

第247回地質調査所研究発表会講演要旨*

特集 熱水系の進化と鉱化作用

メルトインクルージョンから見える マグマだまりの進化 —薩摩硫黄島火山の例—

斎藤元治

薩摩硫黄島は、現在活発にマグマ性ガスの放出活動(一日に $H_2O=15-30kt$ 、 $SO_2=0.5-1kt$)を続けている火山熱水系である。同火山について、メルトインクルージョン分析によるマグマの揮発性成分濃度測定を行い、その結果を地質学および岩石学的研究と組み合わせて、後カルデラ期のマグマ溜りの進化と脱ガスシステムを明らかにした。カルデラ形成期には少なくとも地下10kmに数百 km^3 以上の流紋岩質マグマ溜りが存在した。カルデラ形成後、マグマ溜りには、上部に流紋岩質マグマ、下部に玄武岩質マグマが位置する成層構造が形成された。流紋岩質マグマの H_2O 濃度はカルデラ形成期には3-5.5wt%だったが、後カルデラ期では1-1.5wt%にまで減少している。この H_2O 濃度の時間変化はマグマ溜りおよび火道内でのマグマ対流による脱ガス機構が働いたためと考えられる。現在では、脱ガスしきった流紋岩質マグマがその下部の玄武岩質マグマから CO_2 に富むガスの供給を受けている。さらに、この流紋岩質マグマの揮発性成分の化学組成が硫黄岳火口から放出される火山ガス組成と一致することから、玄武岩質マグマからガスの供給を受けた流紋岩質マグマがマグマ対流により火道上部まで上昇・脱ガスし、硫黄岳火口から火山ガスが放出されていると考えられる。

(鉱物資源部)

Keywords: melt inclusion, volatile evolution, degassing, Satsuma-Iwojima, magma chamber

マグマ溜まりの固化に伴う熱水放出過程

篠原宏志

地殻に貫入・固化しつつあるマグマ溜まりからの熱水の放出に関する次の4つの素過程をモデル化して議論した。

1) マグマ溜まりの固化の物理過程：対流などにより攪

拌され均質に固化する場合と全く攪拌されずに外側から不均質に固化する場合を考察、

2) マグマからの熱水の溶離、移動の物理過程：均質に固化するマグマ溜まりでは泡の上昇が重要であり、不均質に固化する場合には移動は重要ではない、

3) マグマ溜まりからの熱水放出量の変化：放出量は時間に伴って指数関数的に減少する、

4) 放出される熱水の化学組成の進化：均質に固化する場合以外では化学組成の進化は生じない。

(鉱物資源部)

Keywords: magma chamber, crystallization

チリ・エルサルバドルポーフィリー銅鉱床の 地質と鉱化作用

渡辺 寧*・Robert King**

チリ共和国のエルサルバドル銅鉱床は、約42Maの花崗閃緑岩質マグマの貫入に伴い形成されたポーフィリー銅・モリブデン銅鉱床である。銅床形成に関して、(1)マグマの貫入ステージ、(2)ポーフィリー型銅化ステージ、(3)フィリック変質ステージ、(4)高硫化型浅熱水性銅化ステージの4期が識別された。

マグマの貫入に引き続いたポーフィリー型の銅化作用は、中心部にカリウム変質、周辺部にプロピライト変質をもたらす。斑岩の周辺に斑銅鉱-黄銅鉱を、そのまわりに黄銅鉱-黄鉄鉱からなる硫化銅物のゾーニングを形成した。このステージの後期にはモリブデナイトが細脈に沈澱した。フィリック変質ステージには、イライト変質帯がポーフィリーの上部に形成され、カリウム変質帯にも、変質が重複した。この時期に形成した細脈には含銅硫化銅物はほとんど沈澱せず、主として黄鉄鉱が沈澱した。フィリック変質帯形成後、ポーフィリーの上部にマールおよび、マールを中心とした放射状熱水角礫岩脈が形成された。この熱水角礫岩中には、下部に硫砒銅鉱、上部にパイロフィライト・明ばん石・ズニアイト・ダイアスポアが沈澱した。 (*鉱物資源部 **地殻化学部)

Keywords: El Salvador, porphyry-type deposit, mineralization

*平成9年4月23日 本所において開催

**Mineralogy and geochemistry of the
Hishikari epithermal Au-Ag deposit,
Kyushu, Japan**

Kevin Faure* · Yukihiro Matsuhisa* ·
Hideya Metsugi** · Chitoshi Mizota*** ·
Shu Hayashi†

The Hishikari epithermal gold deposits in southern Kyushu are characterized by very high gold grades (Au > Ag) and reserves. Petrogenetic studies (specifically the gold-bearing stage) have been hampered in that fluid inclusions are too small for microthermometry, that the grain-size of the quartz and adularia is too small for adequate mineral separation and that concentration of suitable hydrous minerals is too low for stable isotope analysis. In this study complete separation of quartz from adularia has been achieved by chemical dissolution and suitable clay minerals have been collected.

Gangue minerals in the veins consist mainly of quartz and adularia, and locally smectite-kaolinite, calcite and truscottite $[(Ca, Mn)_2Si_4O_9(OH)_2]$. The principal ore minerals are pyrite, marcasite, chalcopyrite, argentite (Ag_2S), electrum (Au-Ag alloy) and naumannite (Ag_2Se). In the simplest case, veins (termed mono-axial or simple vein, Fig. 1) consist of several paired, symmetrical bands with the oldest pair on the outside (towards wallrock) and the youngest in the center. However, most veins are complex (multi-axial), consisting of several stages of vein formation. Usually the adularia:quartz ratio decreases from the outer portions (100-80%) of a simple vein unit towards the center, which is invariably characterized by drusy quartz. Columnar adularia (~5 mm thick), if present, occurs on the outer edges of a mono-axial vein, with the crystal axes perpendicular to wall-rock contact. Adularia and quartz which are present in the middle stages of mono-axial units are very fine grained (1mm to ~ 200mm), usually with a colloform appearance in hand-specimen, and exhibit a range of re-crystallization textures. Quartz invariably contains numerous mineral inclusions, which range from very small (< 10mm) anhedral to large (~0.5 mm) prismatic rod-shaped inclusions. The composition of the mineral inclusions have not yet been determined, but petrographic evidence indicates that some of the inclusions may be truscottite. Thermogravimetric

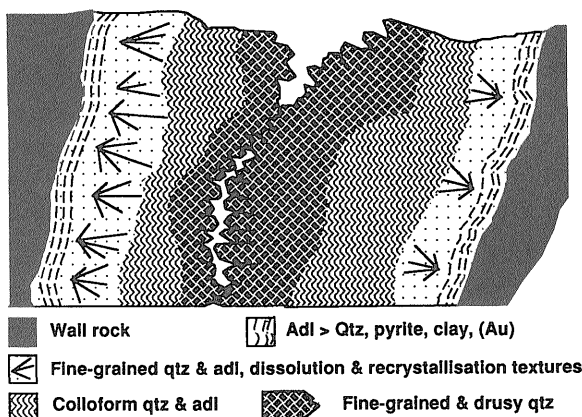


Fig. 1 Sketch of a mono-axial vein (Keisen 40m Level) from the Hishikari epithermal Au-Ag deposit. Vein width 14 cm.

analysis and manometric measurements of the Hishikari quartz-adularia reveal that these minerals contain water, orders of magnitude higher than that would be expected from crystalline non-hydrous minerals, indicating that the mineral inclusions are hydrous minerals and/or the presence of (non fluid-inclusion) water in quartz (e.g., as in chalcedony). The clay minerals smectite, kaolinite, and mixtures thereof, have been identified as: (1) early stage clay - usually as thin (1-5 mm) layers or disseminated within outer layers of mono-axial units, and with textures indicating a primary origin, and (2) late stage clay - the dominant clay type that cross-cuts vein layers and is clearly of late (secondary) origin.

Across the veins, the Au-rich portions are usually within the outer, adularia-pyrite-rich bands of a mono-axial unit, and along the veins, the concentration of Au (and Ag) is particularly high at a certain level within the mine (bonanza zone). The bonanza zone which has Au and Ag concentrations 10 times greater than outside the bonanza zone is often, but not always, associated with the unconformable contact between the sediments of the Shimanto Supergroup and the overlying Lower Hishikari Andesites. Whole-rock chemical analysis of veins and smectite separated from veins, indicates that Au is associated, but not exclusively, with argentite, electrum, and portions of veins which have an adularia:quartz ratio greater than 0.5. In addition, one early stage smectite (<5 mm size fraction) that has been analyzed, contains 2000 ppm Au, whereas late stage smectite-kaolinite contains no Au.

Quartz-feldspar isotope geothermometry and fluid

inclusion studies reveal that veins in the Honko Deposit of the Hishikari Gold Mine were formed at 230 to 250°C for the earliest, outer, portions of the veins, and in the range 200 to 180°C for the drusy quartz in the central portions. Hydrothermal activity is still taking place (95 to 60°C), precipitating calcite. The calculated oxygen isotope composition of water in equilibrium with the early Au-forming portion of the veins ranges between -1 to 1‰ and -6 to -3‰ for the barren drusy quartz (present day water is about -7‰). The heavier oxygen isotopic values of the Au-forming portion of the veins indicate the possible involvement of magmatic water in the early stages of vein formation, but overall, the epithermal system was dominated by meteoric water.

(*Department of Geochemistry, Geological Survey of Japan • **Metal Mining Agency of Japan • ***Department of Agriculture, University of Iwate • †National Institute for Res. and Environ)

Keywords: epithermal, vein, stable isotopes, mineralogy, Hishikari

“Excess boiling” model for variable salinity of the Hokko low-sulfidation epithermal Au prospect, southwestern Hokkaido, Japan

Ann-Marie Scott* • Yasushi Watanabe**

The Hokko prospect is located in the Minami-kayabe area in the Kameda peninsula, southwestern Hokkaido, where gold-bearing quartz veins are exposed at the surface. MMAJ performed drilling (4 MAOS-1) below the vein with the highest gold grade at outcrop (16.5 g/t), with the drill hole cross-cutting several quartz veins below the surface. The alteration mineral assemblage is typical of low-sulfidation epithermal systems, with the quartz veins associated with K-feldspar alteration overprinted on Late Miocene propylitic alteration.

Fluid inclusion studies of the vein quartz reveal mean homogenization temperatures of approximately 220°C, and the co-existence of low-salinity (<2 wt.% NaCl equivalent) and moderate salinity (3 to 11 wt.% NaCl equivalent) fluid inclusions within the same veins. The results obtained from the stable isotope analysis of $\delta^{18}\text{O}$ in the quartz vein material showed a gradual decrease in $\delta^{18}\text{O}$ signatures with increasing

depth. The majority of the samples have calculated fluid source signatures ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) between -7.0 and -9.0.

We propose a boiling mechanism in the epithermal system to have resulted in the entrapment of fluids with variable salinities at the same time, and in close proximity to each other. The largest range in salinities is interpreted to reflect the critical depth for continuous fluid boiling following fracturing and pressure release. Deposition of ore minerals within the Hokko vein system also occurred at this time as a result of boiling and gas loss. As quartz (or a polymorph) precipitated in the Hokko system, fluid flow became more restricted, causing a pressure increase and cessation of boiling. We propose that the low-salinity inclusions within the Hokko system represent the composition of the liquid phase of the fluid, before boiling, and that the moderate-salinity inclusions are representative of the residual liquid phase, after extensive non-adiabatic boiling and vapor loss. Evidence for this process is documented in active geothermal systems.

(*Mineral Resources Department, **Geological Survey of Japan)

Keywords: boiling, salinity, epithermal Au, low-sulfidation, Hokkaido.

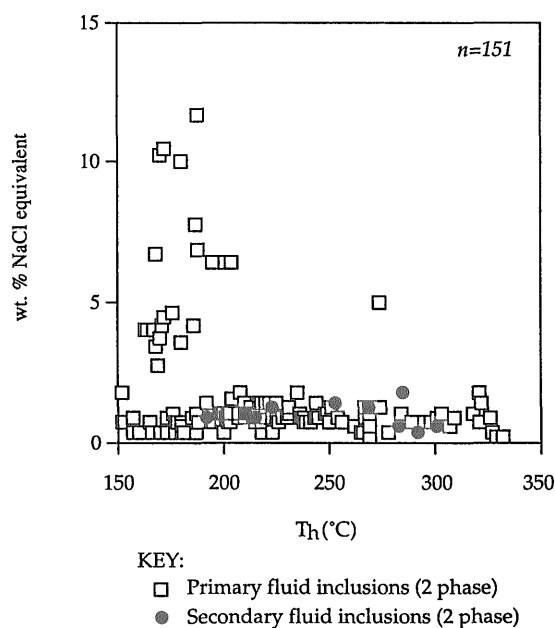


Fig. 1 Weight % NaCl equivalent (salinity) and homogenization temperatures (Th) data for the fluid inclusions from Hokko

奥会津地熱地域における熱水変質履歴

関 陽児

奥会津地熱地域では、以下の3回の熱水活動に伴う変質が生じた。1) 前期中新世(17Ma)、滝沢川層堆積時の広範囲な海底熱水活動による、滝沢川層中に普遍的なプロピライト帯。2) 後期中新世(7Ma)、入山沢カルデラ形成後のカルデラ内熱水活動による、入山沢層上部のスメクタイト帯と同層下部のプロピライト帯。および 3) 砂子原カルデラ形成(0.3Ma)から現在にいたる熱水活動：地熱系深部の高温領域にプロピライト帯が、地表付近の低温部にスメクタイト帯が、それらの中間部に混合層粘土鉱物帯が生じて、一連の変質累帯を形成。また、地熱流体が母岩中を浸透することにより生じたセリサイト帯や、沸騰による分離気相の吹き込みによって生じた酸性流体により形成されたカオリナイト帯が、広い深度範囲で見られる。さらに、貯留層周辺の高温度部では硬石膏化変質が生じているほか、マンガן炭酸塩鉱物を含む種々の炭酸塩鉱物が広範囲に見られる。(鉱物資源部)

Keywords: Okuaizu geothermal system, hydrothermal alteration, alteration zoning

九州の浅熱水性鉱脈型金鉱床

—その基盤と炭素・酸素・ストロンチウム同位体比—

森下祐一

九州北薩地域の浅熱水性鉱脈型金鉱床の炭素・酸素同位体比は串木野鉱床で詳しく調べられているが、その特徴は北薩地域共通のものであり、鉱床生成場の下部を構成する基盤に一定限度規制されていることを示した。また、鉱化熱水が否かにより異なる特徴を示すことを明らかにした。砂岩のモード分析によると北薩地域の浅熱水性鉱脈型金鉱床の基盤は四万十帯北帯の佐伯亜層群であり、そのことが金鉱床の生成に適した場を提供していた可能性に言及した。従来より九州北薩地域の浅熱水性鉱脈型金鉱床と高重力異常の位置的関連性が指摘されているが、貫入岩の上昇による基盤岩隆起の可能性をコンピューターシミュレーションにより示した。

一方、四万十帯を基盤としない北部九州の鉱脈(大分県野矢)では炭素・酸素同位体比の特徴が異なるほか、鉱脈中のストロンチウム同位体比も北薩地域の浅熱水性鉱脈型金鉱床におけるものと明白な相違がある。このため、ストロンチウム同位体比や炭素・酸素同位体比の特徴から鉱液の起源に関する情報を読み取る事ができると

考えられる。

(鉱物資源部)

Keywords: gold deposit, carbon isotope ratio, oxygen isotope ratio, strontium isotope ratio, Kyushu

伊豆半島西部、宇久須地域の熱水変質 —Barrenな大規模酸性変質帯の例—

濱崎聡志

伊豆半島西部には、鮮新世-更新世の火山活動に関連して形成された酸化硫黄型の大規模な宇久須酸性変質帯が存在する。しかし金属鉱化作用をほとんど伴わないBarrenな点で、豊富な硫化鉱物と金銀鉱物を伴うFertileな南薩地域の同タイプ鉱床とは大きく異なる。本論では、この問題に対し、まず宇久須酸性変質帯の生成場と構造そして発達過程について考察する。

宇久須酸性変質帯では、NS系のfracture沿いに硫酸酸性の蒸気卓越相が急激に上昇してきた。それによってNS系の伸長方向と漏斗状の断面をもつ溶脱珪化帯および周辺の argillic zoneが形成された。中心部では熱水性の角礫化が顕著であり、自然硫黄やトパーズ・ズニアイトなどのハロゲン化合物が存在する。このことは本鉱床がマグマ近傍で形成された可能性が非常に大きいことを示している。また、宇久須酸性変質帯におけるNS系の方向は、周辺数km以内に存在する土肥・清越などの含金銀石英脈及び主要断層の方向と一致する。(鉱物資源部)

Keywords: western part of Izu Peninsula, Ugusu, acid sulfate altered zone, barren, volcanic activity

ポーフイリー型鉱床を形成するための条件

渡辺 寧

ポーフイリー型鉱床は、沈み込み帯の中でも、スラブが比較的低角($<20^\circ$)で沈み込む場において形成される。このような場では、沈み込みを受ける火山弧の地殻応力が、より高角の沈み込みの場と比較して、less extensionalとなる。このような応力場は、①より大きなマグマ塊の形成、②マグマの地殻浅部での上昇停止、③マグマ貫入深度での静岩圧の保持に適しており、ポーフイリー型鉱床の形成が期待される。新生代の東北日本弧でこのような応力場が実現されたのは、中新世後期(10.6-8.2Ma)の南部フォッサマグナ地域であり、ポーフイリー型鉱床の発見が期待される。(鉱物資源部)

Keywords: porphyry-type deposit, tectonic stress, lithostatic pressure

水理地質条件による鉱化作用の規制

青木正博

マグマ性高温流体が地下浅所に達すると通常気液分離を起こし、酸性揮発性物質に富む蒸気相と塩化物・金・ベースメタルに富む液相が生ずる。低密度の蒸気相は、通路が閉塞していない限りそのまま上昇し短時間で火口あるいは噴気帯に達して酸性変質帯を作る。一方、密度の高い溶液相は重力に規制されて熱水系深部に留まるか、裂隙や透水性の高い地層に沿って水-岩石反応による化学的緩衝を受けながら側方へと流動する。比高の大きい火山では、流体の上昇過程で相分離が完璧に起こり、熱水相が山頂の酸性変質帯に達することはほとんどない。山頂から周辺に拡散する酸性水は、重金属に乏しい大規模な溶脱珪化岩を作る(例:鹿児島県薩摩硫黄島、北海道本俱登山など)。このとき、裂隙に沿って集中的に側方移動した熱水は重金属鉱床を作る(例:北海道無意根山に伴う豊羽鉱床など)。一方、カルデラ湖の中に生じた比高の低い火山においては、系の温度低下に伴い熱水相が地下浅所の酸性変質帯に達し、重金属鉱化作用をオーバープリントする(例:青森県恐山など)。このように地下浅所のマグマ活動に伴う酸性変質帯と重金属鉱化作用の位置関係は、火山の比高と水理地質条件、マグマの脱ガス深度のバランスによって大局的に規制されるものと考えられる。したがって、潜頭性鉱床の系統的探査のためには、火山の構造と水理地質条件の復元が欠かせない。(鉱物資源部)

Keywords: magmatic hydrothermal systems, epithermal precious and base metals deposit, hydrology, acid sulfate alteration, crater lake

明礬石の成長組織からたどる熱水系の進化

青木正博

マグマ性熱水系に特徴的な変質鉱物であるAlunite固溶体は、その成長縞に物理化学的条件の変動を記録する。角礫化、溶解、イオン置換などの破壊的プロセスを表す組織や、組成の規則的振動を伴う成長組織は、数 μm ~数mオーダーのローカルな条件変動を反映するのに対し、結晶の中心から外側に向けて、 SO_4/PO_4 が系統的に増加するエピタキシャルな成長組織は熱水系全体の化学進化(水-岩石反応の程度)を反映している。熱水系の高温中心部に SO_4/PO_4 比が小さく、重元素に富む核を持つAlunite固溶体が産出することは一般的傾向である。草津白根山万座変質帯を含む国内の23カ所、フィリピンレ

パントFSEポーフィリー鉱床を含む国外の9カ所のマグマ性熱水系におけるケーススタディの結果、REE'sに富むCrandalliteは350°C以上の高温部に生成するのに対し、Pbに富むWoodhouseiteは塩濃度の高い熱水の影響下にできるとの理解に達した。Alunite固溶体の成長組織を観察しREE'sやPbに富む結晶核の分布を知ることは、熱水系の温度構造や化学進化、そして鉱化流体の上昇経路の推定に有用である。(鉱物資源部)

Keywords: alunite solid solution, magmatic hydrothermal systems, chemical zonation, growth textures

ダイヤモンドアンビルを用いた熱水実験

藤本光一郎

本システムのダイヤモンドアンビルは、(1)アンビルにはさむガasket素材に化学的反応性が低く適度な強度と伸張性を持つレニウムを用いる、(2)装置全体に還元性のガスを流すことでモリブデンヒーターやダイヤモンドの酸化を防ぐなど改良し、従来のダイヤモンドアンビル装置では困難であった熱水実験を比較的容易に行えるようにしたものである。

昨年度末で主要機器は一通り揃い、温度についてはNaClなどの温度標準試料を用いてキャリブレーションを行った。圧力は直接の測定や制御ができないので、試料室の体積と温度から流体の状態方程式を用いて計算する。試料室の体積変化(二つのアンビルの間隔変化)をモニターするレーザー干渉システムを現在調整中である。テスト実験としては純水の二相分離と臨界点付近での挙動の観察を行った。

本装置は、最高1200°C、2.5GPaという広い実験条件やその場観察可能などの特徴を生かすことにより、マグマ-熱水系の解明に大きく貢献すると考えられる。

(地殻熱部)

Keywords: hydrothermal, diamond anvil cell, in-situ observation

中国広東省大宝山鉱床で確認された黒鉱型 鉱床の完全な断面(速報)

村尾 智*・小笠原正継*・中嶋輝允*・鄭 園々**

広東省の大宝山多金属鉱床にはさまざまな成因モデルが提唱されてきた。今回同鉱床を調査した結果、デイサイトドームとその上に発達したチムニーゾーンを発見し、黒鉱型である事を確認した。デイサイトは横倒しになっており露天掘のベンチに黒鉱型鉱床の断面が見えて

いる。露頭写真を紹介しこの発見の意義について解説する。
(*鉱物資源部・**中国地質科学院)

Keywords: complete vertical section of kuroko-type deposit chimney, dacite, kuroko, Daboshan deposit, Guandong, China

Stable Isotope and Fluid Inclusion study of the Rooiberg Tin Deposits, South Africa

Kevin Faure* · Reyno Scheepers** ·
Abraham Rozendaal**

INTRODUCTION

The Rooiberg Tin Field is located within the Rooiberg Fragment, a sequence of volcanosedimentary lithotypes (2400–2100 m.y.), which is surrounded by granitoid intrusives (~2055 m.y.) of the Bushveld Complex. The importance of tectonic structure has been emphasized in many studies of the Rooiberg Tin Field and most would agree that vertical to sub-vertical tectonics was induced by the intrusion of the Bushveld Complex. The deposits which are centered on tectonic focal points, are broadly similar and can be classified as replacement and open-space filling type. The styles of mineralization, which are diverse and often interrelated, are: replacement or pocket; bedding-plane; bedded-lodes; and steep-lodes. Despite the diverse styles of mineralization the main cassiterite (SnO₂) mineralization in the Rooiberg Tin Field is located at approximately the same stratigraphic position ("tin zone") within the Boschhoffberg Quartzite Member. The hydrothermal minerals which are associated with mineralization in the tin zone (30 to 80 m thick) are cassiterite, tourmaline (schrol), carbonates (calcite, dolomite and siderite), K-feldspar, sericite and copper sulfides, all in the variety of styles of mineralization. The foot- and hanging-wall of the tin zone consists typically of grey-green albitised arkoses and red-pink K-feldspar and plagioclase arkoses, respectively.

The presence of at least 6 tin fields in the Bushveld granites and sedimentary-volcanic enclaves logically points towards a genetic link with the A-type (anorogenic) plutonism of the Bushveld Complex. Although most researchers have preferred this explanation, there have always been some discrepancies that leave some doubt to a typical granite-related model. Some

of the discrepancies are: no feeder-zone to the granites have been identified; a close association of cassiterite with large amounts of carbonate, absence of any quartz and low Nb content in cassiterite, indicating low temperatures of formation and; the spatial relationship between stratigraphically controlled ore and adjacent, possibly syndepositional, often mineralized, active fractures.

In this study we have determined the stable isotope ratios (C, H and O) of cassiterite, carbonates and tourmaline, and fluid inclusion characteristics of cassiterite and suitable carbonate minerals, to identify or at least constrain the possible sources of ore fluids which mineralized the Rooiberg Tin Field.

RESULTS

The cassiterite contains 4 populations of two phase L + V fluid inclusions. The first population of inclusions have moderate salinities of 6.9 to 13 (equivalent % NaCl) and homogenization temperatures between 463 and 590°C (470 to 640°C after pressure correction). The second population have trapping temperatures of about 330°C and salinities of 2.4 to 3.1, and the third and fourth population have trapping temperatures of 180 to 240°C and salinities of 1.7 to 2.5. Calcite in calcite-sulfide veins had trapping temperatures of 290 to 340°C with salinities of 9.8 e%NaCl, and late-stage calcite, not associated with cassiterite-sulfide mineralization, had trapping temperatures of 125 to 175°C.

The $\delta^{18}\text{O}$ values of cassiterite range between -3.2 and 0.3‰ (SMOW). Although oxygen extractions done by conventional methods yields variable and low yields (50–80%), the $\delta^{18}\text{O}$ values were in reasonable agreement with extractions done by laser ablation which had yields of 80–95%. The $\delta^{18}\text{O}$ and δD (SMOW) values of tourmaline range between 2.3 and 4.6‰ (n=5) and -48 to -65‰ (n=3), respectively. Tourmaline from well mineralized pockets have $\delta^{18}\text{O}$ values between 2.3 and 3.5‰ and barren, hanging-wall pockets have heavier values between 3.9 and 4.6. The carbonate minerals from the mineralized veins have a very narrow range of $\delta^{18}\text{O}$ values (6.4 to 9.7, n=24). Carbonates from replacement style mineralization tend to have slightly lower $\delta^{18}\text{O}$ values (~1‰ $\delta^{18}\text{O}$ than those from lode mineralization. In contrast to the $\delta^{18}\text{O}$ values, the $\delta^{13}\text{C}$ values of the carbonates have a wide range of values (-5.8 to -2.1‰, n=24).

DISCUSSION

Isotope geothermometry, based on cassiterite-tourmaline fractionation, yield calculated temperatures of

crystallization that range between 350 and 550°C (Zheng, 1991; Kotzer et al., 1993). These temperatures are in reasonable agreement with those determined from the first population of fluid inclusions in cassiterite. At these temperatures cassiterite is not temperature dependent and calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values are in the order of 3‰. Calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values from tourmaline, at these temperatures, are between 0 and 1‰. The calculated $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ values at $\sim 400^\circ\text{C}$ range between -20 and -35‰, using the fractionation curve of Kotzer et al. (1993). The isotopic values calculated from the cassiterite and tourmaline are slightly lower than expected for fluids of predominantly primary magmatic origin ($\sim +5$ to $+7\%$). The isotopic values of meteoric water in the Proterozoic of these rocks are not known, but volumetrically the most important meteoric waters have $\delta^{18}\text{O}$ values between 0 and -10‰ (Sheppard, 1986), and so magmatic waters would have been lowered if they mixed with meteoric water.

The very narrow range of $\delta^{18}\text{O}$ values of the carbonate minerals is surprising, considering the range of mineralization styles and distance of localities (up to 30 km). One possible reason for this is that the fluid was well buffered by host-rock. However, this cannot be confirmed or negated because the isotopic composition of the original host rock is not known (several stages of regional alteration). The other possibility is that the constant $\delta^{18}\text{O}$ values are a reflection of similar fluids and precipitation temperatures. Although this maybe a little simplistic the occurrence of all the deposits at the same stratigraphic level indicates that it may be a reasonable conclusion. The range of $\delta^{13}\text{C}$ values maybe as a result of mixing with other sources of carbon. However, the only possible contaminant could be the Transvaal dolomites ($\delta^{13}\text{C} = \sim -1\%$ and $\delta^{18}\text{O} = \sim +23\%$), but these have never been observed in the Rooiberg Fragment, nor do the $\delta^{18}\text{O}$ values of the Rooiberg carbonates suggest any mixing. The most likely explanation for the range of $\delta^{13}\text{C}$ values could be as a result of degassing of the fluids, which would increase $\delta^{13}\text{C}$ values but have little or no effect on $\delta^{18}\text{O}$ values.

Evidence for boiling is evident from fluid inclusion studies, and phreatic brecciation which is common throughout the Rooiberg Tin Deposits.

CONCLUSION

Fluid inclusion data and stable isotope geothermometry indicate that the Rooiberg Tin Deposits are not "low temperature", as was previously thought, but rather that the ore fluids were of relatively high temperatures ranging initially, between 350 and 600°C. Oxygen isotope ratios of early formed minerals (cassiterite and tourmaline) indicate fluids that are isotopically slightly lighter than would be expected from primary magmatic fluids, possibly as a result of mixing with meteoric fluids or buffering by wall-rock. Constant $\delta^{18}\text{O}$ values of carbonate minerals are considered to reflect isothermetric conditions, and the range of $\delta^{13}\text{C}$ values reflecting extensive degassing (boiling) which is supported by field evidence. The similar stratigraphic height of the "tin zone" in the Rooiberg Tin Field is most probably as a result of equilibration of fluids at lithostatic pressures, forming at a regional isobaric and isothermic plane.

REFERENCES

- Kotzer, T.G., Kyser, T.K., King, R.W., and Kerrich, R., 1993, An empirical oxygen- and hydrogen-isotope geothermometer for quartz-tourmaline and tourmaline-water: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 3421-3426.
- Sheppard, S.M.F., 1986, Characterization and isotopic variations in natural waters. In: Valley, J.W., Taylor, H.P. Jr. and O'Neil, J.R. (eds), *Stable isotope in high temperature geological processes*, *Reviews in Mineralogy* Volume 16, Mineralogical Society of America, 165-181.
- Zheng, Y.-F., 1991, Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2299-2307.
- (*Department of Geochemistry, Geological Survey of Japan • **Department of Geology, University of Stellenbosch, Stellenbosch, South Africa)
- Keywords: cassiterite, stable isotopes, fluid inclusions, open-space, replacement