

---

 原 著
 

---

## 九重硫黄山における深部循環熱水の 沸騰による化学及び同位体組成の変化

京都大学理学部地球物理学研究施設\*, 岡山大学固体地球研究センター\*\*

北岡 豪一\*, 大沢 信二\*  
由佐 悠紀\*, 日下部 実\*\*

(平成8年7月25日受付, 平成8年9月9日受理)

## Changes in Chemical and Isotopic Compositions of Deep Geothermal Waters through Subsurface Boiling at Kuju-Iwoyama Volcano, Central Kyushu, Japan

Koichi KITAOKA\*, Shinji OHSAWA\*  
Yuki YUSA\* and Minoru KUSAKABE\*\*

Beppu Geophysical Research Laboratory, Faculty of Science, Kyoto University\*  
Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University\*\*

### Abstract

Significant subsurface boiling of the deep circulating geothermal waters in Kuju-Iwoyama Volcano, Kyushu, was demonstrated by the hydrogen and oxygen isotopic study of hot spring waters and steam condensates. The chloride, oxygen-18 and deuterium contents of surface and deep thermal waters have been calculated during subsurface boiling. Single-stage and continuous steam separations result in greatly different chloride and isotope contents of remaining liquid. Because of phase separation at high temperatures, deuterium contents of hot springs are higher than those of recharge waters, and part of the observed oxygen isotope shift may be due to boiling as well as water-rock reactions. The highest contents of chloride, oxygen-18 and deuterium observed in hot spring waters are considered to have resulted from boiling at shallow levels under single-stage steam separation of a deep thermal water at its critical point. The lower contents of chloride, oxygen-18 and deuterium may have resulted from boiling under multiple-stage steam separation of thermal waters, coupled with dilution with meteoric waters.

Thus, we propose that part of meteoric water is heated to the critical point of water during a hydrologic cycle through the volcano, forming a single-phase steam. The linear  $\delta D - \delta^{18}O$ ,  $\delta D - Cl$ , and  $\delta^{18}O - Cl$  relationships for fumarolic condensates appear to have resulted from mixing at depths of the volcano between a magmatic steam and the super-critical steam of meteoric water origin.

### 1. まえがき

九重火山群の中心部に位置する星生山の北東斜面には、従来から活発な噴気活動があり、噴気地帯は通称「硫黄山」と呼ばれている。200℃以上の高温噴気孔が多く知られており<sup>1)</sup>、噴気の最高温度として1960年に508℃<sup>2)</sup>、また、噴気地からの自然放熱量として1980年に100MW<sup>1)</sup>が測定されている。1995年10月11日に、その南側の、星生山から東に伸びる尾根付近で水蒸気爆発が起り、新しい噴気孔群が形成された。

従来からの噴気地は、約350m×600m(標高1450~1600m)の範囲にわたるが、その範囲は水蒸気爆発の後も大きく変わっていない。その谷部には温泉水が常に湧出し、溪流を形成している。九重硫黄山の噴気には、凝縮水中の水素と酸素の同位体比が天水に比べて著しく高いものがあることが知られており<sup>2~5)</sup>、しかも、その同位体組成が薩摩硫黄島、有珠山、昭和新山、さらにニュージーランドのホワイトアイランド火山やフィリピンのピナツボ火山など、島弧系の安山岩質火山から放出される火山ガス中の水の同位体組成<sup>6~11)</sup>に共通したものであることから、マグマ由来であると考えられている<sup>10~14)</sup>。

九重山系では、多くの冷湧水は、標高約1200m以下で見られるが、硫黄山における温泉湧出は標高1500m前後の高地部であり、水文学的に特異な条件が考えられる。しかも、湧出する強酸性、高塩分の温泉水の同位体比が天水にくらべてかなり高い<sup>2)</sup>ため、温泉水の安定同位体比には、地下深部から上昇した火山性の蒸気と地表から浸透した天水との混合過程や、熱水の流動及び蒸気分離の過程を知る手掛りが含まれている。このような観点から、噴気地から流出する温泉水に着目し、1990年7月から、冬季を除き月1回、1994年からは数ヶ月に1回の割りで見測を続けている。本報告では、これまでに測定された温泉水の安定同位体比について解析を行い、火山体内部における熱水の流動系につき考察を試みた。

### 2. 溪流の水文的な状況と観測法

温泉の湧出は、従来からの噴気地のはぼ南端にあたる標高約1530mの谷頭部から噴気地末端部の標高約1430mまでの範囲の長さ約500mにわたる谷部で見られる(Fig. 1)。源流点で湧出した95℃前後の温泉水は溶岩の上を流れたのち、標高1500m付近で堆積土砂に伏流する。1480m付近で再び湧出し、谷の両側から湧出する温泉水の供給を受けながら、また、河床から噴気の吹き込みも受けながら、温泉水は固結した層の上面を流れる。1430m付近より下流側の河床は土石流堆積物で覆われ、流量と温度を次第に減少させて1390m付近で(季節によって異なる)完全に伏流する。同じ沢の下流、1230m付近で湧出する水は冷水である。それより下流は連続した流れとなり、1100m付近で急速に流量を増して白水川となる。

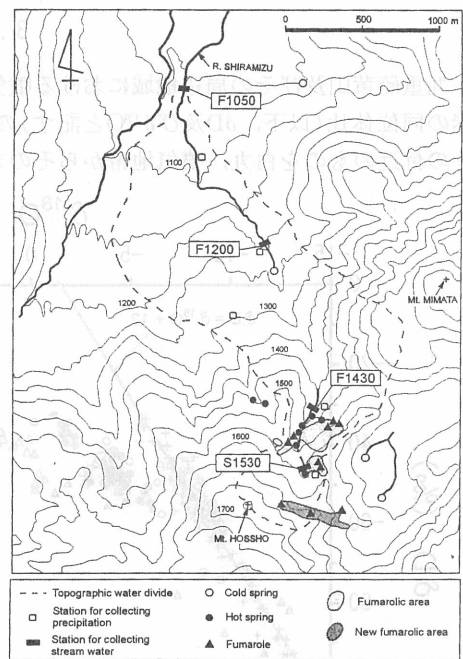


Fig.1 Locations of sampling sites for fumarolic condensates, hot spring waters, cold spring waters, stream waters, and precipitations from Kuju-Iwoyama Volcano. Also shown are fixed observation points for hot spring (S1530), hot water stream (F1430), cold spring (F1200) and cold stream (F1050).

観測の定点は、標高1530mの源流点(定点記号はS1530, Fig. 1), 標高1430mの噴気地の末端部(F1430), 標高1200mの湧水点付近(F1200), そして標高1050mの白水川(F1050)である。源流点における湧出量は、季節によって異なり、2~10kg/minの程度、噴気地末端の1430m点における流量は夏期には500kg/min程度(最高940kg/min), 冬期には150kg/min程度である。白水川の1050m点における流量は比較的安定して10~15ton/minである。

1991年6月の豪雨によってこの沢で土石流が発生し、河道の状況が大きく変化した。とくに、標高1530m付近から1430m付近までの範囲で、河床に堆積していた土石がほとんど完全に洗い流され、標高1530m付近に湧水点が現れた(それ以前は1480m付近が源流点であった)。源流点S1530の下流側では溶岩が露出し、標高1580m付近から1430m付近までの河床には溶岩や角礫岩状に固結した不透水性の層が現れた。

溪流に沿って標高1090m, 1200m, 1300m, 1430m, 1560mの5箇所と、湯坪地区の標高900m地点に手製の簡易雨量計(口径60mm)を設置し、降水量の測定と降水の採取を溪流の観測日に行った。また、噴気の凝縮水は1990年9月と91年8月、及び噴火直前の1995年8月8日と31日に、計15試料を採取した。水蒸気爆発によって形成された新しい噴気孔についても、1995年10月20日に、通称、b火口の噴気と、a1火口付近の弱い噴気、及びa3火口から流出する凝縮水を採取した。その他、星生山北斜面の星生温泉、北千里の湧水、法華院温泉、坊ガツルの湧水と沢水、長者原の湧水(タデ原の泉)、湯坪地区の湧水も採取した。

### 3. 測定結果

九重硫黄山及びその周辺地域における噴気凝縮水、湧出温泉水、冷湧水、河川水の水素及び酸素の同位体比(以下、 $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ と記す)の測定結果<sup>15, 24)</sup>をFig. 2に示す。温泉水は、源流点とその付近のものを白丸、噴気地帯からその末端部までのものを黒丸で区別して示した。両者の間

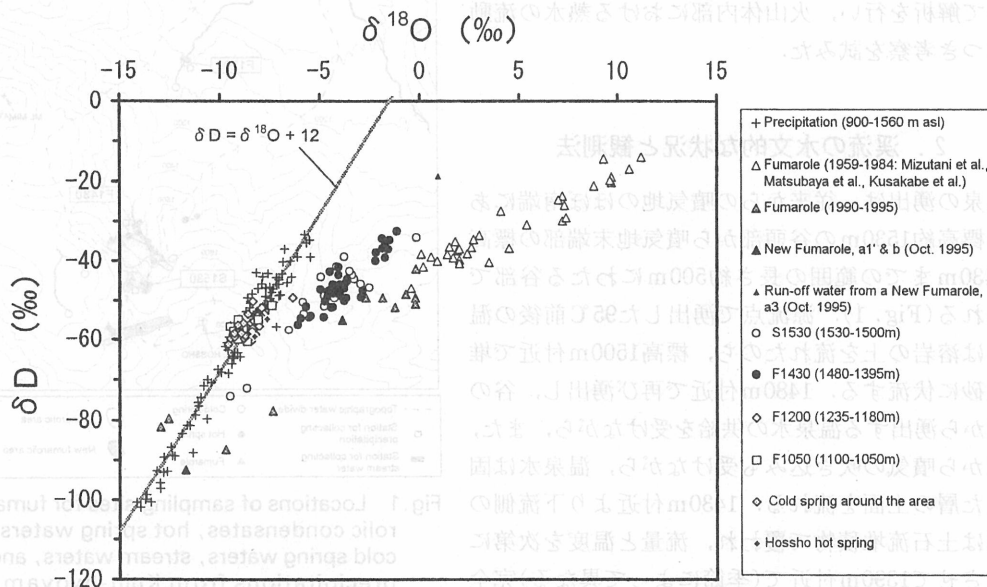


Fig. 2 Oxygen-18 and deuterium relations for hot spring waters, cold spring waters, stream waters, and fumarolic condensates collected in and around the Kuju-Iwoyama volcano. Open triangles of fumarolic condensates are quoted from literature<sup>2~5)</sup>.

には塩化物イオン濃度(以下, Cl濃度と記す)に明らかな違いがあり, 前者のCl濃度は低い. 標高1200m付近の冷湧水や1050mの白水川は, 周辺地域の湧水や沢水と同様の同位体組成である. この一群がこの地域浅層の循環性の天水を表すと見られる.

図には, 以前に測定された噴気凝縮水の同位体比<sup>2~5)</sup>も白抜き三角印でプロットした. 灰色の三角印は, 1990, 1991年及び1995年8月に採取した噴気の凝縮水であり, 黒の三角印は1995年10月の水蒸気爆発で形成された新しい噴気孔からのものである. ただし, 小さい黒三角印は, a3火口から噴出する蒸気が噴出孔の出口付近で凝縮して流出した水であり, その $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の値は液体の水としてはこの地域で最も高い. 噴気全体に見られる $\delta D$ と $\delta^{18}O$ 値の直線状の分布は, その延長がほぼ地域の天水に向かっており, 大局的には,  $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の高いマグマ水と天水との混合を表すと見てよい.

温泉水は, 全体として, 噴気と天水の間に位置するが, 噴気よりも $\delta D$ の高いものがあり, また, 噴気とは異なる分布の傾向を示す. 温泉水の $\delta D$ と $\delta^{18}O$ の値のとり範囲は, 噴気のそれに比べてかなり限られている. 後述するように, 気液平衡にあった熱水が温泉水として湧出しているとすれば, 温泉水にはさらに高い $\delta D$ と $\delta^{18}O$ 値を有する水が現れてよい. 地下で蒸気と熱水との間で平衡が成り立っているかどうかは, 本論の主題のひとつである.

最高温度508℃<sup>2)</sup>の過熱蒸気は, 大気圧の下で837kcal/kg<sup>23)</sup>の比エンタルピーを持つ. 蒸気が上昇する途中で気液二相の平衡系を抜ければ, 蒸気の比エンタルピーは669kcal/kgを越える値をとりえないので, このような高い比エンタルピーをもつ蒸気は, 途中で気液二相系を介さない, おそらくマグマ起源と考えられる. また, 天水がマグマからの熱によって臨界点以上の温度まで加熱され, 地表に直接上昇したと考えることも可能である. Mizutani et al.<sup>2, 3)</sup>は水蒸気と水素ガス間の水素同位体分別からガスが600℃以上の温度を経験したと推定している.

#### 4. 同位体比の高い熱水の流出量

噴気地の縁辺部で湧出する温泉水中の $\delta D$ と $\delta^{18}O$ の値は, 季節によって変動する. 観測地点S1530, F1430, 及びF1050における流量と同位体比の関係をFig.3の(a)~(f)に示した. いずれの定点においても, 温泉水の $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の値は流量の多いほど(豊水期に)低下する傾向が見られる. これは,  $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の高い熱水の流出が常にあって, それよりも低い天水の混合する割合が変化していることを示唆する.

水の質量流量を $Q$ , 同位体濃度(水単位質量中のDまたは $^{18}O$ の原子数)を $N$ とし, 熱水と地下水に, それぞれ, 添え字 $t$ と $g$ を付ける. 流量 $Q_t$ , 濃度 $N_t$ の熱水が, 流量 $Q_g$ , 濃度 $N_g$ の地下水(天水)によって希釈されて, 流量 $Q$ , 濃度 $N$ の温泉水として流出するものとする. 観測は,  $Q$ と $N$ についてなされる. ただし, 流出の過程で火山性蒸気の混入はないものとする.

水及び同位体の収支:

$$Q_t + Q_g = Q \quad (1)$$

$$N_t \cdot Q_t + N_g \cdot Q_g = N \cdot Q \quad (2)$$

より,  $Q_t$ を消去すると,

$$\frac{N - N_g}{N_t - N_g} = \frac{Q_t}{Q} \quad (3)$$

となる. 同位体濃度 $N$ を $\delta$ -表示に変換し, (3)式の両辺の対数をとると,

$$\log \left[ \frac{\delta - \delta_g}{\delta_t - \delta_g} \right] = -\log Q + \log Q_t \quad (4)$$

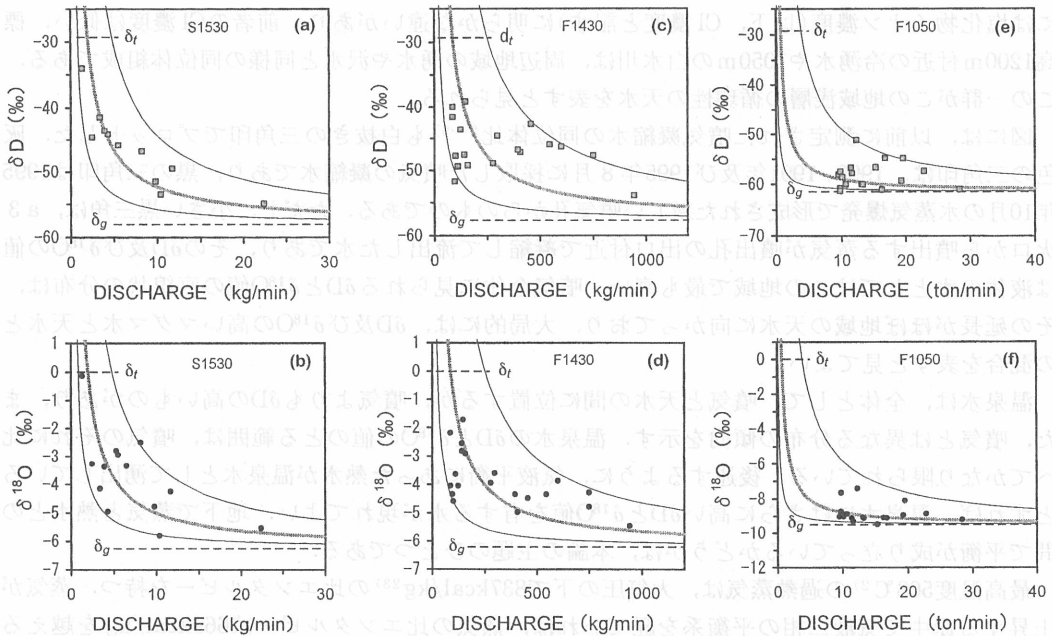


Fig. 3 Deuterium–discharge and oxygen-18–discharge relations at the fixed points of S1530, F1430 and F1050. Also shown are curves calculated under constant discharges of thermal water with high isotope contents (for average, maximum and minimum discharges fitted for observed data) using assumed isotopic compositions for thermal water ( $\delta_t$ ) and groundwater ( $\delta_g$ ). Total discharge of thermal water with high isotope contents from the fumarolic area can be estimated to be about 1,100 ton/day by analyzing the discharge at the F1050.

となる。(4)式は、 $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ について同時に成立する。

もし、熱水の同位体比 $\delta_t$ と流出量 $Q_t$ 、及び天水(地下水)の同位体比 $\delta_g$ が時間的に変わらず、地下水の混入割合だけが変化するものと仮定すれば、(4)式の左辺の値と $\log Q$ との間には、 $\delta D$ と $\delta^{18}O$ で共通の、勾配-1の直線関係があり、また、左辺の値がゼロの $\log Q$ 軸切片は $\log Q_t$ に対応する。

そこで、まず、熱水の $\delta D$ と $\delta^{18}O$ の各 $\delta_t$ 値として温泉水の実測値の上限付近の値(すなわち、 $\delta D = -29.3\text{‰}$ 、 $\delta^{18}O = 0.00\text{‰}$ )を想定する。そして、定点ごとで、観測の全期間にわたり、湧出温泉水の $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の各実測値 $\delta$ を用い、熱水と混合する地下水の $\delta_g$ の値( $\delta D$ および $\delta^{18}O$ )を試行錯誤的に与えて(4)式の左辺を計算し、それと $\log Q$ の相関が、全体として1本の直線に収まるような $\delta_g$ の $\delta D$ と $\delta^{18}O$ の組み合わせを探す。

一例として、定点S1530における結果をFig. 4に示す。 $\log [(\delta - \delta_g)/(\delta_t - \delta_g)]$ と $\log Q$ の間には、全体的に勾配-1のほぼ直線的な関係を見出すことができ、上記仮定はそれほど実状からかけ離れたものではないと考えられる。こうして、各定点における地下水の同位体組成 $\delta_g$ が推定され、各実測流量に占める熱水の流出量 $Q_t$ が $\log Q$ 軸上の切片から見積もられる。その結果をTable 1に掲げる。

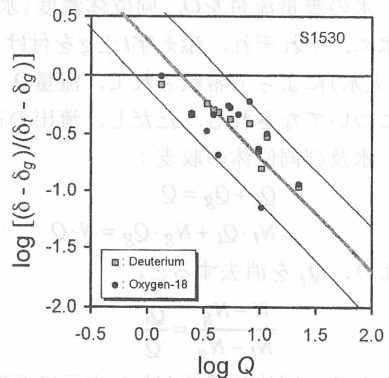


Fig. 4  $\log [(\delta - \delta_g)/(\delta_t - \delta_g)]$  versus  $\log Q$  for deuterium and oxygen-18 at the fixed point of S1530

Table 1 Discharges of thermal water and isotopic compositions of groundwater for fixed observation points, estimated by discharge analyses

| Fixed Observation Point | Discharge of Thermal Water, $Q_t$ |               |               | Isotopic Composition of Groundwater, $\delta_g$ |                    |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------|---------------|---|--------------------|
|                         | Average (kg/min)                  | Min. (kg/min) | Max. (kg/min) | $\delta D$ (‰)                                  | $\delta^{18}O$ (‰) |
| S 1530                  | 2.0                               | 0.8           | 4.8           | -58.0   | -6.25              |
| F 1430                  | 88                                | 26            | 250           | -57.7   | -6.20              |
| F 1200                  | 13                                | 2.5           | 50            | -57.5   | -9.00              |
| F 1050                  | 760                               | 180           | 3900          | -61.4   | -9.50              |

The isotopic composition of thermal water is assumed as  $\delta D$ , -29.3‰,  $\delta^{18}O$ , 0.00‰

Fig.3(a)~(f)の太い実線は、各実測値に対する熱水の流出量 $Q_t$ の平均を、また、細い実線は、ばらつきのある実測値全体を同時に包むように、熱水流出量の $Q_t$ の最大と最小を求め、それぞれを一定として計算したものである。実測値のばらつきは、熱水の流出量 $Q_t$ や $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の各値 $\delta_t$ が時期によって一定していないことを示すが、温泉水の湧出には同位体比の高い熱水と同位体比の低い地下水との混合を考えて差し支えないことが示されていると思われる。

Fig. 1 には、白水川の F 1050 定点からみた噴気地を含む地形上の分水界を示した。地下水の流動は河川水に比べて遅いので、この流域内の水の大部分、とりわけ噴気地から流出した $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ 値の高い熱水の大部分は、河川水としてこの F 1050 定点を通過しているものと考えられる。実際、分水界を越えた流域の、星生温泉、法華院温泉、及び北千里の湧水、さらに、寒の地獄<sup>2)</sup>、赤川温泉<sup>2)</sup>からの水の同位体組成は、この地域の冷水の湧水や河川水など循環性の天水の値とほぼ同じであるため、他流域への $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ 値の高い熱水の流出は少ないと考えられる。こうして見積られる同位体比の高い熱水の総流出量は1日当たり1,100tonの程度である。

### 5. 火山性蒸気の凝縮水が流出すると想定した場合

同位体比の高い熱水が形成される過程として、火山性蒸気の凝縮、火山性蒸気の地下水への吹き込みと二次的な蒸気分離、及び、深部由来の熱水の沸騰などが考えられる。

火山性の蒸気が凝縮することによって同位体比の高い熱水が形成される考え方は、Fig.5(a)に示したように、上昇してきた過熱状態のマグマ性蒸気 a に天水が混入し、その混合割合が増すに従って蒸気の温度が下がり、ついに飽和状態 b となってそれが凝結し、熱水 c が形成されるというものである。凝縮水 c の $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の値として実測値の上限付近の値を想定し、それと平衡にある種々の温度における蒸気同位体組成を図に示した。飽和蒸気 b が噴気の実測値の直線的な分布のほぼ延長に位置するためには、凝縮温度として130℃前後が適当である。マグマ水 a と混合する天水 d は、この直線の延長上にあり、しかも、それは、天水線上にある天水 e が浸透中に高温化するにつれて、岩石と同位体交換反応を起こして $\delta^{18}O$ だけを高い側にずらした(O-シフトした)組成を持つと考える。

噴気凝縮水の実測値の間には、 $\delta D - \delta^{18}O$ の関係(Fig.5a)だけでなく、 $\delta D - Cl$ 、及び $\delta^{18}O - Cl$ の関係(Fig.5b, 5c)においてもほぼ直線的な関係がみられるので、マグマ性の蒸気と混合する天水 d の組成はこれらの関係も満たすものでなければならない。すなわち、Fig.5(a)~(c)で、飽和蒸気 b とマグマ性蒸気 a との混合線が実測値を満たすようにまず点 d を定め、それと同じ $\delta D$ 値を持つ天水線上の点が天水 e となる。こうして推定される天水 e の同位体組成は、 $\delta D = -52‰$ 、及び $\delta^{18}O = -8.0‰$ であり、O-シフトの量は約2.7‰である。また、飽和蒸気 b へのマグマ蒸気

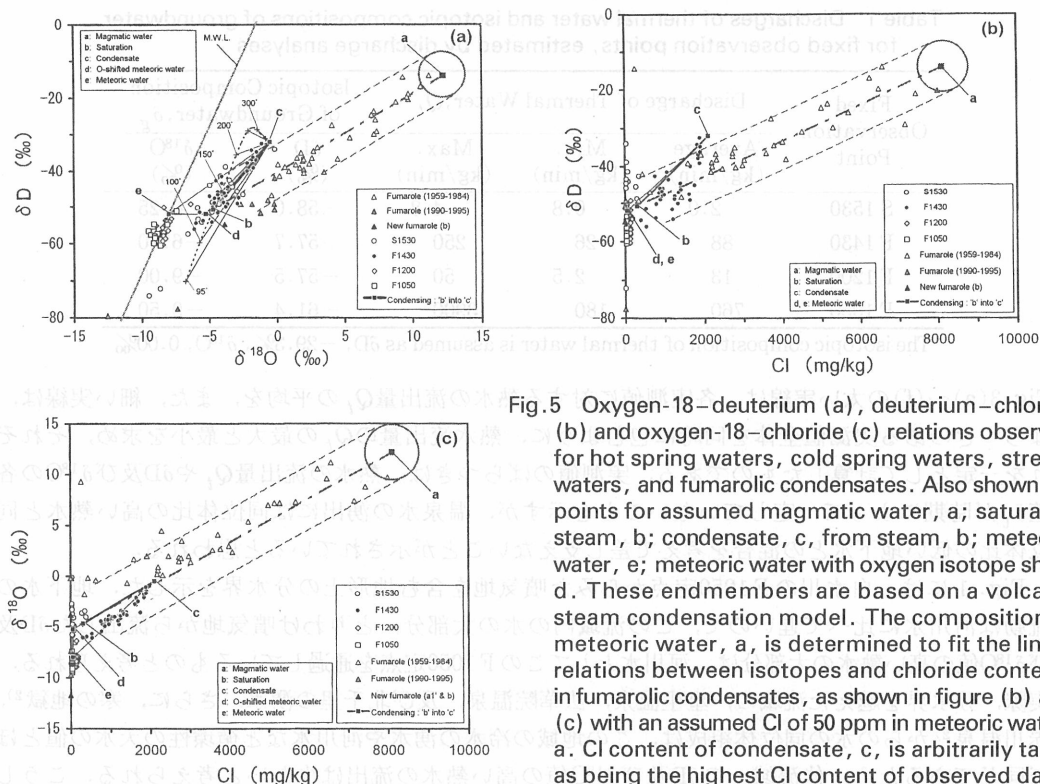


Fig.5 Oxygen-18–deuterium (a), deuterium–chloride (b) and oxygen-18–chloride (c) relations observed for hot spring waters, cold spring waters, stream waters, and fumarolic condensates. Also shown are points for assumed magmatic water, a; saturated steam, b; condensate, c, from steam, b; meteoric water, e; meteoric water with oxygen isotope shift, d. These endmembers are based on a volcanic steam condensation model. The composition of meteoric water, a, is determined to fit the linear relations between isotopes and chloride contents in fumarolic condensates, as shown in figure (b) and (c) with an assumed Cl of 50 ppm in meteoric water, a. Cl content of condensate, c, is arbitrarily taken as being the highest Cl content of observed data.

の混合率は約3.2%となる。このように、火山性の蒸気が凝縮したという観点から、現象論的ではあるが、同位体比の高い温泉水の $\delta D - \delta^{18}O$ 関係を解釈することは可能である。

しかし、推定される天水 e の同位体比は、この地域一般にみられる循環性の天水（湧水、河川水）よりも高い値となる。これは、マグマ性蒸気と混合する天水が浸透の過程で蒸発ロスによって同位体比を高めている可能性や、相対的に標高の低い地域で浸透した水である可能性を示唆するが、その証明は今後の課題であろう。

また、この考え方では凝縮水 c の Cl 濃度が一意的に定まらない。マグマ性蒸気の Cl 濃度として、今までに測定された噴気の実測値の最大付近をとって仮に8100mg/kgとし、天水の濃度（O-シフトした水）を50mg/kgとしてみても、飽和蒸気 b 中の Cl 濃度は、マグマ水の混入率3.2%から約304mg/kg が推定されるだけである。Fig.5の(b)と(c)中の凝縮水 c の Cl 濃度は温泉水の上限付近の値を便宜的に与えてプロットしたものである。

さらに、この観点だけからでは、マグマ性の蒸気と液体の天水との混合過程は明らかでない。天水が蒸気の通路に注入される過程として、例えば、Mizutani et al.<sup>2)</sup>は霧吹き器のような全部蒸発の過程を考えた。天水が高温の蒸気通路に液体のまま接近し、同位体分別の小さい蒸発を起こすためには、かなり高温領域における過程が推定されなければならない。この点に関しては、後で考察する。

本論では、マグマ性の蒸気 a (Fig.5a)と天水が混合して形成される種々の同位体組成の蒸気を火山性蒸気と呼ぶこととし、マグマ性蒸気と区別する。

## 6. 火山性蒸気が地下水に吹き込むと想定した場合

火山性の蒸気が地下水に混入し、それが二次的に蒸気を分離することによっても同位体比の高い熱水が形成されうる。Fig.5(a)を使うと、火山性蒸気の混入を受けて形成された組成bの地下水は、一定の温度(約130℃)で二次的に蒸気を分離させれば、観測された同位体比の高い熱水(点c)の方向に濃縮される。

しかし、マグマ性を含む蒸気の吹き込みによって、組成bの地下水が常に形成され、それが130℃前後の限られた温度で蒸気を分離するような条件を求めることは困難である。火山性の蒸気には、点dの天水から点aのマグマ性蒸気までの種々の同位体組成と温度があり、また、山体内の地下水流動系には、二相流系の周辺部で種々の経路が考えられるので、蒸気の吹き込みを受けた地下水にも種々の同位体組成が、また二次蒸気の分離にも種々の温度場が形成されてよいと考えられるからである。また、二次蒸気は大気圧下では163℃(比エンタルピー、669kcal/kg)以上の温度を取り得ないが、実際はそれよりも高温の噴気蒸気が多く存在する。さらに、この観点でも、マグマ性の蒸気と天水との混合過程は明らかでない。火山性の蒸気が地下水に混入する過程は、存在するにしても、火山体内部で起こる全体の水と蒸気の移動過程への寄与は大きくないと思われる。

## 7. 天水及び熱水の循環過程における蒸気分離

そこで、天水や熱水の循環過程における蒸気分離に伴う同位体及びClの濃縮の過程について検討する。

### 7.1 蒸気分離過程

熱水が蒸気分離する過程については、Truesdell et al.<sup>16)</sup>の考察がある。彼らは、2種類の過程をモデル化した。すなわち、地下の高温熱水が割れ目などを液体の状態で上昇し、ある圧力になって沸騰を起こす単一段階の蒸気分離(single-stage steam separation)と、上昇途中に連続的に蒸発する連続蒸気分離(continuous steam separation)である。天然では、熱水の上昇通路が断層や割れ目と交差していて、幾段階かにわたって蒸気分離を起こす多段階蒸気分離(multiple-stage steam separation)が起こっているものと考えられるが、それは物理的には単一段階蒸気分離と連続蒸気分離の両極の間にあるので、その両極の場合について考察する。

単一段階蒸気分離では、熱水が等エンタルピー過程で上昇し(途中で発生した蒸気は液体と混合したまま上昇)、単一の沸騰温度で分離するものとする。沸騰泉井戸からの噴出における場合と同様に<sup>17)</sup>、上昇前の熱水の温度が与えられれば、沸騰の起こる圧力(または平衡温度)における気液分離比が求まるので、その温度における同位体分別係数を用いて同位体の気液分別が計算される(Appendix 1: A1.1)。

発生した蒸気がすぐに分離する連続蒸気分離は、レーリー蒸留による濃縮と同じである。圧力によって蒸発の温度が変わるので、微量の水の蒸発における二相間のエネルギーと同位体の収支を積分することによって熱水の同位体比の変化を計算することができる(Appendix 1: A1.2)。

以降の議論で、蒸発に伴う同位体分別の計算はAppendix 1に示した方法で行った。また、Cl成分は、すべての分離過程で気相には取り込まれず、すべて液相に残留するものと仮定した(Appendix 1: A1.3)。



## 7.2 天水の浸透過程

地温が高く、地下に二相流系が形成されている地域で、天水が地下深部に浸透するには、液体のまま連続した地下水体の中を移動する(途中で蒸発を伴わない)経路と、気液二相流領域を通過して常に蒸発による濃縮を受ける経路との両極がある。そこで、Fig.6(a)を用いて、天水線上の組成Aをもつ温度20℃の天水が深部に移動する途中における同位体分別の過程について考察する。ここでは、浸透の途中に、他の種類の熱水や火山性流体の混合はないと仮定する。

まず、天水Aが、浸透中に温度を上昇させながら常に蒸発する場合(二相流系を通過する場合)について考える。天水の同位体組成は、はじめは、天水線に沿うような経路をとり、沸騰点Bに達する(標高1500m前後における沸点は約95℃である)。さらに深部に移動して高温化すれば(図には、100℃、200℃、300℃の位置を示した)、液体としては374℃の臨界点Cまで到達し得る。浸透水は、高温の領域では、周りの岩石との間で酸素同位体の交換反応を起こして $\delta^{18}\text{O}$ だけが高い側にずれる(O-シフト)。その結果、臨界点では点Cから点C<sub>S</sub>に組成が移るものとする。点Aの天水が浸透中に熱を得て蒸発しながら、かつ岩石と反応しながら高温の熱水になると、B~Cの経路の途中から、O-シフトによって、対応するB<sub>S</sub>~C<sub>S</sub>間の組成に変わると考える。この浸透過程でCl成分は蒸発による濃縮を受ける。

一方、天水が蒸発を伴わないで液体のまま深部に移動する場合は、同位体分別は起こさず、岩石との反応によるO-シフトだけが起こると考える。すなわち、天水は温度が高くなると点Aから点A<sub>S</sub>に移る。点A<sub>S</sub>では、種々の温度の水が考えられる。この場合、Cl成分の濃縮は起こらない。ただし、天水が地下水面に到達するまでの不飽和帯では、間隙は飽和蒸気で満たされていると考え、その間の蒸発による濃縮は小さいものとする。

## 7.3 熱水の上昇過程

深部まで移動して高温化した天水を熱水と呼ぶことにする。下方に移動する天水は高温化によって徐々に密度を減少させ(臨界温度では液体の水の密度は0.31g/cm<sup>3</sup>となる<sup>23)</sup>、浮力と水理学的ポテンシャルとの兼ね合いで上昇の流れに転じる。天水が何℃で上昇に転じるかは、水理的及び熱的な条件、従って、流動の経路によって異なる。また、熱水の密度は、岩石から解け込んだ溶存物質の濃度にも依存する。

### (1) $\delta\text{D}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の関係

#### ○天水が蒸発しながら高温化する場合

まず、天水が温度の上昇とともに蒸発しながら二相流領域を浸透して、臨界点C<sub>S</sub>に達した場合を考える(Fig.6a)。臨界温度の熱水C<sub>S</sub>が等エンタルピー過程で上昇し、大気圧で(95℃で)沸騰を起こせば(単一段階蒸気分離)、蒸気分離後の熱水はFig.6(a)の点Dの組成になる。もし、沸騰温度がそれより高いとD~C<sub>S</sub>の太い曲線上の組成をとる(図には20℃刻みで印をつけた)。一方、臨界点の熱水C<sub>S</sub>が常に蒸気を分離させながら温度低下とともに上昇する場合(連続蒸気分離)には、95℃になっても図のH点にしかならない。連続蒸気分離では同位体濃縮はあまり進行しない(Appendix 1: A1.4)。

熱水の初期温度が360℃の場合は、95℃沸騰の単一段階蒸気分離を起こすとE点となる。同様に、300℃、200℃の熱水は95℃沸騰では、それぞれF点、G点となる。点D、E、F、G、B<sub>S</sub>を結ぶ点線は、沸騰温度95℃の単一段階蒸気分離曲線を表す。また、点H(熱水の初期温度が374℃)に発し、点I(360°)、J(300°)、及びB<sub>S</sub>を結ぶ点線は、連続蒸気分離における95℃の沸騰曲線を表す。

このFig.6(a)で注目されることは、温泉水の実測値のすべてが、臨界点の熱水C<sub>S</sub>が単一段階蒸

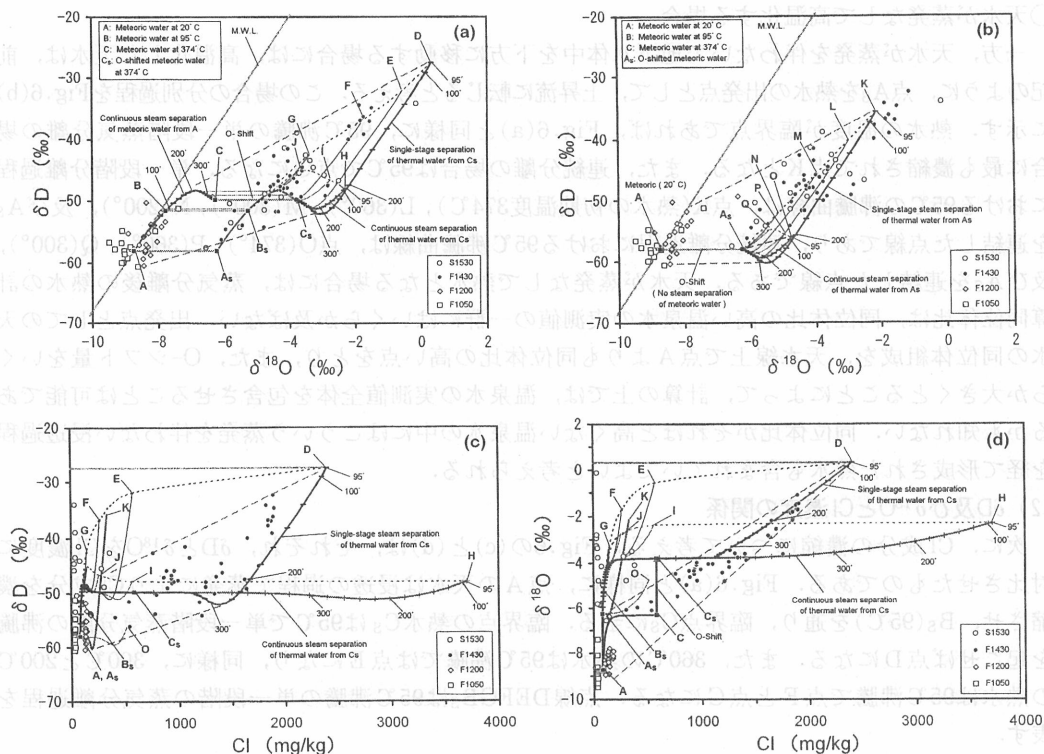


Fig. 6 Oxygen-18–deuterium (a, b), deuterium–chloride (c) and oxygen-18–chloride (d) relations observed for hot spring waters, cold spring waters, and stream waters. Also shown in figure (a) are curves for ABC, descending meteoric water in equilibrium with steam from 20° to 374°C with continuous steam separation;  $A_S$   $B_S$   $C_S$ , meteoric water with oxygen isotope shift from curve ABC;  $DC_S$ , ascending thermal water in equilibrium with steam from 374° to 95°C with single-stage steam separation and the isotopic composition at 374°C equal to that of thermal water,  $C_S$ ; points for E, F, and G are 95°C water enriched from 360°, 300°, and 200° thermal water with single-stage steam separation;  $HC_S$ , ascending thermal water from 374° to 95°C with continuous steam separation and the composition at 374°C equal to that of thermal water,  $C_S$ . These in figure (a) are in a case in which meteoric waters descend with continuous steam loss. Shown in figure (b) are curves for  $KA_S$ , thermal water from 374° to 95°C with single-stage steam separation and the composition at 374°C equal to that of  $A_S$  water;  $LA_S$ ,  $MA_S$  and  $NA_S$  are thermal water from 360°, 300°, and 200° thermal waters ( $A_S$ ) to 95°C with single-stage steam separation;  $OA_S$ , thermal water from 374° to 95°C with continuous steam separation and the composition at 374°C equal to that of thermal water,  $A_S$ . These in figure (b) are in a case in which meteoric waters descend without steam loss. Shown in figure (c) and (d) are curves with the same meaning as figure (a) and (b), under the assumption of 80 ppm Cl in meteoric water, A.

気分離過程で作る太い曲線 $C_S \sim D$ と天水の実測範囲(図には、天水の代表としてF1200とF1050の測定値をプロットした)とで囲まれる範囲(2本の破線)内に収まることである。そして、少なくとも、同位体比の高い温泉水の一群は、臨界点出発で95°C沸騰の条件で形成された熱水DがO-シフトした天水 $A_S$ によって希釈されているように見える。

## ○天水が蒸発なしで高温化する場合

一方、天水が蒸発を伴わないで地下水体中を下方に移動する場合には、高温化した天水は、前記のように、点A<sub>S</sub>を熱水の出发点として、上昇流に転じると考える。この場合の分別過程をFig.6(b)に示す。熱水の温度が臨界点であれば、Fig.6(a)と同様に、95℃沸騰の単一段階蒸気分離の場合に最も濃縮されて点Kとなる。また、連続分離の場合は95℃で点Oになる。単一段階分離過程における95℃の沸騰曲線は、点K(熱水の初期温度374℃), L(360°), M(300°), N(200°), 及びA<sub>S</sub>を連結した点線であり、連続分離過程における95℃沸騰曲線は、点O(374°), P(360°), Q(300°), 及びA<sub>S</sub>を連結した点線である。天水が蒸発なしで熱水となる場合には、蒸気分離後の熱水の計算同位体比は、同位体比の高い温泉水の実測値の一群にはいくらか及ばない。出发点としての天水の同位体組成を、天水線上で点Aよりも同位体比の高い点を取り、また、O-シフト量をいくらか大きくとることによって、計算の上では、温泉水の実測値全体を包含させることは可能であるかも知れない。同位体比がそれほど高くない温泉水の中にはこういう蒸発を伴わない浸透過程を経て形成された熱水も含まれていてよいと考えられる。

(2)  $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ とCl濃度の関係

次に、Cl成分の濃縮について考える。Fig.6の(c)と(d)は、それぞれ、 $\delta D$ と $\delta^{18}O$ をCl濃度に対比させたものである。Fig.6(a)と同様に、点Aの天水は浸透の過程で蒸発によりCl成分を濃縮させ、B<sub>S</sub>(95℃)を通り、臨界点C<sub>S</sub>に至る。臨界点の熱水C<sub>S</sub>は95℃で単一段階蒸気分離の沸騰を起こせば点Dになる。また、360℃の熱水は95℃沸騰では点Eになり、同様に、300℃と200℃の熱水は95℃沸騰で点Fと点Gになる。点線DEFGB<sub>S</sub>は95℃沸騰の単一段階の蒸気分離過程を表す。

ここでも、噴気地の下、標高1480m~1430mで湧出する温泉水(黒丸)のすべてが、臨界点の熱水を出发点とする単一段階蒸気分離の示すC<sub>S</sub>~Dの太い実線と天水の実測値の範囲とで囲まれる範囲(2本の破線)内に収まることが認められる。また、その多くは、熱水Dが天水(A~A<sub>S</sub>)によって希釈されていることを示唆する(Fig.6c, 6d)。

一方、連続蒸気分離の過程では、臨界点C<sub>S</sub>の熱水は95℃の沸騰で点Hまで濃縮される。連続蒸気分離では、Cl成分の濃縮が著しく進むことが分かる(Appendix 1: A1.4)。しかし、熱水の温度が臨界点以下になると、連続蒸気分離による濃縮はほとんど進まない(360℃の熱水でも95℃沸騰で点Iの560mg/kgまでしか濃縮が進まない)。連続蒸気分離過程では、臨界点付近の熱水に限りCl成分に著しい濃縮が起こるが、このような高塩分で同位体比のそれほど高くない温泉水は見出されない。

また、天水が浸透中に蒸発によるCl成分の濃縮を受けない場合、すなわち、天水Aが飽和地下水を蒸発なしで高温化して熱水A<sub>S</sub>となる場合は、臨界温度の状態から上昇したとしても、95℃沸騰の単一段階分離点をK、連続分離の到達点をOで示したように、温泉水の実測値を満たすような高いCl濃度にはならない。

以上のように、天水が浸透の途中で蒸発しながら臨界温度まで高温化し、それが上昇して95℃沸騰の単一段階分離を起こす場合に、 $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ , 及びCl濃度の高い熱水が形成され得る。上昇中に気液平衡系を経由すると、同位体の分別はそれほど進まないの、実測された温泉水の、少なくとも、 $\delta D$ と $\delta^{18}O$ の高い一群には、熱水が液体のまま上昇し、地表近くになってから沸騰する条件が必要である。

湧出する温泉水の種々の同位体組成とCl濃度は、前記のように、 $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ , 及びCl濃度の高い熱水Dが天水A<sub>S</sub>によって希釈されたと見なせるものが多い。A<sub>S</sub>の同位体比は、S 1530とF 1430定点における温泉水の $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ と流量との関係から推定された、熱水と混合する地下水の $\delta D$

と $\delta^{18}\text{O}$ 値( $\delta_g$ )に近い(Table 1). 噴気地の浅部には,  $A_S$ の組成で代表されるような地下水流動系が推定される. この地下水 $A_S$ は, その同位体組成が天水からO-シフトしているので, 比較的深部で高温を経験した熱水である. また, 蒸気分離による濃縮を受けていないので, 冷却などにより気液平衡温度よりも低い温度条件で上昇してきたものと推定される. これは, 標高1200m以下で見られる冷水の湧出や河川流出に関係する地下水とは異なる. 実際, 白水川のF 1050定点で推定された地下水の同位体比 $\delta_g$  (Table 1)は, この地域周辺で見られる湧水や河川水の同位体比の下限付近であり, かつほぼ天水線上に位置するので, 明らかに噴気地の地下水 $A_S$ の組成とは異なる. 白水川の水は, その同位体比が低いことから, 噴気地域だけでなく, それよりも標高の高い地域を含むかなり広い範囲にわたる地下水流動系から流出したものである.

Fig.6の(c)と(d)において, 蒸気分離の諸過程で計算されたCl濃度の値は, 天水A(20°C)のCl濃度として80mg/kgを想定したものである. 蒸気分離の諸過程でCl成分は液相中に残留するものとすれば, すべての分離過程における液相中のCl濃度は天水Aに初期値を与えるだけで自動的に定まる. これによって, 実測された温泉水の同位体比とCl濃度のすべての関係を, 天水を出発点とする蒸気分離の諸過程の中に包含させることができ, 流出する温泉水の種々のCl濃度が, 火山体内における蒸発や沸騰を伴う天水の循環系の一環として理解される. 噴気地一帯では降水の水質が噴気活動の影響を受けていることや(標高1560mで採取した月降水のCl濃度は平均25.5mg/kg, 最高49.6mg/kgである), 計算では岩石からのCl成分の溶出が無視されていることなどを考慮に入れると, 初期値として与えた80mg/kgのCl濃度は, 浅層を浸透する天水の値としてそれほど不合理な値ではないと思われる. 計算Cl濃度は, 80mg/kg(20°C)の天水が蒸発しながら臨界点に達すると582mg/kg, すなわち7.3倍に濃縮され, その臨界点の熱水が95°C沸騰の単一段階分離を起せば2360mg/kgとなり, さらに4.1倍濃縮される. 結局, 浅層に発する天水のCl濃度は, 最大約30倍に濃縮される.

以上のように, 高 $\delta D$ , 高 $\delta^{18}\text{O}$ , 高Cl濃度の温泉水が形成されるためには, 天水が深部を循環する過程で臨界点付近まで高温化される部分の存在する必要がある.  $\delta D$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , 及びCl濃度のより低い温泉水は, 蒸気を分離した熱水が流出する過程で, 分離の経験を持たない $\delta D$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , 及びCl濃度の低い熱水と混合していると解釈される. しかし,  $\delta D - \delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta D - \text{Cl}$ ,  $\delta^{18}\text{O} - \text{Cl}$ ,  $\delta D - Q$ , および $\delta^{18}\text{O} - Q$ の各関係図(ただし,  $Q$ は流量を表す)で, 実測値に見られるばらつきは, 熱水の沸騰がより深部で(95°Cよりも高温で)起こる過程や, 多段階の蒸気分離過程, さらに, 臨界点よりも低温の熱水が流出する過程など, 種々の過程が複合している可能性を示す.

#### 7.4 熱水から分離した蒸気について

Fig.6の(c)と(d)において, 源流点のS 1530から湧出する温泉水(白丸)のCl濃度には, 天水の初期Cl濃度よりも低いものが多い. これらの $\delta D$ と $\delta^{18}\text{O}$ 値は点Dの値を上限とするように収まっている. 上昇してきた高温熱水から分離した蒸気が再び同じ温度で平衡凝縮すれば, その凝縮水の同位体組成は熱水と同じになる. 凝縮温度が分離温度よりも高いと元の熱水よりも同位体比の低い凝縮水が形成される. Cl濃度は低いと同位体比の高い温泉水は, 熱水から分離した蒸気が再凝縮したものであると見なされる. また, 同位体比が天水よりも低い温泉水が2例存在する(Fig.7a, 白丸). これらは, 分離した蒸気が再加熱され, 分離温度よりも高い温度で再凝縮した可能性を示す. Cl濃度の低い温泉水が高地側の源流点付近で湧出し, Cl濃度の高い温泉水が低地側の噴気地の末端部で湧出している状況は, 沸騰によって分離した蒸気と残りの熱水とが別々の経路に分岐することを示唆する.

Fig.7(a)に, 浸透途中の天水や上昇途中の熱水と気液平衡にある蒸気同位体組成を点線で

示した。bは浸透の途中で95℃に達した天水Bから発した蒸気(O-シフトなしでさらに高温化した天水から分離した蒸気は点線b~C上の組成になる。20℃刻みで印をつけた), b<sub>s</sub>は95℃でO-シフトしていると想定した天水B<sub>s</sub>からの蒸気(同様に, O-シフトしたさらに高温の天水から発した蒸気は点線b<sub>s</sub>~C<sub>s</sub>上の組成になる), dとkは, 臨界温度の熱水が95℃沸騰の単一段階の蒸気分離を起こした点DとKから発した蒸気, また, hとoは, 連続蒸気分離で95℃まで温度低下した熱水, HとO, から発した蒸気を意味する。こうして求められる95℃の種々の蒸気組成の中には実測値と類似したものがある。弱い噴気蒸気の中には, 浸透途中の天水がO-シフトを起こす前に95℃付近で蒸発したものや, また, 熱水が蒸発しながら上昇してきたものも含まれていることがうかがえる。

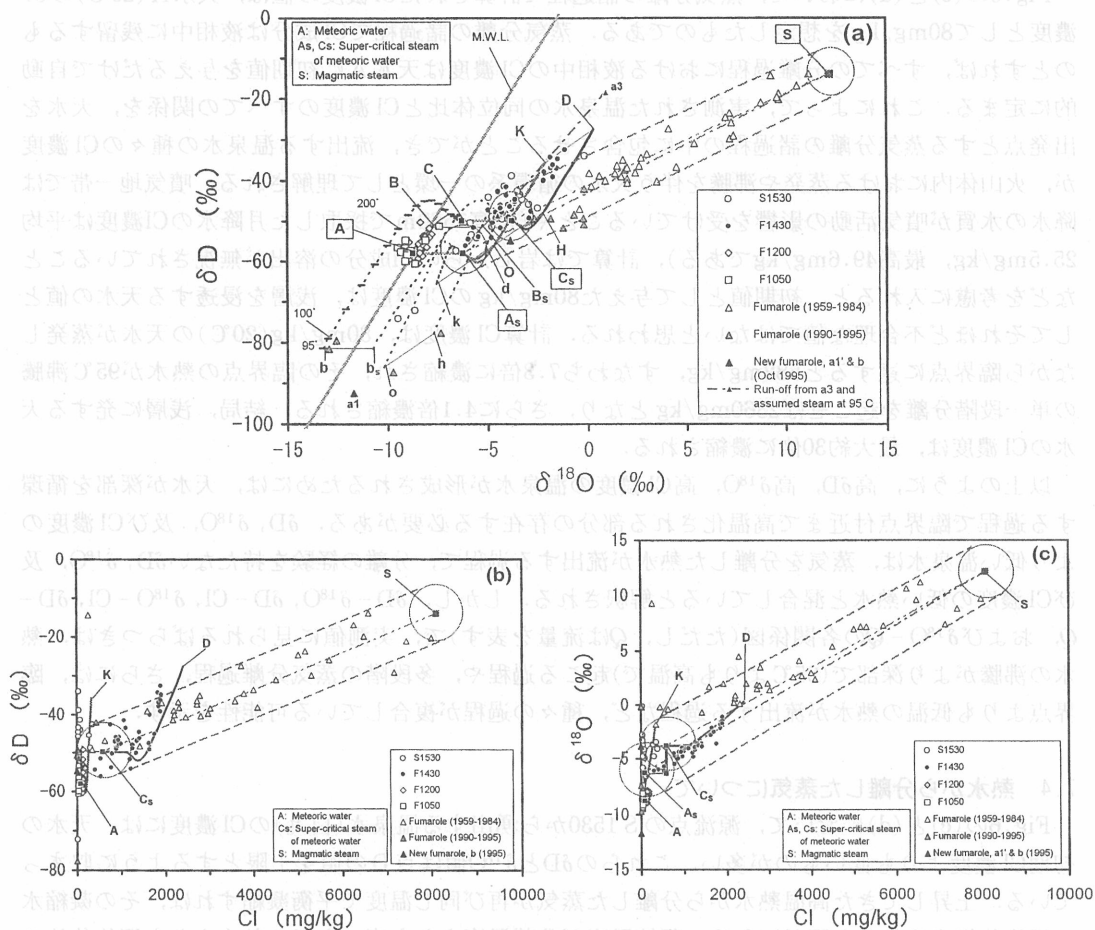


Fig.7 Oxygen-18–deuterium (a), deuterium–chloride (b) and oxygen-18–chloride (c) relations for fumarolic condensates, hot spring waters, cold spring waters, and stream waters. Also shown are lines for SC<sub>s</sub> and SA<sub>s</sub>, mixing between an assumed magmatic steam, S, and super-critical meteoric steams, C<sub>s</sub> and A<sub>s</sub>; dotted curves in figure (a) indicate steam in equilibrium with thermal waters. The composition of meteoric water A, δD = -58.0‰, δ<sup>18</sup>O = -8.85‰, is determined so that the compositions of thermal waters and steams calculated include the highest isotope contents in hot spring waters and the lowest isotope contents in condensates of weak fumarolic steam observed, as much as possible.

天水Aの同位体組成が与えられれば、蒸気分離に伴うすべての分別過程は、天水のO-シフト量をパラメータとして、一意的に(自動的に)定まる。Fig.6(a)とFig.7(a)の天水Aの同位体組成は、天水線上に位置し、かつ、Fig.7(a)において、湧出温泉水の実測 $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ 値の上限、及び、天水よりも同位体比の低い弱い噴気の凝縮水の $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ 値の下限の両方が、熱水及び蒸気について計算された範囲に収まるように調整して定めたものである。こうして求まる天水の同位体比( $\delta D = -58.0\%$ ,  $\delta^{18}O = -8.75\%$ )は、この噴気地周辺部の標高1000mから1500mの間で湧出する冷水の範囲内にあり、矛盾しない。また、天水が岩石との反応によって起こるO-シフト量は約2.5%と求められ、これは別府地熱系で堆積された値<sup>18)</sup>とはほぼ同じである。

## 8. マグマ性蒸気と天水の混合について

上記のように、湧出する温泉水の同位体組成やCl分量には、火山性蒸気が地下で凝縮する過程を考えるよりは、天水の循環系における蒸発による分別の過程を考えた方が理解しやすく、かつ、一貫性のある見方が可能である。ただし、湧出温泉水に火山性蒸気の凝縮したものが含まれるとする考えは必ずしも否定されたわけではない。それは、凝縮水にCl成分が供給される過程と、マグマ性の蒸気と天水との混合過程が明らかにされればよいからである。

天水が液体として臨界点温度まで上昇する部分があるということは、それ以上の温度まで加熱された水もあってよいことを意味する。臨界点以上の高温域では、水は単相系となり、相変化がないので同位体比は臨界点における液体の組成(Fig.6aで点C<sub>s</sub>、または点A<sub>s</sub>)が保持される。そのような天水の蒸気は、深部から上昇してきたマグマ性の蒸気と混合することができる。すなわち、マグマ性蒸気と天水との混合は、臨界点以上の高温の単相領域で起こり、混合した蒸気は地表まで通じた通路を上昇し、噴気として大気中に放出されると考えることが可能となる。

Fig.7(a)に、臨界点よりも高温の天水蒸気C<sub>s</sub>(及びA<sub>s</sub>)と想定マグマ性蒸気Sとの混合を示した。 $\delta D - \delta^{18}O$ 図における噴気凝縮水の一連の並びは、この混合線で理解される。また、 $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ とCl濃度の関係においても、Fig.7の(b)と(c)に示したように、噴気凝縮水の実測値は、臨界点以上の天水蒸気C<sub>s</sub>(またはA<sub>s</sub>)とCl量約8.1g/kgの想定マグマ蒸気Sとの混合により合理的に理解される。

水蒸気爆発によって形成された新しい噴気孔bからの凝縮水(Fig.7aの黒三角印)の同位体組成は、天水蒸気C<sub>s</sub>と類似している。また、a3孔から凝縮して流出した水(小さい黒三角印)と大気圧下(95℃)で平衡にある蒸気組成は、一点鎖線の先端に小さい黒三角印で示したように、C<sub>s</sub>の組成と類似したものである。従って、新噴気孔(b及びa3)からの蒸気は、臨界温度以上に熱せられた深部の天水蒸気が冷却を受けながら上昇してきたものであると考えて矛盾しない。なお、噴気凝縮水としては最も低い $\delta D$ の値を示した、a1火口付近の弱い噴気の凝縮水は、高地部で浸透途中の天水が蒸発したものであると見てよいであろう。

天水寄りの同位体比を示す噴気(Fig.7a、灰色の三角印)の化学分析を用いて、硫黄系ガスの化学平衡( $SO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$ )と炭素系ガスのそれ( $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$ )の平衡温度を算出すると、それぞれ、309~403℃と314~490℃が得られる(大沢ほか、未公表データによる)。なお、計算に必要な全圧は、2kmの深さに対応する水の静水圧である200kg/cm<sup>2</sup>とした。硫黄系ガスは上昇中に再平衡を起こし、それによって平衡温度は炭素系ガス平衡のそれより低く算出される傾向がある<sup>19)</sup>ので、ここで算出された平衡温度は低く見積もられている可能性がある。これを考慮に入れると、算出された温度は、マグマ性蒸気(600℃以上が想定されている<sup>20)</sup>)と天水の混合が水の臨界温度(374℃)以上で起こるといふ考えを支持しているように思える。

## 9. 火山性流体と天水の流動系

以上の考察をFig.8に模式的にまとめた。活火山体における天水の浸透の経路としては、二相流系を経て連続的に蒸発しながら移動する部分と、液体のまま移動する部分がある。天水は臨界点以下で循環する部分、臨界点まで熱せられる部分、さらに、それ以上の高温まで熱せられる部分があり、マグマ性蒸気との混合は、臨界点以上の高温気相の中で起こる。

同位体比の高い温泉は、天水が蒸発しながら浸透して臨界温度まで高温化し、それが液体のまま上昇して地表近くになってから蒸気を分離し、その残りが流出したものである。また、天水が蒸発なしで比較的深部(0-シフトを起こす温度まで)を経由し、上昇途中も蒸気を分離させないで流出する同位体比の低い熱水も存在する。噴気地で湧出する種々の同位体組成の温泉は、基本的には、この2種類の熱水が混合したものである。熱水には、地下で多段階の蒸気分離を起こしたり、二相系で蒸気を連続的に分離させながら上昇している部分もあってよい。

江原ほか<sup>1,20)</sup>は、九重硫黄山からの放熱量、噴出水量、火山ガス放出量等の実測データ<sup>1)</sup>や、地震観測<sup>21)</sup>、及びMT観測<sup>22)</sup>の結果などに基づいて熱輸送過程を考察した。それによると、噴気地直下の約2 km以浅の直径約500m以内に地震多発ゾーンや低比抵抗ゾーンが形成されていることから、深部から上昇したマグマ性流体が約2 km以浅で天水と混合しながら上昇する熱水系モデルを構築した。そこには高温の地熱流体が上昇できる高透水性のゾーンが形成されていると考えている。解析の結果、山体地下には、370℃<sup>1)</sup>、あるいは、340℃以上<sup>20)</sup>の高温貯留層が存在すると推定している。実際、臨界点の平衡圧力は226kg/cm<sup>2</sup>であり、静水圧として約2260mの深さに対応するので、その深さは江原ほかによる推定範囲とほぼ一致する。また、今回推定した臨界温度の熱水の存在も彼らの計算結果と極めてよく一致している。

ただし、今回の同位体分別に基づくモデルでは、温泉湧出は天水の循環系の一部であり、マグマ由来の水や物質の供給を必ずしも必要としない点に特徴がある。すなわち、地下深部の高温熱水が上昇し流出する過程は、マグマからの熱によって駆動された天水の循環系の一環として理解されることである。前記のように、湧出温泉が火山性蒸気の凝縮した水であるという考え方は、温泉にマグマ水が含まれていることを意味するものであり、今回の考え方とは基本的に異なる。

なお、本論における考察は、純水の熱力学的平衡の範囲内で行った。しかし、NaCl-H<sub>2</sub>O系では700℃以上の高温域まで気液平衡系が存在し、超臨界領域におけるその熱力学的状態は純水のそれとはかなり異なる<sup>25)</sup>。火山体下では、純水の臨界点よりもさらに高温高压の高塩

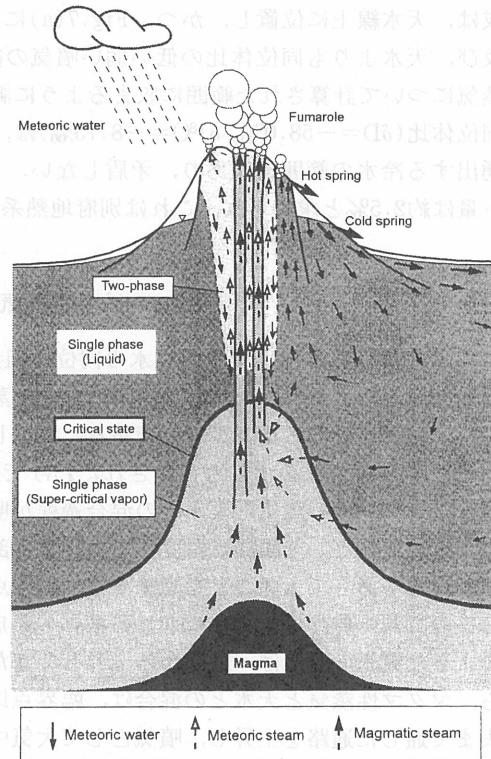


Fig.8 Schematic model showing deep circulation of meteoric water and mixing between volcanic steam and meteoric steam in the super-critical zone of single phase, based on the steam separation model during a hydrologic cycle in an active volcano, Kujulwoyama.

分溶液と平衡した臨界状態も考えられ(浦上, 私信), 本論の考察は将来修正される可能性がある。ただ, 少なくとも, マグマ由来の水は深部の超臨界領域の気相系に通じた通路を通して大気に放出され, 温泉水には, マグマ性の水が取り込まれているとしても無視される程度であることは言えそうである。

終わりに, 現地調査と化学分析にご協力いただいた京都大学理学部地球物理学研究施設の馬渡秀夫氏, 同大学院理学研究科学生の大上和敏氏, 並びに, 大分大学教育学部学生の高原達哉氏に感謝の意を表す。また, 本研究に要した費用の一部は, 第16回(平成元年度)日産学術研究助成金(代表者: 由佐悠紀)と文部省科学研究費(平成5~7年度一般研究(B)代表者: 由佐悠紀, 並びに, 平成7~8年度一般研究(C)代表者: 北岡豪一)によるものである。記して謝意を表す。

### Appendix 1 蒸気分離に伴う水の同位体比の変化

蒸気分離に伴う熱水の同位体比の変化は, 以下の方法で計算される。

$\delta$ -表示による同位体比 $\delta$ の定義は,

$$\delta \equiv \left[ \frac{r}{r_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (\text{A1})$$

である。ここに,  $r$ は同位体の原子比(D/H, 又は $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ), 添え字のSMOWは標準海水を表す。気液平衡系における同位体の分配係数 $\alpha$ は,

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv \frac{r_w}{r_s} \\ &= \frac{1 + \delta_w / 10^3}{1 + \delta_s / 10^3} \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

で定義され, 温度 $T$ の関数である。ここに, 添え字の $s$ と $w$ は気体と液体を表す。

#### A1.1 単一段階蒸気分離

温度 $T_0$ の熱水が等エンタルピー過程で上昇し, 単一の温度 $T$ で蒸気を分離するものとする<sup>16, 17)</sup>。流体の比エンタルピーを $h$ とし, 初期状態の熱水に添え字 $w_0$ をつける。蒸気分離した残りの液体の質量割合(湿度)を $x$ とすると, エネルギーと同位体の保存式:

$$h_{w0} = x \cdot h_w + (1-x) \cdot h_s \quad (\text{A3})$$

$$r_{w0} = x \cdot r_w + (1-x) \cdot r_s \quad (\text{A4})$$

より,

$$x = 1 - \frac{h_{w0} - h_w}{L} \quad (\text{A5})$$

及び,

$$\frac{\delta_w - \delta_{w0}}{10^3 + \delta_w} = \frac{h_{w0} - h_w}{L} \cdot \left( 1 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (\text{A6})$$

を得る。ただし,  $L(=h_s - h_w)$ は蒸発の潜熱である。 $h_w, h_s, L$ , 及び $\alpha$ は分離温度 $T$ における値である。初期状態における熱水の温度( $h_{w0}$ )と同位体比( $\delta_{w0}$ )が与えられれば, 種々の分離温度における, 沸騰後の湿度と熱水(及び蒸気)の同位体比を計算することができる。実際の計算では, (A6)式の左辺分母の $\delta_w$ の値は $10^3$ に比べて十分無視できるものとした。



A1.2 連続蒸気分離

初期温度 $T_0$ の熱水が連続的に蒸発するものとする。質量 $m$ の熱水が微小量 $dm$ だけ蒸発するとき、エネルギーと同位体の保存式は、

$$d(h_w m) = h_s dm \tag{A7}$$

$$d(r_w m) = r_s dm \tag{A8}$$

である。

初期条件： $m = m_0, h_w = h_{w0}$ で、(A7)式を積分すると、

$$x = \exp \left[ - \int_{h_w}^{h_{w0}} \frac{1}{L} dh_w \right] \tag{A9}$$

となる。ただし、 $x$ は、温度 $T$ における熱水の残存割合(= $m/m_0$ )である。

(A7)式と(A8)式から $dm$ を消去すると、

$$\frac{dr_w}{dh_w} = \frac{r_s - r_w}{L} \tag{A10}$$

となる。(A10)式を、初期条件： $r_w = r_{w0}, h_w = h_{w0}$ で積分し、 $r$ を $\delta$ 表示にすると、

$$\ln \frac{1 + \delta_w / 10^3}{1 + \delta_{w0} / 10^3} = - \int_{h_w}^{h_{w0}} \frac{1 - 1/\alpha}{L} dh_w \tag{A11}$$

となり、これを变形すると、

$$\frac{\delta_w - \delta_{w0}}{10^3 + \delta_w} = 1 - \exp \left[ - \int_{h_w}^{h_{w0}} \frac{1 - 1/\alpha}{L} dh_w \right] \tag{A12}$$

を得る。この結果は、Truesdell et al.<sup>16)</sup>による結果と一致する。

(A9)式と(A12)式の積分は、種々の温度における $h_w, h_s, L$ 、及び $\alpha$ のデータ(蒸気表など)を用いて数値的に計算することができる。こうして、初期状態における熱水の温度と同位体比の値が与えられれば、連続的に蒸気分離する、種々の温度における熱水の残存率と熱水(及び蒸気)の同位体比を計算することができる。ただし、実際の計算では、(A12)式の左辺分母の $\delta_w$ の値は $10^3$ に比べて十分小さいとした。

また、浸透水が連続的に蒸発しながら温度を上昇させる場合でも、浸透水の同位体比変化に(A12)式を適用することができる。

A1.3 Cl成分の分別

Cl成分は、すべての蒸気分離過程で気相には取り込まれないと仮定した。すなわち、初期Cl濃度 $C_{w0}$ の熱水が蒸発によって残存率 $x$ になると( $x$ は(A5)式、あるいは(A9)式から求める)、熱水のCl濃度 $C_w$ は $C_{w0}/x$ で近似されるものと仮定した。

A1.4 単一段階分離と連続分離の比較

(A12)式は、右辺の指数関係の中の値が1に比べて十分小さいので、

$$\frac{\delta_w - \delta_{w0}}{10^3 + \delta_w} \approx \int_{h_w}^{h_{w0}} \frac{1 - 1/\alpha}{L} dh_w \tag{A13}$$

と近似できる。(A13)を(A6)式と比べると、蒸気分離に伴う熱水の同位体比の変化は、単一段階

分離では、初期温度 $T_0$ と単一の分離温度 $T$ におけるエンタルピーと $T$ における気液間の同位体分別係数だけで決まるのに対して、連続分離では、変化する分離温度における蒸発と分別過程が積分され、それまでの過程が平均化されていることが確認される。また、 $x$ についても、それが1に近い範囲では、(A9)式は、

$$x \approx 1 - \int_{h_w}^{h_{w0}} \frac{1}{L} dh_w \quad (A14)$$

と近似できるので、それを単一段階分離における(A5)式と比べると、同位体比の場合と同様に、連続分離における $x$ は、形式的には、途中の蒸発過程が平均化された表現になっていることが確認される。 $x$ の値が1から大きく離れると、(A14)の近似式は成立しないが、 $x$ には、定性的には、それまでの過程が平均的に反映されているものと考えられる。

例えば、Fig. A1は、臨界温度( $T_0=374^\circ\text{C}$ )及び $300^\circ\text{C}$ の熱水が上昇する場合を想定し、蒸気分離に伴って、 $x$ (a)、 $\delta D_w - \delta D_{w0}$ (b)、 $\delta^{18}\text{O}_w - \delta^{18}\text{O}_{w0}$ (c)、及び $\text{Cl}_w/\text{Cl}_{w0}$ (d)の変化する様子を、単一段階分離と連続分離とで比較したものである。臨界点付近の温度では、 $L$ が小さく、 $h_w$ の温度変化率が大きいので、 $x$ 、従って、 $\text{Cl}_w/\text{Cl}_{w0}$ は温度の低下によって大きく変化するが、 $\alpha$ は

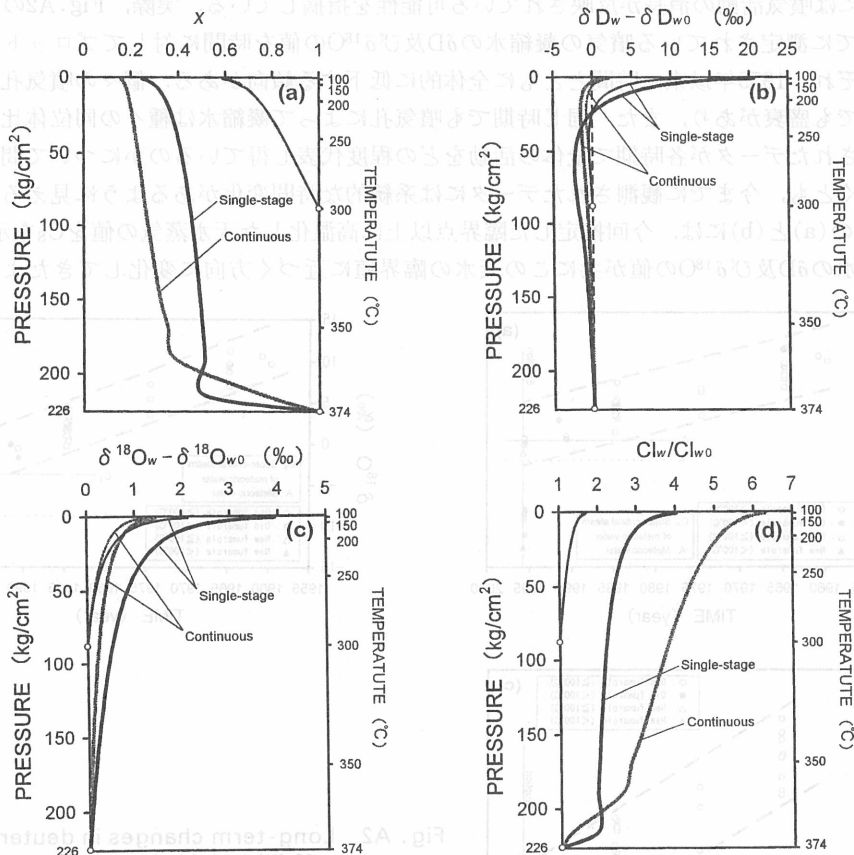


Fig. A1 Comparison between single-stage steam separation and continuous steam separation for  $x$  (a),  $\delta D_w - \delta D_{w0}$  (b),  $\delta^{18}\text{O}_w - \delta^{18}\text{O}_{w0}$  (c), and  $\text{Cl}_w/\text{Cl}_{w0}$  (d), under the condition that the initial thermal waters are at the critical temperature ( $374^\circ\text{C}$ ) and  $300^\circ\text{C}$ .

1に近いので $\delta_w - \delta_{w0}$ の変化は小さい、その結果、途中の過程に依存しない単一段階分離と、それまでの蒸発及び同位体分別の過程が積算(平均化)される連続分離とで、 $x$  (及び $Cl_w/Cl_{w0}$ )と $\delta_w - \delta_0$ の間で温度(あるいはその平衡圧力)による変化に違いが生じる。すなわち、臨界温度付近で変化の大きい $x$ (従って、 $Cl_w/Cl_{w0}$ )の場合は、連続分離では、温度が低下してもその効果が残るため、全体としての変化は各温度で単一段階分離に比べて相対的に大きく現れるが、臨界温度付近で分別影響の小さい $\delta_w - \delta_{w0}$ の場合は、逆に小さく現れる。これは、各温度における $\delta_w - \delta_{w0}$ の温度変化率が、単一段階分離に比べて連続分離の方が相対的に小さくなるためである。300℃の熱水が上昇する場合に、 $x$  (及び $Cl_w/Cl_{w0}$ )が単一段階分離と連続分離との間で違いが小さいのは、300℃以下の温度で $L$ と $h_w$ の温度変化率がほぼ一定しているからである。

## Appendix 2 噴気活動の経年変化について

この硫黄山で1995年10月11日に水蒸気爆発が発生し、その後のマグマ活動の動向が注目されている。Mizutani et al.<sup>2)</sup>は、噴気凝縮水の $\delta D$ と $\delta^{18}O$ の値が時期によって大きく変動することから(1959~64年に比べると1984年には、 $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ともに全体的に低く測定された)、噴気同位体比の変動には噴気活動の消長が反映されている可能性を指摘している。実際、Fig. A2の(a)と(b)に、今までに測定されている噴気の凝縮水の $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の値を時間に対してプロットしてみると、それぞれ、1959年以来、時間とともに全体的に低下する傾向がある。個々の噴気孔の活動には短期間でも盛衰があり、また、同じ時期でも噴気孔によって凝縮水は種々の同位体比を持つので、測定されたデータが各時期で全体の活動をどの程度代表し得ているのかについて問題は残るが、少なくとも、今までに観測されたデータには系統的な時間変化があるように見える。

Fig. A2の(a)と(b)には、今回推定した臨界点以上に高温化した天水蒸気の値を $C_s$ を示したが、噴気凝縮水の $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ の値が共にこの天水の臨界値に近づく方向に変化してきたように見え

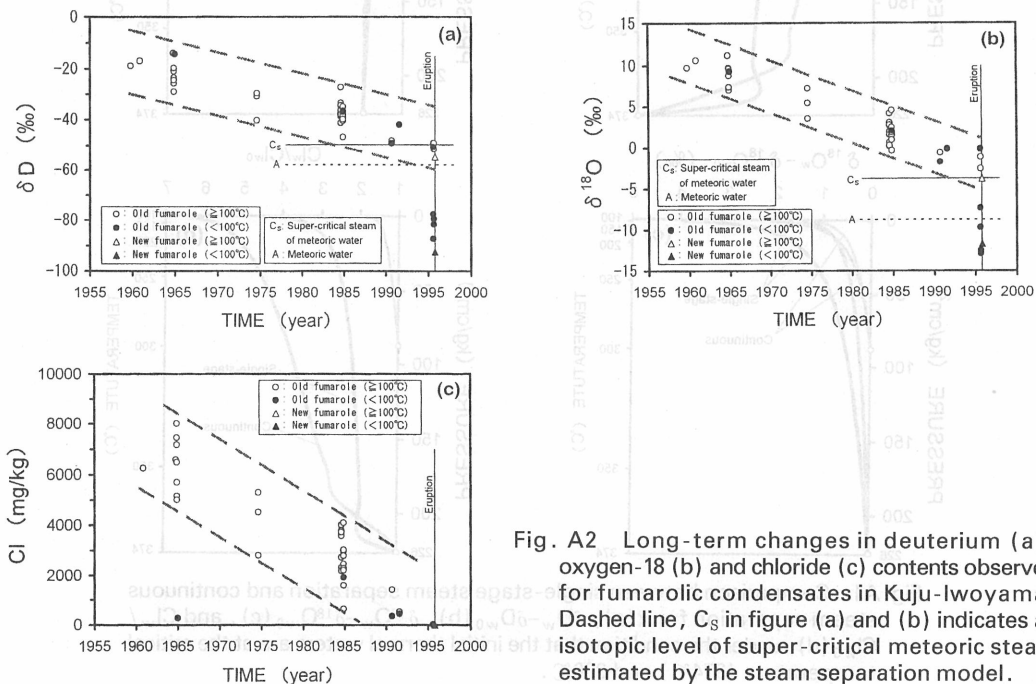


Fig. A2 Long-term changes in deuterium (a), oxygen-18 (b) and chloride (c) contents observed for fumarolic condensates in Kuju-Iwoyama. Dashed line,  $C_s$  in figure (a) and (b) indicates an isotopic level of super-critical meteoric steam estimated by the steam separation model.

る。これは、噴火前の、少なくとも35年間にわたり、マグマ水の混入割合が全体的に減少し続け、噴火の直前には噴気蒸気の主体がほとんどが天水で占められていた可能性を示すものである。Cl成分においても、Fig. A2(c)に示したように、濃度低下の傾向は明らかで、噴火の前後にはマグマ蒸気に特徴的なCl成分濃度はかなり低くなっていたものと思われる。

## 参考文献

- 1) 江原幸雄, 湯原浩三, 野田徹郎: 火山第2集, 26, 35-56, 1981
- 2) Mizutani Y., Hayashi S., Sugiura T.: *Geochemical Journal*, 20, 273-285, 1986
- 3) Mizutani Y.: *Geochem. J.*, 17, 161-164, 1983
- 4) 松葉谷 治, 上田 昇, 日下部 実, 松久幸敬, 酒井 均, 佐々木 昭: 地質調査所月報, 26, 375-392, 1975
- 5) 日下部 実, 蔦木康宏, 吉田 稔: 地球化学, 11, 14-23, 1977
- 6) Matsuo S., Suzuoki T., Kusakabe M., Wada H., Suzuki M.: *Geochem. J.*, 8, 165-173, 1974
- 7) Stewart M.K., Hulston J.R.: *Bull. Volcanol.*, XXXIX, 28-46, 1975
- 8) Mizutani Y.: *Geochem. J.*, 12, 57-63, 1978
- 9) Mizutani Y., Sugiura T.: *Geochemical J.*, 16, 63-71, 1982
- 10) Hedenquist J.W.: *Rept. Geol. Surv. Japan*, 279, 68-79, 1992
- 11) Ruaya J.R., Ramos M.N., Gonfiantini R.: *Rept. Geol. Surv. Japan*, 179, 141-151, 1992
- 12) 日下部 実, 松葉谷 治: 火山第2集, 30, S267-S283, 1990
- 13) 日下部 実: 火山第2集, 34, S169-S182, 1990
- 14) Matsuhisa Y.: *Rept. Geol. Surv. Japan*, 279, 104-109, 1992
- 15) 北岡豪一, 由佐悠紀, 大沢信二, 竹村恵二, 福田洋一: 大分県温泉調査会報告, 44, 25-38, 1993
- 16) Truesdell A.H., Nathenson M., Rye R.O.: *J. Geophys. Res.*, 82, 3694-3704, 1977
- 17) Giggenbach W.F., Stewart M.K.: *Geothermics*, 11, 71-80, 1982
- 18) 北岡豪一, 由佐悠紀, 神山孝吉, 大沢信二, Stewart M.K., 日下部 実: 地下水学会誌, 35, 287-305, 1993
- 19) Giggenbach W.F.: *Appl. Geochem.*, 2, 143-161, 1987
- 20) 江原幸雄: 日本地熱学会誌, 12, 49-61, 1990
- 21) 江原幸雄, 尾藤晃彰, 大井豊樹, 笠井弘幸: 日本地熱学会誌, 12, 263-281, 1990
- 22) Mogi T., Nakama K., Shimoizumi M.: Proceedings of the International Symposium on Geothermal Energy, 1988, Kumamoto and Beppu, Japan, 539-542, 1988
- 23) 日本機械学会: 日本機械学会蒸気表, 日本機械学会, 116p., 1968
- 24) 北岡豪一, 大沢信二, 大上和敏: 大分県温泉調査研究会報告, 47, 21-28, 1996
- 25) Bishoff J.L., Pitzer K.S.: *Amer. J. Sci.*, 289, 217-248, 1989