

熱水変質に伴う希土類元素の地球化学的挙動: 熱水系における Am, Cm の移行遅延に対する示唆

鹿園直建* 小川泰正*

熱水性鉱床（黒鉱鉱床）地域の熱水変質を受けた玄武岩質、デイサイト質岩石中の希土類元素の分析を行った。希土類元素の地球化学的特徴（軽希土類/全希土類比, La/Sm 比, Eu 異常）は, K_2O インデックス ($= K_2O / (K_2O + Na_2O + CaO + MgO) \times 100$)、酸素同位体組成 ($\delta^{18}O$) と関係していることが明らかになった。この関係は、軽希土類元素が熱水性鉱床生成の場およびその近くにおいて、岩石から熱水へほとんど移行せず、また、熱水から岩石へ付加されたであろうことを示している。Am と Cm の化学的類似元素である軽希土類元素の地球化学的挙動は、もしも熱水が処分場へ来て廃棄物体と接したとしても、Am, Cm も熱水作用により高レベル放射性廃棄物ガラス固化体から熱水へほとんど移行しないことを示唆する。

Keywords: 高レベル放射性廃棄物, ナチュラルアナログ, 放射性核種, 地層処分, 熱水変質, 希土類元素, 化学的類似元素, アメリシウム, キュリウム

Rare earth element (REE) contents of hydrothermally altered dacitic and basaltic rocks in the Kuroko mining area were analyzed. It was found that geochemical features of REE (Light REE/Total REE ratio, La/Sm ratio, Eu anomaly) are related to K_2O index ($= K_2O / (K_2O + Na_2O + CaO + MgO) \times 100$) and oxygen isotopic composition ($\delta^{18}O$). This relation indicates that LREE (light rare earth element) did not remove from the rocks to hydrothermal solution and were probably added to the rocks from hydrothermal solution at and near the site of hydrothermal ore deposition. This geochemical behavior of LREE which are considered to be chemical analogue elements for Am and Cm suggests that Am and Cm would not remove from the high level nuclear waste glass if the hydrothermal solution ascent to the disposal site and contacted with the high level nuclear waste.

Keywords: high level nuclear waste, natural analogue, radioactive element, geological disposal, hydrothermal alteration, rare earth elements, chemical analogue elements, Am, Cm

1 緒言

高レベル放射性廃棄物（ガラス固化体および使用済み核燃料）より、さまざまな放射性核種が放出されるが、その中でも Am, Cm の濃度は比較的高い。Am (241, 243), Cm (243, 244, 245) は、天然には存在しない放射性核種であり、これらの長期的挙動は、化学的類似元素である希土類元素の挙動を知ることにより類推される。

わが国は、火成活動・熱水活動が盛んになされている所であり、放射性廃棄物処分場がこれらの影響を受ける可能性もある。マグマが処分場に直接貫入する可能性は非常に低い、熱水活動は広範囲でなされるので、熱水活動による放射性核種の挙動に対する影響について明らかにしておく必要がある。この熱水シナリオに関するナチュラルアナログ研究は、その重要性にもかかわらずわが国ではほとんどなされていない。また、使用済み核燃料を地下処分した場合、温度が高く、まわりの地層中の地下水温度が高くなることが考えられる。そこで、以上の点を踏まえて、黒鉱鉱床^(注1) 地域での熱水変質作用に伴われる希土類元素の地球化学的挙動に関する研究を行ったので、ここで報告し、とくに、熱水系における希土類元素の挙動についての考察を行う。

2 熱水性鉱床地域の希土類元素に関するこれまでの研究

わが国の代表的な熱水性鉱床である黒鉱鉱床地域での希土類元素に関するこれまでの研究として、中性子放射化分析法による黒鉱鉱床地域の鉱石および変質母岩の希土類元素の分析的研究があげられる[1]。この研究では、以下の点が明らかにされている。

(1)黒鉱鉱石上盤の変質玄武岩で Eu 正異常がみられる。これは、鉱床をもたらした熱水が Eu 正異常を持っていることを反映していると思われる。

(2)黒鉱鉱床下盤の変質デイサイト、硬石膏で Eu 負異常がみられる。これは、熱水-デイサイト間の反応で熱水は還元元的であるので、Eu がデイサイトから Eu^{2+} としてとられるためであろう。

(3)緑泥石に富む上盤変質玄武岩で Ce 負異常がみられる。これは、Ce が+4 価として海水からとられ、Ce 負異常となった海水と玄武岩が海水/玄武岩比の大きい条件で反応をしたためであろう。

(4)エピソードに富む上盤変質玄武岩で Ce 負異常、Ce 正異常がみられる。これも(3)と同様に、海水と玄武岩との反応によると思われる。

これらの特徴は、新鮮な火山岩と比べると、明らかに異なり、熱水変質作用、鉱化作用によってもたらされたことが明らかである。しかしながら、[1]では、分析試料数が少なく、熱水変質作用に伴う希土類元素の挙動に関して考

Geochemical behavior of rare earth elements associated with hydrothermal alteration: Implication for the migration and retardation of Am and Cm in hydrothermal system by Naotatsu Shikazono (sikazono@apple.keio.ac.jp), Yasumasa Ogawa

*慶應義塾大学 理工学部 応用化学科 地球化学研究室

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

(注1) 黒鉱鉱床とは、わが国に存在する代表的な熱水性鉱床である。中新世(約 1,500 万年前)の日本海海底火山活動に伴われた熱水活動により生成した。海底近くで下から上昇する熱水 (350℃~200℃) と低温の海水との混合により、硫化鉱物、硫酸塩鉱物等が沈殿してできたと考えられている。銅、鉛、亜鉛、金、銀等多くの重金属元素が濃集する。

察がなされておらず、希土類元素の移行遅延メカニズムと放射性廃棄物地層処分との関連性については論じられていない。

そこで、本研究では以下の点を留意し研究を実施した。(1)なるべく系統的に多くの試料を採取し、これらの分析を行う、(2)他の熱水変質作用の指標（酸素同位体組成 ($\delta^{18}\text{O}$)、 K_2O インデックス、変質インデックス(A.I.)等)と希土類元素濃度比率との比較・検討を行う、(3)以上のデータをもとに、熱水変質作用による希土類元素の地球化学的挙動を明らかにし、放射性核種 ($\text{Am}241$, 243 , $\text{Cm}243$, 244 , 245) の熱水環境下での移行遅延メカニズムについての考察を行う。

3 分析試料と結果

3.1 ボーリングコア試料分析

3.1.1 分析試料

歌田ほか [2]は、北鹿地域約 56km^2 を 21 本の測線でカバーし、その測線に沿って変質分帯に関する詳細な研究を行った。本研究では、鉱体の分布の中心を北東-南西に切る測線 dd'および北西-南東に切る GG'の 2 本の測線のボーリングコアから試料を採取した (Fig.1)。

歌田ほか [2]によると、黒鉱鉱床に伴う変質帯には、(1)中心から外側へ向けて、緑泥石-絹雲母帯 (CS zone) → 混合層粘土鉱物帯 → モンモリロナイト帯 (Mt zone) → 方沸石帯 → モルデン沸石帯という変質分帯を示すものと、(2)中心にカリ長石帯 (Kf zone) があり、それ以外は(1)と同じ変質分帯を示すものがある。Fig.2 に Fig.1 の測線 GG', dd'断面の変質分帯を示した。

松久・歌田[3]は、Fig.1 に示すボーリングコア試料の酸素同位体組成をはかり、酸素同位体組成値 ($\delta^{18}\text{O}$) は、全体として、 $+5.9\sim+20.3\text{‰}$ にあり、鉱体直下に極大値を持ち、鉱体から側方および上部に向かって増大する分布を持つことを示した。

3.1.2 分析結果

上記試料を蛍光 X 線分析法 (XRF) により主成分元素、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により希土類元素、微量元素の分析を行った。これらの分析結果および酸素同位体組成を Table 1 にまとめた。

コンドライトで規格化した希土類元素パターン (Fig.3) より、変質デイサイトの希土類元素の特徴として、以下があげられる。

(1) Eu 負異常がみられる。

新鮮なデイサイトは Eu 負異常を持つが、変質作用によりこの負異常が大きくなった可能性がある。

(2) Eu 正異常がみられない。

このことは、鉱床をもたらした熱水はもともと Eu 正異常を持つと思われるが、このような熱水から Eu が変質デイサイトに添加したとはいえないことを示唆している。

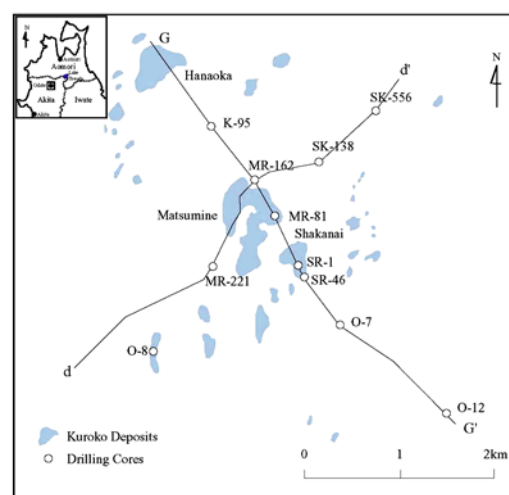


Fig.1 Location of drilling cores studied in Hanaoka - Shakanai - Matsumine district. Shaded part means Kuroko ore body.

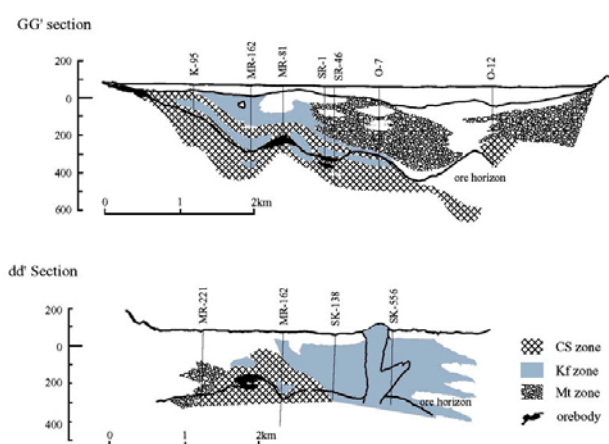


Fig.2 Hydrothermal alteration zoning in GG' and dd' sections in Fig.1 (Utada et al., 1983). CS zone: chlorite-sericite zone, Kf zone: K-feldspar zone, Mt zone: montmorillonite zone.

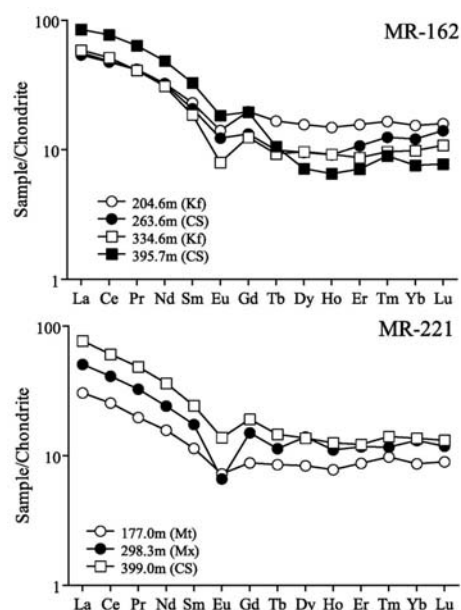


Fig.3 Chondrite-normalized REE pattern (MR-162, MR-221) for drill-core samples.

Table 1 Analytical data on the samples from drilling cores. Oxygen isotopic data are taken from Matsuhisa and Utada [3].

Alteration zone drilling core depth	CS zone									KF Zone					Mx Zone		Mt Zone				Md zone
	MR162		MR81			SR46	O7	MR221	K155	MR162	O7	SK138	SK556	O7	MR221	SR46	O12	MR221	O8	O12	
	263.6m	395.7m	239.4m	274.5m	372.0m	509.8m	509.4m	399.0m	253.0m	204.6m	334.6m	356.4m	275.0m	281.0m	376.5m	298.3m	249.7m	165.0m	177.0m	66.5m	127.5m
$\delta^{18}\text{O}$	10.2	6.9	8.0	7.0	5.9	6.4	9.5	12.2	7.4	10.7	8.3	13.4	7.8	8.4	12.2	13.3	11.1	19.2	16.9	17.5	19.4
SiO ₂	71.98	73.77	65.57	70.00	63.90	76.27	69.48	75.94	59.65	74.42	72.20	68.56	79.01	69.23	75.33	70.86	74.50	70.11	70.86	73.30	64.19
TiO ₂	0.38	0.27	0.40	0.39	0.36	0.18	0.30	0.27	0.37	0.24	0.29	0.35	0.18	0.18	0.22	0.30	0.40	0.31	0.26	0.26	0.41
Al ₂ O ₃	13.27	13.48	17.97	17.36	19.37	11.19	13.26	11.77	18.16	12.87	13.84	13.07	7.70	14.33	11.89	12.83	12.88	12.38	12.56	11.50	13.33
Fe ₂ O ₃	2.61	2.66	2.34	1.86	3.12	1.87	4.28	2.18	6.06	1.49	2.30	3.63	3.42	2.88	1.74	3.27	1.20	2.57	1.51	1.74	2.71
MnO	0.17	0.02	0.06	0.05	0.01	0.06	0.11	0.07	0.28	0.07	0.12	0.13	0.15	0.09	0.07	0.04	0.01	0.11	0.45	0.06	0.06
MgO	1.78	1.01	2.50	2.10	1.13	2.65	2.76	0.94	2.73	0.87	1.88	2.89	1.78	2.06	1.91	1.24	0.73	1.74	0.97	2.85	1.30
CaO	0.25	0.20	0.80	0.81	0.23	0.12	0.23	0.60	0.26	0.55	0.22	0.77	1.30	0.13	0.33	1.22	1.58	1.52	1.99	1.38	1.92
Na ₂ O	1.53	0.00	0.63	1.12	0.04	0.08	0.99	3.72	0.09	2.41	2.04	1.06	0.06	0.16	1.91	2.57	3.32	2.96	2.96	1.63	2.45
K ₂ O	2.93	4.11	4.76	4.35	5.94	2.92	3.62	1.43	5.70	4.48	5.19	4.30	3.13	6.96	2.61	2.94	3.90	1.11	1.11	0.40	3.01
P ₂ O ₅	0.05	0.08	0.05	0.06	0.08	0.01	0.04	0.03	0.03	0.03	0.05	0.06	0.03	0.03	0.04	0.04	0.07	0.03	0.03	0.08	0.08
LOI	3.75	3.80	4.26	3.82	4.96	3.16	3.89	1.66	5.09	1.73	2.59	3.65	2.68	2.47	2.77	3.08	1.17	6.10	6.59	4.97	9.33
Total	98.70	99.38	99.35	101.92	99.12	98.52	98.95	98.61	98.42	99.15	100.71	98.48	99.44	98.52	98.81	98.39	99.77	98.95	99.28	98.10	98.79
A.I.	72.55	96.20	83.53	77.01	96.39	96.60	83.95	35.38	96.00	64.38	75.78	79.66	78.39	96.92	66.86	52.42	48.62	38.85	29.59	51.87	49.64
K ₂ O Index	45.10	77.22	54.77	51.95	80.97	50.67	47.66	21.32	64.91	53.96	55.64	47.65	50.02	74.78	38.62	36.83	40.95	15.10	15.78	6.35	34.68
MgO Index	27.45	18.99	28.76	25.06	15.42	45.92	36.29	14.06	31.10	10.41	20.15	32.01	28.37	22.14	28.24	15.59	7.67	23.74	13.80	45.52	14.96
La	19.8	31.1	14.7	30.3	29.7	25.7	22.9	28.3	41.5	20.7	21.6	13.8	41.7	31.5	17.8	18.6	17.8	19.2	11.2	17	23.6
Ce	45.6	73.9	33.8	65.9	68.3	55.9	47.6	58.1	88.7	46.3	49.3	31.8	84.5	66.1	38.6	39.3	39.1	42.8	24.4	35.5	52.8
Pr	5.69	8.74	4.18	7.62	7.99	6.68	5.13	6.65	10.3	5.75	5.63	3.86	9.94	7.32	4.56	4.48	4.77	5.12	2.7	4.04	6.4
Nd	22.8	34.5	15.7	29.5	30.3	25.2	18.3	25.8	39.3	25.1	22.1	16.4	36.9	28.6	18	17.2	19.3	20.6	11.2	15.9	26.5
Sm	4.79	7.6	3.97	6.37	6.01	5.28	3.58	5.63	7.51	5.33	4.31	3.91	6.86	5.53	4.31	4.02	4.48	4.83	2.63	3.48	6.11
Gd	1.07	1.6	0.685	0.692	0.75	0.916	0.337	1.2	1.04	1.23	0.696	0.792	0.702	0.856	0.578	0.577	1.1	1.03	0.631	0.504	1.27
Gd	4.06	5.99	5.18	6.41	6.07	6.25	3.6	5.86	4.77	6.04	3.83	4.2	5.26	6.5	4.62	4.59	4.34	4.97	2.7	3.66	6.09
Tb	0.578	0.615	1.02	0.982	0.827	1.03	0.501	0.847	0.908	0.967	0.539	0.713	0.691	0.849	0.776	0.658	0.719	0.813	0.496	0.556	0.991
Dy	3.64	2.73	6.21	5.66	5.01	5.84	2.57	5.22	6.5	5.98	3.68	4.81	4.24	4.66	5.27	5.32	4.34	4.88	3.19	4.66	4.87
Ho	0.779	0.558	1.46	1.19	0.985	1.32	0.574	1.07	1.46	1.27	0.786	1.02	0.73	0.997	1.16	0.944	0.933	0.999	0.665	0.79	0.933
Er	2.68	1.77	4.1	3.63	3.18	3.93	1.94	3.04	4.56	3.91	2.17	3.07	2.16	3	3.5	2.91	2.86	3.04	2.18	2.05	2.99
Tm	0.445	0.32	0.601	0.581	0.446	0.653	0.281	0.5	0.737	0.59	0.344	0.493	0.342	0.469	0.551	0.415	0.48	0.473	0.349	0.32	0.334
Yb	3.01	1.88	3.98	3.59	3.11	3.84	1.83	3.38	4.94	3.83	2.45	3.25	2.28	2.89	3.56	3.25	3.04	3.28	2.15	2.06	2.22
Lu	0.535	0.296	0.617	0.538	0.406	0.646	0.311	0.501	0.78	0.606	0.412	0.491	0.345	0.423	0.594	0.451	0.406	0.499	0.342	0.276	0.326
La/Sm	2.60	2.58	2.33	2.99	3.11	3.65	2.93	3.16	3.48	2.44	3.15	2.22	3.83	3.59	2.60	2.91	2.50	2.50	2.92	3.07	2.63
La/Yb	4.45	11.18	2.50	5.70	6.45	6.87	6.48	5.66	5.68	3.65	5.96	2.87	12.36	7.37	3.38	3.87	3.96	3.96	3.83	5.58	7.25
Eu/Eu*	0.72	0.70	0.46	0.33	0.38	0.28	0.43	0.63	0.50	0.66	0.51	0.59	0.34	0.44	0.39	0.41	0.76	0.64	0.72	0.43	0.63

(3) Ce 異常がみられない。

このことは、海水／岩石比の大きい酸化環境条件（すなわち海底面上）で海水と岩石との相互作用により、変質作用がなされたものではないことを示している。

(4) 左上がりのコンドライト規格化希土類元素パターン（注2）を示す。

新鮮なデイサイトは軽希土類元素に富む左上がりのコンドライト規格化希土類元素パターンを持っている。変質デイサイトでは、この左上がりパターンよりも傾きが急であれば軽希土類元素が熱水から添加されたか、重希土類元素が変質作用により岩石から溶出されたことになる。

以上の(1)–(4)の特徴をより詳細に検討し、変質作用に伴う希土類元素の移行遅延メカニズムを明らかにするために、以下では、軽希土類元素（LREE）／重希土類元素比（HREE）、Eu 異常（Eu/Eu*）（これらの定義は後述）等と他の熱水変質指標をもとに検討する。

3.1.3 希土類元素と酸素同位体組成（ $\delta^{18}\text{O}$ ）、変質分帯、K₂O インデックスとの関係

変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ は、反応に関与した岩石と海水の反応前の $\delta^{18}\text{O}$ 、温度、水／岩石比（W/R）等により決められる。高温領域（250℃以上）では、熱水活動が盛んで、W/Rの大きい条件下では、変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ は、低い値になる。

Fig.4 に $\delta^{18}\text{O}$ と変質インデックス（A.I.; alteration index） $((\text{MgO} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) \times 100 (\%))$ で定

（注2） 希土類地球化学では、岩石の希土類元素濃度をコンドライト中の希土類元素濃度で規格化し、その規格値のパターンをもとに岩石の成因についての議論を行う。コンドライトは地球の起源物質と考えられ、起源物質からさまざまな過程（火成作用等）を経てつくられた岩石のコンドライト規格化希土類元素パターンは変化をする。このパターンをみることで、起源、生成過程を明らかにすることができる。

義される。ここで、MgO 等は重量%）との関係を示した。熱水活動の弱いところでは、モンモリロナイトが生成され、盛んなところでは、モンモリロナイトの絹雲母化、緑泥石化が進行する。そのため、緑泥石－絹雲母帯、混合層粘土鉱物帯、モンモリロナイト帯の順に $\delta^{18}\text{O}$ は小さくなる。この $\delta^{18}\text{O}$ は主として温度によって決められ、温度が低くなると $\delta^{18}\text{O}$ は大きくなる[3]。一方、変質レベルの指標となる A.I.は、絹雲母、緑泥石が存在する強い変質作用を受けたところで大きな値を持つ。Fig.4 より $\delta^{18}\text{O}$ 、A.I.、変質分帯は熱水活動の強さの指標として対応していることがわかる。すなわち、 $\delta^{18}\text{O}$ 、A.I.は、絹雲母化、緑泥石化反応の進行度とみることができる。

変質鉱物は、上記の変質分帯に従い、モンモリロナイト→混合層粘土鉱物→絹雲母・緑泥石という順序で生成する。これらの生成は、以下の(1)、(2)の反応式に従い進行したと考えられる[2]。

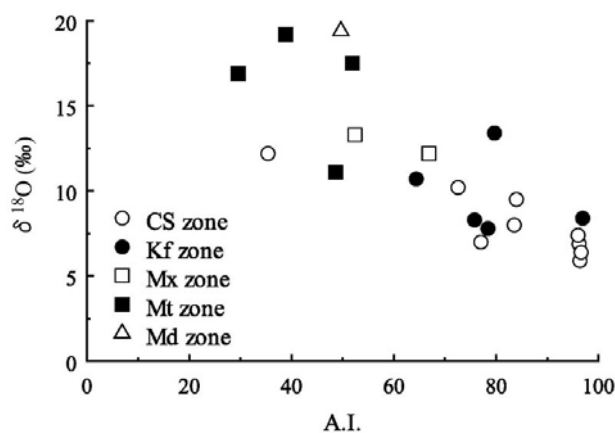


Fig.4 The relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and alteration index (A.I.) for drilling core samples. Md zone : mordenite zone.

モンモリロナイト + K^+

→ 絹雲母 + (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) + 石英 + H_2O (1)

モンモリロナイト + Mg^{2+}

→ 緑泥石 + (Na^+ , Ca^{2+}) + 石英 + H_2O (2)

なお、(1), (2)式は、電荷のバランス、反応係数を省略した簡易式である。

$\delta^{18}O$ と主要元素 (Na, K, Ca, Mg) 濃度の関係をみたところ、どの元素も(1)式、(2)式と調和的な挙動を示していることが明らかにされた。 $\delta^{18}O$ と K_2O , MgO の負の相関は、高温になるほど、モンモリロナイトの絹雲母化、緑泥石化反応の進行度が大きいことを示している。ただし、 $\delta^{18}O$ と MgO の相関性があまりよくないのは、絹雲母化ではマグネシウムが岩石から溶出されるが、逆に緑泥石化では岩石に取り込まれるためである。また、モンモリロナイトから混合層粘土鉱物、絹雲母、緑泥石へと変質が進むにつれて、岩石中からナトリウム、カルシウムが熱水中へ溶出したと考えられる。

次に、モンモリロナイトの絹雲母化、緑泥石化に伴う希土類元素の挙動を推測する。

希土類元素の移行に関しては、Fig.5 より推測される。これらの図で、LREE 比、MREE 比、HREE 比は次式より求められる。なお、LREE は La-Sm, MREE は Er-Lu, HREE は Gd-Ho とする。

$$\left. \begin{aligned} \text{LREE 比} &= (\text{LREE} / \text{Total REE}) \\ \text{MREE 比} &= (\text{MREE} / \text{Total REE}) \\ \text{HREE 比} &= (\text{HREE} / \text{Total REE}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

これらの比の値 (Fig.5) より、変質レベルが高い程 (すなわち $\delta^{18}O$ が低い程)、LREE の割合が高くなり、MREE (中希土類元素)、HREE の割合が減少するといえる。ただし、 $\delta^{18}O$ が 5~15‰ の範囲内では、このような関係が見られるが、15~20‰ では、このような関係はみられない。Fig.5 の LREE 比と $\delta^{18}O$ 、変質分帯の関係は、絹雲母化、緑泥石化に伴い、軽希土類元素の方が重中希土類元素に比べて、熱水から岩石へ付加しやすい、または溶出されにくいことを示している。

Fig.5 には、 $\delta^{18}O$ と Eu 異常 (Eu/Eu^*) の関係も示した。 Eu/Eu^* は以下の(4)式より求めた。

$$Eu/Eu^* = \{2(Eu)_{sp} / (Eu)_{chon}\} / \{(Sm)_{sp} / (Sm)_{chon}\} + \{(Gd)_{sp} / (Gd)_{chon}\} \quad (4)$$

Eu/Eu^* の値は、高温での還元条件下では、+2 価の Eu が +3 価の Eu より熱力学的に安定で[4]、岩石より溶出されやすいため小さくなる。 $\delta^{18}O$ と Eu/Eu^* の間には $\delta^{18}O$ が 5~10‰ の範囲内で正の相関があるように見え、絹雲母化、緑泥石化が進むにつれ、+2 価の Eu が溶出しているように

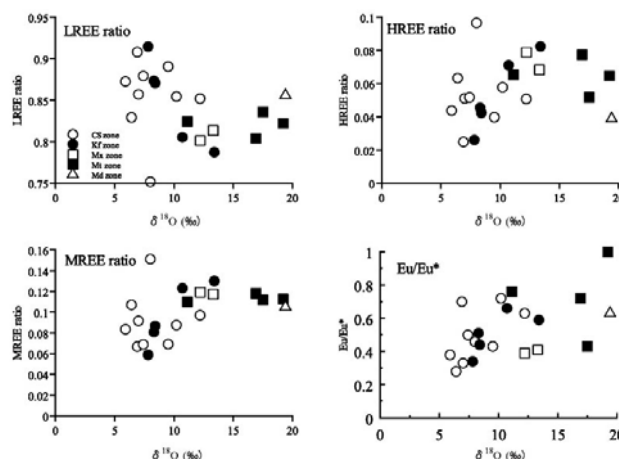


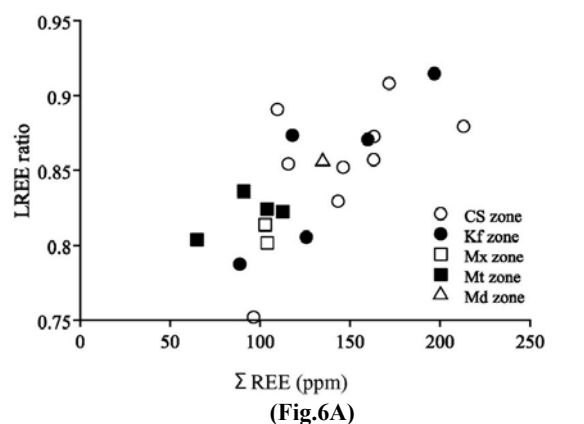
Fig.5 The relationship between LREE ratio and $\delta^{18}O$, MREE ratio and $\delta^{18}O$, HREE ratio and $\delta^{18}O$ and Eu/Eu^* and $\delta^{18}O$ for drill-core samples.

みえる。

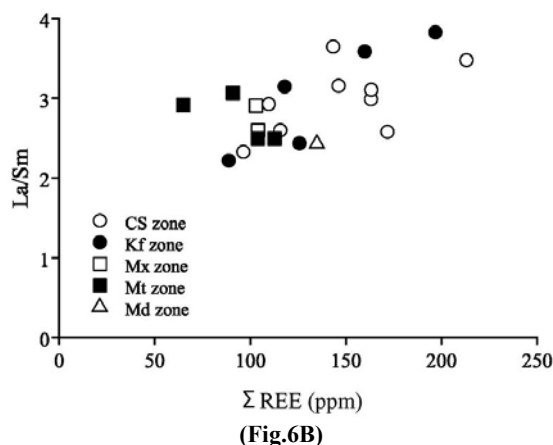
Fig.6 には、LREE 比と全希土類元素濃度 (ΣREE) の関係、および La/Sm と ΣREE の関係を示した。

ここで、La/Sm 比は以下で定義される。

$$La/Sm = \{(La)_{sp} / (La)_{chon}\} / \{(Sm)_{sp} / (Sm)_{chon}\} \quad (5)$$



(Fig.6A)



(Fig.6B)

Fig.6 The relationship between LREE ratio and ΣREE (Fig.6A) and La/Sm and ΣREE (Fig.6B).

これより、LREE 比と Σ REE との対応がよいといえる。このことは、変質が進む程、LREE が MREE, HREE に比べて相対的に増え、 Σ REE も増えることを意味している。

La/Sm 比と Σ REE との対応はあまりよくない。しかし、La/Sm 比が低い (2~3 の範囲) と Σ REE は低く (60~130ppm)、La/Sm 比が高いと (3~4)、 Σ REE は高い (150~200ppm) といえる。

上で、LREE 比、Eu/Eu*等と $\delta^{18}\text{O}$ との関係を示し、これらが変質の度合いの指標として有効である可能性を示した。そこで、次に、これらと K_2O インデックス ($= \text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) \times 100$) との関係を見る。Fig.7 は、 K_2O インデックスと $\delta^{18}\text{O}$ 、および MgO インデックス ($= \text{MgO} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}) \times 100$) と $\delta^{18}\text{O}$ との関係を示す。これより明らかなように K_2O インデックスは $\delta^{18}\text{O}$ と負の関係にあるといえる。すなわち、変質作用の進行とともに変質デイサイトの K_2O インデックスは大きくなり、 $\delta^{18}\text{O}$ は小さくなる。しかしながら、LREE 比と K_2O はやや正の関係があるようだが、はっきりした関係にあるとはいえない。また、 MgO インデックスと $\delta^{18}\text{O}$ との間にも相関があるとはいえない。このことは、Mg 変質 (クロライト、モンモリロナイト) は、K 変質 (セリサイト) とは関係が無く、また、REE の挙動を支配するものではないことを意味している。K 変質は鉱床のまわりにあり、鉱床の

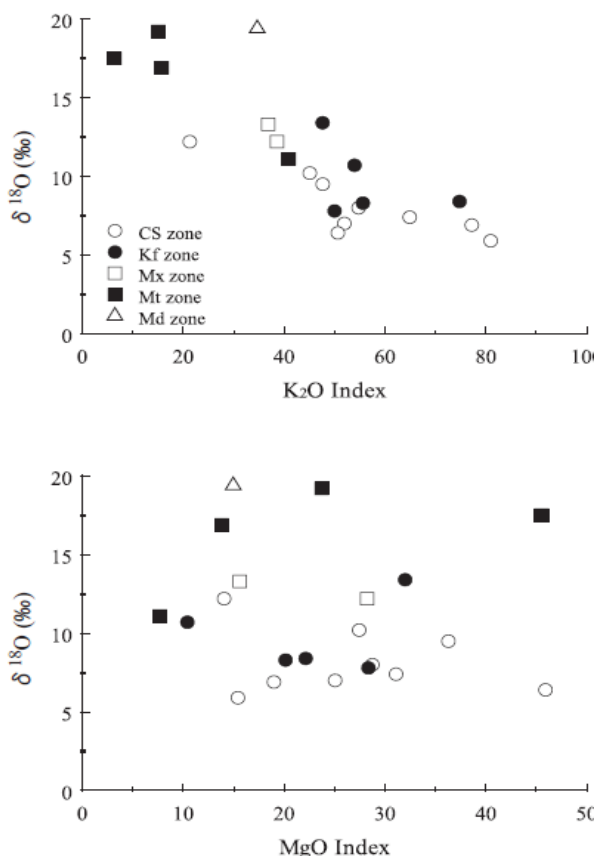


Fig.7 The relationship among $\delta^{18}\text{O}$, K_2O index and MgO index for drilling core samples.

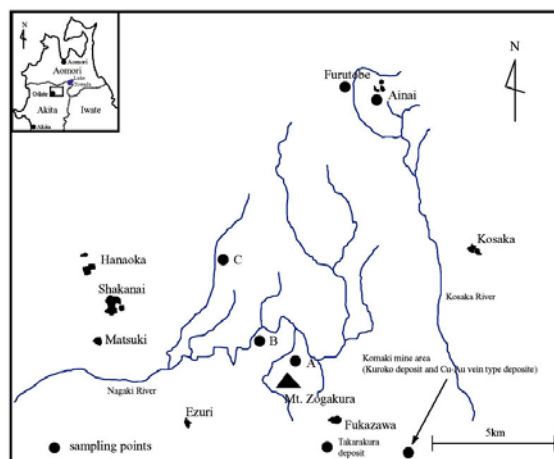


Fig.8 A map showing the sampling site on the surface.

生成と関係しているが、Mg 変質はより広範囲にみられ、鉱床生成前にできたものと考えられる。

3.2 地表試料

18 個の地表試料を採取し、それらの主成分分析 (蛍光 X 線分析)、微量成分、希土類元素分析 (ICP-MS 分析) を行った。採取した試料は、鉱床 (古遠部、相内、宝倉、小真木) 付近の変質岩および鉱床層準のデイサイト、鉱床上盤の凝灰岩、鉱床下盤のデイサイトである (Fig.8)。これらの試料の記載、採取位置、主成分分析値、希土類元素分析値を Table 2, 3, コンドライト規格化希土類元素パターンを Fig.9 に示す。また、La/Sm 比、Eu/Eu*と K_2O インデ

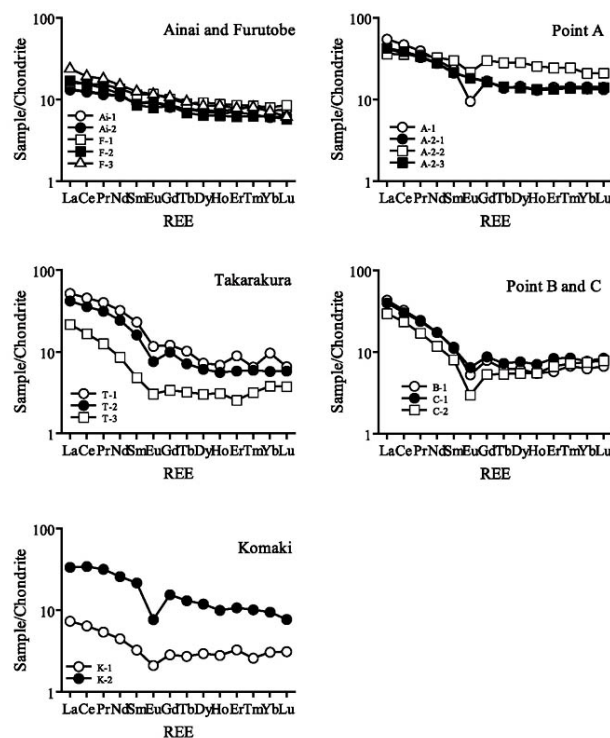


Fig.9 Chondrite-normalized REE pattern of the altered rocks near Aina, Furutobe, Takarura, and Komaki mines, and points A, B, and C.

Table 2 Description on the samples from surface outcrops. pl: plagioclase, Kf: K-feldspar, ch: chlorite, q: quartz, ser: sericite, py: pyrite, mt: magnetite, +++: very abundant, ++: abundant, +: present.

Sample No.	Location	Rock	Minerals
T-1	Vicinity of Takarakura mine	sericitized-chloritized rock	q:+++ ser:++ ch:+
T-2	Vicinity of Takarakura mine	sericitized rock	q:+++ ser:+
T-3	Vicinity of Takarakura mine	silicified rock	q:+++ Kf:++ ser:+
K-1	Komaki mine, 30m far from Kuroko ore	silicified-sericitized rock	q:+++
K-2	Komaki mine, outcrop of ore	sericitized rock	q:++ ser:++ py:+
K-3	Komaki mine, outcrop of ore	silicified rock	q:+++ ser:+++ py:+
A-1	Point A	hanging wall dacite	q:++ pl:++ Kf: mt:+
A-2-1	Point A	Zougakura dacite	q:++ pl:++ Kf: ka:+
A-2-2	Point A	Zougakura dacite	q: pl:++ Kf: ka:+
A-2-3	Point A	Zougakura dacite	q:++ pl:++ Kf: ka:+
B-1	Point B	ore horizon dacite	q:++ pl: Kf:+
C-1	Point C	footwall dacite (eruption center)	q:++ pl:++ Kf:+
C-2	Point C	footwall dacite	q:+++ pl:++
F-1	Furutobe Mine, 300m north of mine	altered basalt	pl:++ ch:+
F-2	Vicinity of Furutobe mine	altered basalt	q:++ pl:++ ch:+
F-3	Vicinity of Furutobe mine	altered basalt	q:++ pl:++ ch:+
Ai-1	Vicinity of Aina mine	altered basalt	pl:++ ch:+
Ai-2	Vicinity of Aina mine	altered basalt	pl:++ ch:+

Table 3 Analytical data on the samples from surface outcrops.

Location	Takaraura Mine			Komaki Mine		Point A				Point B	Point C		Furutobe Mine			Aina Mine	
Sample	T-1	T-2	T-3	K-1	K-2	A-1	A-2-1	A-2-2	A-2-3	B-1	C-1	C-2	F-1	F-2	F-3	Ai-1	Ai-2
SiO ₂	76.58	80.68	84.13	96.53	51.49	74.81	70.57	51.09	70.97	72.43	75.22	86.63	50.47	50.68	51.93	49.77	47.38
TiO ₂	0.30	0.23	0.14	0.08	0.32	0.19	0.39	1.29	0.41	0.29	0.27	0.16	0.86	0.73	0.76	0.96	0.77
Al ₂ O ₃	11.77	11.69	8.15	1.03	24.74	10.60	13.20	19.31	13.45	13.44	12.52	7.33	15.18	14.25	14.84	15.31	15.75
Fe ₂ O ₃	2.16	0.52	0.23	0.58	3.19	1.72	3.71	7.32	3.48	1.89	1.65	0.48	9.73	9.58	8.46	9.58	9.14
MnO	0.17	0.01	0.00	0.02	0.01	0.04	0.16	0.27	0.15	0.01	0.06	0.02	0.17	0.18	0.24	0.15	0.13
MgO	1.96	0.34	0.00	0.00	2.19	0.69	1.35	4.48	1.25	0.52	0.42	0.00	7.21	8.33	6.91	6.59	6.90
CaO	0.06	0.05	0.30	0.04	0.03	1.60	1.95	3.33	1.67	1.25	0.35	0.57	6.17	3.56	3.91	7.89	11.09
Na ₂ O	0.07	0.00	0.49	0.00	0.02	1.70	3.21	3.23	3.28	4.51	4.81	2.80	4.37	3.82	4.40	4.30	3.28
K ₂ O	3.06	2.34	5.56	0.13	7.31	2.33	2.00	2.63	2.02	1.69	2.72	0.97	1.10	0.26	0.38	0.82	0.11
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.07	0.52	0.08	0.04	0.03	0.01	0.16	0.10	0.12	0.11	0.12
LOI	2.86	2.84	1.07	1.08	6.63	4.64	2.37	5.29	1.98	2.32	0.95	0.58	3.24	7.42	6.73	3.80	4.35
Total	99.00	98.74	100.08	99.50	95.98	98.33	98.98	98.75	98.74	98.38	99.00	99.56	98.64	98.92	98.66	99.29	99.02
A.I.	97.59	98.02	87.54	75.14	99.42	47.80	39.39	52.02	39.74	27.71	37.81	22.40	44.07	53.81	46.74	37.80	32.80
K ₂ O Index	59.45	85.45	87.54	75.14	76.50	36.86	23.54	19.26	24.57	21.19	32.77	22.40	5.83	1.64	2.47	4.16	0.53
MgO Index	38.14	12.57	0.00	0.00	22.92	10.94	15.85	32.76	15.17	6.52	5.04	0.00	38.25	52.17	44.27	33.64	32.28
La	19.0	15.4	7.95	2.70	12.4	20.0	15.15	13.3	15.6	15.9	14.7	10.9	5.92	6.20	8.68	4.88	4.79
Ce	43.6	34.1	15.9	6.15	32.8	44.7	35.24	34.1	37.0	31.0	29.1	22.4	14.7	14.7	18.3	12.0	11.8
Pr	5.50	4.31	1.72	0.74	4.35	5.39	4.45	4.80	4.60	3.35	3.24	2.34	2.09	1.88	2.45	1.61	1.56
Nd	22.9	17.3	6.09	3.17	18.35	21.6	19.54	23.1	19.8	12.4	12.3	8.4	9.60	8.29	10.57	7.84	7.71
Sm	5.35	3.72	1.12	0.75	4.99	5.41	4.84	6.95	4.95	2.65	2.57	1.85	2.64	1.96	2.88	2.02	2.10
Eu	1.02	0.660	0.264	0.183	0.667	0.823	1.586	1.87	1.58	0.456	0.562	0.257	1.01	0.688	1.00	0.805	0.806
Gd	3.69	3.03	1.03	0.87	4.75	5.10	5.17	9.14	5.01	2.42	2.66	1.63	3.10	2.51	3.25	2.59	2.44
Tb	0.592	0.415	0.186	0.158	0.761	0.790	0.796	1.63	0.828	0.360	0.421	0.309	0.514	0.396	0.542	0.437	0.440
Dy	2.76	2.33	1.15	1.12	4.53	5.51	5.40	10.8	5.24	2.34	2.89	2.09	3.48	2.42	3.17	2.84	2.67
Ho	0.585	0.475	0.263	0.238	0.847	1.12	1.100	2.16	1.13	0.466	0.600	0.471	0.748	0.534	0.712	0.603	0.576
Er	2.22	1.45	0.634	0.814	2.67	3.51	3.33	6.06	3.32	1.43	2.07	1.65	2.11	1.52	1.94	1.90	1.72
Tm	0.231	0.211	0.113	0.092	0.362	0.508	0.489	0.867	0.486	0.239	0.301	0.258	0.297	0.222	0.285	0.284	0.233
Yb	2.39	1.42	0.937	0.758	2.35	3.54	3.332	5.16	3.37	1.54	1.92	1.86	1.97	1.51	1.76	1.81	1.48
Lu	0.251	0.221	0.143	0.119	0.293	0.538	0.500	0.797	0.533	0.255	0.321	0.299	0.323	0.218	0.233	0.282	0.237
La/Sm	2.23	2.61	4.47	2.26	1.56	2.33	1.97	1.20	1.98	3.76	3.60	3.70	1.41	2.00	1.90	1.52	1.43
La/Yb	5.36	7.31	5.73	2.40	3.55	3.82	3.07	1.74	3.12	6.96	5.16	3.96	2.03	2.77	3.33	1.82	2.18
Eu/Eu*	0.66	0.58	0.74	0.69	0.41	0.47	0.96	0.72	0.96	0.54	0.65	0.44	1.08	0.95	0.99	1.07	1.08

ックスとの関係を Fig.10 に示した。

デイサイトの La/Sm 比と K₂O インデックスとの関係はあまりはっきりしていないが、宝倉鉱山坑口試料、小真木鉱山地表試料で La/Sm 比、K₂O インデックスが大きい値を示した。このことは熱水から LREE が岩石に添加（または中希土類元素、重希土類元素が岩石から熱水へ溶出）し、K も添加（Na, Ca, Mg が溶出）したことを意味している。また、鉱床層準試料（Point B）の K₂O インデックスは小さいが、La/Sm 比は大きい値である。この Point B の試料は、珪化作用を受けた SiO₂ 含量の高い試料であるので K₂O インデックスが低くなっているのであろう。これらのデータは、鉱化作用に伴われ、岩石に LREE が添加されたか、重希土類元素が溶出されたことを示している。

Eu/Eu* は K₂O インデックスと負の関係にはない（Fig.10）。3.1 では変質が進むと Eu/Eu* が小さくなることを示した。K₂O インデックスは変質が進むと一般的に大きくなる。したがって、Eu/Eu* と K₂O インデックスは負の関係にあるはずである（3.1 ではこの関係ははっきりしなかった）。しかし、Fig.10 では逆の関係はみられない。このことは、おそらく熱水が Eu 正異常を持ち、Eu が熱水から岩石に付け加わったことを意味しているのであろう。K₂O インデックスは低い、鉱床層準のデイサイト（Point B）の Eu/Eu* は高い値であり、このことも以上の考えを支持する。この結果は、坑内上盤デイサイト質凝灰岩、重晶石で Eu 正異常を持つという結果[1]と調和的である。すな

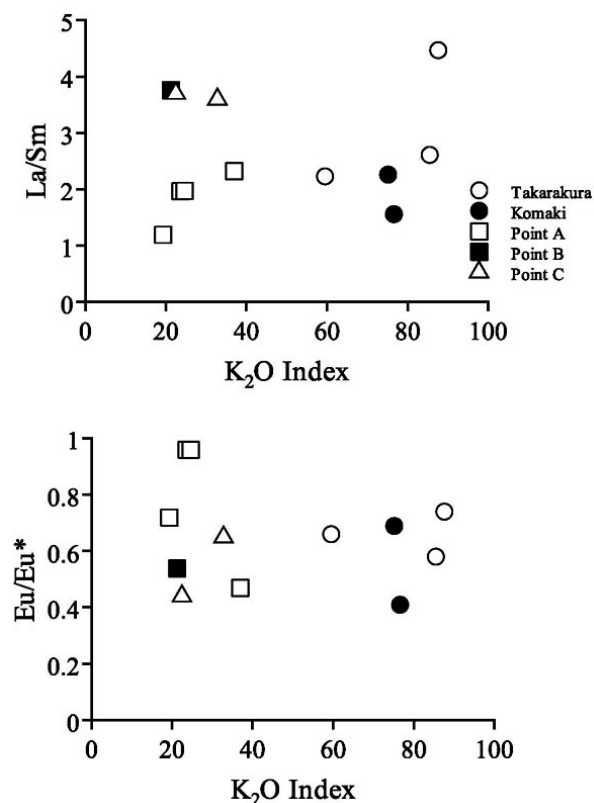


Fig.10 The relationship between La/Sm ratio and K₂O index, and Eu/Eu* and K₂O index of surface outcrop altered basalt and felsic rock samples.

わち、鉱床付近の岩石は Eu 正異常を持つ熱水の影響を強く受けているといえる。

Fig.11 に玄武岩試料（地表試料以外に 3-1 のボーリングコア試料、[5]のボーリングコア試料）のデータを示す。これより、Eu/Eu* と K₂O インデックスの関係ははっきりしないが、La/Sm 比、La/Yb 比は K₂O インデックスが 0～10 の範囲内では K₂O インデックスが増えると増加し、3.1 で示したデイサイトのデータと調和的であるといえる。ここで、La/Yb 比は以下で定義される。

$$\text{La/Yb} = \{(\text{La})_{\text{sp}} / (\text{La})_{\text{chon}}\} / \{(\text{Sm})_{\text{sp}} / (\text{Sm})_{\text{chon}}\} \quad (6)$$

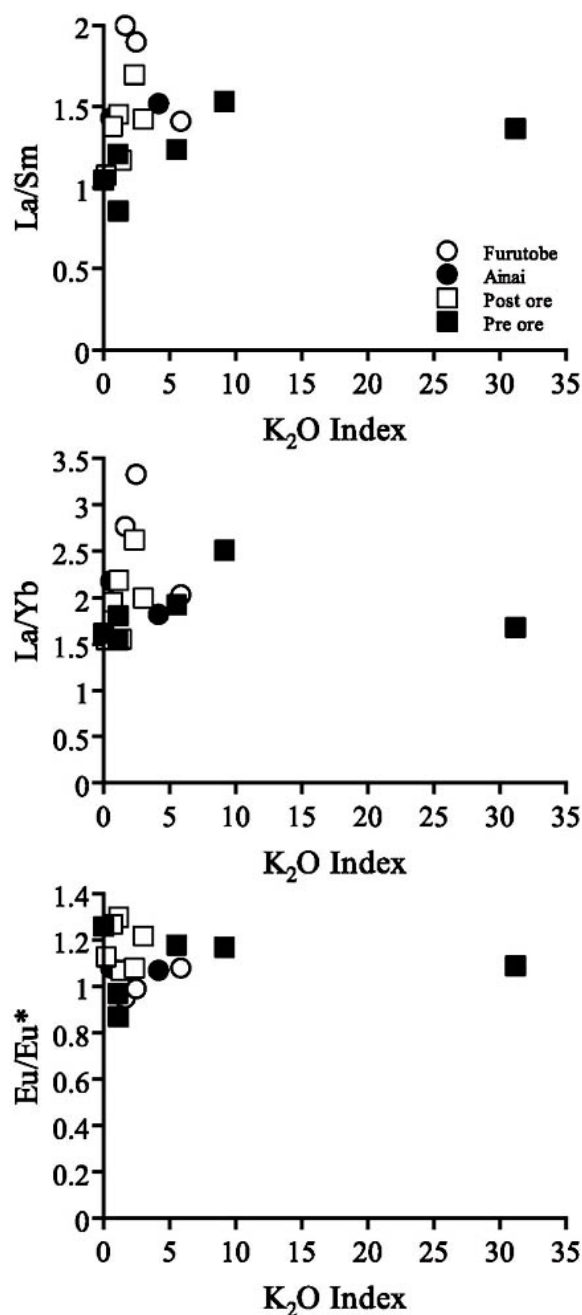


Fig.11 The relationship between La/Sm ratio and K₂O index, La/Yb ratio and K₂O index, and Eu/Eu* and K₂O index of the surface outcrop altered basalt (this study) and drilling core samples (Post ore, Pre ore) ([5]).

なお、これらの地表データに関して、LREE 比ではなく La/Sm 比, La/Yb 比を用いたのは、[5]では全ての REE のデータがそろっていないためである。この La/Sm 比と LREE 比, Σ REE は 3.1.3 で述べたボーリングデータで正の関係があり、LREE と MREE, HREE との比を表すものである。

4 熱水系における Am, Cm の地球化学的挙動についての類推

上では希土類元素の熱水系における地球化学的挙動について述べた。希土類元素（とくに軽希土類元素）は、熱水溶液中で +3 価を取り（ただし、Eu は +2 価である）、イオン半径が Am, Cm と近い。したがって、上記のデータをもとに熱水系における Am, Cm の挙動についての考察を行うことができる。

本研究において、鉱床生成の場において、熱水から K が岩石に付け加わっていることが示された。このことは、Fig.12 をもとに解釈することが可能である。すなわち、比較的高温で岩石と化学平衡にある K/Na 比の大きい熱水が上昇し、鉱床生成の場において、K が K-鉱物（K-長石、K-雲母）となり固定化されたと考えられる[6]。La 等の軽希土類元素のイオン半径は K のイオン半径に近いので、La 等の軽希土類元素においてもこのようなことが起こっていると考えられる。すなわち、比較的高温（350℃）において、岩石より La 等の軽希土類元素が溶出されるが、

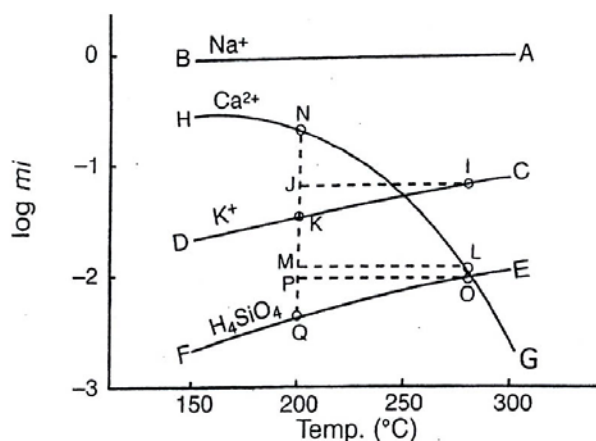


Fig.12 The dependence of concentration of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and H_4SiO_4 in equilibrium with K-feldspar, Na-feldspar and quartz on temperature (Shikazono et al., 2002[6]). A-B: Na^+ concentration in solution in equilibrium with low albite and adularia, C-D: K^+ concentration in solution in equilibrium with low albite and adularia, E-F: H_4SiO_4 concentration in solution in equilibrium with quartz, G-H: Ca^{2+} concentration in solution in equilibrium with low albite and anorthite. I-J, L-M, O-P: Temperature changes during adiabatic ascent of hydrothermal solution whose initial compositions are in equilibrium with silicates at points I, L, and O and changes of chemical compositions at the site of mineral precipitations (J-K, P-Q) and dissolution (J-N). Chloride concentration is assumed to be 1 mol/kg- H_2O .

鉱床生成の場といった温度条件（250℃～300℃）においては溶出されず、岩石に添加される。実際に海嶺から噴出する熱水のコンドライト規格化希土類元素パターンは左上がりであり、このことは、軽希土類元素の方が中・重希土類元素よりも高温で岩石から溶出されやすいことを示唆する[7][8]。熱水性鉱床生成の場において、軽希土類元素が熱水から岩石に付加されたとする上記の考え以外に、中・重希土類元素が選択的に岩石から溶出されたとする考えもある。この考えにおいても、軽希土類元素は鉱床生成の場の条件において溶出されることはないといえる。したがって、以上より、軽希土類元素の化学的類似元素（Am, Cm）は、鉱床生成条件に近い熱水環境において岩石から熱水への移動（溶出）はほとんど起こらないことが示唆される。本研究の研究対象は、デイサイト、玄武岩といった火山岩類であり、ガラス固化体とは組成が異なる。しかし、玄武岩ガラスは、ガラス固化体のナチュラルアナログと見なされることがあるので、ガラス固化体と熱水との反応においても Am, Cm の移動はそれ程起こらないであろうことが示唆される。

5 まとめと今後の展望

本研究では、主として秋田県黒鉱鉱床地域の変質火山岩の化学分析（希土類元素、主成分元素）を行い、とくに、希土類元素の熱水変質作用による地球化学的挙動について明らかにし、また、この挙動をもとに Am, Cm の熱水環境における地球化学的挙動の類推を行った。これらの結果を以下のようにまとめることができる。

1. Eu 負異常（Eu/Eu*が小さい）の変質岩が鉱床直下、胚胎層準直下でみられる。この負異常は、デイサイトから熱水に Eu^{2+} が選択的に溶出したために生じたと考えられる。この負異常を持つ変質デイサイトは比較的広範囲に広がっている。
2. LREE 比は、 $\delta^{18}O$ と関係しており、とくに鉱床近くの変質帯（クロライト・セリサイト帯、K-長石帯）において、LREE 比が大きいサンプルの $\delta^{18}O$ は小さい。このことは軽希土類元素が熱水からデイサイトに付加された（または中・重希土類元素が岩石から熱水に溶出された）ことを示唆する。
3. 変質デイサイトの Eu/Eu* は K_2O インデックスとはよい相関を持っているとはいえない。しかし、新鮮な原岩に比べて Eu^{2+} が熱水から付け加わった可能性がある（すなわち Eu 正異常を持つ）、今後のくわしい検討が必要である。
4. 軽希土類元素は、熱水環境（すなわち熱水鉱床生成の場）において溶出されることはない。したがって、化学的類似元素である Am, Cm も熱水環境において溶出されないと類推される。

今後行うべき研究として、より多くのデータの集積、系

統的・広域的データの集積，データの精度向上が必要である．具体的課題としては，黒鉱鉱床ごく近辺，および鉱床からかなり離れた（2km 以上）地域の変質岩（例えば，上盤玄武岩，鉱床層準デイサイト）の分析データの集積，さまざまな熱水環境（他の鉱床タイプの生成環境，現在の地熱地域の環境）の調査研究等があげられる．とくに，これらの地域における軽希土類元素を Am, Cm の化学的類似元素と見なした研究を進める必要がある．また，軽希土類元素の岩石，鉱物中での存在状態に関する研究も必要である．

謝辞

本研究にあたり分析試料を提供いただいた歌田実先生，松久幸敬氏に感謝致します．査読者 2 名の方々からは有益なコメントいただいた．ここに記して感謝致します．

参考文献

- [1] Shikazono, N.: Rare earth element geochemistry of Kuroko ores and hydrothermally altered rocks: Implication for evolution of submarine hydrothermal system at back arc basin. *Resource Geol. Spec. Issue*, **20**, 23-30 (1999).
- [2] 歌田実, 石川洋平, 高橋敏夫, 橋口博宣: 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, 125-138 (1983).
- [3] 松久幸敬, 歌田実: 北鹿地域西部の変質岩の酸素同位体比からみた黒鉱鉱化熱水の活動. 地質調査所月報, **44**, 155-168 (1993).
- [4] Sverjensky, D.A.: Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70-78 (1984).
- [5] Dudas, F.O., Campbell, I.H., Gordon, M.P.: Geochemistry of igneous rocks in the Hokuroku district, northern Japan. *Econ. Geol. Mon.*, **5**, 115-133 (1983).
- [6] Shikazono, N., Yonekawa, N., Karakizawa, T.: Mass transfer, oxygen isotopic variation and gold precipitation in epithermal gold system: a case study of the Hishikari deposit, southern Kyushu, Japan. *Resource Geology*, **52**, 211-222 (2002).
- [7] Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J.L., Donval, T.P., Fouquest, Y., Appriou, P., Gamo, T.: Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 627-643 (1999).
- [8] Klinkhammer, G.P., Elderfield, H., Edmond, J.M., Mitra, A.: Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from midocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 5105-5113 (1994).

