

# 報 文

551.234 : 541(521.11/.14)

秋田県、青森県の黒鉱地域およびその周辺の温泉水についての同位体化学的研究

松葉谷 治\* 酒井 均\* 佐々木 昭\*\*

## An Isotopic Study of the Hot Springs in the Kuroko District and Adjacent Areas, Akita and Aomori Prefectures

Osamu MATSUBAYA, Hitoshi SAKAI and Akira SASAKI

### Abstract

Some 40 thermal and surface water samples from 21 localities (Fig.1) have been analyzed for hydrogen-, oxygen-, and sulfur isotopic ratios of water and dissolved sulfate (Table 1). For comparison, the data of the spring waters from Yashio and Isobe, Gumma Prefecture are also presented (Table 2).

The thermal waters from Green Tuff formations around Odate Kuroko area have narrow ranges of  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  values ( $\delta D = -60 \sim -70\%$ ,  $\delta^{18}O = -10 \sim -11\%$ ), and are considered to be the simple recyclic meteoric waters (Fig. 2). The  $\delta^{34}S$  and  $\delta^{18}O$  data of the dissolved sulfates are similar to those of sulfate minerals from Kuroko deposits (Fig. 3). The dissolved sulfate is very likely to have been derived from the fossil seawater sulfate in Green Tuff formations.

The relationships among hydrogen and oxygen isotopic ratios and chloride contents of saline waters from Yatate and Yunosawa, and also from Yashio and Isobe strongly suggest that these saline waters contain fossil seawaters contemporaneous with Green Tuff formations (Figs. 4 and 5). The oxygen isotopic data have evidence of remarkable isotopic exchanges with wall rocks during the hydrothermal processes (Fig. 2). It is suggested that the ore solution of Kuroko mineralization may have some similarity to these thermal waters. The saline water from Moritake may also be related to fossil seawaters. However, according to their oxygen isotopic ratios, the waters may not have been involved in any hydrothermal process in the past. The sulfur isotopic ratios of dissolved sulfates in the Moritake thermal waters indicate that the sulfates are the residue from bacterial reduction of fossil sea water sulfates (Fig. 3).

At the Goshogake geothermal area, the relationship between hydrogen and oxygen isotopic ratios of thermal waters show an excellent linearity extending from the meteoric values ( $\delta D = -67.4\%$ ,  $\delta^{18}O = -11.5\%$ ) to the highly shifted values ( $\delta D = -28.1\%$ ,  $\delta^{18}O = +5.4\%$ ), of which the slope is about 2 (Fig. 2). This is similar to the feature observed for the acid type thermal waters which have been considered to be meteoric waters modified by isotopic fractionation during kinetic evaporation processes (CRAIG, 1963). However, such a linear relationship can also be explained by mixing of a deep thermal water with appropriate isotopic compositions and recyclic meteoric waters, though it is not certain whether such a deep thermal water exists at Goshogake. The origin of thermal waters at Goshogake and the processes of their

\* 岡山大学温泉研究所, 地質調査所併任

\*\* 鉱床部

isotopic shifts thus remain unsolved. On the other hand, the thermal waters at Tamagawa may be of meteoric origin judging from the extents of the isotopic shifts (Fig. 2).

The oxygen isotopic ratios of dissolved sulfates at Goshogake show some correlation with the isotopic data of waters (Table 3).

## 1. 序 言

最近の流体包有物の研究や熱水溶液についての熱力学的研究により、種々の鉱床について鉱液の化学的、同位体化学的性質が明らかにされつつある。一方、温泉水と鉱液の関連性については、古くからばくぜんと指摘されてきたが、近年、種々の温泉水、地熱地帯の熱水、堆積盆中の高塩濃度の地層水などについての化学的、同位体化学的知見が増すにつれ、この問題についても、ようやく具体的議論ができるようになってきた(例えば、WHITE, 1968)。

われわれは日本各地の温泉水、鉱泉水について、水の水素および酸素の同位体比、主化学成分、溶存硫酸イオンのイオウおよび酸素の同位体比などに関する研究を進め、これまでに日本の温泉を一応 1) 海岸温泉型、2) 有馬温泉型、3) グリーンタフ型、4) 火山性温泉型に分類し、水や溶存物質の起源の問題、黒鉱鉱床の鉱化溶液との関連性などにつき考察した(MATSUBAYA ほか, 1973; 酒井, 1974; SAKAI and MATSUBAYA, 1974)。

本研究では、秋田県大館市を中心とする黒鉱地域およびその周辺の温泉についてやや詳しく検討することを目的とし、約40の温泉水および地表水について、水素および酸素の同位体比、化学成分、また一部については溶存硫酸イオンのイオウおよび酸素の同位体比の分析を行った。これらの結果を報告し、温泉水および溶存物質の起源を中心に若干の議論を試みる。

## 2. 試 料

研究に供した試料は第1図および同付表に示す各地点で1973年6月4日~7日の間に採集された。試料の大部分は温泉水、鉱泉水であるが、地表水(流水、湖水の表面水)も適宜採集の対象とした。

温泉水、鉱泉水の湧出母岩はさまざまであるが、第四紀火山岩類を主たる湧出母岩とする後生掛、玉川、乳頭の各温泉を除くと、それらのほとんどがグリーンタフ層またはそれを含む新第三紀累層中に湧出している。ただし、このことと各湧泉水の化学系(岩石-水系)に最も重要な意義を持った岩石が何であったかということとは一般に別個の問題である。

なお今回の試料に関連するものとして、群馬県八塩お

よび磯部の温泉水、鉱泉水に関するデータも合わせて論じた。これらの試料は茨城大学の高瀬一男氏から譲り受けたもので、1972年4月に採集された。

## 3. 実験および結果

### 3.1 同位体比の測定

同位体比の測定は、それぞれ下記の方法により得られた気体試料(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>)について同位体比測定用の質量分析計(日立 RM-6RS および RMS-DH)を用いて行った。

水の水素 750°C に加熱された金属ウランを用い真空中で還元する。方法は FRIEDMAN (1953) のものとほぼ同じであるが、当時は金属亜鉛が用いられていた。

水の酸素 EPSTEIN and MAYEDA (1953) の方法により水と炭酸ガスを同位体交換平衡にし、その炭酸ガスを分離する。

硫酸イオンのイオウ 硫酸バリウムとして沈殿分離し、THODE ほか(1961)の方法で硫化銀に変え、酸化第一銅とともに真空中で800°Cに加熱し亜硫酸ガスとする。

硫酸イオンの酸素 硫酸バリウムとして沈殿分離し、SAKAI and KROUSE (1971) の方法により真空中で1100°Cに加熱されたグラファイトと反応させ炭酸ガスにする。

測定された同位体比は、いずれも次式に示すようなδ値、すなわち、ある標準物質に対する千分率偏差(%)により表わされる。

$$\delta X = \left( \frac{R_{\text{試料}}}{R_{\text{標準試料}}} - 1 \right) \times 1000,$$

ここで X は D, <sup>18</sup>O, または <sup>34</sup>S, R は D/H, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, または <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S である。標準試料は、水素と酸素の場合は SMOW (平均標準海水) (CRAIG, 1961 b), イオウの場合は Cañon Diablo 隕石のトロイライトである。測定の精度は水素の場合 ± 0.7%, 酸素とイオウの場合 ± 0.1% である。

### 3.2 化学分析

化学分析は塩素イオン(モール法)、硫酸イオン(クロム酸バリウムによる比色法)、カルシウムイオンおよびマグネシウムイオン(EDTA 滴定)について行われた。pH の測定は携帯用 pH メーター(東亜電波, HM-1F)による。

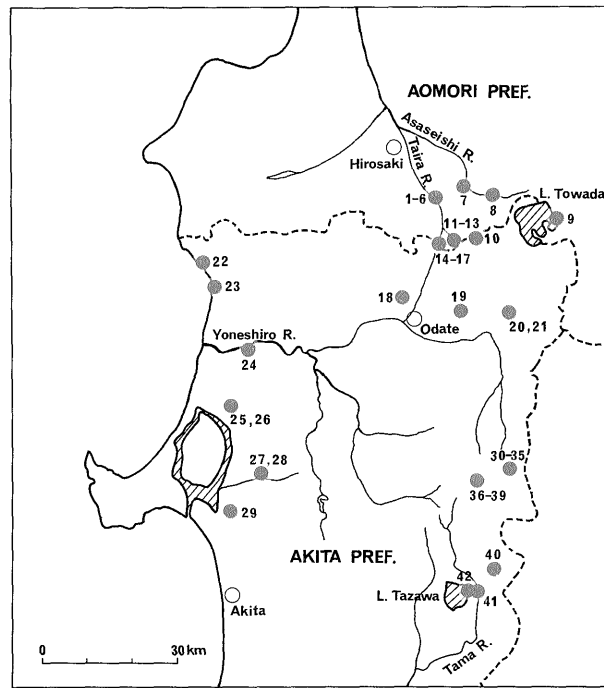


Fig. 1 Localities of the hot springs and surface waters of the present study. Numbers in the map are those in Table 1.

付 表

No.	試料採取地	No.	試料採取地
1	大鰐(公民館), 青森県南津軽郡大鰐町	22	八森, 秋田県山本郡八森町滝の間
2	"(赤湯), "	23	潮浜, " 潮浜
3	"(青柳), "	24	米代川(流水), 秋田県能代市鶴形
4	"(大湯), "	25	森岳1号, 秋田県山本郡山本町森岳字木戸ノ沢
5	"(水道水), "	26	森岳2号, " 字大日下
6	平川(流水), "	27	小倉, 秋田県南秋田郡五城目町小倉
7	浅瀬石川(流水), 青森県南津軽郡平賀町小国	28	富津内川(流水), "
8	温川, 青森県南津軽郡平賀町温川	29	田屋, 秋田県南秋田郡昭和町豊川
9	十和田湖(表面水) 青森県上北郡十和田町子の口		後生掛(中坊主地獄), 秋田県鹿角市八幡平村大字長谷川
10	古遠部, 青森県南津軽郡碓ヶ関村西碓ヶ関山	30	
11	坂梨試錐孔(SN-2-1), 青森県南津軽郡碓ヶ関村遠部沢	31	"(マッドポット), "
12	"(SN-2-2), "	32	"(大湯沼), "
13	平川支流(流水), "	33	"(紺屋地獄), "
14	湯の沢(白龍館), 青森県南津軽郡碓ヶ関村湯の沢	34	"(妾・本妻), "
15	"(秋元-1), "	35	"(沢水), "
16	"(秋元-2), "	36	玉川(大噴), 秋田県仙北郡田沢湖町大字玉川
17	矢立, 秋田県大館市長走赤湯	37	"(各務沢-1), "
18	虎の湯, 秋田県大館市花岡鉱山	38	"(各務沢-2), "
19	雪沢, 秋田県大館市雪沢字大滝	39	"(各務沢-3), "
20	大湯(上の湯), 秋田県鹿角市大湯	40	乳頭(空吹), 秋田県仙北郡田沢湖町大字田沢
21	"(川原の湯), "	41	玉川(流水), "
		42	田沢湖(表面水), " 石神

Table 1. Isotopic ratios of water and sulfate and composition of some major elements of thermal and surface waters in Kuroko district of Akita and Aomori and adjacent areas.

No.	Sample	t °C	pH	Isotopic ratio, ‰				Chemical composition, ppm			
				water		sulfate		Cl	SO <sub>4</sub>	Ca	Mg
				δD	δ <sup>18</sup> O	δ <sup>34</sup> S	δ <sup>18</sup> O				
1	Owani (Komin-kan)	57*	6.8*	-69.4	-11.1	+21.7	+ 6.9	1,170	599	233	9
2	Owani (Akayu)	68*	6.9*	-69.7	-11.1	+21.1	+ 6.6	1,030	516	—	—
3	Owani (Aoyagi)	75*	7.1*	-69.9	-11.1	+21.2	+ 7.2	950	531	—	—
4	Owani (Oyu)	70*	7.1*	-68.0	-11.0	+21.0	+ 6.4	910	448	160	5
5	Owani, tap water	—	—	-57.1	- 9.2	—	—	—	—	—	—
6	Taira River	—	—	-55.7	- 9.1	—	—	—	—	—	—
7	Asaseishi River	—	—	-65.1	-10.8	—	—	—	—	—	—
8	Nurukawa	59	6.7*	-71.7	-11.5	—	—	286	495	—	—
9	Lake Towada	—	—	-52.7	- 8.1	—	—	—	—	—	—
10	Furutobe	41	6.5	-59.0	- 9.6	+21.4	+ 8.4	1,340	807	367	122
11	Sakanashi (SN-2-1)**	47	7.4	-63.2	-10.1	+20.8	+10.4	293	452	—	—
12	Sakanashi (SN-2-2)**	44	7.4	-62.2	-10.2	+20.5	+10.2	304	491	—	—
13	A branch of Taira River	—	—	-57.2	- 9.5	—	—	—	—	—	—
14	Yunosawa (Hakuryu-kan)	54	6.2	-44.2	- 3.8	—	—	6,340	18	523	218
15	Yunosawa (Akimoto-1)	46	—	-48.4	- 2.2	—	—	4,840	20	396	199
16	Yunosawa (Akimoto-2)	46	—	-50.3	- 1.0	—	—	3,230	1	314	86
17	Yatate	30	6.0	-39.7	- 2.0	—	—	7,910	16	794	486
18	Toranoyu**	39	8.3	-66.3	-11.0	+21.2	+10.4	114	1,170	—	—
19	Yukisawa	49*	—	-62.3	-10.3	+22.2	+11.8	68	1,610	—	—
20	Oyu (Kaminoyu)	60	7.5	-66.2	-10.0	—	—	610	130	—	—
21	Oyu (Kawaranoyu)	63	7.6	-65.9	- 9.9	+20.6	+ 4.5	880	144	91	1
22	Hachimori	—	—	-50.0	- 8.8	—	—	48	42	—	—
23	Shiohama	—	—	-49.4	- 8.1	—	—	43	17	—	—
24	Yoneshiro River	—	—	-54.5	- 9.2	—	—	—	—	—	—
25	Moritake (No. 1)	62	7.4	-34.2	- 4.7	+28.9	+11.0	13,200	266	2,740	16
26	Moritake (No. 2)	58	8.2	-33.6	- 4.8	+32.6	+13.1	13,100	245	2,770	11
27	Ogura	15*	8.6*	-58.4	- 9.4	—	—	27	18	—	—
28	Futsunai River	—	—	-46.5	- 7.7	—	—	—	—	—	—
29	Taya	13	7.8	-41.1	- 6.5	—	—	1,480	15	31	8
30	Goshogake (Chubozu-jigoku)	86*	1.8	-60.5	- 8.0	- 0.6	+ 3.7	17	1,450	110	122
31	Goshogake (Mud Pot)	93*	—	-41.6	+ 0.8	—	—	—	—	—	—
32	Goshogake (Oyu-numa)	—	—	-28.1	+ 5.4	+ 3.5	+ 4.4	11	343	72	67
33	Goshogake (Konya-jigoku)	94*	—	-34.6	+ 4.4	- 1.3	+ 7.9	27	1,840	8	14
34	Goshogake (Oname-Motome)	—	—	-57.3	- 7.3	+ 3.4	- 6.3	14	370	12	14
35	Goshogake, a stream	—	—	-67.4	-11.5	—	—	—	—	—	—
36	Tamagawa (Obuki)	—	—	-55.8	- 7.9	—	—	3,020	1,050	136	29
37	Tamagawa (Kagamisawa-1)	—	—	-54.9	- 7.2	—	—	20	603	—	—
38	Tamagawa (Kagamisawa-2)	—	—	-43.2	- 6.2	—	—	10	1,220	—	—
39	Tamagawa (Kagamisawa-3)	—	—	-41.9	- 5.8	—	—	9	667	—	—
40	Nyuto (Karabuki)	51*	5.2*	-64.5	-10.6	—	—	17	64	—	—
41	Tama River	—	—	-58.0	- 9.7	—	—	—	—	—	—
42	Lake Tazawa	—	—	-61.7	-10.3	—	—	—	—	—	—

\* Data supplied by the owners of spring.

\*\* Drilling wells by Dowa Mining Co.

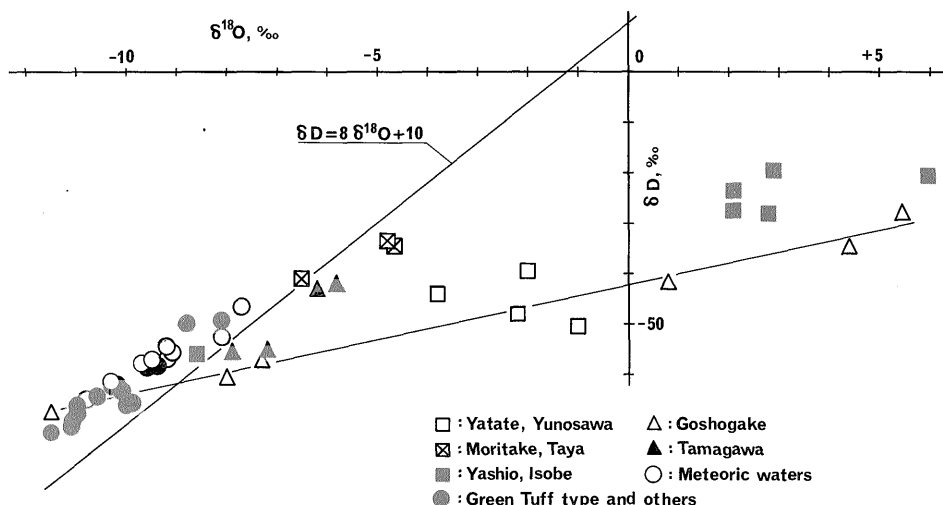


Fig. 2  $\delta D$  vs.  $\delta^{18}O$  plot of thermal and surface waters in Kuroko districts of Akita and Aomori and adjacent areas. The data of Yashio and Isobe, Gumma are also plotted.

### 3.3 測定結果

測定結果を第1表にまとめた. このうち水の  $\delta D$  値と  $\delta^{18}O$  値の関係を第2図に, 硫酸イオンの  $\delta^{34}S$  値と  $\delta^{18}O$  値の関係を第3図に示す. 第2図中の  $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$  の直線は世界各地の天水 (meteoric water) についての平均的な関係を示すもの (CRAIG, 1961 a) であるが, 日本の場合はそれよりもやや上方にずれた線上に並ぶ (SAKAI and MATSUBAYA, 1974). 今回の地表水も同様な傾向を示している.

## 4. 考察

### 4.1 グリーンタフ型

この型の温泉は MATSUBAYA ほか (1973) の論文では “thermal water systems of the Japan Sea side of Honshu” と呼んだもので, いわゆるグリーンタフ累層を湧出母岩とし, その水の  $\delta D$  値と  $\delta^{18}O$  値はその地域の天水の値とほとんど差がない. おそらく天水が湧出母層中をその同位体比を変えることなく循環してきたものと思われる (MATSUBAYA ほか, 1973). 一方, 硫酸イオンの  $\delta^{34}S$  値と  $\delta^{18}O$  値の関係は黒鉱鉱床の硫酸塩鉱物のものと類似しており, グリーンタフ累層に含まれる中新世の海水起源の硫酸塩を溶出してきているものと思われる (SAKAI and MATSUBAYA, 1974).

今回の試料では, 大鰐, 温川, 古遠部, 坂梨, 虎の湯, 雪沢, 大湯がこの型に属する. これらの温泉水の  $\delta D$  値と  $\delta^{18}O$  値は, それぞれ  $-60 \sim -70\%$ ,  $-10 \sim -11\%$  と狭い範囲に入り, すでに報告した大滝温泉 ( $\delta D =$

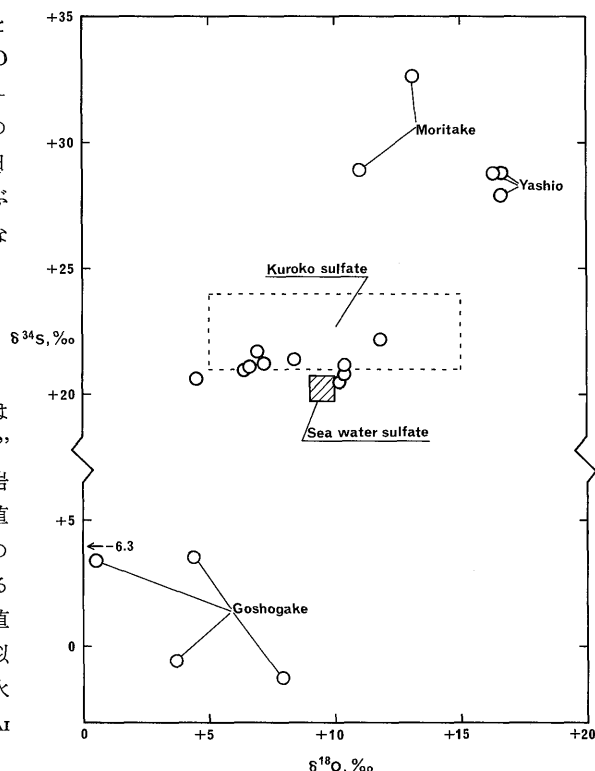


Fig. 3  $\delta^{34}S$  vs.  $\delta^{18}O$  plot of sulfates in thermal waters from Green Tuff formations and Goshogake compared with those of sulfate minerals from Kuroko deposits. The data of Yashio are also plotted.

-60.4‰,  $\delta^{18}\text{O} = -10.4\text{‰}$ ) や小坂 鉱山坑内水 ( $\delta\text{D} = -62.0\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -10.1\text{‰}$ ) (MATSUBAYA ほか, 1973), あるいは釈迦内 鉱山坑内水 ( $\delta\text{D} = -63 \sim -67\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -10.0 \sim -10.5\text{‰}$ ) (MATSUBAYA and SAKAI, 1973) などとも良く一致している。これらの値は現在の表面水の値よりは  $\delta\text{D}$  値,  $\delta^{18}\text{O}$  値ともにややマイナス側にずれているようである。これが水の時代の違いや水系の差を反映したものなのか, あるいは蒸発などにより表面水の方が変化していることによるのかを判定することは今のところできないが, いずれにせよ, これらの水が天水起源であるという点は疑い余地がない。また溶存硫酸イオンの  $\delta^{34}\text{S}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値は, それぞれ  $+21 \sim +22\text{‰}$ ,  $+5 \sim +12\text{‰}$  の範囲に入り, 黒鉱鉱床の硫酸塩鉱物が示す範囲と良く一致している (第 3 図)。

これらの事実は, この地域のグリーンタフ累層中に, ほぼ均一な同位体組成を持った天水起源の水が広く分布しており, それらが母層中に含まれる海水起源の硫酸塩を溶出してきていることを示している。坂梨, 雪沢, 虎の湯のような黒鉱探査のための深部ボーリングにより湧出した温泉や, 小坂, 釈迦内などの坑内水も同様な性質を持っていることは, それらの水が水平方向のみならず垂直方向にもかなり広はんな分布を持っていることであ

らわれであろう。

大鱒については, 化学的研究により Na-Cl-HCO<sub>3</sub> 型と Ca-SO<sub>4</sub> 型の 2 水系の混合が考えられているが (中村, 1962), 上述のように Na-Cl-HCO<sub>3</sub> 型の水に CaSO<sub>4</sub> が溶けこんだと考えても説明することができる (酒井, 1974; SAKAI and MATSUBAYA, 1974)。

#### 4.2 矢立, 湯の沢

秋田県と青森県の県境, 矢立峠の一带に Na-Cl-HCO<sub>3</sub> 型の高塩泉 (日景, 矢立, 相乗, 湯の沢) があり, 古くは Cl<sup>-</sup> 濃度が 10,000 ppm 以上のものもあった。それらの化学組成はかならずしも同じではなく, とくに日景および湯の沢はかなりの硫化水素を含むが, 矢立および相乗には全く含まれていない (太秦ほか, 1960)。これらの温泉はグリーンタフ累層を湧出母岩としているが, この地域に広く分布している同時代の流紋岩類の活動に関係していると考えられている (中村, 1962)。

矢立および湯の沢の 3 源泉について測定された  $\delta\text{D}$  値と Cl<sup>-</sup> 濃度の関係をみると, 第 4 図に示すように海水 ( $\delta\text{D} = 0\text{‰}$ , Cl<sup>-</sup> = 0.535 eq/l) とこの地域の天水 ( $\delta\text{D} = -65\text{‰}$ , Cl<sup>-</sup> = 0 eq/l) を結ぶ線上に並ぶ。このような関係は, 鹿児島県指宿温泉などの, 海水が熱水化したと考えられている海岸温泉型のものに特徴的で (酒井, 1974;

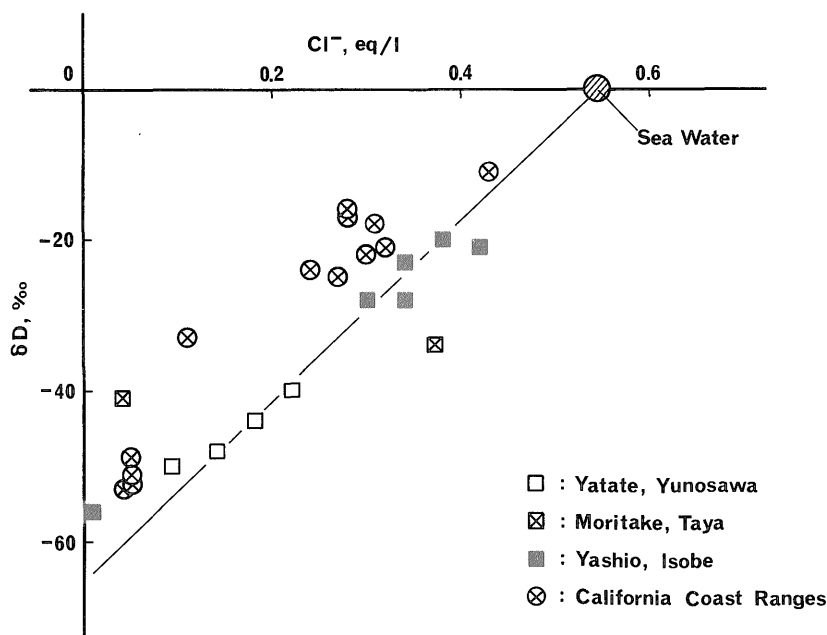


Fig. 4  $\delta\text{D}$  vs. Cl plot for saline waters of Yatate, Yunosawa, Moritake, Taya, Yashio, and Isobe. Those of California Coast Ranges (White et al., 1973) are also plotted. The line shows mixing of sea water and meteoric water.

Table 2. Isotopic ratios of water and sulfate and chloride concentration of thermal and mineral waters at Yashio and Isobe, Gumma.

Sample	Isotopic ratio, ‰				Cl, ppm	Remark
	water		sulfate			
	$\delta D$	$\delta^{18}O$	$\delta^{34}S$	$\delta^{18}O$		
<b>Yashio area*</b>						
Jinsui-kan	-28.2	+ 2.8	+27.9	+16.6	10,800	八 塩 神 水 館
Urabe-kan	-20.6	+ 6.0	+28.8	+16.6	14,700	浦 部 館
Yashio-kan	-27.6	+ 2.1	+28.8	+16.3	12,100	八 塩 館
Tenjin-yama	-56.0	- 8.6	—	—	237	天 神 山
<b>Isobe area**</b>						
Isobe	-23.3	+ 2.1	—	—	11,900	磯 部
Kaminoge, R-12	-19.7	+ 2.9	—	—	13,600	上 毛

\* 群馬県多野郡鬼石町八塩

\*\* 群馬県安中市西上磯部

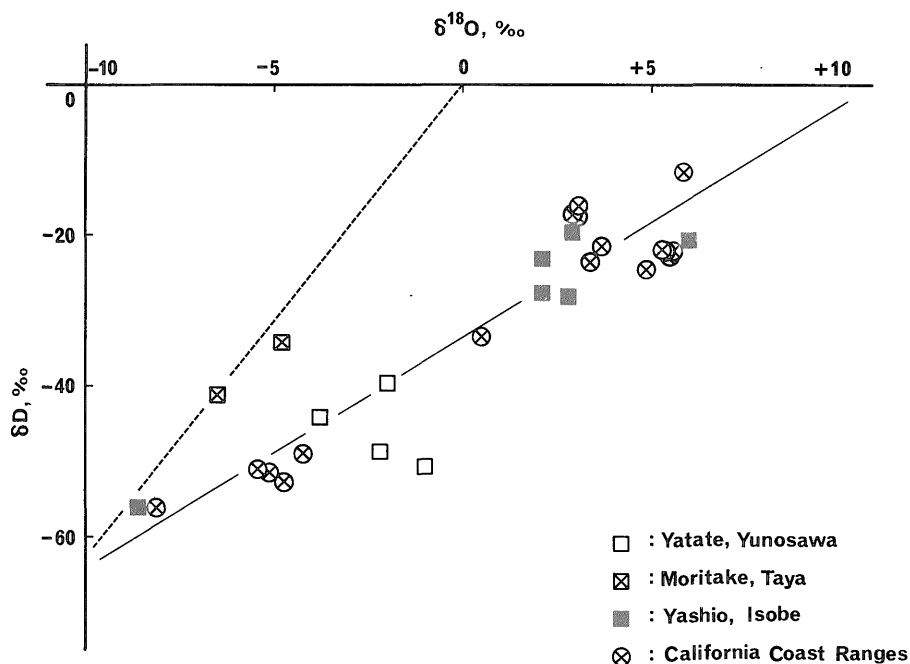


Fig. 5  $\delta D$  vs.  $\delta^{18}O$  plot for saline waters of Yatate, Yunosawa, Moritake, Taya, Yashio, Isobe, and California Coast Ranges. Dotted line represents simple mixing of sea water and meteoric water, and solid line is for mixing of modified sea water and meteoric water.

SAKAI and MATSUBAYA, 1974), また第三紀の海水が化石水として残っていると考えられている群馬県の八塩, 磯部(本島, 1957; 赤岩・田島, 1963; 高瀬, 1966)などの温泉水についても認められる(第2表, 第4図)。また, 同じく海水起源と考えられているカリフォルニア州 Coast Ranges の高塩泉のデータ(WHITE ほか, 1973)

も同様の傾向を示す(第4図)。矢立や湯の沢の温泉水はおそらくグリーンタフ累層中に取込まれた第三紀の化石海水と関連があるものと考えて良いであろう。

一方, これらの  $\delta D$  値と  $\delta^{18}O$  値の関係は, 第5図に示すようにほぼ同一の直線関係を示すが, 海水( $\delta D = 0$  ‰,  $\delta^{18}O = 0$  ‰)と天水( $\delta D = -65$  ‰,  $\delta^{18}O = -10.5$  ‰)

%)を結ぶ線(第5図中の点線)よりは $\delta^{18}\text{O}$ 値がプラス側にずれている。これは周囲の岩石と水の同位体交換により、水に $^{18}\text{O}$ が濃縮された、いわゆる oxygen shift (CRAIG, 1963)と考えられる。この oxygen shift が海水そのものが熱水化した時に起ったものか、あるいは海水が天水と混合した後に起ったものかは、近年、黒鉱鉱床の鉱液として海水の熱水化モデルが考えられつつあることと関連して興味ある問題である。第5図に見られるように、各地の温泉がほぼ同じ関係を示すことは、海水が oxygen shift を起した後に天水と混合したと考えるのに好都合である。しかし、図中の実線を $\delta\text{D} = 0\%$ まで外挿すると、 $\delta^{18}\text{O} = +11\%$ にもなり、一般の岩石と海水が高温で同位体交換平衡になった時に期待される値よりはかなり高くなる。ここで、高温で岩石と同位体交換平衡にある水の $\delta^{18}\text{O}$ 値として平均的な値とみられる $+8\%$ をとると、図中の実線からその $\delta\text{D}$ 値は約 $-10\%$ となる。これは海水が熱水化する前に、すでにある程度天水の混入をうけていたことを暗示するように思われる。あるいは含水鉱物との水素同位体交換により、海水の $\delta\text{D}$ 値がマイナス側にずれた可能性もある(WHITE ほか, 1973)。

黒鉱鉱床の鉱液がこのような、海水と岩石の反応により生じた温泉と類似したものであろうことに関してはすでに論じられている(酒井, 1974; SAKAI and MATSUBAYA, 1974)。

#### 4.3 森岳, 田屋

森岳は油田探査のためのボーリングによりみつげられたもので、グリーンタフ層(西黒沢階)から湧出している。また、田屋は豊川油田地帯にある鉱泉で、船川階の泥質岩から湧出している。

森岳, 田屋の水の $\delta\text{D}$ 値と $\text{Cl}^-$ 濃度の関係は矢立, 湯の沢などが示す傾向とほぼ一致しており(第4図),やはり海水が関係していると考えられる。ところが、 $\delta\text{D}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の関係は、通常の海水と天水の混合を表わす線(第5図中の点線)とほぼ一致し、矢立, 湯の沢などに見られるような熱水化による oxygen shift はほとんど起っていない。このような現象は現在の海岸温泉に見られるが、森岳, 田屋は海岸線よりほぼ10km内陸にあり、現在の海水が混入していると考えたよりは、第三紀中新世の化石海水に関係すると考えた方がよいように思われる。その場合、oxygen shift が起っていないことからみて、それらは過去において熱水化したことがなかったものと考えられる。

森岳の溶存硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の関係は、第3図に示すように海水のものとは比べて $\delta^{34}\text{S}$ 値が著し

くプラス側にずれている。同様な傾向は先に触れた群馬県八塩についても見られ(第3図),おそらく化石海水が硫酸還元バクテリアの影響を受けたことを示しているものと考えられる(SAKAI and MATSUBAYA, 1974)。

#### 4.4 火山性温泉型

この型の温泉は第四紀の火山活動と密接に関連しており、その水は天水起源と考えられるが、 $\delta\text{D}$ 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値ともにしばしば isotopic shift を起していることが知られている(MATSUBAYA ほか, 1973)。今回の試料では、後生掛, 玉川, 乳頭がこの型に属する。

##### 4.4.1 後生掛

後生掛は八幡平地熱地帯の中でも活動の盛んな所の一つで、大小様々な規模の噴気, 噴湯がある。その中で大きいもの5カ所について分析を行った。これらはいずれも塩濃度の低い硫酸酸性のものである。このような化学組成の温泉では、これまで玉川, 箱根, 別府, 草津白根などで知られているように、それほど大きな isotopic shift を起しているものはない(酒井, 1974; SAKAI and MATSUBAYA, 1974)。

ところが、第2図に示すように後生掛の場合は水の $\delta\text{D}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値は沢水の値からプラス側にのびる勾配2の直線上にきれいに並び、最も高い値の大沼沢では $\delta\text{D} = -28.1\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +5.4\%$ にも達している。この関係は CRAIG (1963)によりアメリカの硫酸酸性泉について見つけられた関係(勾配3)と良く似ている。彼はこの関係を、水の蒸発の際の非平衡な同位体分別によるものと解釈している。しかし、有限量の水がだんだん蒸発していったと考えると、このような重い同位体を濃縮したものは、始めに存在していた水の大部分が蒸発してしまった残りと考えられ、量的な点で問題があるように思われる。また、H. CRAIG や D. E. WHITE は地下の熱水から高温で分離してきた水蒸気の一部が地表付近で凝縮した場合に、このような重い同位体比を持つようになると考えているようであるが(D. E. WHITE よりの私信),この場合も凝縮した水の量や同位体分別の大きさに問題が残るように思われる。しかし、いずれにせよ、この関係の勾配が各地の温泉水についてほぼ一様に成立つことは、これらの温泉水における水素と酸素の同位体比がなにか共通の機構により規制されていることを暗示しており、今後さらに詳しく検討される価値がある。

兵庫県有馬温泉でも後生掛と似たような $\delta\text{D}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の関係が認められているが、この場合は、地下に単一な塩水があり、それが種々の割合で循環水と混合した結果であると解釈されている(MATSUBAYA ほか, 1973; 松葉谷ほか, 1974)。後生掛の場合、<sup>おなめ</sup> 菱・<sup>もとめ</sup> 本妻や中坊主地獄



のように湧出量の多い噴湯で沢水に近い  $\delta D$  値および  $\delta^{18}O$  値が見られる(第1表)ことから、多量の循環水の混入が考えられ、第2図の直線関係は有馬と同様に混合によるものとも考えられる。しかし、有馬の場合は溶存塩類についても混合による希釈によって矛盾なく説明できるのに対し、後生掛では溶存塩類についてはなんら系統的な傾向は認められない。また、混合モデルを後生掛にあてはめた場合、源の熱水として同位体比が大湯沼の値( $\delta D = -28.1\%$ ,  $\delta^{18}O = +5.4\%$ )よりも少しプラス側にずれたものを仮定すると、その塩濃度も大湯沼と同程度の希薄なもの可能性が高く、高温で岩石と反応した水としては余りに薄すぎるように思われる(第1表)。

一方、WHITE ほか(1973)はカリフォルニア州の Coast Ranges に湧出する高塩泉の近くに、同位体比はそれらと大差ないが  $Cl^-$  濃度の低い(数百 ppm)ものがあることを見つけ、高塩泉から分離した水蒸気が凝縮したものと説明している。後生掛の場合も、矢立、湯の沢のような海水起源の熱水が地下深部にあり、それから分離してきた蒸気が関与している可能性は考えられる。

この地域の地質構造はまだ十分には明らかにされていないが、全体としてみれば、グリーンタフをはじめとする第三紀中新世の累層を基盤とし、それらを第三紀末から第四紀にかけての噴出岩類が覆っていると考えられる。中島(1967)は熱源がこのグリーンタフ累層の下にあり、そこから上昇してきた熱水がグリーンタフ累層中で循環水と混合し帯水しているものと考えている。現在のところでは、この水の起源についてははっきりした結論をだすことはできないが、地下深部に有限量の熱水が存在していて、それが徐々にできてきているのか、あるいは循環水が地下で加熱され、岩石との同位体交換や蒸発の際の同位体分別などにより isotopic shift を起して再びでてくるようなある種の定常状態になっているのかは、水の起源や熱源からの熱の移動の過程を考える上で興味ある問題である。

後生掛の溶存硫酸イオンの  $\delta^{34}S$  値は  $-1.3 \sim +3.5\%$

の範囲に入り、supergene sulfate(火山性の硫化水素が地下浅所で酸化されてできた硫酸イオン)であることを示している。このような supergene sulfate の  $\delta^{18}O$  値は酸化が行なわれた時の水の  $\delta^{18}O$  値に強く影響されることが知られているが(LLOYD, 1968)、この場合も第3表に示すように、定性的には水の  $\delta^{18}O$  値が高いものは硫酸イオンの  $\delta^{18}O$  値も高くなっている。しかし、中坊主地獄と紺屋地獄のように硫酸イオン濃度の高いものは硫酸イオンと水の  $\delta^{18}O$  値の差が大きいのに比べ、妾・本妻と大湯沼のように硫酸イオン濃度の低いものはその差が小さい。また両者の  $\delta^{34}S$  値(第1表)にもはっきりした差が認められる。このことは、これらの硫酸イオンの起源が2種類あることを示しているように思われる。その場合、硫酸イオン濃度の高いものの方が水の値に影響されないものを多く含んでいることになる。LLOYD(1968)によれば、 $\delta^{18}O$  値が  $-8\%$  の水の中で酸化が起れば硫酸イオンの  $\delta^{18}O$  値は  $-1\%$  となり、 $+5\%$  の水では  $+8\%$  となる。また硫酸イオンと水が同位体交換平衡にあれば、 $200 \sim 300^\circ C$  では硫酸イオンの方が  $10 \sim 5\%$  高くなる。しかし、いずれにしても第3表の結果を矛盾なく説明することはできず、今のところはっきりした結論をだすことは困難である。

#### 4.4.2 玉川

玉川には、湯川沿いの大噴を中心とした  $Cl-SO_4$  型の酸性泉と、それ以外の地域の塩素イオンをほとんど含まない硫酸酸性泉がある(近藤, 1963)。今回は大噴と各務沢沿いの3噴湯について分析を行った。これらの水の  $\delta D$  値と  $\delta^{18}O$  値の関係をみると、大噴と各務沢の下手の噴湯(各務沢-1)では MATSUBAYA ほか(1973)の場合と同様に沢水の値( $\delta D = -65.0\%$ ,  $\delta^{18}O = -11.0\%$ )から勾配2の直線上に並ぶ。ところが、各務沢の上手の2噴湯(各務沢-2, -3)はこの関係よりもやや  $\delta D$  値がプラス側にずれている(第2図)。これらはいずれも天水が isotopic shift を起こしたものと考えられる。各務沢沿いの上手のものが異なった関係を示すのは、蒸発の際の同位体分別や岩石との同位体交換などが異なっ

Table 3. Difference of  $\delta^{18}O$  values between sulfates and waters of the thermal springs at Goshogake

Sample	Content of $SO_4$ , ppm	$\delta^{18}OSO_4$	$\delta^{18}OH_2O$	$\delta^{18}OSO_4 - \delta^{18}OH_2O$
Chubozu-jigoku	1,450	+ 3.7	- 8.0	+11.7
Konya-jigoku	1,840	+ 7.9	+ 4.4	+ 3.5
Oname-Motome	370	- 6.3	- 7.3	+ 1.0
Oyu-numa	343	+ 4.4	+ 5.4	- 1.0

た状態で起っているか、あるいは地下水の水系の差(近藤, 1963)によるものと思われる。

塩素イオンをほとんど含まない硫酸酸性泉では、溶存硫酸イオンの  $\delta^{34}\text{S}$  値は 0‰ に近く、supergene sulfateであることを示している。ところが、大噴は +28‰ もの高い  $\delta^{34}\text{S}$  値を持つことが知られている (MATSUBAYA ほか, 1973)。一般に火山性の  $\text{Cl-SO}_4$  型温泉では、 $\delta^{34}\text{S}$  値が +20‰ 前後の高い値を持ち、その起源についてはいろいろと考えられている。SAKAI and MATSUBAYA (1974) はグリーンタフ累層中の海水起源の硫酸塩類がその起源であると考えた。大噴の硫酸イオンについては、その  $\delta^{34}\text{S}$  値が年々プラス側にずれてきていることが見つけられており(中井信之, 私信)、また北投石の沈殿が比較的新しい時代(1000~2000年前)に始まったという報告(角・高島, 1972)もあるなど、その起源および変遷は興味ある問題である。

#### 4.4.3 乳頭

空吹は塩濃度の低い弱酸性泉であり(中村ほか, 1960)、その水の  $\delta\text{D}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値が天水の値とほとんど差がないことからみて、循環水が単に温められたものと思われる。

### 5. 結 語

大館市を中心とする黒鉱地域の新第三紀中新世界層から湧出している温泉は、水の  $\delta\text{D}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値がそれぞれ -60~-70‰ および -10~-11‰ の狭い範囲に入り、この地域のグリーンタフを主とする地層中に、同位体比の均一な天水起源の水が広く分布していることを示している。一方、溶存硫酸イオンの  $\delta^{34}\text{S}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値は黒鉱鉱床の硫酸塩鉱物が持つ値と一致しており、これらの地層中に存在する海水起源の硫酸塩の溶出によるものと考えられる。

矢立および湯の沢は、その水の  $\delta\text{D}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値および  $\text{Cl}^-$  濃度の関係から、グリーンタフ累層中に取込まれた化石海水が熱水化したものと考えられる。森岳も同様に第三紀の海水起源と考えられるが、 $\delta^{18}\text{O}$  値から見て過去に熱水化したことはなかったと考えられる。森岳には、当時の海水起源の硫酸イオンがバクテリアにより還元された残りと思われるものが含まれている。

後生掛では、水の  $\delta\text{D}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値は沢水の値 ( $\delta\text{D} = -67.4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -11.5\text{‰}$ ) から最も重い同位体を濃縮した大湯沼 ( $\delta\text{D} = -28.1\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +5.4\text{‰}$ ) まで、幅広い範囲にわたり勾配 2 の直線関係を示す。CRAIG (1963) はこのような関係を蒸発の際の非平衡な同位体分別によると説明しているが、観測された変動幅の大きさ

からみて少々問題があるように思われる。このような直線関係は、地下に適当な熱水源を考えれば、それと天水起源の循環水との混合でも説明することができる。しかし、後生掛の場合、地下に熱水が存在しているかどうかは今のところ明らかでない。同じ八幡平地熱地帯に属する玉川でも、水の  $\delta\text{D}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値の間には同様な関係が見られるが、この場合には isotopic shift の大きさから見て天水起源と解釈して良いであろう。

後生掛の溶存硫酸イオンは、その  $\delta^{34}\text{S}$  値より supergene sulfate であると考えられる。その  $\delta^{18}\text{O}$  値は水の  $\delta^{18}\text{O}$  値の影響を受けていることが認められるが、定量的説明にはまだデータが十分でない。

謝辞 本研究の一部に使用した群馬県八塩および磯部の温泉水、鉱泉水試料を提供された茨城大学教育学部の高瀬一男博士に深謝する。

(受付日: 1974, 11.19; 受理: 1974. 11. 28日)

### 文 献

- 赤岩英夫・田島英作(1963) 群馬県鉱泉の研究第3報。八塩, 原市鉱泉群について。温泉科学, vol. 13, p. 33-40.
- CRAIG, H. (1961a) Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, vol. 133, p. 1702-1703.
- (1961b) Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, vol. 133, p. 1833-1834.
- (1963) The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas, in TONGIORGI, E., ed., *Nuclear Geology on geothermal areas*, Spoleto Conference Proceedings, p. 17-53.
- EPSTEIN, S. and MAYEDA, T. (1953) Variation of  $^{18}\text{O}$  content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 4, p. 213-224.
- FRIEDMAN, I. (1953) Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 4, p. 89-103.
- 近藤忠三(1963) 玉川温泉の地質について。温泉科学, vol. 14, p. 38-50.
- LLOYD, R. M. (1968) Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *J. Geophys. Res.*, vol. 73, p. 6099-6110.
- MATSUBAYA, O. and SAKAI, H. (1973) Oxygen and

秋田県, 青森県の黒鉱地域およびその周辺の温泉水についての同位体化学的研究(松葉谷治・酒井均・佐々木昭)

- hydrogen isotopic study on the water of crystallization of gypsum from the Kuroko type mineralization. *Geochem. J.*, vol. 7, p. 153-165.
- , SAKAI, H., KUSACHI, I. and SATAKE, H. (1973) Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems. *Geochem. J.*, vol. 7, p. 123-151.
- 松葉谷治・酒井 均・鶴巻道二 (1974) 有馬地域の温泉, 鉱泉の水素と酸素の同位体比について. 岡山大温研報, no. 43, p. 15-28.
- 本島公司 (1957) 群馬県磯部町附近地化学調査報告. 地質調月, vol. 8, p. 23-40.
- 中島安三 (1967) 八幡平の地熱探査. 地熱, no. 12, p. 32-37.
- 中村久由 (1962) 本邦諸温泉の地質学的研究. 地質調報, no. 192, 126 p.
- ・安藤 武・鈴木 孝 (1960) 秋田県矢達川流域の温泉地質学的研究. 地質調月, vol. 11, p. 85-88.
- 酒井 均 (1974) 温泉水からみた黒鉱鉱化液の同位体地球化学. 地球化学, no. 7/8, p. 47-55.
- SAKAI, H. and KROUSE, H. R. (1971) Elimination of memory effects in  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  determinations in sulphates. *Earth Planet. Sci. Letters*, vol. 11, p. 369-373.
- and MATSUBAYA, O. (1974) Isotopic geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearings on the Kuroko ore solutions. *Econ. Geol.*, vol. 69, p. 974-991.
- 角 清愛・高島 勲 (1972) 秋田県玉川温泉地域の第四系とその  $^{14}\text{C}$  年代. 地質調月, vol. 23, p. 157-168.
- 高瀬一男 (1966) 八塩鉱泉と渡瀬地域の地下水の化学成分の関係について (その2). 茨城大教育学部紀要, no. 16, p. 185-202.
- THODE, H. G., MONSTER, J. and DUNFORD, H. B. (1961) Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 25, p. 159-174.
- 太秦康光・那須義和・瀬尾淑子 (1960) 青森県温泉についての二, 三の考察. 日化誌, vol. 81, p. 395-400.
- WHITE, D. E. (1968) Environments of generation of some base-metal ore deposits. *Econ. Geol.*, vol. 63, p. 301-335.
- , BARNES, I. and O'NEIL, J. R. (1973) Thermal and mineral waters of non-meteoritic origin, California Coast Ranges. *Geol. Soc. America Bull.*, vol. 84, p. 547-559.