

原 著

秋田県男鹿半島北岸の湯本断層沿いに産出する 石灰華および温泉の同位体地球化学的研究

古橋恭子¹⁾, 西川 治¹⁾, 松葉谷治^{1)*}, 白石建雄¹⁾, 石山大三¹⁾

(平成 19 年 11 月 30 日受付, 平成 20 年 1 月 29 日受理)

Isotopic and Geochemical Study of Travertine and Hot Springs Occurring Along the Yumoto Fault at North Coast of the Oga Peninsula, Akita Prefecture

Kyoko FURUHASHI¹⁾, Osamu NISHIKAWA¹⁾, Osamu MATSUBAYA^{1)*},
Tateo SHIRAISHI¹⁾ and Daizo ISHIYAMA¹⁾

Abstract

In the Oga Hot Spring area in Akita Prefecture, several hot springs are located along the Yumoto fault, and travertine has been deposited there by past hot spring activities. To estimate the character of hot spring water at the time of travertine formation, the carbon and oxygen isotopic ratios of travertine and the hydrogen and oxygen isotopic ratios of the hot spring water were examined. The carbon isotopic ratio of travertine is almost the same as that of precipitate from the present hot springs. This suggests that the source of dissolved carbonate in the hot spring water at the time of travertine formation is the same as the present one. The carbon isotopic ratio of dissolved carbonate in the present hot spring water is similar to that of carbonate rock occurring in the Nishikurosawa Formation around the Oga Hot Spring area, suggesting that the dissolved carbonate in the hot spring water originates from carbonate rock in the Nishikurosawa Formation. The oxygen isotopic ratio of travertine is 3.5‰ higher than that of precipitate from the present hot spring. From this, it is inferred that the oxygen isotopic ratio of hot spring water at the time of travertine formation was 3.5‰ higher than the present one. Based on the relationship of hydrogen and oxygen isotopic ratios, the present hot spring water is estimated to originate from meteoric water reserved in marine formation. Therefore, it is concluded that hot spring water at the time of travertine formation was also of meteoric water origin and that the difference of 3.5‰ is caused by the fact that the degree of oxygen isotopic exchange between the carbonate rock and the hot spring water was more advanced at the time of travertine formation than at present.

¹⁾ 秋田大学工学資源学部 〒010-0852 秋田県秋田市手形学園町 1 番 1 号. * 名誉教授. ¹⁾ Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuenmachi, Akita-city 010-0852, Japan. * Emeritus Professor.

Key words : Oga Hot Spring, Travertine, Past activity of hot spring, Carbon · Hydrogen · Oxygen isotopic ratios.

要 旨

秋田県男鹿温泉地域では、湯本断層沿いに温泉が湧出し、また過去の温泉活動による石灰華が堆積する。石灰華形成当時と現在の温泉の活動を比較するために、石灰華の炭素、酸素同位体比および温泉水の水素、酸素同位体比を手がかりに検討を行った。石灰華の炭素同位体比は、現在の温泉沈殿物とほぼ一致し、溶存全炭酸の起源は石灰華形成当時と現在で同じであると考えられる。その溶存全炭酸の炭素同位体比は、男鹿温泉付近の西黒沢層中の炭酸塩岩の炭素同位体比と類似し、溶存全炭酸がそのような炭酸塩岩を起源とすると考えられる。石灰華の酸素同位体比は、現在の温泉沈殿物よりも $\delta^{18}\text{O}$ が約 3.5‰ 高い。このことから、石灰華形成当時の温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ が現在よりも約 3.5‰ 高かったと考えられる。現在の温泉水は、水素、酸素同位体比の関係から、海成層中に層間水として貯留された天水起源のものとして推定される。したがって、石灰華形成当時の温泉水も天水起源であり、3.5‰ の差は炭酸塩岩と温泉水間の酸素同位体交換の程度が現在よりも石灰華形成当時のほうが進んでいた結果と考えられる。

キーワード : 男鹿温泉, 石灰華, 過去の温泉活動, 炭素・酸素・水素同位体比

1. はじめに

男鹿温泉は、秋田県男鹿半島北岸に位置し、源泉が湯本断層の断層崖の基部に沿って点々と分布する (Fig. 1)。湯本断層は男鹿半島西部に存在する北西—南東方向の走向をもつ断層で、男鹿温泉付近では更新世の海成段丘を明瞭に変位させている。断層崖の東側には過去の温泉活動による石灰質の沈殿物 (石灰華) が堆積する (藤岡, 1959)。温泉が断層に沿って湧出することはよくあり、断層の活動と温泉の湧出の関連が予期される。例えば、1965~66年に起こった松代群発地震では断層活動と関連して温泉に著しい変化が生じ (野口他, 1969; 1970)、地下深部からの流体の混入の可能性も含めて様々な議論が行われた。また、男鹿温泉でも1939年の地震により湯本温泉で多量の温泉水が湧出したと伝えられている。男鹿温泉の場合は、その泉質を調べることで、湯本断層の深部延長上に伏在する地層に関する情報や海成段丘の形成時期を手がかりに断層活動および石灰華の形成についての時間的情報が得られることが期待される。過去の温泉活動について、その泉質を直接知ることはできないが、温泉沈殿物や変質鉱物などから間接的に情報を得ることが可能である。男鹿温泉のように石灰華が堆積している場合は、 CaCO_3 の炭素同位体比から石灰華が形成された当時の温泉水中の溶存炭酸物質の炭素同位体比を推定することができ、また酸素同位体比から温泉水の酸素同位体比を推定することができると思われる。

このような観点から、本研究では、男鹿温泉の石灰華の炭素、酸素同位体比を測定し、石灰華形成当時の泉質を推定し、現在の泉質との比較により経時観測の範囲を超えた長期間の温泉活動の推移を明らかにすることを試みる。そのために、現在の温泉について溶存全炭酸、 CaCO_3 沈殿物、および温泉水から脱ガスする CO_2 の炭素、酸素同位体比を測定し、温泉水と CaCO_3 沈殿物の関係を明らかにする。また、温泉水の水素、酸素同位体比を測定し、現在の温泉水の成因を考察し、石灰華から得られた情報と比較、検討する。

2. 男鹿温泉および周辺地質の概要

男鹿温泉付近では、湯本断層をはさんで西側が相対的に隆起しており、東側に船川層の泥岩、西

側に下位から、門前層の安山岩、西黒沢層の泥岩、砂岩、礫岩、女川層の硬質泥岩が分布する。ここでは4段の後期更新世海成段丘が顕著に発達し、湯本断層はこれらをすべて変位させている(白石, 2000)。この地域の西黒沢層中には、西黒沢海岸の露頭で見られるように大型有孔虫化石を含む炭酸塩岩が産出する。男鹿温泉地域では、断層崖東側の相川段丘面上に、南北400m、東西200mの広がりを持った、厚さ1~8mの石灰華が台地状の地形を作って堆積する。白石(2000)によると相川段丘面の形成時期は、酸素同位体ステージ3初期に対比されており、したがって石灰華の形成時期は約5万年前以降である。また、湯本地区にも小規模な石灰華が堆積する。

温泉の源泉は、現在はいずれも揚湯されており、石灰華を堆積させるような自然湧出泉はない。泉質については、佐原(1960)による化学組成が、また、松葉谷・福留(1989)による温泉水の水素、酸素同位体比が報告されている。それらによると源泉間の差はほとんどなく、温度は50°C程度、ほぼ中性で、NaCl型である。Cl濃度は2.5g/l程度で海水の約8分の1である。温泉水の成因については、松葉谷・福留(1989)は、グリーンタフ層のような海成層中に貯留される天水起源の温泉と推定しているが、海水起源の可能性もあり得ると述べている。

3. 試料採取および分析方法

各試料の採取は、Fig. 1に示す地点で2005年5月~9月に、また石灰華の一部は2007年8月に行った。石灰華の試料は男鹿温泉地区ではFig. 1のA~Fまでの6地点で、それぞれ露頭の下部から上部にかけて2~5試料を採取した。また、湯本地区ではG地点で1試料を採取した。現在の温泉については、男鹿ホテル、雄山閣、国民宿舎、および湯本ホテルの4源泉で、分析用試料を採取した。溶存全炭酸試料は、温泉水を300mlのガラスフラスコに採取した直後にゴム栓で密封した。CaCO₃沈殿物は浴槽、分湯槽、送湯管などに沈殿したものを採取した。以下ではこれらを一括してスケールと呼ぶ。温泉水から脱ガスするCO₂は、大気中に拡散している状態であるので、浦野・松葉谷(2004)に記述された大気CO₂の採取方法により、貯湯槽付近のCO₂が混入した空気を気体採

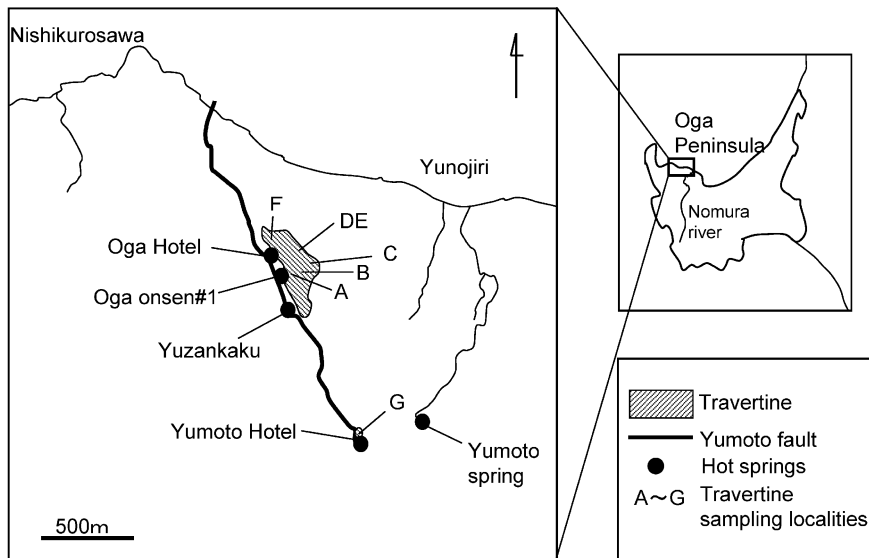


Fig. 1 Map of the Oga Hot Spring area and localities of sample collection.

取バックで採取した。参考のために、地表水を野村川と湯本地区の小沢で、その小沢沿いで湧水を、海水を湯の尻海岸でそれぞれ採取し、また、湯本地区と湯の尻海岸で大気を採取した。

採取した試料について以下のような方法で分析を行った。石灰華とスケールについては100%リン酸で分解し、発生したCO₂について炭素、酸素同位体比を測定した。溶存全炭酸の分析では、現地で試料水を採取したガラスフラスコを実験室に持ち帰り、CaOを加え、CaCO₃を沈殿させ、上澄液を棄てた後、真空中で希硫酸を加え、発生するCO₂を回収し、溶存全炭酸濃度を求めるために定量した後質量分析に供した。空気と混合しているCO₂については空気を真空中で液体窒素で冷却したトラップをゆっくり通過させ、CO₂のみを分離し、定量後、炭素、酸素同位体比を測定した。それらの測定値から大気CO₂の寄与を差し引き、脱ガスするCO₂の値を求めた。水の同位体分析では、試料水を金属亜鉛を用いて還元し、得られたH₂を水素同位体比測定に供し、酸素同位体比測定には試料水と同位体平衡にしたCO₂を用いた。

同位体比測定には、Varian社製の同位体比測定用質量分析計MAT250を用いた。測定された同位体比は次式に示すように、国際標準試料に対する千分偏差(δ値)として、パーミル(‰)で表わされる。

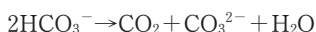
$$\delta X = \left(\frac{R_{sa}}{R_{st}} - 1 \right) \times 10^3 \quad (\text{‰})$$

ここで、δXはδ¹³C, δ¹⁸O, δDを、Rは同位体比(¹³C/¹²C, ¹⁸O/¹⁶O, D/H)を、saは試料、stは標準試料を意味する。国際標準試料は炭素同位体比については白亜紀の矢石化石(PDB)であり、酸素および水素同位体比については標準平均海水(SMOW)である。炭素同位体比および酸素同位体比の測定誤差は±0.1‰、水素同位体比は±1‰である。温泉水の主化学成分は秋田県産業技術総合技術センター工業技術センターのダイネクス社製のイオンクロマトグラフで分析した。測定結果はTable 1~4に示す通りである。

4. 石灰華の炭素同位体比についての考察

4.1 現在の温泉水における溶存全炭酸、沈殿するCaCO₃および脱ガスするCO₂間の炭素同位体の分別

温泉水からのCaCO₃の沈殿は、次の化学反応式で示すように、



温泉水からCO₂が脱ガスし、CO₃²⁻濃度が高くなることにより起こる。そこで、この過程における炭素同位体の分別を知る目的で、現在の温泉で採取した溶存全炭酸、スケール、および脱ガスするCO₂について測定した結果は、Table 1およびFig. 2に示すとおりである。炭素同位体比の値は、湯本ホテルを後述の理由で除くと、脱ガスしたCO₂が最も低く-6.0と-8.0‰、スケールが最も高く1.4~2.6‰、溶存炭酸は両者の中間の値-2.9~-1.4‰を示す。スケールの同位体比は溶存全炭酸よりも、2.9~5.5‰高く、脱ガスしたCO₂の値は溶存全炭酸よりも3.1~7.2‰低い。このCO₂、スケールおよび溶存全炭酸の間の炭素同位体比の差は、これらの物質の平衡状態における分別でおおよそ説明することができる。男鹿温泉の泉温を考え、50℃の時の分別を例に挙げると平衡値は、Fig. 2の右側に示すように、CaCO₃-CO₂(気体)が7.7‰、HCO₃⁻(溶存)-CO₂(気体)が5.4‰であり(Friedman and O'Neil, 1997)、したがってCaCO₃-HCO₃⁻(溶存)は2.3‰である。今回測定した溶存全炭酸は主にH₂CO₃とHCO₃⁻の混合したものであり、また、H₂CO₃とCO₂(気体)の間の分別は小さいので、CaCO₃と溶存全炭酸の間の分別は上記のCaCO₃-HCO₃⁻間の分別(2.3‰)とCaCO₃-CO₂(気体)間の分別(7.7‰)の中間になり、その値はH₂CO₃とHCO₃⁻の量比に依存する。

Table 1 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of CaCO_3 precipitate, dissolved carbonate and degassing CO_2 from the present hot springs.

Hot springs	Scale		Dissolved carbonate	Degassing CO_2^*	
	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
Oga Hotel	2.6	17.3	-2.9	-6.0	27.7
Yuzankaku	1.6	17.1	-1.4	-8.6	29.2
Oga onsen#1	1.4	18.4	-1.5		
Yumoto Hotel	10.4	21.7	-1.6	-14.2	27.3
''	-5.2	24.0			

* Calculated values from the measured values in Fig. 2.

Table 2 Concentration, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of CO_2 in air including CO_2 degassing from the hot springs and in the vicinity of the hot springs.

Hot springs	Concentration, ppm	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
Oga Hotel	5370	-6.1	28.6
Yuzankaku	710	-8.3	35.5
Yumoto Hotel	1140	-12.1	31.5
Yumoto spring	425	-8.9	40.1
air (Yunojiri)	384	-8.0	40.9
air (Yumoto)	384	-7.9	41.3

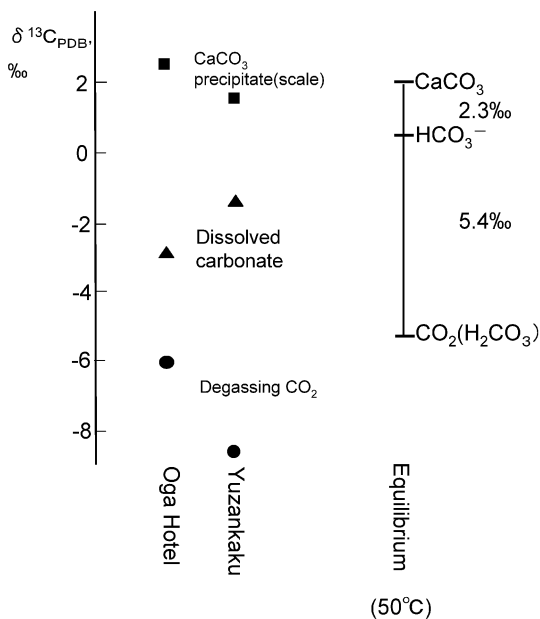


Fig. 2 Carbon isotopic fractionation among CaCO_3 precipitate, dissolved carbonate and degassing CO_2 at the present hot springs and the equilibrium fractionation at 50°C .

今回の測定結果では、スケールと溶存全炭酸の差は、Fig. 2の左側に示すように、2.9~5.5‰で上記の2.3‰と7.7‰の中間の値である。したがって、CaCO₃の沈殿の過程でCaCO₃、H₂CO₃（溶存）、HCO₃⁻、およびCO₂（気体）の間で炭素同位体分別がほぼ平衡に近い状態で起こっていたと見てよいであろう。湯本ホテルでは、浴室で採取した2個のスケールのδ¹³Cが+10.4‰と-5.2‰と大きく異なり、また溶存全炭酸と脱ガスするCO₂の差が12.6‰と上記のCaCO₃-CO₂の平衡分別よりも大きい。これは恐らく、温泉水の揚湯、送湯の過程でCO₂の脱ガスとCaCO₃の沈殿が連続して繰り返り起こり、同位体分別が多段階に起こったことによると推定される。

4.2 石灰華の炭素同位体比から推定される堆積当時の溶存全炭酸

石灰華18試料（湯本地区を除く）のδ¹³Cは、Table 3に示すとおり-3.2~2.7‰の範囲に入り、そのうち他と大きく外れる2試料を除くと、-0.8~2.7‰の範囲に入る。一方、現在の温泉のスケールは男鹿温泉の3試料が1.4~2.6‰の範囲に入り（Table 1）、石灰華の範囲と一致する。現在の温泉におけるスケールと溶存全炭酸のδ¹³Cの差（2.9~5.5‰）は、4.1で議論したように温泉水からCO₂が脱ガスしCaCO₃が沈殿するという化学反応に起因し、石灰華の堆積当時にも同じ化学反応が起こっていたはずであり、石灰華と溶存全炭酸のδ¹³Cに同程度の差があったと考えられる。したがって、石灰華と現在のスケールのδ¹³Cがほぼ同じであることから、石灰華の堆積当時の溶存全炭

Table 3 δ¹³C and δ¹⁸O of travertine and carbonate rock in the Nishikurosawa Formation.

Travertine			Carbonate rock*			
Samples	δ ¹³ C, ‰	δ ¹⁸ O, ‰	Samples	δ ¹³ C, ‰	δ ¹⁸ O, ‰	Content, %**
A1	1.6	21.4	NK1	-3.3	27.8	77
A2	1.0	21.0	NK2	-3.3	21.6	2
A3	1.7	21.1	NK3	-2.6	26.1	32
B1	-3.2	22.0	NK4	-3.3	28.6	37
B2	-0.1	21.3	NK5	0.6	25.1	16
B3	2.7	21.6	NK6	-1.3	25.6	60
C1	1.5	20.6	NK7	-4.0	25.6	41
C2	1.2	20.4	NK8	-6.7	28.9	29
D1	1.3	20.2	NK9	-6.0	28.3	28
D2	1.0	21.1	NK10	1.6	27.3	39
D3	0.6	20.9				
E1	0.2	19.8				
E2	1.5	21.1				
E3	1.4	21.1				
E4	-2.6	22.3				
E5	1.7	21.1				
F1	2.5	22.2				
F2	-0.8	22.0				
G	2.9	23.2				

* Carbonate minerals in the carbonate rocks are identified to dromite or protodolomite by X-ray diffraction.

** Carbonate mineral contents in the carbonate rocks are shown in the carbonate rocks as weight percent of samples dried at 110°C, assuming CaMg(CO₃)₂ for chemical form of the mineral.

酸は現在の溶存全炭酸とほぼ類似した炭素同位体比であると推定される。現在の温泉水の溶存全炭酸の $\delta^{13}\text{C}$ は $-2.9\sim-1.4\%$ の範囲に入る。この値はマグマ起源の CO_2 を表すと考えられる火山ガス中の CO_2 の値、例えば -7% よりは高く、むしろ海水、化石海水、あるいは石灰岩起源の炭酸物質を含むと考えられる温泉、例えば男鹿半島の北 70 km に位置する青森県深浦台地西海岸の海水起源の温泉 ($-2.1\sim-0.4\%$, 松葉谷・福留, 1989), 北海道内浦湾沿岸の石灰岩起源と推定される温泉 ($-4.5\sim-1.3\%$, 松葉谷他, 1978), 松代温泉の化石海水と考えられるもの ($-2.5\sim-0.4\%$, 松葉谷他, 1980) などと同じ範囲である。したがって、男鹿温泉の溶存全炭酸が、火山ガス起源ではなく、海水中の溶存炭酸物質あるいはそれから生成した炭酸塩鉱物を起源とする可能性が高い。湯本地区の石灰華の $\delta^{13}\text{C}$ は男鹿地区よりもわずかに高いが、同様の起源と考えてよいであろう。

5. 石灰華の酸素同位体比についての考察

5.1 温泉水と沈殿する CaCO_3 間の酸素同位体分別

石灰華やスケールが沈殿する時に、 CaCO_3 と H_2O 間の酸素同位体交換反応が平衡にある場合、酸素同位体の分別は、

$$(\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{CaCO}_3} = \alpha(t) \times (\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

の式で与えられる。ここで、 $\alpha(t)$ は同位体分別係数で温度の関数である。 δ 値に直すと、近似的に

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} &= \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 10^3 \ln \alpha \\ &= \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta \end{aligned} \quad (2)$$

の関係式が成り立つ。(1)および(2)式が示すように、 CaCO_3 の $\delta^{18}\text{O}$ は、 H_2O の $\delta^{18}\text{O}$ と温度に依存し、温度が高いほうが Δ 値が小さい。

現在の温泉では Δ 値は、スケールの $\delta^{18}\text{O}$ (Table 1) と温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ (Table 4) の差であり $24.7\sim 25.8\%$ である。この差は、温泉水の温度を 50°C としたときの平衡分別の値 24.0% (Friedman and O'Neil, 1997) よりも $1\sim 2\%$ 高い。この差は CaCO_3 の沈殿が非可逆的に起こったことによる非平衡な分別、あるいは湯本ホテルの試料で見られる多段階分別が一部付加されたことによると推定される。そのような非平衡あるいは多段階分別の寄与の程度は温泉水の湧出、揚湯の過程により異なる。石灰華の場合は自然湧出であるので、現在よりも平衡に近いが、あるいはそのような非平衡分別があったとして、現在と同程度と考えてよいであろう。

5.2 石灰華の $\delta^{18}\text{O}$ から推定された温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ と現在の温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ の比較

5.2.1 石灰華形成当時の温泉水の $\delta^{18}\text{O}$

男鹿温泉の石灰華(湯本地区を除く)の酸素同位体比は $19.8\sim 22.3\%$ であり (Table 3), スケールの酸素同位体比は $17.1\sim 18.4\%$ の範囲に入り (Table 1), 石灰華の方がスケールよりも平均して 3.5% ほど高い。5.1 で述べたように CaCO_3 沈殿物と温泉水の間の酸素同位体分別が石灰華形成当時と現在と同程度であったとすると、この 3.5% の差は石灰華形成当時の温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ が現在よりも 3.5% 高かったことを意味する。一方、当時と現在で温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ に差がなかったとすると、当時は泉温が低かったことになる。その場合、 3.5% が平衡分別の温度依存性によるとすると、当時の泉温は現在よりも 20°C 程度低いことになる。この2つの可能性のうちどちらが事実であるか、あるいは両者が複合したものであるかは、石灰華の酸素同位体比からだけでは判断することは難しい。そこで、現在の温泉水について水素、酸素同位体比および溶存全炭酸の炭素同位体比を手がかりにその成因を推定し、それが石灰華形成当時にも妥当であるか否かを検討する。なお、湯本地区の石灰華の $\delta^{18}\text{O}$ は男鹿温泉地区の石灰華の値の高いものよりやや高いが、測定値が少ないので石灰華

沈殿過程での変動か、それとも上記の 3.5‰ の差に相当する差がやや大きかったかの判断は難しい。

5.2.2 現在の温泉水の成因

現在の温泉水の δD と $\delta^{18}O$ は、Table 4 に示すように湯本ホテルを含め各源泉間にはほとんど差がない。 δD は 2 つの河川水と同じであり、 $\delta^{18}O$ は河川水よりもわずかに 0.2~0.5‰ 高い。Cl 濃度は 2.2~2.4 g/l である。なお、湯本の湧水は 2 つの河川と同じ天水線に合うが、 δD が河川水よりも 4‰、 $\delta^{18}O$ が 0.5‰ 低い。

温泉水の起源を推定するために、上記の測定値の平均値を用いて Cl 濃度と δD の関係と $\delta^{18}O$ と δD の関係を Fig. 3 (a), (b) に並べて示す。この図から明らかなように、現在の温泉水は海水と天水の混合関係から外れ、海水あるいは化石海水の寄与は認められない。溶存成分は NaCl を主とするが、水素、酸素同位体比の関係からは、温泉水の起源は天水と考えられる。天水起源の NaCl 型の温泉としては、日本、特にグリーンタフ地域では、グリーンタフ層のような海成の凝灰質な地層中に層間水として貯留される場合が多い。そのような温泉水は、Cl 濃度が 0.5~3 g/l 程度、 δD はその地域の天水と類似し、 $\delta^{18}O$ はしばしば岩石との酸素同位体交換により 0.5~2‰ 高い (例えば、松葉

Table 4 δD , $\delta^{18}O$ and chemical composition of the hot spring water and surface water.

Hot springs	Temp, °C	pH	Isotopic ratios, ‰		Chemical composition, mg/l						
			δD	$\delta^{18}O$	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ CO ₂ *
Oga Hotel	51.4	6.4	-49	-7.4	1480	90	102	262	2370	230	1120
Yuzankaku	51.4	7.2	-49	-7.6	1420	88	103	190	2270	224	700
Oga onsen#1	42.1	8.1	-49	-7.4	1450	89	104	263	2220	231	760
Yumoto Hotel	49.3	6.8	-48	-7.3							950
Yumoto spring	39.8	7.1	-53	-8.4	131	13.5	10.6	14.8	66	21	250
Yumoto river	15.4	7.9	-49	-7.9	24.6	2.7	6.5	8.1	34	6.3	
Nomura river	17.5	8.3	-49	-7.8	27.5	2.2	6.1	6.9	35	12	
Yunojiri (sea water)	23.9	8.5	-6	-0.2	10000	370	1300	475	18700	2600	

* Dissolved carbonate shown as CO₂ in unit of mg/l.

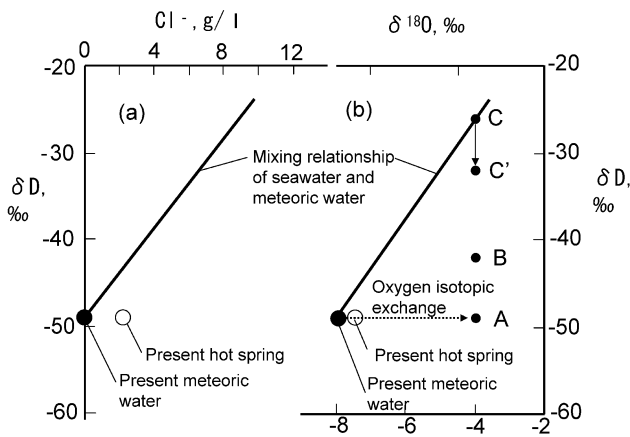


Fig. 3 Relationships of δD vs. Cl⁻ (a) and δD vs. $\delta^{18}O$ (b) of the present hot spring water, and possible relationship of δD and $\delta^{18}O$ of the hot spring water at the time of travertine formation (A~C).

谷, 1981). 男鹿温泉の泉質はこのような特徴を有する. 溶存全炭酸については, 濃度が 700~1,100 mg/l と高く, $\delta^{13}\text{C}$ が $-2.9\sim-1.4\text{‰}$ であり, 上記のように海水中の溶存全炭酸物質あるいは海成の炭酸塩鉱物を起源とする可能性が高い. その場合, 温泉水が天水起源と考えられるので, 炭酸塩鉱物起源と考えるのが妥当である. 男鹿温泉周辺の西黒沢層の炭酸塩岩中の炭酸塩鉱物の含有量は 30~40% のものが多く, 高いものでは 80% に達する. その $\delta^{13}\text{C}$ は $-6.7\sim-1.6\text{‰}$ の範囲であり, 海成の炭酸塩鉱物と一致する (Table 3). もし, このような炭酸塩岩が男鹿温泉地域にある程度の広がりをもって分布するならば, 男鹿温泉の溶存全炭酸がそのような炭酸塩岩に由来する可能性が高い. もし, そうであれば, 男鹿温泉は他のグリーンタフ地域の温泉と同様に海成層中に層間水として貯留された天水起源の温泉であると推定される.

5.2.3 石灰華の形成当時の温泉水が天水起源である可能性

石灰華形成当時の温泉水が現在と同様に天水起源であり, しかも地下の温度の状況には大差がなかったとすると, 石灰華に見られる $\delta^{18}\text{O}$ の 3.5‰ の差は当時と現在の温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ の差を表す. その場合, 当時の温泉水は Fig. 3 (b) に点 A で示すように岩石との酸素同位体交換が現在よりも進んでいたことになる. 岩石と温泉水の酸素同位体交換については, 炭酸塩鉱物との交換が珪酸塩鉱物との交換よりも容易に起こるので, 男鹿温泉の場合は上述の西黒沢層の炭酸塩岩との交換が考えられる. その場合, 温泉水が炭酸塩岩との酸素同位体交換平衡にあり, その炭酸塩鉱物がドロマイトであったとすると, 水との分別は, 例えば 50°C では 27‰ (Friedman and O'Neil, 1997) であるので, 炭酸塩岩が 27‰ とすると温泉水は 0‰ となり, 天水からのずれは 8‰ になる. また, 高温, 例えば 100°C の場合, 分別は 19‰ となり, 温泉水は +8‰, 天水からのずれは 16‰ となる. したがって, このように 4‰ 程度のずれは炭酸塩岩との酸素同位体交換の進行が平衡に達する途中のものと考えられる. 現在の温泉水について酸素同位体比の天水からのずれが小さくなった理由としては, 天水の循環・貯留過程が経時的に変化し, 酸素同位体交換の程度が減少してきた可能性が考えられる. しかし, そのような原因の解明にはさらに今後の研究が求められる.

5.2.4 浅層地下水による希釈の可能性

現在地下から上昇してくる温泉水は石灰華形成当時のものと同じであるが, 地下浅部で天水 (地下水) により希釈されるとすると, 石灰華にみられる $\delta^{18}\text{O}$ の 3.5‰ の差を説明することができる. 地下の温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ が天水よりも 4‰ 高いとすると, 現在の温泉水では $\delta^{18}\text{O}$ のずれは 0.5‰ であるので, 約 8 倍希釈されていることになる. その場合, Cl 濃度は 20 g/l というような高濃度になる. 天水起源の NaCl 型の高濃度塩水としては, 現在日本では群馬県大戸と福岡県石堂川の 2 ヶ所のみで見つかっており, Cl 濃度は両者とも 14 g/l 程度である. しかし, それらの温泉はいずれも冷泉で, 温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ は天水とほぼ同じである. また, 化学組成については Na/K 比が 70~100 と高い (酒井・松葉谷, 1989). それらの Na/K による Na-K 地化学温度計では地下の泉温は 100°C 以下の温度となる. ところが男鹿温泉では Na/K 比は 16 であり (Table 4), Na-K 温度計では 180°C 程度に相当する. したがって, 男鹿温泉が, 大戸や石堂川と同種の塩水が天水で希釈されたものと考えるのは難しい.

5.2.5 その他の可能性

石灰華形成当時の温泉水が, 天水以外の起源の水, 例えば海水または化石海水, 島弧火山ガスのようなマグマ起源の水, あるいは有馬温泉のような地下で岩石と十分に反応した高塩水が天水で希釈されたものと考えれば, その当時の δD と $\delta^{18}\text{O}$ の関係は Fig. 3 (b) に示すようになる. その当時の $\delta^{18}\text{O}$ は現在よりも 3.5‰ 高く, -4‰ であるので, 島弧マグマ水と有馬塩水の場合は, ほとんど区別がつかず点 B に, また海水は $\delta^{18}\text{O}$ のずれが無ければ点 C に $\delta^{18}\text{O}$ のずれがある場合は B と C の中間 (例えば C') になる. したがって, もし混合する地下浅部の天水の δD と $\delta^{18}\text{O}$ の関係が現在の

地表水と若干異なると (例えば湯本湧水のように), 現在の温泉水の δD と $\delta^{18}O$ の関係をこれらの塩水と天水の混合で説明できるであろう. しかし, 現在のところ, これらの塩水の寄与を示す事実は何も観測されていない.

また, 石灰華を堆積する温泉は一般に低温であることから類推して, $\delta^{18}O$ の 3.5‰ の差が主に石灰華形成時に泉温が低かったことによるものであり, 泉質には大差がなかったという考えも 1 つの可能性である. しかし, 石灰華の大きさからその堆積当時の温泉活動が現在よりも盛んであったこと, および現在の温泉水の地化学温度が高いこと, すなわち地下温度が高いことを考えると, 石灰華堆積当時の泉温が低かったとは考え難い. また, 石灰華堆積時は自然湧出した温泉水が石灰華の末端部に向かって流下する間に, その温度が低下する可能性がある. その場合は, 石灰華の $\delta^{18}O$ が湧出口近くから末端部に向かって変化するはずである. しかし, 今回調査した 6 地点ではそのような変化を示す差は見られず (Table 3), この可能性もないと考えられる.

6. ま と め

温泉活動の変遷を知る試みの一つとして, 男鹿温泉地域において, 過去の温泉活動により堆積した石灰華の炭素, 酸素同位体比からその当時の温泉水の泉質を推定し, 現在の泉質と比較した結果, 次のことが明らかにされた.

1. 現在の温泉水について, 溶存全炭酸, 沈殿する $CaCO_3$ および脱ガスする CO_2 について炭素同位体比を測定した結果, 3 者の同位体比はほぼ平衡関係にあることが判明した. この平衡関係は, 化学反応に基づくものであり, したがって石灰華堆積時にも同じ状態にあったと推定される. このことは, 石灰華と現在の $CaCO_3$ 沈殿物の $\delta^{13}C$ の比較から石灰華堆積時と現在の溶存全炭酸の比較が可能であることを意味する. 石灰華の大半の $\delta^{13}C$ は $-0.6 \sim 2.7\%$ の範囲であり, 一方現在の $CaCO_3$ 沈殿物は $1.4 \sim 2.6\%$ の範囲であり, 両者はほぼ一致する. したがって, 石灰華堆積時と現在で, 溶存全炭酸の起源は同じであると推測される.
2. 現在の温泉水の溶存全炭酸の $\delta^{13}C$ は $-2.9 \sim -1.4\%$ であり, 海成の炭酸塩鉱物を起源とする温泉によく見られる値である. 男鹿温泉付近の西黒沢層中には, 大型有孔虫化石を含む炭酸塩岩が存在し, その中の炭酸塩鉱物の $\delta^{13}C$ は $-6.7 \sim 1.6\%$ である. したがって, 溶存全炭酸はそのような炭酸塩岩を起源とする可能性が高い.
3. 男鹿温泉の温泉水は $NaCl$ 型であるが, Cl 濃度と δD の関係は海水と天水の混合関係から外れ, 海水や化石海水の混入の可能性は低い. 温泉水の δD は地表水と同じであり, $\delta^{18}O$ は地表水よりも 0.5‰ ほど高い. 溶存全炭酸が海成層中の炭酸塩鉱物を起源とすることを考え合わせると現在の温泉は, 他のグリーンタフ地域の温泉と同様に海成層中に層間水として貯留された天水起源の温泉であると推定される.
4. 男鹿温泉の石灰華の酸素同位体比は 19.8~22.3‰ であり, 現在の $CaCO_3$ 沈殿物の酸素同位体比は湯本ホテルを除くと 17.1~18.4‰ であり, 石灰華の方が現在の $CaCO_3$ 沈殿物よりも平均して 3.5‰ 高い. 石灰華形成当時の温泉水が現在と同様に天水起源であり, $CaCO_3$ 沈殿物と温泉水の間の酸素同位体分別が石灰華形成時と現在で同程度であったとすると, $\delta^{18}O$ の 3.5‰ の差は当時と現在の温泉水の $\delta^{18}O$ の差と推定される. 3.5‰ のずれは炭酸塩鉱物と温泉水の酸素同位体交換の進行の程度の差であり, 当時の温泉水は現在よりも炭酸塩鉱物との酸素同位体交換が進んでいたことを示唆する.

謝 辞

本研究を行うにあたり、男鹿温泉郷共同組合の方々には、温泉水と石灰質沈殿物の試料の採取において便宜を計って頂いた。秋田県産業技術総合技術センター工業技術センターの遠田幸生氏、および秋田大学工学資源学部の佐藤比奈子氏には、イオンクロマトグラフの分析の指導を頂いた。秋田大学工学資源学部の川原谷浩氏には、同位体測定においてお世話になった。2名の査読者と西村進編集委員長には有益な助言を頂いた。以上の方々から感謝いたします。

引用文献

- Friedman, I., and O'Neil, J.R. (1977) : Compilation of stable isotopic fractionation factors of geochemical interest, Data of Geochemistry, Chapter KK, US Geol. Surv. Professional Paper, 440-KK.
- 藤岡一男 (1959) : 5 万分の 1 地質図幅説明書, 戸賀・船川, 工業技術院地質調査所.
- 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, 酒井 均, 上田 晃, 堤 真, 日下部実, 佐々木昭 (1978) : 北海道の温泉ならびに火山についての同位体化学的調査報告, 岡山大学温泉研究所報告, **47**, 55-67.
- 松葉谷治, 酒井 均, 日下部実, 佐々木昭 (1980) : 長野県の温泉についての同位体化学的調査報告, 岡山大学温泉研究所報告, **50**, 17-24.
- 松葉谷治, 福留高明 (1989) : 青森県深浦台地西海岸の温泉水の起源, 秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告, **54**, 1-6.
- 野口喜三雄, 上野精一, 西井戸敏夫 (1969) : 松代群発地震にともなう温泉水の変化に関する地球化学的研究, 温泉科学, **20**, 67-93.
- 野口喜三雄, 上野精一, 相川嘉正, 国友香子 (1970) : 松代群発地震にともなう温泉水の変化に関する地球化学的研究 第 2 報, 温泉科学, **21**, 134-143.
- 酒井幸子, 松葉谷治 (1989) : 群馬県大戸の Ca, Na-Cl 型塩水について, 地球化学, **23**, 45-52.
- 佐原良太郎 (1960) : 秋田県に於ける温泉水の化学的研究, 秋田大学鉱山学部地下資源研究施設報告, **22**, 32-69.
- 白石建雄 (2000) : 秋田県男鹿半島における酸素同位体ステージ 5a に対比をされる地層 (五里合層; 新称) と海成段丘, 第四紀, **32**, 1-10.
- 浦野光周, 松葉谷治 (2004) : 大気二酸化炭素の酸素同位体比測定用の気体採取バッグによる試料採取, 地球化学, **38**, 11-16.

(2006 年 9 月 7 日 日本温泉科学会第 59 回大会で一部発表)