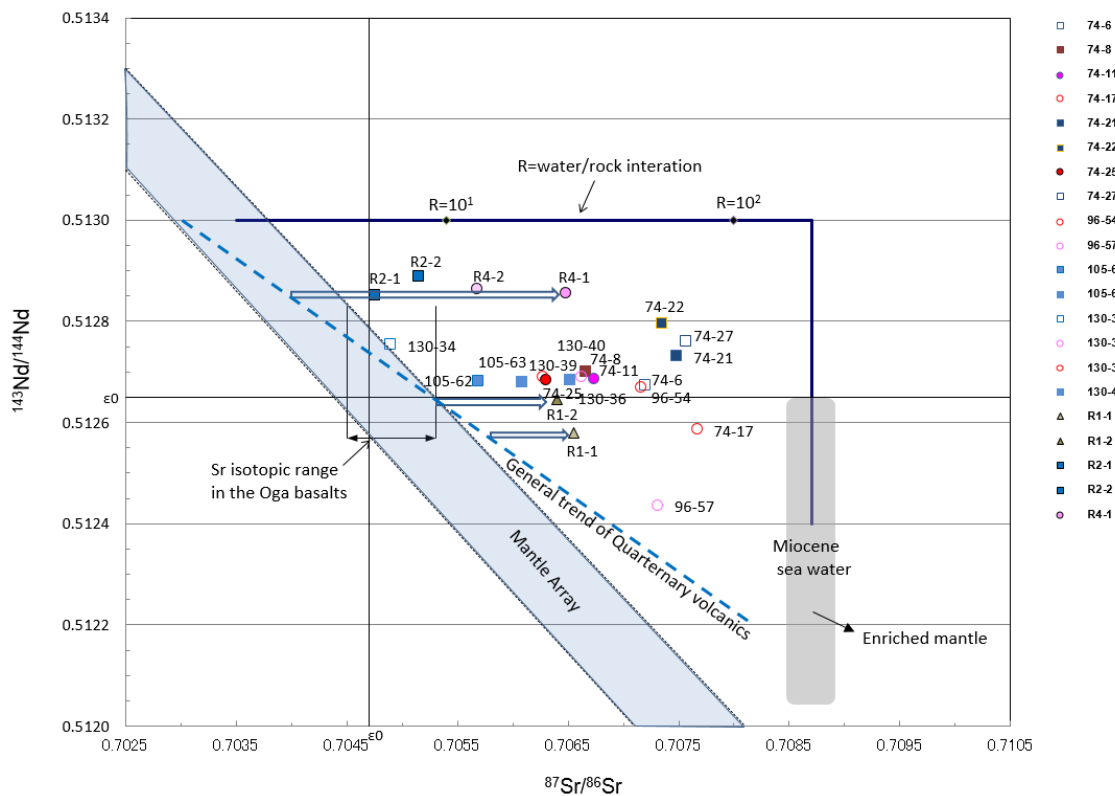


Fig. 7-9 Nd-Sr isotopic ratios of rocks from the Nurukawa Kuroko deposit. Quaternary volcanic rock domains a are modified after Cousens and Allan (1992). Sr isotopic ranges for rocks of the Oga Peninsula are from Ohki et al. (1994).

7.4. 温川鉱床を形成した熱水の水素・酸素同位体比とその起源

測定された粘土鉱物の水素同位体組成と石英の酸素同位体組成から、生成温度と鉱物-水間の同位体分別係数を考慮して、温川鉱床を形成した熱水の組成を推定した (Fig. 7-10)。カオリン、絹雲母、石英の同位体分別係数は、それぞれ、Sheppard & Gilg (1996), Marumo et al. (1980), Matsuhisa et al. (1979)を用いた。含金珪鉱と礫状黒鉱の生成温度は、それぞれ均質化温度から得られた値の 250~300°Cおよび 200~280°Cを用いて計算した。

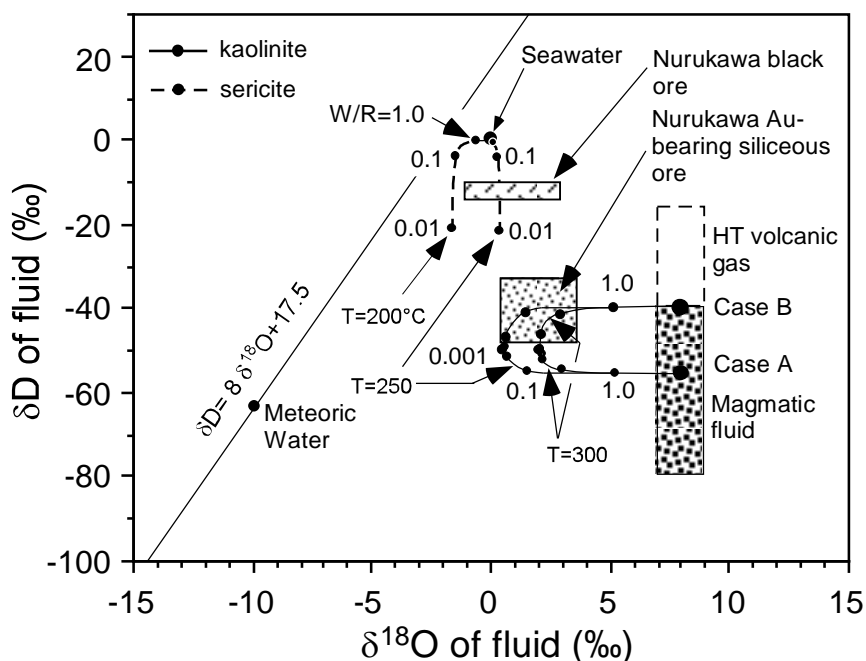


Fig. 7-10 The hydrogen and oxygen isotopic ratios of ore fluid responsible for the formation of Au-bearing siliceous and black ores from No. 5 ore body. Those of seawater, magmatic fluid (Taylor, 1979), high temperature (HT) volcanic gas (Matsuo et al., 1974; Matsubaya et al. 1975, Giggenbach, 1992) and meteoric water are also shown in the diagram. Water/rock ratios of fluids of the Au-bearing siliceous ores (thin solid lines) and the black ores (broken lines) were calculated using fractionation factors of kaolinite-water (Sheppard & Gilg, 1996), sericite-water (Marumo et al., 1980) and quartz-water (Matsuhisa et al., 1979). Case A: Calculation of δD and $\delta^{18}O$ values of hydrothermal solution forming Au-bearing siliceous ores of No. 5 orebody, Nurukawa deposit, assuming magmatic water derived from mantle. Case B: Calculation of δD and $\delta^{18}O$ values of hydrothermal solution forming Au-bearing siliceous ores of No. 5 orebody, Nurukawa deposit, assuming magmatic water having intermediate value between magmatic water derived from mantle and high temperature volcanic gas associated with volcanism of island arc.

含金網状珪鉍の石英から直接抽出した流体包有物の δD 値は-50 - -40‰を示す(Table 7-1). また, 含金網状珪鉍のカオリンから推定される鉍化流体の δD 値は-48 - -33‰を示し, 含金網状珪鉍の石英から直接抽出した流体包有物の δD 値と重複する. 一方, 礫状黒鉍の絹雲母から推定される鉍化流体の δD 値は-14 - -10‰を示し, 含金珪鉍のカオリンから推定される δD 値および石英から直接抽出した流体包有物の δD 値より海

水に近い δD 値を示す。このように、礫状黒鉱の δD 値は含金網状珪鉱の δD 値と明瞭な違いを示すことから、初期に形成された網状珪鉱から礫状黒鉱にかけて、鉱液の δD 値が海水に近い値に変化したことが推定される。

含金網状珪鉱の石英から推定される鉱液の $\delta^{18}O$ 値は $+0.3 - +3.3\%$ を示す。また、Yamada (1988) で報告された黒鉱の晶洞中の石英の $\delta^{18}O$ 値から推定される鉱液の $\delta^{18}O$ 値は $-1.1 - +2.9\%$ を示す。両者の酸素同位体比は比較的類似した値を示す。

温川鉱床の形成に関与した熱水の起源を推定するために、 $200^{\circ}C$ 、 $250^{\circ}C$ 、 $300^{\circ}C$ の温度条件、起源の水を天水、海水、マグマ水とし、閉鎖系での岩石（デイサイト、 $+7\%$ ）と水との同位体交換反応を仮定し、水/岩石比を 10, 1.0, 0.1, 0.01, 0.001 に変化させて Field and Fifierek (1985) の方法と同様な方法で熱水の水素・酸素同位体比の計算を行った。計算に基づくと、海水、マグマ水、天水のいずれの起源でも水/岩石比は、0.1 以下の岩石優勢の環境でなければ、温川鉱床を形成した流体は形成されないことになり、鉱床形成に大量の熱水が必要とされることは調和的ではない。含金網状珪鉱と黒鉱を形成した熱水の $\delta^{18}O$ 値は $200\sim 300^{\circ}C$ でデイサイト質火山岩類のような岩石と熱水が反応した時の値に類似する。このことは初成的な鉱化流体が深部から温川鉱床近傍に移動してきたときに鉱床周辺のデイサイト質火山岩類と $200\sim 300^{\circ}C$ で同位体交換反応を起こしたことで、鉱化流体の初成的な酸素同位体比が、本研究で推定された熱水の酸素同位体比に変化した可能性を示唆する。網状含金珪鉱、層状含金珪鉱、層状黒鉱の母岩が、原岩の組織をとどめないほど強い変質作用を被っていることは、鉱床近傍での水/岩石反応の存在を示唆していると考えられる。以上のことから、石英と同位体的に平衡な熱水の酸素同位体比からは、初生的な鉱化流体の特徴を推定することは難しいと考えられる。

一方、岩石中の水素含有量は、新鮮な岩石では含水鉱物が少なく、岩石全体としての水素含有量も小さい。従って、200~300°Cでデイサイト質火山岩類と鉱液が水/岩石反応を起こした場合には、変質鉱物の水素同位体比から推定される熱水の水素同位体比は、岩石の初成的な水素同位体比の特徴よりも鉱化流体の初生的な特徴を残していると考えられる。推定された熱水の水素同位体比に基づくと、網状含金珪鉱を形成した熱水は、マグマ水や天水のような低い水素同位体比を持つことから、マグマ水ないしは天水起源と考えられるが、地質学的環境を考慮すると天水の可能性は極めて低く、マグマ水起源の可能性が考えられる。網状含金珪鉱には、カオリンのように酸性で安定な鉱物が伴われ、網状含金珪鉱を形成した鉱液がマグマ起源であるとする考えと調和的である。このことは、本研究で推定された含金珪鉱を形成した熱水の水素同位体比を持つマグマ水が存在すれば、温川鉱床の含金珪鉱が形成される可能性を示唆している。この水素同位体比は、 $\delta D = -50 \text{ - } -33\text{‰}$ で、マントル由来のマグマ水 ($\delta D = -80 \text{ - } -40\text{‰}$, $\delta^{18}O = +7 \text{ - } +9\text{‰}$ (Taylor, 1979)) と島弧のマグマ水 ($\delta D = -23 \text{ - } -28\text{‰}$, $\delta^{18}O = +6.3 \text{ - } +7.2\text{‰}$ (薩摩硫黄島, Matsuo et al., 1974, 松葉谷ほか, 1975 ; $\delta D = -10 \text{ - } -30\text{‰}$, $\delta^{18}O = +6.2 \text{ - } +9.2\text{‰}$ (プレート収束域の島弧 (カムチャッカ, 日本, フィリピン, インドネシア, ニュージーランド等) (Giggenbach, 1992)) の中間的な値になる。

近年、黒鉱鉱床形成は背弧海盆の環境から島弧の環境への転換期に形成されたとする考えが提案されている (Yamada and Yoshida, 2011; Yamada et al., 2012)。日本海の拡大が活発であった背弧海盆の環境では、マグマ水の水素同位体比はマントル由来のマグマ水に類似することが期待され、島弧環境でのマグマ水の水素同位体比は島弧のマグマ水に類似することが期待される。含金珪鉱を形成した熱水の水素同位体比は、マントル由来のマグマ水と島弧のマグマ水の中間的な値を持っており、温川鉱床における黒鉱鉱床形成は、背弧海盆の環境から島弧の環境への転換期に形成された可能性や、

同鉱床がより島弧的な環境で形成された可能性が示唆される。このことは、温川鉱床の下盤デイサイト (R4) の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比が Yamada et al. (2012) の R1 (10Ma 頃のデイサイト溶岩) の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 同位体比に類似することも調和的である。

一方、層状黒鉱を形成した熱水は、海水に近い水素同位体比を持つことから主に海水起源の熱水と考えられる。しかしながら、層状黒鉱を形成した熱水は、海水に比較すると少し低い水素同位体比を持つことから、マグマ水起源の流体と海水起源の熱水の混合の可能性も考えられる。層状黒鉱にもカオリンを伴う層が夾在されることから、層状黒鉱を形成した熱水がマグマ水起源の流体と海水起源の熱水の混合とすることとも矛盾はしない。

温川鉱床を形成した熱水系は大局的には海水が循環する熱水系であると考えられるが、その中でデイサイトマグマないし、より深部のマグマからマグマ水が供給されるようなシステムであると考えられる。Cu や Au などはマグマ水とともに運搬されてきた可能性がある。

8. 結論

本論文では温川鉱床の地質学的，鉱床学的，鉱物学的，地球化学的特徴について考察し，以下の結論を得た．

- 1) 温川鉱床第5鉱体は，鉱化作用の様式分布，形状の特徴から，母岩を交代した珪鉱部と海底面に堆積した層状黒鉱に大別される．珪鉱は，含金網状珪鉱および含金層状珪鉱と，金に乏しい黒鉱質珪鉱から構成され，前者を後者が網状に充填する産状を呈する．層状黒鉱は緻密質黒鉱と礫状黒鉱の二つに分けられる．鉱物組み合わせに基づくと，含金網状珪鉱を形成した熱水は，層状黒鉱に比べて，高温でより酸化かつ酸性の熱水であったと考えられる．
- 2) 含金網状珪鉱のカオリンの δD 値は-62 - -49‰を，礫状黒鉱中の縞状カオリンの δD 値は-62 - -58‰を示し，いずれも他の黒鉱鉱床のカオリンより低い δD 値を示す．一方，礫状黒鉱の絹雲母の δD 値は-41 - -37‰を示し，一般的な黒鉱鉱床の粘土鉱物の δD 値と類似する．温川鉱床の含金珪鉱の石英および絹雲母変質を伴う鉱床下盤の全岩の $\delta^{18}O$ 値は，それぞれ+9.2 - +10.2‰，+9.8 - +10.6‰を示し，他の黒鉱鉱床の値に比べて高く，他の一般的な黒鉱鉱床を形成した流体の酸素同位体比とは異なる可能性がある．
- 3) 含金網状珪鉱の石英から直接抽出した流体包有物の δD 値は，-50 - -44‰を示す．また，含金網状珪鉱のカオリンから推定される鉱化流体の δD 値は-48 - -33‰を示し，含金網状珪鉱の石英から直接抽出した流体包有物の δD 値と重複する．一方，礫状黒鉱の絹雲母から推定される鉱化流体の δD 値は-14 - -10‰であり，含金珪鉱のカオリンから推定される δD 値および石英から直接抽出した流体包有物の δD 値より海水に近い δD 値を示し，初期に形成された網状珪

鉍から礫状黒鉍にかけて、鉍液の δD 値が海水に近い値に変化したことが推定される。

- 4) 温川鉍床のデイサイトの Zr/TiO_2 比は、Yamada et al. (2012)で報告された黒鉍鉍床に直接関連したデイサイト (R4) よりも、黒鉍鉍床形成後のデイサイト (R2) に類似する傾向を示す。 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 同位体比も、Yamada et al. (2012)の R4 や R2 よりも $^{143}Nd/^{144}Nd$ 同位体比が低く、R1 (10Ma のデイサイト溶岩) の $^{143}Nd/^{144}Nd$ 同位体比に類似する。このことから、温川黒鉍鉍床形成は、大館—小坂黒鉍地域とは異なり、10Ma 頃のデイサイトが活動した環境に類似する環境で形成されたと考えられる。
- 5) 含金珪鉍を形成した熱水の水素同位体比は、-40‰程度であり、マントル由来のようなマグマ水と島弧のマグマ水の間間的な値を持っており、黒鉍鉍床形成は背弧海盆の環境から島弧の環境への転換期に形成されたとする考えに調和的である。一方、層状黒鉍を形成した熱水は、海水に近い水素同位体比を持つことから主に海水起源の熱水と考えられが、海水に比較すると低い水素同位体比を持ち、マグマ水起源の流体と海水起源の熱水との混合の可能性が高い。

引用文献

Barton, P. B. Jr. and Toulmin, P. III. (1966): Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.*, 61, 815-849.

Barton, P. B. Jr. and Skinner, B. J. (1979): Sulfide mineral stabilities. Chapter 7 in *Geochemistry of Hydrothermal Deposits*, 2nd , H. L. Barnes ed., John Wiley and Sons Inc., 278-403.

Bence, A. E. and Albee, A. L. (1968): Empirical correlation factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.*, 76, 382-403.

de Ronde, C.E.J., Hannington, M.D., Stoffers, P., Wright, I.C., Ditchburn, R.G., Reyes, A.G., Baker, E.T., Massoth, G.J., Lupton, J.E., Walker, S.L., Greene, R.R. Soong, C.W.R., Ishibashi, J., Lebon, G.T., Bray, C.J. and Resing, J.A. (2005): Evolution of a submarine magmatic-hydrothermal system: Brothers Volcano, southern Kermadec arc, New Zealand, *Econ. Geol.*, 100, 1097–1133.

Dubé, B., Mercier-Langevin, P., Hannington, M., Lafrance, B., Gosselin, G. and Gosselin, P. (2007): The LaRonde Penna World-Class Au-Rich Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Abitibi, Québec: Mineralogy and Geochemistry of Alteration and Implications for Genesis and Exploration, *Econ. Geol.*, 102, 633-666.

Field, C. W. and Fifarek, R. H. (1985): Light stable-isotope systematics in the epithermal environment, Chapter 6 in *Geology and Geochemistry of Epithermal Systems*, J. M. Robertson ed., *Reviews in Economic Geology*, 2, 99-128.

- Gena K., Mizuta T., Ishiyama D. and Urabe T., (2001). Acid-sulphate alteration and mineralization in the Desmos caldera, Manus back-arc basin, Papua New Guinea, *Resource Geol.*, 51, 31-44.
- Giggenbach, W. F. (1992): Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin: *Earth Planet. Sci. Letters*, 113, 495-510.
- 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*, No. 5, 395-411.
- Hattori, K. and Sakai, H. (1979): D/H ratios, origins, and evolution of the ore-forming fluids for Neogene veins and Kuroko deposits of Japan, *Econ. Geol.*, 74, 535-555.
- 広瀬和世・石山大三・石川洋平・松枝大治（1988）：青森県温川鉱床第5鉱体の黒鉱及び含金珪鉱鉱化作用．秋田大学鉱山学部研究報告，第9号，9-18.
- 広渡文利・田口幸洋（1978）：EPMAによる自然金の定量分析法．日本の金銀鉱石第二集，日本鉱業会金銀鉱石研究委員会編，101-115.
- Ishiyama, D., Shinoda, K., Shimizu, T., Matsubaya, O. and Aikawa, N. (1999): Structural states and isotopic compositions of water in hydrothermal quartz. *Econ. Geol.*, 94, 1347-1352.
- 北逸郎・松葉谷治（1983）：フッ素法によるケイ酸鉱物の酸素同位体比の測定について．秋田大学鉱山学部地下資源研究施設報告，第48号，25-34.
- 金属鉱業事業団（1976）：広域調査報告書「北鹿北地域」昭和50年度，25p.
- 金属鉱業事業団（1978）：広域調査報告書「北鹿北地域」昭和52年度，20p.

Makishima, A., Nath, B. N. and Nakamura, E. (2008): New sequential separation procedure for Sr, Nd and Pb isotope ratio measurement in geological material using MC-ICP-MS and TIMS. *Geochemical Journal*, 42, 237-246.

Marumo, K., (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*, 53, 2915-2924.

Marumo, K., Nagasawa, K. and Kuroda, Y. (1980): Mineralogy and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals in the Ohnuma geothermal area, Northeastern Japan, *Earth Planet. Sci. Let.*, 47, 255-262.

Marumo, K., Longstaffe, F. J. and Matsubaya, O. (1995): Stable isotope geochemistry of clay minerals from fossil and active hydrothermal systems, southwestern Hokkaido, Japan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2545-2559.

松葉谷治・越中浩（1982）：同位体比測定用質量分析計 MAT250 による水素同位体比の測定について。秋田大学鉱山学部地下資源研究施設報告，第 47 号，11-17。

Matsubaya, O. and Marumo, K. (1985) : Hydrogen isotope evidence for conservation of water in clay minerals, *Proceedings of fifth international symposium on water-rock interaction*, 382-385.

松葉谷治・上田 晃・日下部実・松久幸敬・酒井 均・佐々木昭（1975）：薩摩硫黄島および九州のニ，三の地域の火山ならびに温泉についての同位体化学的調査報告。地質調査所月報，26, 375-392.

- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. R. and Clayton, R. N. (1979): Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1131-1140.
- Matsuo, S., Suzuoki, T., Kusakabe, M., Wada, H. and Suzuki, N. (1974): Isotopic and chemical composition of volcanic gases from Satsuma-Iwojima, Japan, *Geochem. J.*, 8, 165-173.
- Mercier-Langevin, P., Dubé, B., Hannington, M., Davis, D. W., Lafrance, B. and Gosselin, G. (2007a): The LaRonde Penna Au-Rich Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Abitibi Greenstone Belt, Quebec: Part I. Geology and Geochronology *Econ. Geol.*, 102, 585-609.
- Mercier-Langevin, P., Dubé, B., Hannington, M., Richer-Lafleche, M. and Gosselin, G. (2007b): The LaRonde Penna Au-Rich Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Abitibi Greenstone Belt, Quebec: Part II. Litho geochemistry and Paleotectonic Setting, *Econ. Geol.*, 102, 611-631.
- 西谷義興・谷村昭二郎・小西尚俊・山田亮一・佐藤昌雄（1986）：温川鉍床の探査 - 発見の経緯と地質・鉍床の概要，*鉍山地質*，36，149-161.
- 佐藤寿一・荒金敏光・伊藤俊彦・小野修二（1981）：秋田県銀山黒鉍鉍床の鉍石鉍物，*日本鉍業会誌*，97，1-6.
- 周藤賢治・佐藤誠・大木淳一（2008）：新潟油・ガス田地域の中新世火山岩と海水の相互作用：石油・天然ガスを胚胎する火山岩の Sr および Nd 同位体比，*石油技術協会誌*，73，517-530
- Sheppard, S. M. F. and Gilg, H. A. (1996): Stable isotope geochemistry of clay minerals, *Clay Minerals*, 31, 1-24.

Sweatman, T. R. and Long, J.V. P., (1969): Quantitative electron probe microanalysis of rock-forming minerals, *J. Petrology*, 10, 332-379.

Tanaka, T; Togashi, S; Kamioka, H; et al., (2000): JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology*, 168, 279-281.

Taylor, H. P. Jr. 1979. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In H. L. Barnes (ed), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd: 236-277. New York: John Wiley & Sons Inc.

Tontini, C., F., Davy B., De Ronde, C.E.J. Embley, R.W., Leybourne, M. and Tivey, M. A. (2012): Crustal magnetization of Brothers volcano, New Zealand, measured by autonomous underwater vehicles: geophysical expression of a submarine hydrothermal system, *Econ. Geol.*, 107, 1571–1581.

山田亮一・須山俊明・大串融（1987）温川鉍床の高含金珪鉍について，*鉍山地質*， 37， 109-118.

山田亮一・西谷義興・谷村昭二郎・小西尚俊（1988）温川鉍床の現況と開発後の知見．*鉍山地質*， 38， 309-322.

Yamada, R. (1988): *Geology of the Au-Ag-Rich Kuroko Deposit at Nurukawa, Aomori Prefecture*. Society of Mining Geologists of Japan, Guidebook 3 (Kuroko Deposits and Geothermal Fields in Northern Honshu): 26-38.

山田亮一・吉田武義（2002）北鹿とその周辺地域における新第三紀火山活動の変遷と黒鉍床の鉍化期との関連－火山活動年代の検討－，*資源地質*， 52， 97-110.

Yamada, R. and Yoshida, T. (2004): Volcanic sequences related to Kuroko mineralization in the Hokuroku district, Northern Japan, *Resource Geology*, 54, 399-412.

Yamada, R. and Yoshida, T. (2011): Relationships between Kuroko volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits, felsic volcanism, and island arc development in the northeast Honshu arc, Japan, *Miner. Deposita*, 46, 431–448.

Yamada, R., Yoshida, T. and Kimura, J. (2012): Chemical and isotopic characteristics of the Kuroko-forming volcanism, *Resource Geol.*, 62, 369–383.