

原 著

## 安定同位体比からみた青森県下北半島における温泉水の起源

富山眞吾<sup>1)3)</sup>, 井伊博行<sup>2)</sup>, 上原倫子<sup>3)</sup>, 小泉由起子<sup>3)</sup>, 和室浩代<sup>3)</sup>

(平成 21 年 3 月 12 日受付, 平成 21 年 9 月 25 日受理)

### Stable Isotopic Composition and Origin of Hot Spring Water in Shimokita Peninsula, Aomori Prefecture

Shingo TOMIYAMA<sup>1)3)</sup>, Hiroyuki I<sup>2)</sup>, Tomoko UEHARA<sup>3)</sup>,  
Yukiko KOIZUMI<sup>3)</sup> and Hiroyo WAMURO<sup>3)</sup>

#### Abstract

In order to identify the origin of hot spring waters, water chemistry and stable isotopic ratios of hydrogen and oxygen of hot spring waters and surface waters in Shimokita Peninsula, Aomori Prefecture were studied. The results of the study suggest following chemical characteristics and origin for the hot spring and surface waters. (1) Most of the hydrogen and oxygen isotopic data of the surface waters of this area is plotted closely along the meteoric line of  $\delta D = 8\delta^{18}O + 21$ . (2) Anion composition suggests that the hot spring waters of the area are classified into 4 types (HCO<sub>3</sub>-Cl type, SO<sub>4</sub>-Cl type, Cl-HCO<sub>3</sub> type and Cl-SO<sub>4</sub> type). The hydrogen and oxygen isotopic ratios of the HCO<sub>3</sub>-Cl type hot spring water are similar to those of the local meteoric waters, and their simple meteoric origin is suggested. (3) The SO<sub>4</sub>-Cl type hot spring waters, with similar carbon isotopic ratios of dissolved HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> to those of the marine carbonates, discharged from Tertiary marine formations show chemical features similar to the hot spring of the Green Tuff Area. Hydrogen and oxygen isotopic ratios are lower than local meteoric waters, but the reason for this was not identified by this study. (4) Cl-HCO<sub>3</sub> type hot spring waters of Kuwahata have  $\delta D$  versus Cl relationships not showing the mixing relation of sea water and meteoric water and have  $\delta^{13}C$  values of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> similar to marine carbonate minerals. These chemical features can be explained by the increase of concentrations of dissolved ions by the reaction of meteoritic water with gypsum, sea salts and calcite of the Green Tuff, Yagen Formation. The chemical reaction of meteoritic water and rock also has changed oxygen isotope ratios. (5) The acid Cl-SO<sub>4</sub> type hot springs show hy-

<sup>1)</sup> 和歌山大学大学院システム工学研究科 〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930. <sup>1)</sup> Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University, 930 Sakaedani, Wakayama 640-8510, Japan.

<sup>2)</sup> 和歌山大学システム工学部環境システム学科 〒640-8510 和歌山県和歌山市栄谷 930. <sup>2)</sup> Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, 930 Sakaedani, Wakayama 640-8510, Japan.

<sup>3)</sup> 三菱マテリアルテクノ(株) 〒330-0835 埼玉県さいたま市大宮区北袋町 1-297. <sup>3)</sup> Mitsubishi Materials Techno Corporation, 1-297 Kitabukuro-cho, Omiya-ku, Saitama 330-0835, Japan.

drogen and oxygen isotopic ratios ( $\delta D$  vs.  $\delta^{18}O$ ) characterizing the mixing of island arc volcanic gas and local meteoric waters. Relationships of hydrogen isotopic ratios and  $Cl^-$  contents ( $\delta D$  vs.  $Cl^-$ ) suggest, however, that the waters are formed by mixing of seawater and local meteoric waters.

Key words : Hydrogen isotopic ratio, Oxygen isotopic ratio, Origin of hot springs, Shimokita Peninsula

## 要 旨

下北半島の温泉水と地表水について水質や水素・酸素安定同位体比を測定し、温泉水の起源を検討した。(1) 水素と酸素の同位体比の関係では、地表水の大部分が天水線 ( $\delta D = 8\delta^{18}O + 21$ ) 付近に位置する。(2) 陰イオン組成から温泉水は  $HCO_3^-$ - $Cl$  型,  $SO_4$ - $Cl$  型,  $Cl$ - $HCO_3^-$  型および  $Cl$ - $SO_4$  型に区分される。このうち  $HCO_3^-$ - $Cl$  型温泉の水素・酸素同位体比は近隣地表水に近似し、天水起源が伺われる。(3)  $SO_4$ - $Cl$  型温泉は海成新第三紀層を湧出母岩とし、溶存  $HCO_3^-$  中の炭素の  $\delta^{13}C$  値が海成炭酸塩に類似するなど、グリーンタフ型温泉の特徴を有している。温泉水は周辺地表水よりも低い水素・酸素同位体比をもつが、その要因は不明である。(4)  $Cl$ - $HCO_3^-$  型温泉の桑畑の起源として、 $\delta D$  対  $Cl$  濃度が天水と海水の混合関係を示さず、 $HCO_3^-$  中炭素の  $\delta^{13}C$  値が海成炭酸塩に類似することから、陸上から浸透した天水が葉研層中の石膏や海塩、方解石と反応し溶存イオン濃度が高くなり、酸素同位体比についても岩石との反応によりシフトしたものと解釈される。(5) 酸性  $Cl$ - $SO_4$  型温泉は、 $\delta^{18}O$  対  $\delta D$  の関係から島弧火山ガスと天水の混合により形成された可能性があるが、 $\delta D$  と  $Cl$  濃度の関係では海水と天水の混合関係にはほぼ一致し、海水の関与が伺われる。

キーワード : 水素同位体比, 酸素同位体比, 温泉水の起源, 下北半島

## 1. はじめに

水の水素と酸素の安定同位体比は地下水や温泉水、地熱水などの起源を判定し、その成因を推定するための手がかりとなる。日本の温泉の水素・酸素同位体比については、1970年代より多くの研究成果が報告されている。その一つとして松葉谷 (1981) は温泉をグリーンタフ型、海岸温泉型、火山性型および有馬型の4つに分類し、温泉水の起源として天水、海水、化石海水あるいはマグマ水を推定している。また、松葉谷 (1996) ではその後の研究成果を考慮し、主に水の起源という観点から天水起源、マグマ水 (火山ガス) 起源、海水起源および水/岩石比が小さい条件で岩石と十分に反応した水を起源とする分類を提唱している。

青森県下北半島には第四紀火山である恐山火山とむつ燧岳<sup>ひうちだけ</sup>火山が存在し、火山周辺に下風呂、葉研・奥葉研、恐山をはじめとする温泉が分布する。また、近年のボーリング掘削により新たな温泉が開発されている。これら温泉の一部について泉温、泉質などのデータが新エネルギー総合開発機構 (現新エネルギー・産業技術総合開発機構 : NEDO) によって集録され、そのデータをもとにした化学的考察が行われている (新エネルギー総合開発機構, 1986) また、恐山については浅熱水性金鉱床の観点に基づく一連の研究がなされている (Aoki, 1991 ; Aoki, 1992)。しかしながら、下北半島全域を対象とした温泉水の起源に関する地球化学的研究は、これまで十分に行われていないのが現状である。そこで本研究では、下北半島の主要な温泉と周辺の地表水について主要溶存化学成分や水素、酸素および炭素の安定同位体比を測定し、温泉水の起源を検討した。

## 2. 研究対象地の概要

研究対象地である下北半島を Fig. 1 に示す。下北半島は本州最北端に位置し、四方を太平洋、津軽海峡、陸奥湾に囲まれ、斧に似た海岸線形状を呈する。地質は先新第三系を基盤岩とし、これを不整合に覆い新第三系が厚く堆積し、さらにその上部を第四紀の火山噴出物が広く覆っている。先新第三系は長浜層と呼ばれる地層とこれを貫く石英閃緑岩からなっており、半島の西側に分布する。新第三系は下位より中新世の金八沢層、葉研層、易国間層、鮮新世～更新世の大畑層から構成される。第四系は鳴沢層、火砕流堆積物、第四紀火山噴出物、段丘堆積物および沖積層から構成される。

第四紀火山として恐山火山(富樫, 1977)とむつ燧岳火山(上村・斉藤, 1957; 梅田, 1992)が分布し、本州最北端の火山フロントを形成している。共にカルデラ型の火山地形を呈し、恐山は火山体のほぼ中央部にカルデラ湖である宇曾利山湖を擁する。むつ燧岳火山の山体には北東方に開いた侵食カルデラが形成されており、カルデラ内部には熱水変質を受けた新第三系が露出する。

## 3. 方 法

### 3.1 試料採水

採水位置を Fig. 2 に示す。現地採水は 2008 年 4 月 30 日～5 月 2 日に行い、温泉水 8 試料(H-1～H-8)のほか、温泉水と水質・安定同位体比の比較を目的として、周辺 10 km 範囲内の地表水 23 試料(R-1～R-23)を採水した。温泉水のうち H-1: 板子塚, H-2: ふれあい温泉川内および H-4: 桑畑はボーリング孔からの揚湯泉であり、深度は板子塚およびふれあい温泉川内が 1,000 m, 桑畑が 300 m である。その他の H-3: 湯野川, H-5: 下風呂(大湯), H-6: 赤川, H-7: 奥葉研(かっぱの湯)および H-8: 恐山(宇曾利山湖畔)は自然湧出泉である。このうち赤川はむつ燧岳の侵食カルデラ内にあり、大赤川の河床脇で湧出している。採水はポリエチレン製容器を用い、採水後直ちに水温、pH、電気伝導度(EC)および酸化還元電位(ORP)を測定し、予め酸洗浄し試料水で共洗いした 100

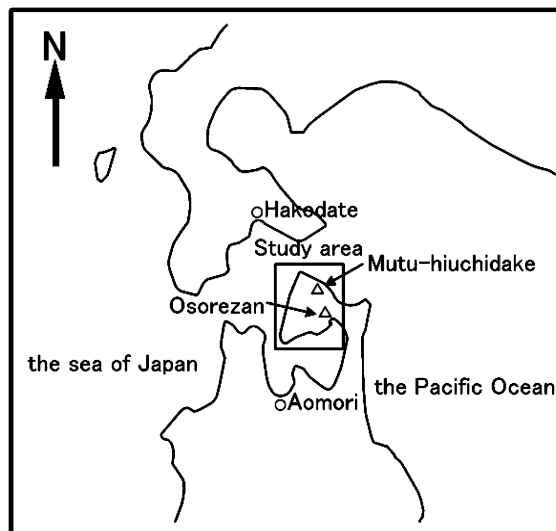


Fig. 1 Location of Shimokita Peninsula

ml と 250 ml のポリエチレン瓶に移し, 分析所へ持ち帰った. 地表水も同様に水温等を測定後, 採水した. なお, pH は新電元社の KS701 を, 電気伝導度および水温は HORIBA 社の B-173 を, 酸化還元電位は TOA 社の RM-12P をそれぞれ測定に用いた.

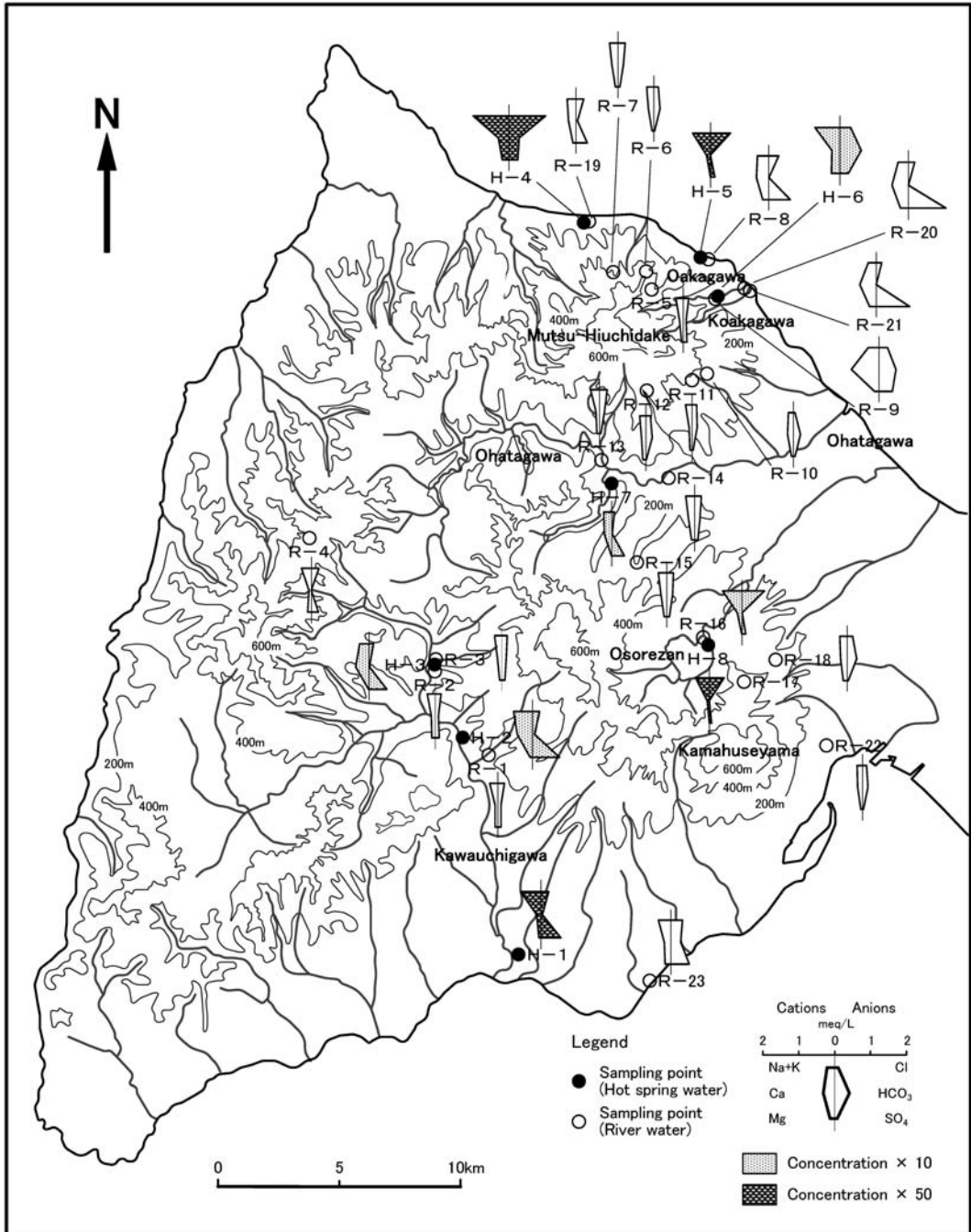


Fig. 2 Sampling location and spatial distribution of water quality represented by hexa-diagram

### 3.2 室内分析

水試料の分析項目と方法は次のとおりである。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> は M-アルカリ度として算出し、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度に換算した。その際、M-アルカリ度は 0.01N の塩酸溶液で滴定した。Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> はイオンクロマトグラフ (DIONEX 社製) で測定した。水素同位体に関しては水素ガス製造法、酸素同位体に関しては二酸化炭素平衡法を使って前処理を行った後、質量分析計 (Micromass 社製 Optima) を用いて測定した。水素・酸素安定同位体比は、標準試料からの千分率偏差 (パーミル, ‰) で表した。これらは次式、 $\delta X = (R_{\text{試料}}/R_{\text{標準}} - 1) \times 1000$  によって  $\delta$  値として表記した。ここで X は水素、酸素に対してそれぞれ  $\delta D$  および  $\delta^{18}O$  を表し、R はそれぞれの元素の同位体比 D/H, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O である。標準試料は標準平均海水 (SMOW) を用いた。また、温泉水のうち HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> を含有するものについては HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中の炭素安定同位体比を測定した。炭素同位体比は、真空下で試料に 8N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を滴下して HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> を CO<sub>2</sub> として気化し、これを捕集・精製して質量分析計 (Micromass 社製 Optima) に導入し測定した。標準試料は米国南カロライナ州ピーディー層箭石化石 (PDB) を用いた。

## 4. 結果と考察

### 4.1 水質・泉質の特徴

温泉水および地表水の水質一覧を Table 1 および Table 2 に示す (地表水 R-17 は試料分量不足のため水素・酸素安定同位体比のみ測定)。また、水質ヘキサダイアグラムを Fig 2 に、トリリニア

Table 1 Chemical composition of river waters

Sample No.	Locality	Type of river water	pH	EC (mS/m)	ORP (mV)	Temp. (°C)	Chemical composition (mg/L)						Stable isotope ratios (‰)		
							Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\delta D$	$\delta^{18}O$
R-1	Washirozawa	Na-Cl	7.6	7.1	142	10.3	9.2	0.8	2.9	1.7	12	10	7.2	-57.2	-9.8
R-2	Yunokawa	Na-Cl	7.6	7.6	104	9.3	8.5	1.0	4.0	2.1	11	11	10	-53.6	-9.4
R-3	Yunokogawa	Na-Cl	7.9	6.8	195	11.2	7.8	1.0	4.5	1.5	9.6	14	7.8	-60.4	-10.3
R-4	Yunokawa	Na-Cl	5.2	8.9	240	7.1	11	0.9	2.2	2.2	14	0	18	-59.3	-10.0
R-5	Okawashirisawa	Na-Cl	7.9	7.0	165	4.2	8.7	0.8	4.0	1.1	10	9.2	9.4	-54.6	-9.4
R-6	Yahazuyama	Na-HCO <sub>3</sub>	8.0	6.6	153	6.5	7.5	0.9	5.3	1.1	8.8	20	2.8	-54.8	-9.6
R-7	Yugawasawa	Na-Cl	7.9	8.0	159	7.1	9.0	0.8	6.3	1.4	13	18	4.9	-54.2	-9.4
R-8	Shimoburo	Ca-SO <sub>4</sub>	5.6	17.2	240	10.8	13	1.1	13	4.0	18	0	53	-51.7	-8.9
R-9	Oakagawa	Ca-HCO <sub>3</sub>	8.3	22.0	55	10.1	12	1.6	29	2.8	16	54	33	-53.0	-8.8
R-10	Takahashigawa	Ca-HCO <sub>3</sub>	7.6	6.1	80	8.2	5.0	0.7	5.9	1.1	4.1	23	5.0	-59.7	-10.0
R-11	Hiroyama	Na-HCO <sub>3</sub>	8.0	5.4	54	7.9	7.2	0.7	3.0	1.4	8.1	15	2.5	-59.6	-10.1
R-12	Gonezawa	Na-HCO <sub>3</sub>	8.0	6.2	55	7.1	7.0	0.7	4.4	1.9	8.6	21	2.2	-56.9	-10.1
R-13	Okuyagen	Na-Cl	8.3	7.6	52	11.5	9.8	1.0	3.7	1.6	14	15	3.5	-57.4	-9.8
R-14	Yagen	Na-Cl	8.4	8.5	84	8.2	9.7	0.8	6.3	1.7	13	17	7.9	-52.7	-9.0
R-15	Kamazawa	Na-Cl	8.2	8.2	115	9.3	9.6	1.2	6.0	1.7	12	18	6.8	-55.7	-9.7
R-16	Usoriyamako	Na-Cl	4.0	13.6	295	8.9	210	23	50	2.7	390	0	81	-54.1	-8.5
R-17	Kamahuseyama	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-57.8	-9.9
R-18	Hiyamizu	Na-HCO <sub>3</sub>	7.6	8.5	55	7.2	8.6	1.0	6.9	2.5	10	29	2.5	-55.1	-9.3
R-19	Kamasawa	Na-SO <sub>4</sub>	7.6	9.5	50	9.4	10	1.0	7.8	2.0	14	4	28	-56.4	-9.4
R-20	Oakagawa	Ca-SO <sub>4</sub>	4.4	28.0	458	10.3	11	1.4	17	4.9	12	0	94	-55.8	-9.5
R-21	Koakagawa	Ca-SO <sub>4</sub>	5.0	20.0	351	10.9	9.0	1.1	17	4.1	10	0	85	-56.1	-9.6
R-22	Komatunokawa	Ca-HCO <sub>3</sub>	7.7	5.5	140	11.5	5.8	0.6	5.2	1.2	7.6	16	2.3	-56.4	-10.0
R-23	Tozawa	Na-Cl	7.4	11.8	103	11.1	14	1.2	7.0	3.6	21	30	45	-51.3	-8.8



ダイアグラムを Fig. 3 にそれぞれ示す. 地表水の水質測定結果は pH が 4.4~8.4, 電気伝導度 (EC) が 5.5~28.0 mS/m, 酸化還元電位 (ORP) が +50~+458 mV, 水温が 4.2~11.5°C の範囲にある. 陽イオンと陰イオン組成による水質タイプは多くが Na-Cl 型もしくは Ca-HCO<sub>3</sub> 型に該当するが, むつ燧岳の侵食カルデラ内を源流とする大赤川, 小赤川の河川水や下風呂温泉の近隣河川水は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に富み, Ca-SO<sub>4</sub> 型の水質を呈する. これら Ca-SO<sub>4</sub> 型の河川水は, 酸性で河川水試料の中でも電気伝導度と酸化還元電位が高い傾向にある. 温泉水は pH が 3.4~8.8, 電気伝導度が 80~1010 mS/m, 酸化還元電位が -57~+105 mV, 水温が 35.4~66.4°C の範囲にあり, 地表水と比較すると酸化還元

Table 2 Chemical composition of hot springs

Sample No.	Name of hot spring	Type of hot spring water	pH	EC (mS/m)	ORP (mV)	Temp. (°C)	Chemical composition (mg/L)						Stable isotope ratios (‰)			
							Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	δD	δ <sup>18</sup> O	δ <sup>13</sup> C
H-1	Itakozuka	SO <sub>4</sub> -Cl	7.2	520	80	61.0	1100	22	220	61	650	200	2200	-65.2	-10.5	-4.0
H-2	Kawauchi	SO <sub>4</sub> -Cl	7.7	176	-34	52.6	200	14	150	12	120	66	640	-65.3	-11.0	-4.1
H-3	Yunokawa	SO <sub>4</sub> -Cl	8.6	106	0	50.2	100	4.8	130	0.12	84	16	420	-62.0	-10.5	-17.7
H-4	Kuwahata	Cl-HCO <sub>3</sub>	6.7	1010	92	35.4	1900	100	510	200	3100	1500	1000	-59.0	-8.4	0.9
H-5	Shimoburo	Cl-SO <sub>4</sub>	3.4	570	31	66.4	890	130	190	1.4	1700	0	520	-46.6	-6.6	—
H-6	Akagawa	HCO <sub>3</sub> -Cl	6.4	174	105	39.5	270	18	80	50	190	640	200	-55.4	-9.2	0.0
H-7	Okuyagen	SO <sub>4</sub> -Cl	8.8	80	31	60.4	87	3.1	72	0.06	47	19	300	-62.0	-10.6	-13.8
H-8	Osorezan	Cl-SO <sub>4</sub>	3.7	450	-57	40.2	730	91	110	4.0	1300	0	270	-49.3	-7.0	—

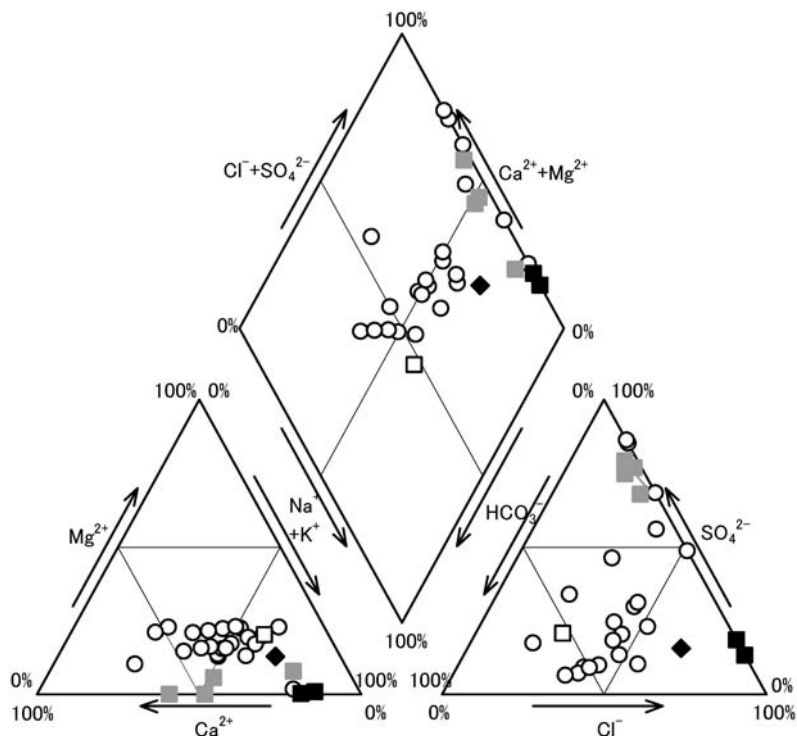


Fig. 3 Trilinear diagrams for water samples  
 □ : HCO<sub>3</sub>-Cl type, ■ : SO<sub>4</sub>-Cl type, ◆ : Cl-HCO<sub>3</sub> type, ■ : Cl-SO<sub>4</sub> type, ○ : River water

電位が相対的に低く、電気伝導度が高い。また、溶存イオン濃度が地表水の 10~1000 倍となっている。陰イオン組成による泉質タイプは H-6 : 赤川が  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  型, H-1 : 板子塚, H-2 : ふれあい温泉川内, H-3 : 湯野川, H-7 : 奥葉研が  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  型, H-4 : 桑畑が  $\text{Cl-HCO}_3$  型および H-5 : 下風呂, H-8 : 恐山が  $\text{Cl-SO}_4$  型に区分される。

4.2 水素・酸素安定同位体比

温泉水、地表水の水素同位体比と酸素同位体比の関係を Fig. 4 に示す。  $\delta\text{D}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  の関係を傾き 8 の直線で表したときの  $d = \delta\text{D} - 8\delta^{18}\text{O}$  により定義される定数  $d$  (Deuterium excess  $d$ , 以下  $d$  値という) は、日本の地表水では 10~26 の範囲に入り、各地域により異なる (松葉谷, 1981)。 Fig. 4 に示した地表水は、他と異なる宇曾利山湖 (R-16) を除くと  $d$  値が 17~24 の範囲に入り、平均すると 21 である。  $d$  値が 21 であることは、日本海側の地表水の特徴を表すものであり、例えば秋田県の地表水 ( $d = 22$ ; 松葉谷, 1997) と類似する。 Fig. 5 には、地表水の  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  および  $d$  値と標高の関係を燧岳北側、大畑川流域、川内川流域および恐山周辺の 4 地域に区分して示した。 海岸に近い 2 試料 (R-8, R-23) が少し高い  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  また少し低い  $d$  値を示すが、他は標高についても地域についても明瞭な差はない。 宇曾利山湖の試料 (R-16) については  $\text{Na}^+$  濃度が 210 mg/l,  $\text{Cl}^-$  濃度が 390 mg/l など湖沼水としては溶存イオン濃度が高い。 陰イオン組成では恐山 (H-8) と同様の  $\text{Cl-SO}_4$  型であり、近傍の湖畔で湧出している温泉水の混入の影響を受けていると考えられる。

次に、地表水と温泉水について  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  および  $d$  値を比較すると、  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  型温泉の赤川 (H-6) は  $\delta\text{D} = -55.4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -9.2\text{‰}$  および  $d$  値 = 18.3 であり、赤川が位置するむつ燧岳北側エリアの地表水 (R-5, R-6, R-7, R-8, R-9, R-19, R-20, R-21) の範囲内にあり、周辺の天水を起源とすることは明らかである。  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  型温泉の板子塚 (H-1), ふれあい温泉川内 (H-2), 湯野川 (H-3) および奥葉研 (H-7) は天水線上にあり、  $d$  値 (順に 19.2, 22.3, 21.7, 22.4) についても大畑川流域や川内川流域の周辺地表水 (R-1, R-2, R-3, R-4, R-10, R-11, R-12, R-13, R-14, R-23) に近似するが、安定同位体比は水素・酸素共に周辺地表水よりも低い。 また  $\text{Cl-HCO}_3$  型温泉の桑畑 (H-4),  $\text{Cl-SO}_4$

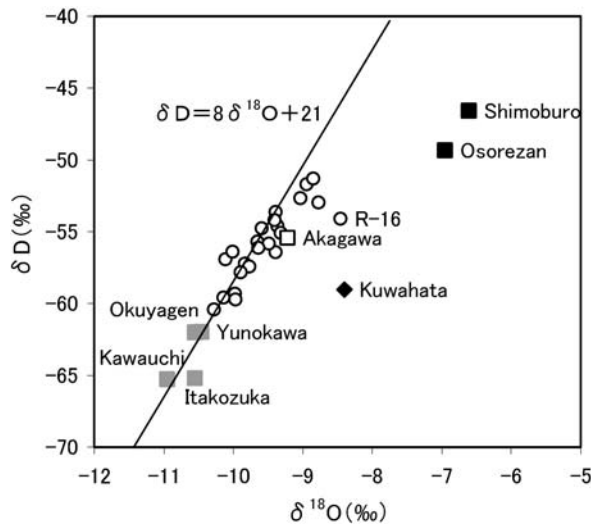


Fig. 4 Relationship of  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$   
 □ :  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  type, ■ :  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  type, ◆ :  $\text{Cl-HCO}_3$  type, ■ :  $\text{Cl-SO}_4$  type,  
 ○ : River water, — : Meteoric line

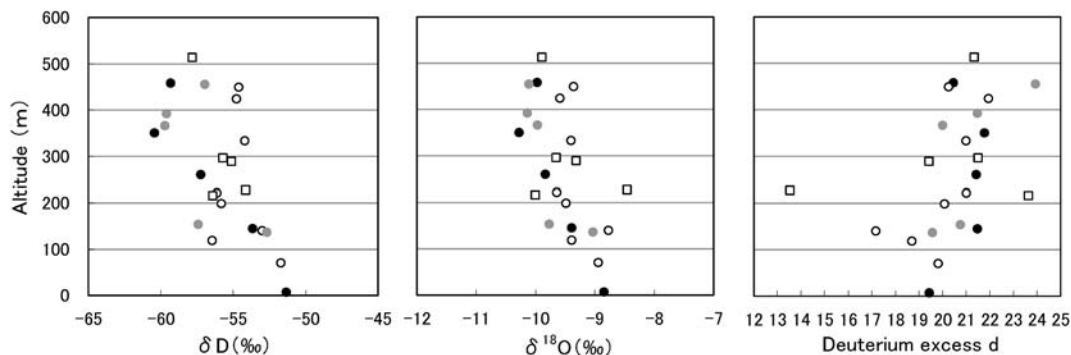


Fig. 5 Relationship between altitude and of  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  and deuterium excess  $d$  of river waters

○ : North of Mutsu-Hiuchidake area, ● : Ohatagawa area, ● : Kawauchigawa area, □ : Osorezan area

型温泉の下風呂 (H-5) および恐山 (H-8) は天水線から右側に外れており (Fig. 4),  $d$  値は 6.3~8.2 であり周辺地表水よりも低く, 岩石との反応による同位体シフトや火山ガスの関与が考えられる。これらについては別項で考察する。

#### 4.3 温泉水の起源

$HCO_3\text{-Cl}$  型温泉の赤川 (H-6) は, 温泉周辺の地表水が地下に浸透し, 比較的浅部の熱源により暖められたものと考えられる。赤川温泉が位置するむつ燧岳火山の侵食カルデラ内では, 新第三系の葉研層が酸性変質を受け, クリストバライトやカオリナイトなどの変質鉱物が生成している。富山ら (2007) は, 変質鉱物組み合わせや熱ルミネッセンス法年代測定により, 赤川温泉周辺の地表部に露出する葉研層が過去 7~9 万年前まで最高 220°C 程度の熱水活動を被っていた可能性を指摘しており, 残余の熱水活動と赤川温泉との関連性が示唆される。天水が加熱されるメカニズムとして, 地下浅所の高温の岩石で天水が加熱される場合と, 残余の深部熱水から分離した二酸化炭素や硫化水素を含む水蒸気により地表浅部の地下水が加熱される場合の二通りが考えられるが, 赤川温泉と周辺地表水の水素・酸素安定同位体比が近似することから, 水蒸気による加熱の可能性が高い。

$SO_4\text{-Cl}$  型温泉の板子塚 (H-1), ふれあい温泉川内 (H-2), 湯野川 (H-3) および奥葉研 (H-7) は  $HCO_3\text{-Cl}$  型の赤川と同様に水素・酸素同位体比が天水線上に乗り,  $d$  値は周辺地表水に近似する。しかしながら, これら温泉水の  $\delta D$  と  $\delta^{18}O$  を周辺河川水の  $\delta D$  と  $\delta^{18}O$  の平均値と比較すると, 周辺の地表水よりも  $\delta D$  で 5~9‰,  $\delta^{18}O$  で 0.7~1.3‰ 同位体比が低く, 赤川のような単に現在の天水を起源とする温泉水とは考え難い。温泉水の水素・酸素同位体比が天水線上に乗りながらも地表水よりも低い同位体比を示す例は, 秋田県・青森県海成の新第三紀層を湧出母岩とするグリーンタフ型温泉において認められる (松葉谷ら, 1975)。グリーンタフ型温泉は, 地表から海成新第三紀層中に浸透した天水が地温で暖められると共に化学成分を溶出し形成されたものであり, 溶存硫酸イオンの硫黄同位体比と酸素同位体比は海水中の  $SO_4^{2-}$  由来の硬石膏  $CaSO_4$  に類似することを特徴とする (松葉谷, 1981)。本研究の対象とした  $SO_4\text{-Cl}$  型温泉はいずれも海成新第三紀層の葉研層を湧出母岩としており, 温泉周辺で掘削されたボーリングによる岩芯中には硬石膏の存在が確認されている (新エネルギー総合開発機構, 1986)。また, 溶存硫酸イオンの硫黄同位体比  $\delta^{34}S$  として桑畑 +18.5‰ および奥葉研 +16.0‰ が得られており (新エネルギー総合開発機構, 1986), これらを秋田県黒鉱鉱床中の硫酸塩鉱物 (+22~+24‰) や黄鉄鉱 (+4~+7‰) ないしは火山性ガスの値 -7~+8‰ (酒井・松久, 1996) と比較すると, 硫酸塩鉱物と黄鉄鉱の中間にある。溶存  $HCO_3^-$  中炭素の  $\delta^{13}C$  値に



ついでみると、板子塚とふれあい温泉川内はそれぞれ $-4.0\text{‰}$ 、 $-4.1\text{‰}$ であり、海成炭酸塩の値( $-4\sim+2\text{‰}$ ; 日下部, 1989)に類似する。一方、湯野川および奥薬研の $\delta^{13}\text{C}$ 値はそれぞれ $-17.7\text{‰}$ と $-13.8\text{‰}$ で、一般的な植物分解由来の $\delta^{13}\text{C}$ 値( $-34\sim-20\text{‰}$ ; 日下部, 1989)と海成炭酸塩の値のほぼ中間値を示す。以上のように $\text{SO}_4\text{-Cl}$ 型温泉は松葉谷(1981)によるグリーンタフ型の特徴を一部有しているが、地表水よりも低い同位体比を持つなど、天水起源と結論付けられない点がある。温泉水が地表水よりも低い同位体比をもつ原因として、例えば現在とは気候条件が異なる時代の同位体比の低い天水由来(早風ら, 2007)などが考えられるが、詳細は不明である。

$\text{Cl-HCO}_3$ 型温泉の桑畑(H-4)は $\text{Cl}$ 濃度が $3\text{g/l}$ 以上あり、 $\text{Na}$ 濃度も $2\text{g/l}$ 程度と比較的高く海水由来と思われる成分の特徴を持つ。そこで $\text{Cl-HCO}_3$ 型温泉の起源を考察するために、 $\delta\text{D-Cl}$ 濃度の関係をプロットした(Fig. 6 (a))。海水( $\delta\text{D}=0\text{‰}$ ,  $\text{Cl}=19.35\text{g/l}$ ; ホランド, 1979)、桑畑( $\delta\text{D}=-59.0\text{‰}$ ,  $\text{Cl}=3.1\text{g/l}$ )および周辺の地表水は直線上に並ばず、海水から桑畑を結ぶ線を $\text{Cl}$ 濃度=0まで延長すると $\delta\text{D}=-70\text{‰}$ 程度になり、地表水よりも水素同位体比が低い。桑畑の起源を海水と $\text{Cl}$ 濃度=0の天水の単純な混合モデルに求めようとする、このようなデータの説明は難しい。松葉谷(1981)は、天水と新第三紀の海水の混合を起源とする温泉について、 $\text{Cl}$ 濃度= $3\sim5\text{g/l}$ 程度で酸素同位体比がシフトした天水起源の水が端成分にあり得ることを指摘している。また、このような天水起源の水として、青函トンネルの坑内水にみられるような $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{Na}^+$ に富む地層水を想定している。青函トンネルの坑内水は、岩石/水= $\infty$ (岩石 $\gg$ 水)を仮定した場合に石膏 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や海塩 $\text{NaCl}$ 、方解石 $\text{CaCO}_3$ が溶解され $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが溶出し、溶出した $\text{Ca}^{2+}$ の一部はスメクタイト系粘土鉱物中の $\text{Na}^+$ とイオン交換されて、 $\text{Na-Ca-Cl-SO}_4$ 型地層水が形成されることが平衡論的な地球化学計算によって確かめられている(水上, 1996)。桑畑の溶存陽イオンのうち $\text{Ca}^{2+}$ の濃度について着目すると、 $0.5\text{g/l}$ であり比較的高く、 $\text{Cl}$ 濃度との比をとると $0.16$ となる。これは海水中の $\text{Ca}$ と $\text{Cl}$ の濃度比 $0.02$ (ホランド, 1979)よりも明らかに高く、岩石中鉱物との反応を示唆している。また、溶存陰イオンのうち $\text{HCO}_3^-$ の炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値 $+0.9\text{‰}$ は海成炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ 値( $-4\sim+2\text{‰}$ )の範囲内にあり、方解石の溶解による炭素起源が推定される。さらに、酸素

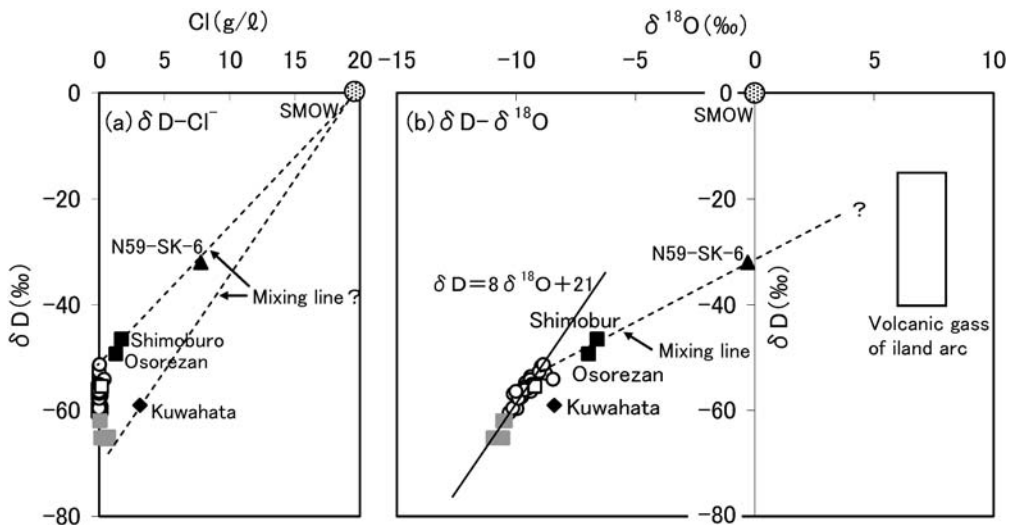


Fig. 6 Relationship of  $\delta\text{D}$  and  $\text{Cl}^-$ ,  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  include deep fluid  
 □ :  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  type, ■ :  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  type, ◆ :  $\text{Cl-HCO}_3$  type, ● :  $\text{Cl-SO}_4$  type, ▲ : N59-SK-6,  
 — : Meteoric line, - - - : Mixing line

同位体比は周辺地表水より 1.5‰ 程度右側に外れており、酸素同位体シフトが伺われる。以上から桑畑の温泉水起源として、青函トンネルの地層水と同様に陸上から浸透した天水が葉研層中の石膏や海塩、方解石と反応し  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , さらに  $\text{HCO}_3^-$  の濃度が高くなり、酸素同位体比についても岩石との反応によりシフトしたものではないかと解釈される。

酸性の  $\text{Cl-SO}_4$  型温泉である下風呂 (H-5) と恐山 (H-8) は、第四紀火山のむつ燧岳の火山山麓や恐山のカルデラ内に位置し、島弧の火山ガスの関与が考えられる。島弧の火山ガスは Fig. 6 (b) に示す水素・酸素同位体比によって特徴付けられ、火山ガスと地下水との混合により生成された日本の酸性  $\text{Cl-SO}_4$  型温泉の水素・酸素同位体比は、火山ガスと地下水の混合関係を示すことが確認されている (松葉谷, 1996)。また、火山ガスは一般に二酸化炭素や二酸化硫黄、硫化水素、塩化水素を含み、それが天水と混合すると強酸性の  $\text{Cl-SO}_4$  型地熱水となる (小坂, 1995; 松葉谷ら, 2007)。下風呂西方 2 km 地点において NEDO により掘削された N59-SK-6 孔では、深度 1,500~1,700 m に酸性の  $\text{Cl-SO}_4$  型深部熱水 ( $\text{Cl}$  濃度 = 7.8 g/l,  $\delta\text{D} = -32.0\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -0.3\%$ ,  $\text{pH} = 4.0$ ) の存在が確認されている。下風呂の水素・酸素同位体比はこの  $\text{Cl-SO}_4$  型深部熱水と地表水とを結ぶ直線上に並び、さらには  $\text{Cl-SO}_4$  型深部熱水を同位体比の高い方に延長した先には島弧の火山ガスが位置する (Fig. 6 (b))。このような水素・酸素同位体比の特徴は、下風呂と  $\text{Cl-SO}_4$  型深部熱水は、島弧火山ガスと天水がそれぞれ異なる割合で混合したものであることを示す可能性がある。一方で  $\delta\text{D}$  と  $\text{Cl}$  濃度の関係では、海水と天水の混合関係にはほぼ一致すると見ることができる (Fig. 6 (a))。恐山について本研究では宇曽利山湖畔の自然湧出泉 (H-8) を採水・分析したが、それ以外にも多数の湧出泉が存在し、 $\text{Cl-SO}_4$  型や  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  型、 $\text{Cl-HCO}_3$  型などの多様な泉質を呈する。Aoki (1991, 1992) は、深部起源の中性  $\text{Cl}$  型熱水が浅層地下水や地表水と様々な割合で混合し湧出することで、これらの多様な泉質が形成されるモデルを提唱している。周辺地表水と宇曽利山湖畔の H-8 を結んだ混合線の延長線上には、N59-SK-6 孔の深部熱水とさらには島弧の火山ガスが位置する (Fig. 6 (b))。このため、島弧ガスと天水との混合による生成が考えられるが、 $\text{Cl}^-$  をはじめとする溶存成分の濃度が下風呂の 50~80% 程度であることから、より天水の影響を受けている可能性がある。また、 $\delta\text{D}$  と  $\text{Cl}$  濃度の関係では海水と天水の混合線付近にあり、下風呂と同様に火山ガスの寄与を想定せずとも、水素・酸素同位体比の特徴を解釈することが可能である。詳細な検討を今後の課題としたい。

## 6. ま と め

本研究では、青森県下北半島の下風呂、奥葉研、恐山をはじめとする温泉水と地表水について主要溶存化学成分や水素・酸素安定同位体比などを測定し、温泉水の起源を検討した。

- (1) 多くの地表水の水質は  $\text{Na-Cl}$  型もしくは  $\text{Ca-HCO}_3$  型に該当するが、むつ燧岳の侵食カルデラ内を源流とする大赤川、小赤川の河川水や下風呂温泉の近隣河川水は  $\text{SO}_4^{2-}$  に富み、 $\text{Ca-SO}_4$  型を呈する。水素と酸素の同位体比の関係 ( $\delta\text{D}$  対  $\delta^{18}\text{O}$ ) では、地表水の大部分が  $d$  値 21 の天水線付近に位置する。
- (2) 陰イオン組成による温泉の泉質タイプは  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  型の赤川、 $\text{SO}_4\text{-Cl}$  型の板子塚、ふれあい温泉川内、湯野川、奥葉研、 $\text{Cl-HCO}_3$  型の桑畑および  $\text{Cl-SO}_4$  型の下風呂、恐山に区分される。このうち  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  型温泉の赤川の水素・酸素同位体比は近隣地表水に近似し、地下の深部熱水から分離した二酸化炭素や硫化水素を含む水蒸気により地表浅部の地下水が加熱され形成されたものと考えられる。
- (3)  $\text{SO}_4\text{-Cl}$  型温泉の板子塚、ふれあい温泉川内、湯野川および奥葉研は海成新第三紀層を湧出母岩とし、溶存  $\text{HCO}_3^-$  中の炭素の  $\delta^{13}\text{C}$  値が海成炭酸塩に類似するなど、グリーンタフ型温泉

の特徴を有している。周辺地表水よりも低い水素・酸素同位体比をもつが、その要因は不明である。

- (4) Cl-HCO<sub>3</sub>型温泉の桑畑の起源として、 $\delta D$ -Cl 濃度の関係や溶存化学成分濃度、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中炭素の  $\delta^{13}C$  値から、陸上から浸透した天水が葉研層中の石膏や海塩、方解石と反応し Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> の濃度が高くなり、酸素同位体比についても岩石との反応によりシフトしたものと解釈される。
- (5) 酸性 Cl-SO<sub>4</sub>型温泉である下風呂と恐山は、第四紀火山のむつ燧岳の火山山麓や恐山のカルデラ内に位置し、島弧の火山ガスの関与が考えられる。 $\delta^{18}O$  対  $\delta D$  の関係では、両温泉と Cl-SO<sub>4</sub>型深部熱水を同位体比の高い方に延長した先に島弧の火山ガスが位置することから、Cl-SO<sub>4</sub>型温泉と Cl-SO<sub>4</sub>型深部熱水は、島弧火山ガスと天水がそれぞれ異なる割合で混合したものである可能性がある。一方  $\delta D$  と Cl 濃度の関係では海水と天水の混合関係にほぼ一致し、海水の関与が伺われる。

## 謝 辞

本研究の実施にあたり、源泉所有者並びに管理者の皆様からは、試料の採取と分析について快諾いただいた。2名の査読者からは非常に有益なコメントや修正案をいただき、内容について大きく改善を図ることができた。井上源喜編集委員長には査読の過程において終始丁寧な対応をいただいた。また、三菱マテリアルテクノ(株)の会社幹部各位には発表の機会を与えていただいた。以上の方々に深くお礼を申し上げます。

## 引用文献

- Aoki, M. (1991) : Gold and Base Metal Mineralization in an Evolving Hydrothermal System at Osorezan, Northern Honshu, Japan. Report, Geological Survey of Japan, No. 277, 67-70.
- Aoki, M. (1992) : Magmatic Fluid Discharging at the Surface from the Osorezan Geothermal System, Northern Honshu, Japan. Report, Geological Survey of Japan, No. 279, 16-21.
- 早風康平, 安原正也, 高橋 浩, 森川徳敏, 大和田道子, 戸崎裕貴, 浅井和由 (2007) : 同位体・希ガストレーサーによる地下水研究の現状と新展開. 日本水文科学会誌, **37**, 221-252.
- ホルンド H.D. (1979) : 大気・河川・海洋の科学—環境科学持論一. 山根 登記, 318 p., 産業図書, 東京.
- 日下部 実 (1989) : 安定同位体地球科学の基礎. 松尾禎士監修「地球化学」, pp. 158-174, 講談社サイエンティフィック, 東京.
- 松葉谷 治 (1981) : 水素および酸素同位体比からみた温泉水の起源. 温泉科学, **31**, 47-56.
- 松葉谷 治 (1996) : 水素および酸素同位体比からみた日本の地熱系. 月刊地球号外, **36**, 154-158.
- 松葉谷 治 (1997) : 秋田県の温泉の同位体組成および化学組成の特徴. 温泉科学, **47**, 104-110.
- 松葉谷 治, 酒井 均, 佐々木 昭 (1975) : 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. 地質調査月報, **26**, 1-11.
- 松葉谷 治, 川原谷浩, 石山大三, 高橋芳信, 鈴木 勝, 五十嵐和夫 (2007) : 秋田県, 泥湯および川原毛地区の温泉や噴気の地球化学的特長とその成因. 温泉科学, **57**, 88-98.
- 水上正勝 (1996) : 青函トンネル坑内水の地球科学—海底下における水—岩石相互作用とバクテリアによる重金属の析出—. 月刊地球号外, **16**, 159-164.
- 小坂丈予 (1995) : 岩石の変質と温泉の化学成分. 温泉科学, **45**, 159-167.
- 酒井 均, 松久幸敬 (1996) : 安定同位体地球化学. 403 p, 東京大学出版会, 東京.

新エネルギー総合開発機構 (1986) : 地熱開発促進調査報告書 No. 9 下北地域. 574-582.

富樫茂子 (1977) : 恐火山の岩石学的研究. 岩鉱, **72**, 45-60.

富山眞吾, 梅田浩司, 花室孝広, 高島 勲, 林信太郎, 根岸義光, 増留由起子 (2007) : 下北半島, むつ燧岳火山地域の変質帯と変質岩の熱ルミネッセンス年代. 岩石鉱物科学, **36**, 111-121.

上村不二雄, 齊藤正次 (1957) : 5 万分の 1 地質図幅説明書「大畑」. 地質調査所, p. 31.

梅田浩司 (1992) : 下北半島, むつ燧岳火山の地質と岩石記載. 岩鉱, **87**, 420-429.