
原 著

草津白根山東麓の温泉の同位体地球化学

岡山大学理学部地球科学科*1, 東京工業大学草津白根火山観測所*2, 玉川大学学術研究所*3

山本雅弘*1, 小池孝治*1, 榊井文人*1
塩田敦士*1, 釣田英利*1, 大塚晃弘*1
野上健治*2, 小坂丈予*3

(平成9年6月24日受付, 平成9年10月13日受理)

Isotope Geochemistry of Hot Spring Waters on the Eastern Side of Kusatsu-Shirane Volcano, Gumma Prefecture, Japan

Masahiro YAMAMOTO *1, Takaharu KOIKE *1, Fumito MASUI *1
Atsushi SHIOTA *1, Hidetoshi TSURITA *1, Akihiro OHTSUKA *1
Kenji NOGAMI *2 and Joyo OSSAKA *3

Department of Earth Sciences, Okayama University*1
Kusatsu-Shirane Volcano Observatory, Tokyo Institute of Technology*2
Research Institute, Tamagawa University*3

Abstract

Waters of acid chloride sulfate-type from hot springs on the eastern side of Kusatsu-Shirane Volcano, Gumma Prefecture, Japan, exhibit δD and $\delta^{18}O$ values from -67.5 to -82.5% and from -8.5 to -11.8% , respectively. Generally, high δD and $\delta^{18}O$ values were found in hot spring waters with high sulfate concentration. $\delta^{34}S$ values of sulfate range from $+27.5$ to $+11.8\%$. A plot of the $\delta^{34}S$ values of sulfate vs. the reciprocals of sulfate concentration showed a linear correlation, suggesting that the hot spring waters were produced by mixing of two thermal waters: one high both in sulfate concentration and $\delta^{34}S$ value and the other of low sulfate and $\delta^{34}S$ value. From the combined results, the former is assumed to be the primary thermal water of volcanic origin, while the latter may have been derived from diluted acid sulfate-type water. In the Kusatsuyubatake thermal waters, $\delta^{34}S$ values of sulfate have steadily decreased, with simultaneous decrease in sulfate concentration, from $+20$ to $+11\%$ from 1965 to 1994. This indicates that the mixing ratio of low sulfate-type to high sulfate-type water has gradually increased within the period.

Key words : Kusatsu-Shirane Volcano, Kusatsu Hot Springs, Isotope geochemistry, Chemical composition

キーワード : 草津白根山, 草津温泉, 同位体地球化学, 化学組成

1. はじめに

草津白根山はその山頂に現在も湖底から火山ガスが供給されている活動的な火口湖，湯釜をもつ火山であり，その周辺には数多くの温泉や噴気孔が存在する(図1)．温泉は，草津白根山東麓に分布する草津温泉群と，西側中腹に分布する万座温泉群とに大別される．これらの温泉はいずれも酸性塩化物硫酸塩泉であるが，このほかに白根北側，振子沢に酸性硫酸塩泉が湧出する．噴気活動は，殺生河原，白根北側，万座空噴において顕著である．

この地域の温泉水や噴気孔ガスについては1910年代のはじめから，多くの地球化学的研究がなされてきたが，同位体地球化学的研究は1970年代に入って，Matsubaya et al.¹⁾およびSakai and Matsubaya²⁾によりはじめて報告された．その後，清棲・倉橋³⁾がより詳細な同位体的研究を行い，酸性塩化物硫酸塩泉の硫酸イオンの硫黄同位体比が，酸性硫酸塩泉のそれに比べて，非常に重いことなどを明らかにした．

我々は1988年から1994年にわたって，毎年現地を調査し，図1に示した各地点で採取した温泉水や噴気孔ガスの化学組成および同位体組成を測定してきたが，ここでは，草津白根山東麓に分布する草津温泉群(香草温泉，常布温泉，万代鉱，草津湯畑)の温泉水の水素，酸素および硫酸イオンの硫黄同位体比について得られた結果を報告し，考察する．また，草津湯畑については硫酸イオンの硫黄同位体比の1965年以降の経年変化についても報告する．

2. 試料採取

草津白根火山の東麓には標高の高い方から香草温泉，常布温泉，万代鉱，草津湯畑がある．温泉街の中心には草津湯畑ばかりではなく，白旗の湯，地蔵の湯などがあるが，従来の化学分析の結果も，我々の化学分析および同位体比測定の結果も，これらは草津湯畑とほとんど同じ温泉とみなしてよいことを示すので，本論文では特にとり上げなかった．

香草温泉は白根山頂から約2 km東方にあたる位置で毒水沢の北岸数ヶ所から湧出しており，下流から上流に向かって，1号泉から10号泉まで数えられている．1992年10月に，そのうち，1，4，7，8，9，10号泉から採水した．常布温泉は香草温泉から約1.3km東方の大沢川の常布の滝付

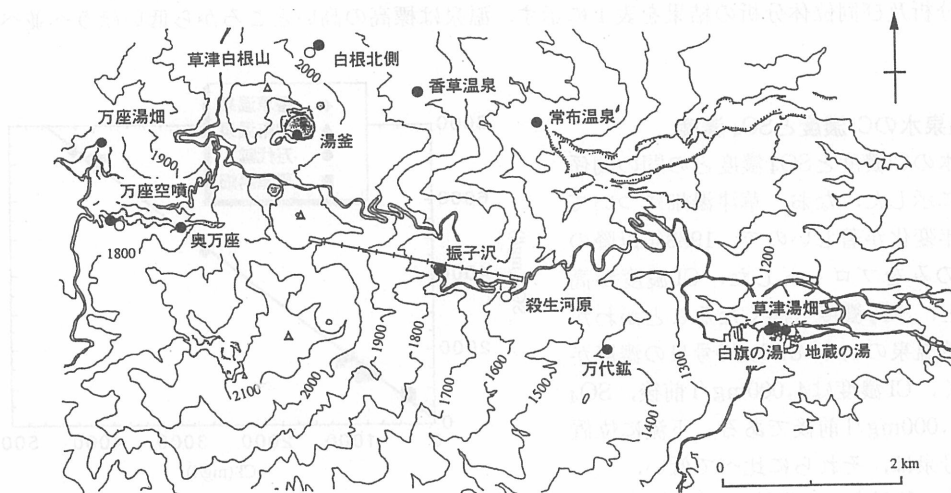


図1 草津白根火山周辺の酸性泉(黒丸)と噴気孔(白丸)の分布図
(等高線の数字の単位はm)

近の川岸の数ヶ所から湧出しているものである。1994年8月に2ヶ所の湧水を採取した。下流の湧水を1号泉とし、上流のものを2号泉とした。また、1993年8月に上智大学OB加藤氏が採水したものを提供していただいたが、これは1994年の下流の試料の採取位置(1号泉)と同じである。万代鉱では1989年からはほとんど毎年8月あるいは9月に採水した。草津湯畑では1988年には11月に、その後は毎年8月あるいは9月に採水した。1965年から1984年の草津湯畑温泉水については上智大学理工学部化学科無機化学研究室において採取、保存されていたものを提供していただいた。

3. 分析操作

温泉水の温度は試料の採取時に、サーミスタ温度計で測定した。pHは試料を実験室に持帰った後、室温でpHメーターを用いて測定した。SO₄は硫酸バリウムによる重量法により、Clはチオシアン酸水銀を用いる比色法、あるいはイオンクロマトグラフィーにより定量した。NaとKは蛍光光度法により、Ca, Mg, Fe, Al, およびSiはICP発光分析により定量した。

硫黄同位体比測定のための二酸化硫黄の調製はYanagisawa and Sakai⁴⁾により行った。水の酸素同位体比の測定において、酸素同位体比の測定のための酸素ガスは亜鉛還元法により調製した。酸素同位体比の測定には二酸化炭素平衡法を用いた。各同位体比の測定は岡山大学地球内部研究センター(現在、固体地球研究センター)で行った。各同位体比は標準物質からの偏差(δ)を千分率(‰)で示した。

$$\delta (\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1,000$$

ただし、R = ³⁴S/³²S, D/H, ¹⁸O/¹⁶Oである。標準物質は硫黄にはCanyon Diablo隕鉄のトロイライト(CDT)、水素と酸素には標準平均海水(SMOW)を用いた。

4. 結果と考察

化学分析及び同位体分析の結果を表1に示す。温泉は標高の高いところから低いほうへ並べてある。

4.1 温泉水のCl濃度とSO₄濃度

温泉水のCl濃度とSO₄濃度との間の関係を図2に示した。なお、草津湯畑については、経年変化が著しいので、1988年以降のデータのみをプロットした。Cl濃度が高くなると、SO₄濃度も高くなるのがわかる。香草温泉の4, 7, 8, 9, 10号泉の濃度が最も高く、Cl濃度は4,000mg/l前後、SO₄濃度は7,000mg/l前後である。下流に位置する1号泉は、それらに比べて低い。

平林ほか⁵⁾がすでに指摘しているように、標高の高いところに位置する温泉ほど、Cl

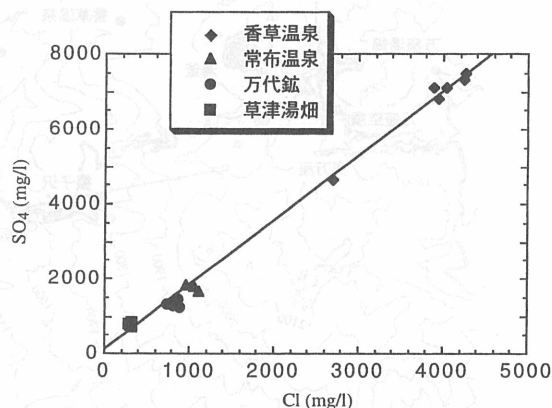


図2 草津白根山東麓の温泉水のSO₄濃度とCl濃度との関係

表1 群馬県草津白根火山東麓の酸性泉の化学組成と同位体組成

| 採取場所 | 採年月日 | 温度(°C) | pH | Na(mg/l) | K(mg/l) | Ca(mg/l) | Mg(mg/l) | Fe(mg/l) | Al(mg/l) | Si(mg/l) | Cl(mg/l) | SO ₄ (mg/l) | Cl/SO ₄ (モル比) | δ ³⁴ S(‰) | δD(‰) | δ ¹⁸ O(‰) | |
|------|------|----------|------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------------------|--------------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| 香草温泉 | #10 | 92/09/13 | 66.0 | 1.2 | 174 | 170 | 326 | 166 | 739 | 835 | 126 | 3890 | 7120 | 1.48 | +27.5 | -68.8 | -8.7 |
| | #9 | 92/09/13 | 66.2 | 1.2 | 173 | 171 | 341 | 172 | 770 | 876 | 133 | 4250 | 7310 | 1.58 | +27.5 | -67.5 | -8.5 |
| | #8 | 92/09/13 | 67.3 | 1.2 | 193 | 213 | 336 | 170 | 769 | 886 | 135 | 4270 | 7470 | 1.55 | +27.5 | -68.3 | -8.5 |
| | #7 | 92/09/13 | 65.7 | 1.2 | 181 | 192 | 337 | 167 | 731 | 833 | 125 | 3940 | 6830 | 1.56 | +27.1 | -68.1 | -8.8 |
| | #4 | 92/09/13 | 66.3 | 1.2 | 169 | 165 | 336 | 168 | 743 | 870 | 130 | 4040 | 7120 | 1.54 | +27.1 | -70.4 | -8.6 |
| | #1 | 92/09/13 | 60.0 | 1.3 | 167 | 154 | 296 | 148 | 499 | 593 | 118 | 2690 | 4660 | 1.56 | +25.7 | -72.2 | -9.6 |
| 常布温泉 | #2 | 94/08/31 | 29.4 | 2.6 | 100 | 100 | 256 | 96.5 | 63.1 | 347 | 91.0 | 1120 | 1660 | 1.83 | +21.1 | -80.9 | -11.7 |
| | #1 | 93/08/28 | | 2.5 | 106 | 106 | 236 | 93.0 | 103 | 361 | 101 | 965 | 1810 | 1.44 | +23.0 | -79.1 | -11.3 |
| | #1 | 94/08/31 | 33.4 | 3.0 | 110 | 110 | 268 | 109 | 157 | 367 | | 90.2 | 1050 | 1.58 | +21.8 | -82.5 | -11.5 |
| 万代鉱 | | 89/08/17 | 94.0 | 1.7 | | | | | | | | 862 | 1440 | 1.62 | +18.3 | | |
| | | 90/08/18 | 94.8 | 1.7 | 137 | 53.6 | 96.1 | 50.0 | 2.7 | 52.1 | 60.9 | 815 | 1310 | 1.69 | +18.6 | -82.4 | -11.2 |
| | | 92/09/13 | 96.0 | 1.7 | 142 | 67.2 | 99.4 | 51.2 | 4.3 | 51.8 | 203 | 816 | 1270 | 1.74 | +18.6 | -77.7 | -11.1 |
| | | 93/08/17 | 94.9 | 1.6 | 146 | 72.8 | 106 | 57.6 | 6.8 | 58.3 | 196 | 733 | 1320 | 1.50 | | -77.6 | -11.0 |
| | | 94/08/30 | 98.1 | 1.6 | 150 | 77.0 | 107 | 152 | 7.6 | 58.3 | 196 | 892 | 1230 | 1.97 | +18.6 | | |
| 草津湯畑 | | 65/08/11 | 66.9 | 1.7 | 32.1 | 16.4 | 75.7 | 29.5 | 21.6 | 90.0 | 110 | 584 | 1470 | 1.08 | +20.0 | -75.2 | -10.1 |
| | | 70/06/13 | 66.5 | 1.8 | 36.5 | 14.6 | 76.8 | 35.9 | 22.6 | 75.0 | 110 | 513 | 1210 | 1.15 | +18.3 | -75.8 | -10.7 |
| | | 75/06/22 | 64.8 | 2.0 | 38.0 | 13.2 | 80.1 | 37.9 | 27.5 | 72.0 | 109 | 437 | 963 | 1.23 | +13.3 | -74.0 | -10.6 |
| | | 79/07/24 | 64.0 | 2.0 | 41.2 | 11.4 | 91.2 | 38.9 | 22.5 | 59.7 | 106 | 391 | 914 | 1.16 | +15.9 | -71.2 | -10.5 |
| | | 84/07/29 | 61.3 | 1.9 | 36.0 | 10.5 | 73.1 | 34.0 | 16.4 | 52.4 | 103 | 294 | 805 | 0.99 | +14.9 | -77.8 | -10.6 |
| | | 88/11/28 | 56.3 | 2.1 | 50.7 | 16.7 | 74.1 | 33.7 | 13.6 | 50.4 | 71.3 | 326 | 817 | 1.08 | +12.6 | | |
| | | 89/08/19 | 56.9 | 2.1 | | | | | | | | 317 | 829 | 1.04 | +11.1 | | |
| | | 90/08/19 | 56.7 | 2.1 | 49.5 | 14.8 | 71.3 | 30.8 | 15.3 | 47.5 | 76.9 | 294 | 825 | 0.97 | +11.5 | -81.0 | -11.8 |
| | | 91/08/20 | 55.8 | 2.0 | 55.8 | 20.8 | 72.9 | 32.4 | 15.4 | 48.4 | 73.6 | 314 | 840 | 1.01 | +11.2 | -77.1 | -11.7 |
| | | 92/09/13 | 56.0 | 2.0 | 52.2 | 20.4 | 68.8 | 31.4 | 17.0 | 48.3 | 95.0 | 294 | 752 | 1.06 | +12.5 | -78.3 | -11.7 |
| | | 93/08/17 | 55.6 | 2.0 | 56.8 | 21.3 | 74.2 | 34.4 | 17.3 | 47.9 | 91.6 | 293 | 812 | 0.98 | +12.3 | -79.9 | -11.8 |
| | | 94/08/29 | 55.4 | 2.1 | 61.5 | 25.0 | 78.4 | 31.6 | 15.5 | 50.6 | 91.6 | 323 | 742 | 1.18 | +11.8 | | |

およびSO₄濃度が高く、香草温泉、常布温泉、万代鉱、草津湯畑の順にはほぼ一直線上に分布する。したがって、これらの温泉水は、すべて、この直線の延長上にある、共通の高Cl、SO₄濃度の水と低Cl、SO₄濃度の水との混合によって生じたものとみることができる。

最小自乗法により直線を引くと、Cl濃度が0 mg/lのとき、SO₄濃度はおよそ100mg/lとなり、原点からのずれは小さい。したがって、低Cl、SO₄濃度の温泉水は、高Cl、SO₄濃度の温泉水がCl、SO₄を含まない水によって希釈されて生じたという可能性も考えられる。また、逆に、高Cl、SO₄濃度の温泉水が、低Cl、SO₄濃度の温泉水の蒸発による濃縮により生じたという可能性も考えられる。これらの場合は、希釈あるいは濃縮に伴ってSO₄の硫黄同位体比の分別がおこることは考えられないので、SO₄のδ³⁴S値は一定に保たれるはずである。しかし、後で述べるように、実際は、SO₄濃度が各温泉ごとに異なるばかりではなく、SO₄のδ³⁴S値も各温泉ごとに異なるので、これらの温泉水の間の関係は単純な希釈あるいは濃縮によるものではなく、前述のように、高Cl、SO₄濃度の水と低Cl、SO₄濃度の水との混合によって生じたものと考えらるべきである。

4.2 温泉水の水素および酸素同位体比

温泉水のδD値とδ¹⁸O値との間の関係を図3に示す。図中の勾配の大きい方の直線は日本の天水線であるが、草津温泉群の温泉水のほとんどの値は天水線の右側に分布し、大きく2群に分かれる。香草温泉が最も大きなδD値とδ¹⁸O値をもち、草津湯畑の値は最も小さなδD値とδ¹⁸O値をもつ。常布温泉と万代鉱のδD値とδ¹⁸O値は、草津湯畑のδD値とδ¹⁸O値とほとんど同じであるが、わずかに高い。草津湯畑の値はこの地域の天水の値とほぼ同じと見てよいであろう。これ

らをつなぐ線を延長すると、島弧の高温火山ガスについて得られる値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値が+6~+8‰、 δD 値が-15~-40‰⁶⁾に近づき、火山地域の噴気孔ガスや熱水にみられる典型的なトレンドを示し、これらの温泉が火山ガスに由来する初期熱水と天水との混合によって生じたことを示す。標高の高いところに位置する温泉ほど、大きな値を持ち、先に図2に示したClおよび SO_4 濃度の変化とよい対応を示す。しかし、常布温泉と万代鉱の関係は、先のCl- SO_4 プロットとは逆転して、万代鉱の δD 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の方が常布温泉よりやや大きい。万代鉱は、温度が高く、気液分離によって δD 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値が高くなっているのかもしれない。

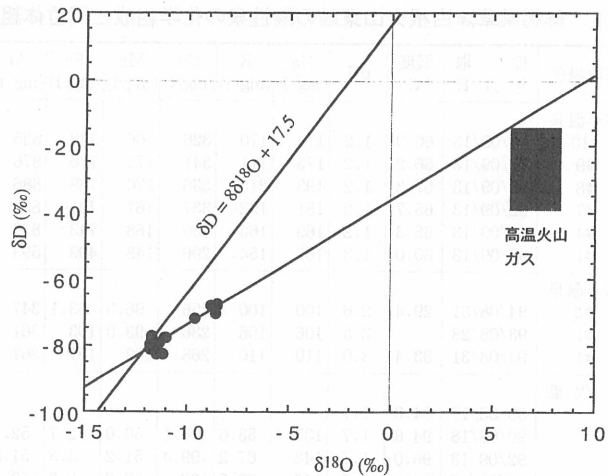


図3 草津白根山東麓の温泉水の δD 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値との関係 (傾斜の急な方の直線は日本の天水線)

先に述べたように、草津温泉群の温泉は、共通の高Cl、 SO_4 濃度の水と低Cl、 SO_4 濃度の水との混合によって生じたものとみなすことができるが、高Cl、 SO_4 濃度の水は高い δD 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値をもち、低Cl、 SO_4 濃度の水は、この地域の地表水に近い、低い δD 値、 $\delta^{18}\text{O}$ 値をもつことになる。いま、高Cl、 SO_4 濃度の水としては、高温の火山ガスが凝縮して生じた初期熱水そのものを考えることとして、その $\delta^{18}\text{O}$ 値を+7‰と仮定して、初期熱水のCl、 SO_4 濃度を見積もると、Cl濃度は23,000mg/l、 SO_4 濃度は40,000mg/lとなる。平林ほか⁵⁾は初期熱水の δD 値を-30‰としてそのCl濃度を20,000mg/lと見積もっているが、今回得られたCl濃度とよく一致する。

4.3 硫酸イオンの硫黄同位体比

温泉水の SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ 値をみると、香草温泉の4~10号泉の+27.5‰が最も大きい。これまで草津白根火山周辺の温泉水において得られた最も重い $\delta^{34}\text{S}$ 値は、万座空噴の温泉水の、+23.6‰であった³⁾。今回、得られた香草温泉の値は全国の火山性酸性泉と比較してみても、非常に重い値で、これを越えるのは、秋田県玉川温泉の値のみである。玉川温泉では、+31‰に達する値が観測されたことが報告されている⁷⁾。香草温泉の下流に位置する1号泉は+25.7‰で他に比べてやや軽い。常布温泉、万代鉱、草津湯畑と、標高が低くなるにつれて、また、 SO_4 濃度が減少するにつれて $\delta^{34}\text{S}$ 値は軽くなる。

すべての温泉の $\delta^{34}\text{S}$ 値を SO_4 濃度の逆数に対してプロットすると、図4に示すような直線関係が得られ、これらの温泉が高 SO_4 濃度、高 $\delta^{34}\text{S}$ 値の熱水と低 SO_4 濃度、低 $\delta^{34}\text{S}$ 値の水との混合によってできていることが明らかに示される。この直線から、初期熱水の SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ 値が、およそ+29‰であることがわかる。

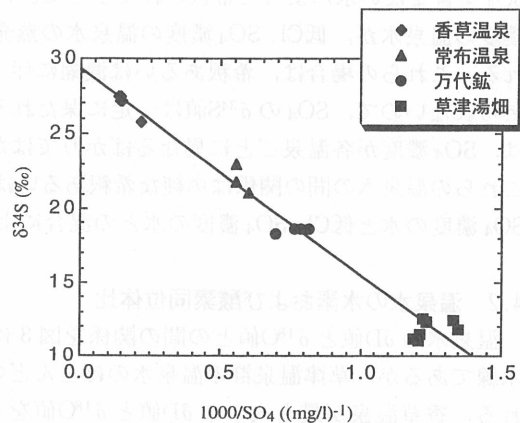
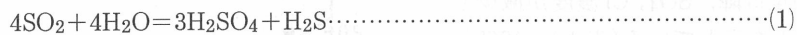


図4 草津白根山東麓の温泉水の SO_4 濃度の逆数と $\delta^{34}\text{S}$ 値との関係

ほとんどClを含まず、SO₄を相当量含む酸性硫酸塩泉が、白根北側、振子沢などに湧出する。これらのSO₄のδ³⁴S値は-2~-6‰であり、噴気孔ガスのH₂Sのδ³⁴S値とよく一致し、酸性硫酸塩泉のSO₄がH₂Sの酸化によりもたらされたとする考えを支持する。このような酸性硫酸塩泉は地域に広く分布し、SO₄のδ³⁴S値としては最も低い値をもつので、一方の低SO₄濃度、低δ³⁴S値の水のδ³⁴S値を-2~-6‰として、そのSO₄濃度を計算してみると、およそ400-440mg/lとなる。この濃度は白根北側、振子沢のSO₄濃度(900-2,700mg/l)に比べてかなり低いので、これらの酸性硫酸塩泉が地表水で希釈されたものが低SO₄濃度、低δ³⁴S値をもつ端成分となったものと考えられる。

初期熱水のSO₄のδ³⁴S値が+29‰ということになると、このような重いδ³⁴S値をもつSO₄の起源は、従来考えられているように⁷⁻¹⁰⁾、火山ガス中のSO₂の不均化によるH₂SO₄とするのが最も妥当であろう。すなわち、火山ガスが凝縮、あるいは地下水と混合して、熱水ができるとき、火山ガス中のSO₂は下記の(1)式あるいは(2)式によって、H₂SO₄を生ずると考えられる。



上記の(1)式の反応によって生ずるH₂SO₄がどれくらいのδ³⁴S値をもちうるのか見積もってみる。不均化で生ずるH₂SO₄とH₂S(もともと火山ガス中にあったH₂Sを含む)との間に同位体交換平衡が成立し、火山ガス中の全硫黄のδ³⁴S値は+6‰(日本の第四紀火山岩の平均値¹¹⁾)としたとき、300, 200, 150℃において不均化によって生ずるH₂SO₄のδ³⁴S値を火山ガスのSO₂/H₂S比に対してプロットしたのが図5である。不均化が(2)式の反応によって起こるとしても、火山ガス中にH₂Sが多い場合は、(1)式の反応の場合とほとんど差はない。火山ガスのH₂SとSO₂の割合は、火山ガスの温度、圧力、酸化還元状態によって主に支配されるであろう。H₂Sが卓越しているとき、SO₂のδ³⁴S値が大きくなり、したがって、不均化によって生ずるH₂SO₄のδ³⁴S値も大きくなる。

初期熱水のSO₄のδ³⁴S値が+29‰というのは、SO₂/H₂Sが150℃では、0.8, 200℃では、0.4くらいのときに、期待される値である。このとき、共存するH₂Sのδ³⁴S値は200℃では、0‰, 150℃では-6‰となる。300℃では、H₂SO₄とH₂Sの間の同位体分別が小さくなるため、このモデルではδ³⁴S値は最大で+28‰で、+29‰という値はとることができない。現実には、上記の仮定がすべて満足されていることはないであろうし、また、採用するモデルが異なると、見積もりの結果も異なるであろうが、上記の試算は、火山ガス中のSO₂の不均化が重いδ³⁴S値をもつSO₄をもたらす、有力な

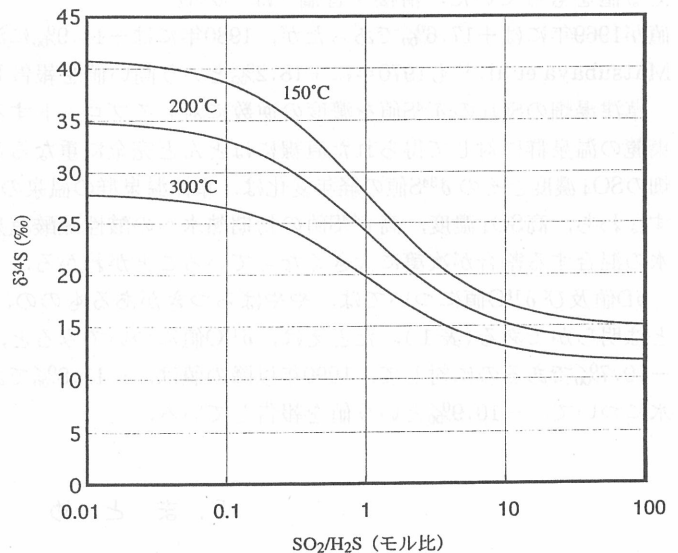


図5 火山ガスのSO₂/H₂S比の関数としてみた、SO₂の不均化によって生成するH₂SO₄のδ³⁴S値の変化(150, 200および300℃の温度における同位体交換平衡を仮定し、火山ガスの全硫黄のδ³⁴Sは+6‰とした。本文参照)

反応であるとする考えを支持するものと思われる。

4.4 草津湯畑の硫黄同位体比の経年変化

草津湯畑の温泉水の化学組成の経年変化については、小坂¹²⁾によって詳しく述べられている。それによると、1888年以降の長期間の変化をみると、 SO_4 、Al、Feなどの減少が著しいことが述べられている。また、より詳細なデータのある1965年以降については、水温、 SO_4 、Cl濃度は減少傾向にあり、pHは増加していることが指摘されている。我々の分析値も、1965年以降、 SO_4 、Cl濃度が減少してきていることを示している(表1)。1965年以降の草津湯畑の SO_4 濃度とCl濃度の間の関係を図6に示した。先に示した、草津温泉群の温泉の間の関係(図2)とよく類似しているが、Cl濃度に比べて、 SO_4 濃度がやや高い傾向がある。

温泉水の SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ 値も、1965年以降次第に減少していることがわかる(表1)。最近の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、+12‰前後であるが、たとえば、1965年には+20.0‰という、万代鉱の値を超える値をもっていた。清棲・倉橋³⁾は、 $\delta^{34}\text{S}$ 値が1969年には+17.6‰であったが、1980年には+14.9‰に減少していることを報告している。Matsubaya et al.¹⁾も1970年に+18.2‰という高い値を報告している。

草津湯畑の SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ 値を濃度の逆数に対してプロットすると、図7に示すように、さきに、東麓の温泉群に対して得られた直線にほとんど完全に重なることがわかる。したがって、草津湯畑の SO_4 濃度とその $\delta^{34}\text{S}$ 値の経年変化は、草津温泉群の温泉の間の関係と全く同様に解釈される。すなわち、高 SO_4 濃度、高 $\delta^{34}\text{S}$ 値の初期熱水への酸性硫酸塩泉起源の軽い SO_4 を取り込んだ地表水の混合する割合が次第に大きくなっていることがわかる。

δD 値及び $\delta^{18}\text{O}$ 値については、ややばらつきがあるものの、過去の値が、最近の値より高いことは明らかである(表1)。たとえば、 $\delta^{18}\text{O}$ 値についてみると、1965年から1984年には、-10.1~-10.7‰であるのに対して、1990年以降の値は、-11.8‰である。清棲・倉橋³⁾も1980年の温泉水について、-10.9‰という値を報告している。

5. ま と め

草津白根山東麓に分布する温泉群の化学分析及び同位体分析を行って、つぎのことが明らかになった。

- 1) 温泉水のCl濃度および SO_4 濃度は標高の高いところに位置する温泉ほど大きい。すなわち、濃度の高い方から低い方へ、香草温泉、常布温泉、万代鉱、草津湯畑の順になる。

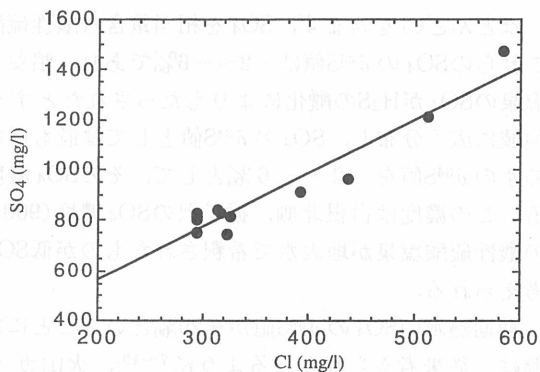


図6 草津湯畑温泉水の SO_4 濃度とCl濃度との関係

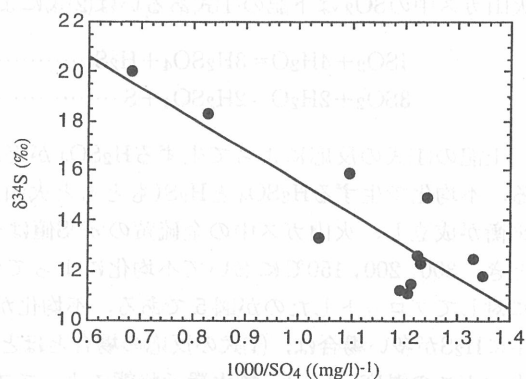


図7 草津湯畑温泉水の SO_4 濃度の逆数と $\delta^{34}\text{S}$ 値との関係

- 2) 水の δD 値及び $\delta^{18}O$ 値も同様に、標高の高いところに位置する温泉ほど大きい。
- 3) 硫酸イオンの $\delta^{34}S$ 値も同様の傾向を示し、硫酸イオンの $\delta^{34}S$ 値と濃度の逆数の間には直線的関係がある。
- 4) 以上の結果は、これらの温泉が火山ガスに由来する初期熱水と、天水により希釈された酸性硫酸塩泉との混合によって生じたことを示唆する。
- 5) 草津湯畑は、化学組成ばかりではなく、水の水素及び酸素同位体比、硫酸イオンの硫黄同位体比についても経年変化をしており、この30年間、いずれの同位体比も次第に軽くなってきている。これは、酸性硫酸塩泉起源の硫酸イオンの寄与が年々増加していることを示唆する。

謝 辞

本研究を行うに当たり、現地の調査および試料の採取に際して、多大のご便宜をおはかりいただいた草津町役場の皆様並びに上智大学理工学部化学教室の小坂知子講師に深く感謝いたします。また、同位体比の測定に際して、ご協力をいただいた岡山大学固体地球研究センターの日下部実教授と野儀多鶴恵氏に感謝いたします。

文 献

- 1) Matsubaya O., Sakai, H., Kusachi, I., Satake, H.: *Geochem. J.*, 7, 123-151, 1973.
- 2) Sakai, H., Matsubaya, O.: *Econ. Geol.*, 69, 974-991.
- 3) 清棲保弘, 倉橋誠: *地球化学*, 16, 17-24, 1982.
- 4) Yanagisawa, F. and Sakai, H.: *Anal. Chem.*, 55, 985-987, 1983.
- 5) 平林順一, 松葉谷治, 垣内正久: *日本火山学会1990年度春季大会講演予講集*, p.46, 1990.
- 6) 松葉谷治: *月刊地球*, 号外 No. 16, 154-158, 1996.
- 7) Kiyosu, Y., Kurahashi, M.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1237-1245, 1983.
- 8) Kiyosu, Y., Kurahashi, M.: *J. Volcanol. Geothermal Res.*, 21, 313-331, 1984.
- 9) Sakai, H., Matsubaya, O.: *Geothermics*, 5, 97-124, 1977.
- 10) Kusakabe, M., Komoda, Y.: *Rept. Geol. Surv. Japan*, No. 279, 93-96, 1992.
- 11) Ueda, A., Sakai, H.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1837-1848, 1984.
- 12) 小坂文子: *草津温泉誌*, 自然・科学編 I, 草津町役場草津町誌編纂委員会, 97-172, 1984.