

## 塩原温泉の水質とその地質鉱物学的解釈

村松容一<sup>1)\*</sup>, 長島秀行<sup>2)</sup>

(令和4年6月26日受付, 令和4年8月25日受理)

Chemical compositions of the Shiobara hot spring waters,  
Northeast Japan, and their geological and  
mineralogical interpretationsYoichi MURAMATSU<sup>1)\*</sup> and Hideyuki NAGASHIMA<sup>2)</sup>

## Abstract

The chemical and isotopic compositional data reported previously for the Shiobara hot spring waters, northeast Japan, were analyzed to constrain the formation mechanism of the deep fluids brought these hot spring waters.

The waters belong to the Cl and Cl · HCO<sub>3</sub> types for the Fukuwata, Shiogama, Hataori (most sources) hot springs, the Cl and Na rich HCO<sub>3</sub> types for the Shionoyu, Monzen, Furumachi, Nakashiobara, Kamishiobara, Motoyu hot springs, the Na rich HCO<sub>3</sub> type for the Sodegasawa-Amayu hot spring, and the Ca rich HCO<sub>3</sub> type for the, Sumaki, Hataori (one source) hot springs, and the neutral to alkaline SO<sub>4</sub> type for the Oami hot spring. The Na rich HCO<sub>3</sub> type and neutral to alkaline SO<sub>4</sub> type deep fluids were formed by the three alterations such as reaction of volcanic material to form Na-smectite (the main factor of the former), dissolutions of anhydrite and gypsum in the Fukuwata green tuff formation (the main factor for the latter), ion exchange of smectite in local meteoric water origin, and mixing with the diluted fossil sea water (the former). The Ca rich HCO<sub>3</sub> type deep fluid was formed by the main travertine dissolution, in addition to above two alterations except ion exchange for in local meteoric water origin, and mixing with the diluted fossil sea water. The Cl and Cl · HCO<sub>3</sub> type deep fluids were formed by mixing the pore diluted fossil sea water suffered dilution of the meteoric water and the alteration processes such as reaction of volcanic material to form Mg-smectite, deposition of anhydrite, albitization of plagioclase, sericitic alteration of K-feldspar, with the land-derived Na rich HCO<sub>3</sub> meteoric water, and in addition to smectite-illite transition in the deep reservoir of the Kamishiobara hot spring.

On the other hand, the Arayu hot spring water belongs to acid SO<sub>4</sub> type, and the deep fluid was produced by reaction of shallow groundwater and volcanic H<sub>2</sub>S, and then neutralized through dissolution of plagioclase and pyroxene in the Takahara volcanic products.

<sup>1)</sup>東京理科大学名誉教授. <sup>1)</sup>Professor Emeritus, Tokyo University of Science. \*Corresponding author : E-mail muramatu@rs.noda.tus.ac.jp, TEL & FAX 047-347-0621.

<sup>2)</sup>(公財)中央温泉研究所理事長 〒114-0023 東京都北区滝野川3-56-9. <sup>2)</sup>Hot Spring Research Center, Chairman, Takinogawa 3-56-9, Kita-ku, Tokyo Japan.

Key words : Shiobara hot springs, Fukuwata green tuff formation, Anhydrite, gypsum and travertine dissolutions, Pore water, Diluted fossil sea water, Fluid formation mechanism

## 要 旨

塩原温泉を対象に温泉水の主成分および安定同位体比データを収集し、地質鉱物学的視点で水質形成機構を検討した。福渡、塩釜、畑下(多源泉)はCl型、Cl・HCO<sub>3</sub>型、塩の湯、門前、古町、中塩原、上塩原、元湯はCl型、Naに富むHCO<sub>3</sub>型、袖が沢・甘湯はNaに富むHCO<sub>3</sub>型、須巻、畑下(1源泉)はCaに富むHCO<sub>3</sub>型、大網は中性～アルカリ性SO<sub>4</sub>型、新湯は酸性SO<sub>4</sub>型に属し、各型の温泉をもたらした深部流体の水質形成機構は次のとおりである。

Naに富むHCO<sub>3</sub>型深部流体と中性～アルカリ性SO<sub>4</sub>型深部流体は、地下に涵養された降水が火山性物質のNa-スメクタイト化作用、福渡層(緑色凝灰岩)に含まれる硬石膏・石膏の溶解作用、陽イオン交換反応、および希釈化石海水の混合(前者)を受けて形成され、前者の深部流体では火山性物質のNa-スメクタイト化作用、後者では硬石膏・石膏の溶解作用が主因になっている。Caに富むHCO<sub>3</sub>型深部流体は降水が石灰華の溶解作用を主とするほか、火山性物質のNa-スメクタイト化、硬石膏・石膏の溶解作用、および希釈化石海水の混合を受けて形成された。Cl型、Cl・HCO<sub>3</sub>型深部流体は長期間をかけて形成された。中新世における埋没過程で、加熱された海底堆積物(福渡層緑色凝灰岩の起源物質)に閉じ込められた間隙水(海水)は陸域から地下に涵養された降水で希釈されるとともに、火山性物質のMg-スメクタイト化作用、硬石膏の沈澱作用、斜長石の曹長石化作用、カリ長石のセリサイト化作用を受けた間隙水(希釈化石海水)となり、割れ目に移流・貯留された。その後、中期～後期中新世に陸地化すると、希釈化石海水はNaに富むHCO<sub>3</sub>型降水起源水と混合して深部流体が形成され、上塩原の深部ではスメクタイトのイライト化も受けた。

酸性SO<sub>4</sub>型深部流体は、高原火山北麓の富士山深部から上昇した高温火山ガス(H<sub>2</sub>S)が浅部地下水で酸化された後、斜長石・輝石の溶解作用を受けて形成された。

キーワード：塩原温泉、福渡層(緑色凝灰岩)、硬石膏・石膏・石灰華の溶解作用、間隙水、希釈化石海水、水質形成機構

## 1. はじめに

那須火山帯に属する那須、高原、日光の火山周辺には、栃木県内の温泉のなかで湧出量と源泉数に富む那須、塩原、日光の温泉が分布する(栃木温泉協会, 2017)。このうち、那須温泉の泉質は多様であり、村松(2021)は那須茶臼岳周辺の火山ガスが関与するSO<sub>4</sub>・Cl型、SO<sub>4</sub>型などの温泉の水質形成機構を報告した。塩原温泉は那須湯本温泉の南西約20 kmに位置し、大網、福渡、塩釜、塩の湯、袖が沢・甘湯、須巻、畑下、門前、古町、中塩原、上塩原、元湯、新湯の13の温泉からなり、153ヶ所の源泉は多様な泉質と成分で特徴づけられる(栃木温泉協会, 2017; 高橋, 2020)。熱源である高原火山北麓の富士山(標高1,184 m)付近では小規模な噴気活動が現在も活発で、近くには火山ガスが関与する酸性SO<sub>4</sub>型温泉が存在するが、塩原温泉全体でみた泉質はCl型温泉を主体にしている(鈴木, 1986; 甘露寺ら, 1999)。

塩原温泉を対象にした地球化学的研究として、温泉地質と湧出機構(鈴木・宇塚, 1968; 鈴木ら, 1970, 1978)、温泉沈殿物(山崎, 1974)、地質と化学成分の特徴、温泉水の賦存流動状況(平山, 1974; 高橋, 1981; 甘露寺ら, 1999, 2002)、温泉水・沢水の酸素・水素安定同位体比(関ら, 2001; 田中, 2008)などがこれまでに報告されている。とくに、甘露寺ら(1999, 2002)は高橋(1981)が実施した115ヶ所の源泉の化学分析結果をもとに、化学成分・微量成分・放射能成分などが地質的湧出状況によって相違すること、B/Cl比が塩原温泉の貯留層評価に適用できることなどを明ら

かにした。このように、塩原温泉では多くの地球化学的研究が報告されているが、地質鉱物学的視点による詳細な水質形成機構は明らかにされていないのが現状である。

本研究では、塩原温泉の主成分と安定同位体比に関する分析データを収集し、水質形成機構を地質鉱物学的視点で検討したので、ここに報告する。本論では、地表で採取された温泉水を温泉水 (Spring water) と呼称し、地下に賦存する本源的な温泉水である深部流体 (Deep fluid) と区別する。文中、温泉名の後の括弧付きは源泉を示す。

## 2. 地質および湧出岩概要

塩原温泉の地質図 (栃木県, 1979) および上塩原~畑下間の地質断面図 (高橋, 1981) を Fig. 1 に示す。地質図の湯本塩原断層群は奥野ら (1997), 石灰華は高橋 (1981) による。塩原温泉は那珂川支流にあたる帚川の上流の塩原盆地にあり、西方には中・古生代の川治層群, 白亜紀~古第三紀の花崗岩類が分布する (新野, 1933a; 岩生・今井, 1955; 鈴木, 1972; 高橋, 1981; 酒井, 1986)。塩原温泉で最下位の新第三系は下位より下部中新統の福渡層, 中部~上部中新統の鹿股沢層, 関谷層, 上部中新統~鮮新統の小滝流紋岩に区分され, 上位には塩原層群が塩原盆地に分布する (高橋・

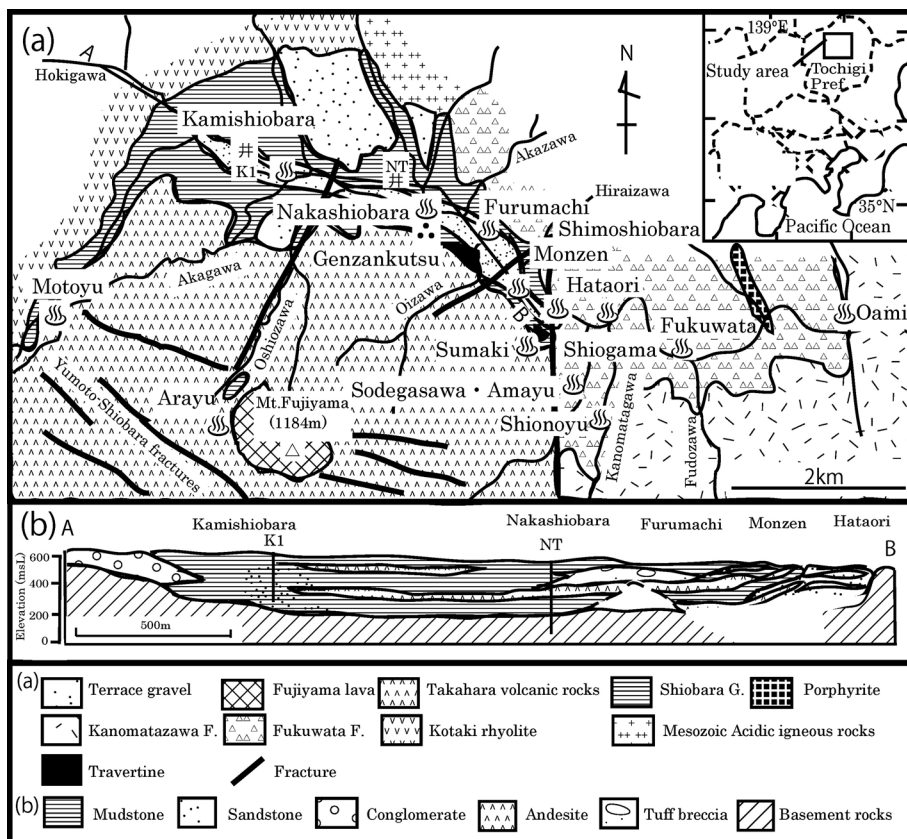


Fig. 1 Geological map and location of the hot springs in the Shiobara field (after Tochigi Pref., 1979; Takahashi, 1981). The Yumoto-Shiobara fractures and Travertine are after Okuno *et al.* (1997) and Takahashi (1981), respectively.

内田, 1956; 栃木県, 1979; 酒井, 1986). このうち, 福渡層は塩原盆地の東方に広く分布し, 主に火山砕屑岩からなり, 白亜紀~古第三紀の花崗斑岩類を不整合に覆う(酒井, 1986; 青島・松居, 1997). 火山砕屑岩は緑色に変質した緑色凝灰岩で, 宇都宮地域の大谷層に対比され, 数回に亘ってひん岩および流紋岩に貫入される(新野, 1933a, b; 岩生・今井, 1955). 海成の鹿股沢層は砂岩, 泥岩, 凝灰岩, 陸成の関谷層は凝灰岩, 凝灰質泥岩, 凝灰質砂岩, 礫岩からなる(新野, 1933a; 酒井, 1986; 吉川, 2005, 2008).

高原火山は北部の大カルデラ火山である塩原カルデラと南部の釈迦岳火山に大別され, 塩原カルデラの北半分がほぼ三日月形の塩原盆地に相当し, 南半分は高原火山の新しい安山岩溶岩で埋められる(尾上, 1989; 井上ら, 1994). 高原火山の活動は約 50 万年前に開始され, 約 10 万年前に主な活動を終止させた後, 高原火山北麓では約 6,500 年前にマグマの上昇・板状の貫入に伴って発達した西北西一東南東方向の湯本塩原断層群上に, 富士山溶岩ドーム(安山岩, デイサイト; 標高 1,184m) が形成された(井上ら, 1994; 奥野ら, 1997).

塩原層群は高原火山の活動で生じた塩原カルデラに形成された湖底堆積物で, 高原火山を起源にする安山岩溶岩(約 30 万年前; 尾上, 1989)・凝灰角礫岩を数枚挟在し, 福渡層(緑色凝灰岩・流紋岩など)を不整合に覆う(Fig. 1b; 高橋, 1981; 青島・松居, 1997). 塩原層群(塩原湖成層)は下位から古町礫岩, 須巻層(礫岩・泥岩・砂岩泥岩互層), 中塩原火山角礫岩(安山岩角礫), 宮島層(泥岩), 赤川層(泥岩)からなり(Akutsu, 1964), 上位は崖錐堆積物, 河岸段丘礫層, ローム層, 石灰華で覆われる. このうち, 須巻層と段丘礫層を不整合に覆う石灰華は, 中塩原から下塩原にかけての塩原層群で温泉水が湧出する付近に分布し, 源三窟, 須巻, 畑下付近の石灰華は須巻層・段丘礫層が削られた崖に付着し, 源三窟(石灰洞窟)では鍾乳石・石筍が生成している(山崎, 1974).

以下に, 本研究で対象とした温泉の地下地質と湧出岩を概述する.

塩原盆地には, 須巻, 袖が沢・甘湯, 畑下, 門前, 古町, 中塩原, 上塩原温泉が分布する. 孔井地質調査層序を概観すると, 須巻の掘削井(孔底深度 160m)は深度 100m まで塩原層群(須巻層), それ以深は福渡層(緑色凝灰岩, 流紋岩), 中塩原の NT 井(同 500m; Fig. 1)は深度 388m まで主に塩原層群(安山岩溶岩を挟在する泥岩), それ以深は福渡層(緑色凝灰岩, 流紋岩)からなる(山崎, 1998; 鈴木ら, 1978). また, 上塩原の K1 井(同 350m; Fig. 1)は塩原層群, K3a 井(同 460m)は深度約 420m まで塩原層群, それ以深は福渡層(緑色凝灰岩, 流紋岩), K4 井(同 800m)は深度 307m まで塩原層群, それ以深は安山岩溶岩(高原火山), 福渡層(緑色凝灰岩, 流紋岩など)からなる(山崎, 1998; 鈴木ら, 1978). これらの温泉のうち, 須巻, 袖が沢・甘湯, 門前, 古町は塩原層群, 福渡層, 畑下は段丘礫層, 塩原層群, 福渡層(緑色凝灰岩)から湧出する(鈴木, 1986).

一方, 塩原盆地周辺には, 大網, 福渡, 塩釜, 塩の湯, 元湯, 新湯温泉が分布する. このうち, 大網・福渡・塩釜は福渡層が露出する地域にあり, 福渡の W9 井(孔底深度 120m)は孔底まで福渡層(緑色凝灰岩)からなる(鈴木・宇塚, 1968). 塩の湯付近では福渡層(緑色凝灰岩)と鹿股沢層(砂岩)が接し(新野, 1933a), 塩の湯(多くの孔底深度は 200m 以浅)の地下地質は福渡層(緑色凝灰岩)(甘露寺ら, 1999)からなる. また, 元湯の M10 井(同約 82m)は孔底まで福渡層(緑色凝灰岩, 流紋岩)からなる(鈴木ら, 1970). 大網・福渡・塩釜は福渡層の割れ目(鈴木, 1986), 元湯は福渡層の割れ目および塩原層群(赤川層)との不整合面から湧出する(鈴木ら, 1970). 新湯は富士山の西側に発達した旧爆裂火口の底部にあり, 安山岩質の溶岩・集塊岩が露出する(山崎, 1998). 新湯は元湯, 富士山とともに湯本塩原断層群上にあって, 現在も噴気活動が確認され, 本断層群から供給された火山ガス( $H_2S$ ,  $CO_2$ )が泉質の形成に関与すると考えられている(甘露寺ら, 1999).



### 3. 研究方法

本研究で使用した塩原温泉の化学分析値の出典と温泉の位置を Table 1 と Fig. 1 にそれぞれ示す。本解析では、甘露寺ら (1999) が公表した塩原温泉の 115 ヶ所の源泉の化学成分を主とするほか、鈴木・宇塚 (1968), 山崎 (1974), 鈴木ら (1978) の公表分析値, および非公表分析値を加えた。なお、鈴木・宇塚 (1968) の福渡 (W7~11, 15, 16) では  $Mg^{2+}$  濃度は公表されていない。採水は 1963 年から 2017 年に実施されたものである。酸素・水素安定同位体比は関ら (2001), 田中 (2008) を使用した。泉温における深部流体の Na—スメクタイト・方解石・硬石膏に対する飽和指数の計算は溶液—鉱物平衡計算プログラム「SOLVEQ」(Reed, 1982) を用いた。

### 4. 温泉水の水質概要

トリリニアダイアグラムによれば、塩原温泉の水質は Cl 型を主とするほか、Cl・HCO<sub>3</sub> 型, HCO<sub>3</sub> 型, SO<sub>4</sub> 型に属する (Fig. 2, Table 1; 甘露寺ら, 1999)。このうち、Cl 型, Cl・HCO<sub>3</sub> 型温泉の多

Table 1 Well location and data source of the hot spring waters from the Shiobara field, Tochigi prefecture.

No.	Depth (m)	Sampling date (Year)	Type	WT <sup>*1</sup> (°C)	pH	Cl (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	References	No.	Depth (m)	Sampling date (Year)	Type	WT (°C)	pH	Cl (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	References
1. Arayu									H2a								
R1~3	0	1979	SO <sub>4</sub>	65.9~93.6	2.0~2.9	2~3	204~1077	(1)	-	-	2008	Cl	77.8	6.5	860	266	(6)
R1a~3a	0	2005	SO <sub>4</sub>	58.0~68.0	2.6~2.8	2~4	166~563	(6)	H6a	0	2010	Cl	59.6	6.9	746	199	(6)
2. Oami									H10								
O1~3	0	1979	SO <sub>4</sub>	40.2~54.0	7.2~8.6	13~27	641~1078	(1)	-	-	2009	Cl-HCO <sub>3</sub>	52.0	6.8	246	166	(6)
O4	0	1979	SO <sub>4</sub>	62.5	7.7	29	854	(6)	9. Momzen								
3. Fukuwata									Z1	-	1979	Na rich HCO <sub>3</sub>	61.0	7.5	231	45	(1)
W1~6	- <sup>*2</sup>	1979	Cl	31.6~53.9	6.1~7.2	247~810	83~152	(1)	Z2~14	0, 152, -	1979	Cl	48.5~73.1	6.4~8.1	262~603	25~51	(1)
W7~11	17~164	1963~1967	Cl	42.6~58.0	6.0~7.3	411~835	33~172	(2)	Z2a, 15, 16	0, -	-	Cl	54.3~69.0	6.8~6.9	266~616	41~50	(4)
W12~14	-	1979	Cl-HCO <sub>3</sub>	38.5~53.9	6.9~7.4	125~265	75~161	(1)	Z12a, 13a	-	1991, 1994	Cl	55.5~73.2	7.1~6.8	404~498	29~40	(6)
W15, 16	80, 121	1965	Cl-HCO <sub>3</sub>	34.0~44.6	6.6	261~437	243~252	(2)	10. Furumachi								
W17	2015	2015	Cl-HCO <sub>3</sub>	44.2	6.6	241	114	(6)	F1~10	-	1979	Na rich HCO <sub>3</sub>	38.3~56.6	6.7~7.6	96~244	20~86	(1)
4. Shiogama									F7a	-	1992	Na rich HCO <sub>3</sub>	55.9	7.1	201	56	(6)
G1,3~5	0, -	1979	Cl	52.8~67.4	6.0~6.6	230~354	170~206	(1)	F9a	-	2008	Na rich HCO <sub>3</sub>	47.4	6.7	202	30	(6)
G1a, 1b	0	1992~2015	Cl	59.0~70.6	6.2~6.3	344~375	164~237	(6)	F11~23	-	1979	Cl	44.1~72.0	6.3~7.2	252~626	19~71	(1)
G2	-	1979	Cl	67.4	6.0	354	197	(6)	11. Nakaoshiobara								
G6	-	1979	Cl-HCO <sub>3</sub>	47.8	7.7	176	124	(1)	N1~7	-	1979	Na rich HCO <sub>3</sub>	35.9~45.0	7.2~7.4	10~153	4~75	(1)
5. Shionoyu									N9~10	-	1979	Cl	42.6~51.5	7.1~7.4	135~533	80~133	(1)
Y1, 2	-	1979	Na rich HCO <sub>3</sub>	28.7~30.4	7.3~8.7	3~31	32~47	(1)	N10a	-	2010	Cl	45.0	6.7	881	201	(6)
Y3	0	2012	Na rich HCO <sub>3</sub>	52.0	6.8	5	13	(6)	N8	-	1979	Cl-HCO <sub>3</sub>	44.7	7.2	152	122	(1)
Y4~11	-	1979	Cl	34.4~57.8	6.1~7.1	898~2146	16~73	(1)	12. Kamishiobara								
Y4a	-	1979	Cl	60.3	6.1	2281	57	(6)	K1	350	1971	Na rich HCO <sub>3</sub>	-	7.9	75	17	(6)
Y4b	-	2011	Cl	55.8	6.0	2184	61	(6)	K2, 3	460, -	1979	Na rich HCO <sub>3</sub>	32.1~50.3	7.2~7.3	74~164	18~35	(1)
Y11a	-	2000	Cl	48.5	7.4	1230	63	(3)	K4~6, 8~11	800, -	1979	Cl	41.3~67.4	7.2~8.7	60~882	32~161	(1)
Y11b	-	2001	Cl	51.5	7.1	1311	62	(6)	K4a, 4b	800	1991, 2008	Cl	60.5, 61.5	7.6, 7.5	382~1647	80~90	(6)
6. Sodegasawa Amayu									K3a, 12~14	150~500	1972~76	Cl	41.5~58.9	6.6~8.6	157~422	0~169	(5)
A1, 2	-	1979	Na rich HCO <sub>3</sub>	43.4~45.1	6.3~6.5	21~108	33~71	(1)	13. Motoyu								
7. Sumaki									M1	97 <sup>*3</sup>	1960	Na rich HCO <sub>3</sub>	41.0	7.5	314	16	(1)
S1~5	-	1979	Ca rich HCO <sub>3</sub>	35.7~41.3	6.2~6.5	10~195	28~105	(1)	M2~10	0~108 <sup>*3</sup>	1979	Cl	34.0~59.0	6.2~7.6	518~1147	40~149	(1)
8. Hataori									M2a	108 <sup>*3</sup>	2017	Cl	56.0	6.9	1070	72	(6)
H1	-	1979	Ca rich HCO <sub>3</sub>	35.3	6.7	19	40	(1)	M4a	0 <sup>*3</sup>	2004	Cl	52.6	6.4	343	111	(6)
H2~9	0, -	1979	Cl	42.9~72.8	6.4~7.8	146~803	46~237	(1)	M7a	0 <sup>*3</sup>	2017	Cl	46.2	6.6	1036	65	(6)
									M8a	1.5 <sup>*3</sup>	2017	Cl	49.1	6.6	806	106	(6)
									M11	0 <sup>*3</sup>	2004	Cl	50.9	6.2	586	31	(6)

\*1. WT, Water temperature. \*2. unknown. \*3. Ito *et al.* (1992). References : (1) Kanroji *et al.* (1999), (2) Suzuki and Uzuka (1968), (3) Seki *et al.* (2001), (4) Yamazaki (1974), (5) Suzuki *et al.* (1978), (6) Unpublished data.

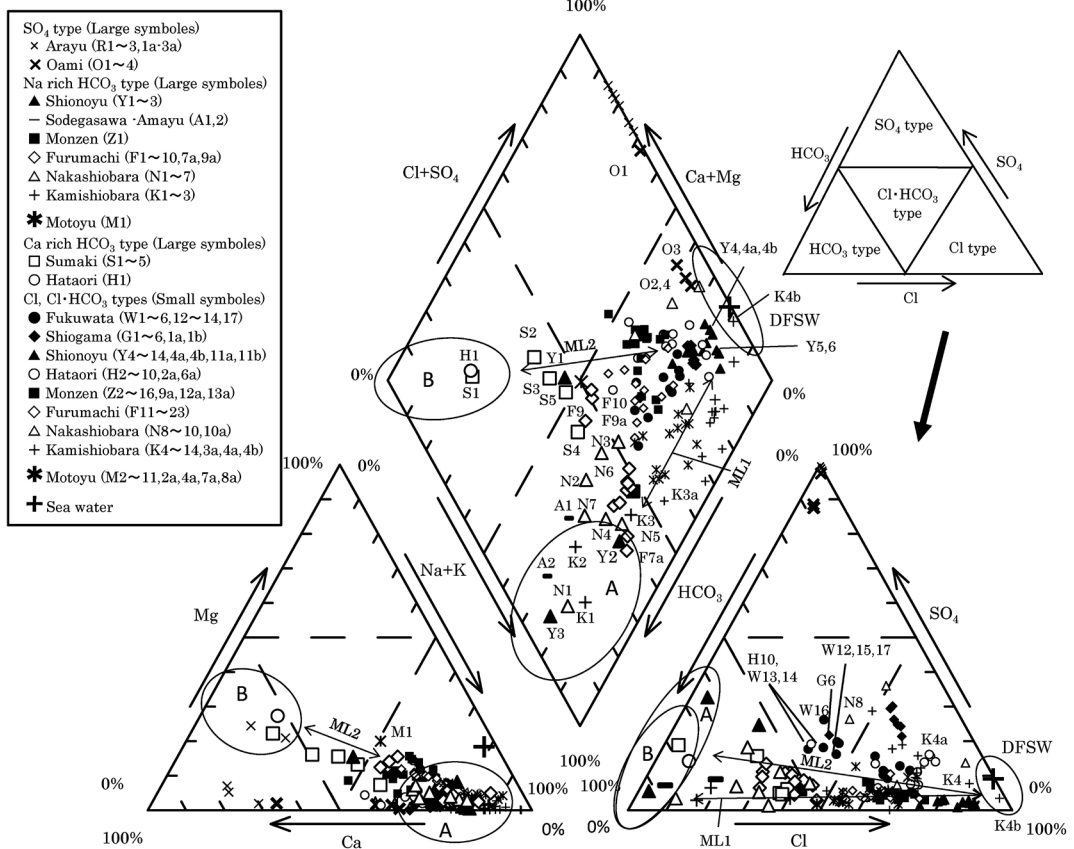


Fig. 2 Trilinear diagram for the hot spring waters from the Shiobara field. The ML1 and ML2 show the Na and Ca rich HCO<sub>3</sub> type meteoric waters (A, B) and the diluted fossil sea water (DFSW) mixing lines, respectively. The location numbers are the same as in Table 1.

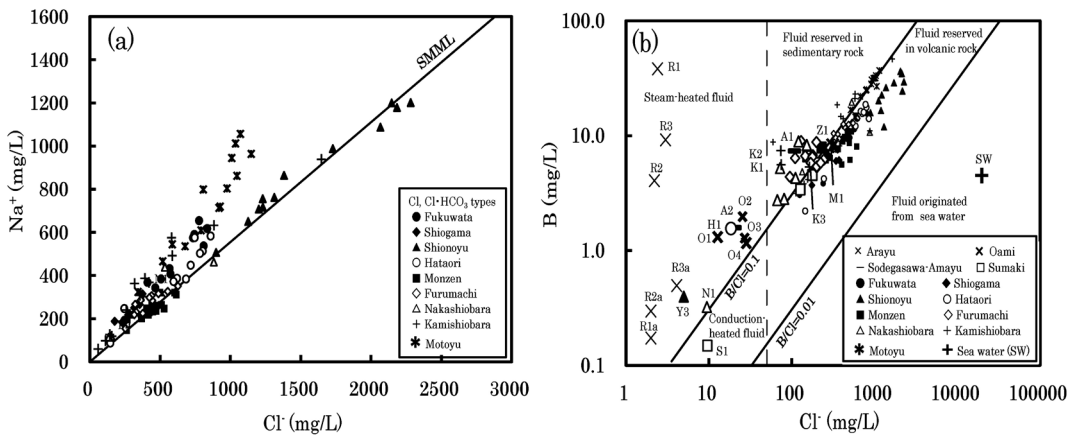


Fig. 3 Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> (a) and B-Cl<sup>-</sup> (b) diagrams for the hot spring waters from the Shiobara field. The SMML in Fig. 3a shows the mixing line of sea water and meteoric water. The large and small symbols in Fig. 3b show the SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub> types, and Cl, Cl·HCO<sub>3</sub> types, respectively. Rock species and fluid condition of the reservoir in Fig. 3b are after Inuyama *et al.* (1999). The location numbers in Fig. 3b are the same as in Table 1.

くの  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  濃度は海水—降水混合線 (SMML) 付近にプロットされ (Fig. 3a), 海水が降水起源水によって希釈されたものである. いずれの型の温泉水も海水起源の  $\text{Cl}^-$  を含んでおり, 各試料の海水混合比は次式より算出する.

$$f_{\text{sea}} = \frac{\text{Cl}_{\text{sample}} - \text{Cl}_{\text{rain}}}{\text{Cl}_{\text{sea}} - \text{Cl}_{\text{rain}}} \quad (1)$$

ここで,  $f_{\text{sea}}$  は試料の海水混合比,  $\text{Cl}_{\text{sample}}$ ,  $\text{Cl}_{\text{rain}}$ ,  $\text{Cl}_{\text{sea}}$  はそれぞれ試料, 降水, 海水の  $\text{Cl}^-$  濃度.

$\text{HCO}_3^-$  型温泉のうち, 塩の湯 (Y1~3)・袖が沢・甘湯 (A1, 2)・門前 (Z1)・古町 (F1~10, 7a, 9a)・中塩原 (N1~7)・上塩原 (K1~3)・元湯 (M1) は Na に富む  $\text{HCO}_3^-$  型 (海水混合比 0.02 以下, 泉温 29~61°C,  $\text{Cl}^-$  濃度 3~314 mg/L), 石灰華地域に分布する須巻 (S1~5)・畑下 (H1) は Ca に富む  $\text{HCO}_3^-$  型 (海水混合比 0.01 以下, 泉温 35~41°C,  $\text{Cl}^-$  濃度 10~195 mg/L) に属し, 袖が沢・甘湯 (A1, 2)・須巻 (S1~5) の平均泉温 (38~39°C) は塩原温泉のなかで最も低い (甘露寺ら, 1999).  $\text{SO}_4$  型温泉のなかで, 大網 (O1~4) は中性~アルカリ性 (pH 7.2~8.6)  $\text{SO}_4$  型 (海水混合比 0.001, 泉温 40~63°C) に属する. 一方, 新湯 (R1~3, 1a~3a) は酸性 (pH 2.0~2.9)  $\text{SO}_4$  型 (泉温 58~94°C) に属し, 同一時期の地区別平均泉温を比較すると, 新湯 (85°C) は塩原温泉のなかで最も高い (甘露寺ら, 1999).

塩原温泉で最も豊富な Cl 型温泉 (泉温 32~78°C) は福渡 (W1~11)・塩釜 (G1~5, 1a, 1b), 塩の湯 (Y4~11, 4a, 4b, 11a, 11b)・畑下 (H2~9, 2a, 6a)・門前 (Z2~16, 9a, 12a, 13a)・古町 (F11~23)・中塩原 (N9, 10, 10a)・上塩原 (K4~14, 3a, 4a, 4b)・元湯 (M2~11, 2a, 4a, 7a, 8a), また  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^-$  型温泉 (泉温 34~54°C) は福渡 (W12~17)・塩釜 (G6)・畑下 (H10)・中塩原 (N8) が属する. 上塩原 (K4b)・塩の湯 (Y4~11) の  $\text{Cl}^-$  濃度は 898~2,281 mg/L (海水混合比 0.05~0.12) と高く, 塩の湯 (Y4a) が最高値を示す.

袖が沢・甘湯, 須巻, 塩の湯, 元湯の遊離  $\text{CO}_2$  含量 (平均値 250 mg/L 以上) は高く, 新湯と元湯は  $\text{H}_2\text{S}$  を含む (甘露寺ら, 1999). 甘露寺ら (2002) は B/Cl モル比を用いた塩原温泉の貯留層評価を行い, 各温泉の貯留岩および泉質との関係などを明らかにしており, 本研究でも掘削井の地質調査結果を考慮した本手法による貯留層評価を実施した (第 5 章).

塩原温泉の温泉水の  $\delta^{18}\text{O}$  と  $\delta\text{D}$  値の関係をみると, 古町, 畑下, 門前, 中塩原, 須巻, 塩の湯, 新湯は塩原湧水と同じ天水線 ( $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 14$ ) 付近にプロットされる. 元湯は天水と高温火山ガスを結ぶ混合線 ML 上にあり, 天水に火山ガスが僅かに混入していると推定される (Fig. 4; 関, 2001; 田中, 2008).

## 5. 水質形成機構

温泉水の形成に基盤岩 (福渡層) に閉じ込められた海水が関与する温泉 (新湯以外) における化学成分の起源を検討するにあたっては, 海水の当該成分に対する過剰・欠損量を求める必要がある. 試料の  $\text{Cl}^-$  がすべて海水起源であることから, 次式より試料の過剰・欠損する M 成分の濃度を算出する.

$$\Delta[\text{M}] = [\text{M}] - [\text{M}/\text{Cl}]_{\text{sea}} \times [\text{Cl}] \quad (2)$$

ここで,  $\Delta[\text{M}]$ : 試料の過剰・欠損する M 成分量,  $[\text{M}]$ : 試料の M 成分の濃度,  $[\text{M}/\text{Cl}]_{\text{sea}}$ : 海水の  $\text{Cl}^-$  に対する M 成分の濃度,  $[\text{Cl}]$ : 試料の  $\text{Cl}^-$  濃度. 以下に, 主に降水起源水が関与する  $\text{HCO}_3^-$  型温泉,  $\text{SO}_4$  型温泉の水質形成機構を検討した後, 中新世の希釈化石海水を主とするほかに降水起源水も関与する Cl 型および  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^-$  型温泉を検討する.

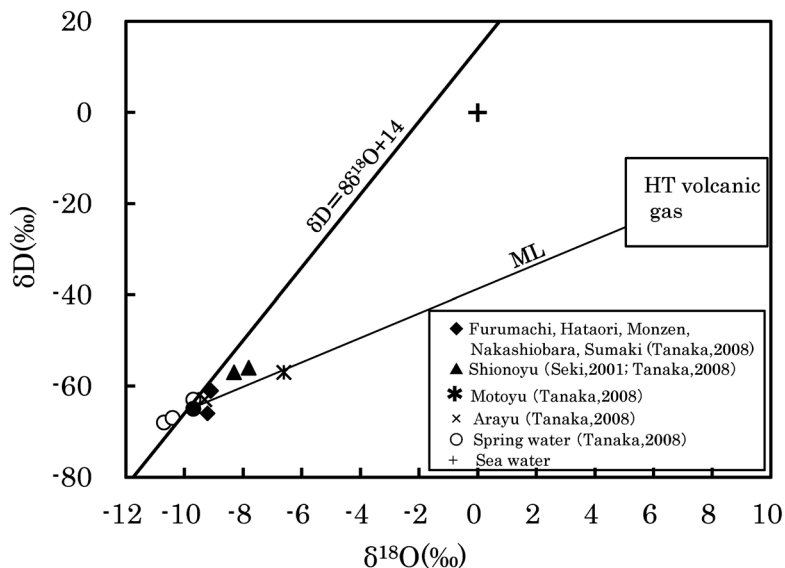


Fig. 4  $\delta^{18}\text{O}-\delta\text{D}$  value for the hot spring and spring waters from the Shiobara field. The high temperature (HT) volcanic gas is after Sakai and Matsuhisa (1996).

### 5.1 HCO<sub>3</sub> 型温泉

#### 5.1.1 Na に富む HCO<sub>3</sub> 型温泉

Na に富む HCO<sub>3</sub> 型 (海水混合比 0.02 以下) の塩の湯 (Y1~3), 袖が沢・甘湯 (A1, 2), 門前 (Z1), 古町 (F1~10, 7a, 9a), 中塩原 (N1~7), 上塩原 (K1~3), 元湯 (M1) は高原火山の縁辺部に広く分布する (Fig. 1, Table 1). このうち, 袖が沢・甘湯 (A1), 門前 (Z1), 古町 (F1~8), 中塩原 (N2~7), 上塩原 (K1~3), 元湯 (M1) の Cl<sup>-</sup> 濃度 (74~314 mg/L) と B/Cl モル比 (0.09~0.33) は堆積岩・火山岩が貯留層であることを示唆する (Fig. 3b; 犬山ら, 1999; 甘露寺ら, 2002). 第 2 章で述べたように, 袖が沢・甘湯, 門前, 古町の湧出岩は塩原層群と福渡層であり, 中塩原 (NT) の地下地質は塩原層群と福渡層 (緑色凝灰岩・流紋岩), 上塩原 (K1) は塩原層群であることを考慮すると, この型の温泉 (塩の湯を除く) は塩原層群 (堆積岩) と福渡層を貯留層にしていると判断される. 塩の湯 (Y1, 2) の Cl<sup>-</sup> 濃度 (3~31 mg/L) と B/Cl モル比 (0.000) は浅部での熱伝導による加熱を, 塩の湯 (Y3), 袖が沢・甘湯 (A2), 中塩原 (N1) の Cl<sup>-</sup> 濃度 (5~21 mg/L) と B/Cl モル比 (0.11~0.26) は蒸気による加熱を示唆する (Fig. 3b).

トリリニアダイアグラムからわかるように, Na に富む HCO<sub>3</sub> 型温泉は Na に富む HCO<sub>3</sub> 型降水起源水 (A) と希釈化石海水 (DFSW) を結ぶ混合線 ML1 付近にプロットされ, Na に富む HCO<sub>3</sub> 型降水起源水に希釈化石海水 (DFSW) が幾らか混入したものである (Fig. 2). Na に富む HCO<sub>3</sub> 型温泉のほとんど (F9, 9a, 10, M1 を除く) の  $\Delta\text{Na}^+$  と  $\Delta\text{HCO}_3^-$  間には正相関が認められ (Fig. 5a), 平衡計算結果によれば Al<sup>3+</sup> 濃度が公表されている古町 (F7a) の深部流体は Na—スメクタイトに過飽和であることから (Fig. 6a), Na<sup>+</sup> と HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度は降水による火山性物質 (曹長石組成) の Na—スメクタイト化作用に規制される.



緑色凝灰岩には, 海水から沈殿した硬石膏・石膏が存在することが丹沢山地などで報告されている (Muramatsu *et al.*, 2011; 酒井・大木, 1978). この型の温泉のほとんどの SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> 当量比



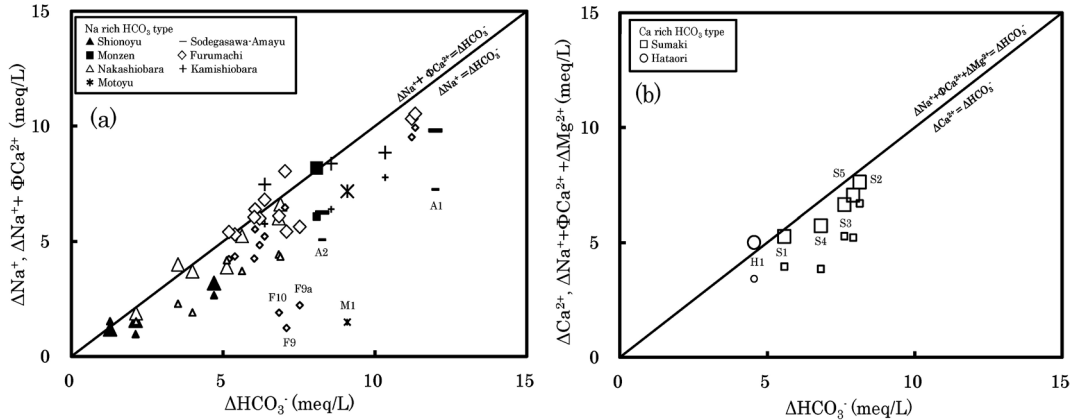


Fig. 5  $\Delta\text{Na}^+$ ,  $(\Delta\text{Na}^+ + \Phi\text{Ca}^{2+}) - \Delta\text{HCO}_3^-$  (a), and  $\Delta\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\Delta\text{Na}^+ + \Phi\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+}) - \Delta\text{HCO}_3^-$  (b) diagrams for the  $\text{HCO}_3^-$  type waters from the Shiobara field. The small and large symbols in Fig. 5a represent the data for  $\Delta\text{Na}^+ - \Delta\text{HCO}_3^-$  and  $(\Delta\text{Na}^+ + \Phi\text{Ca}^{2+}) - \Delta\text{HCO}_3^-$  diagrams, respectively. The small and large symbols in Fig. 5b represent the data for  $\Delta\text{Ca}^{2+} - \Delta\text{HCO}_3^-$  and  $(\Delta\text{Na}^+ + \Phi\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+}) - \Delta\text{HCO}_3^-$  diagrams, respectively. The location numbers are the same as in Table 1.

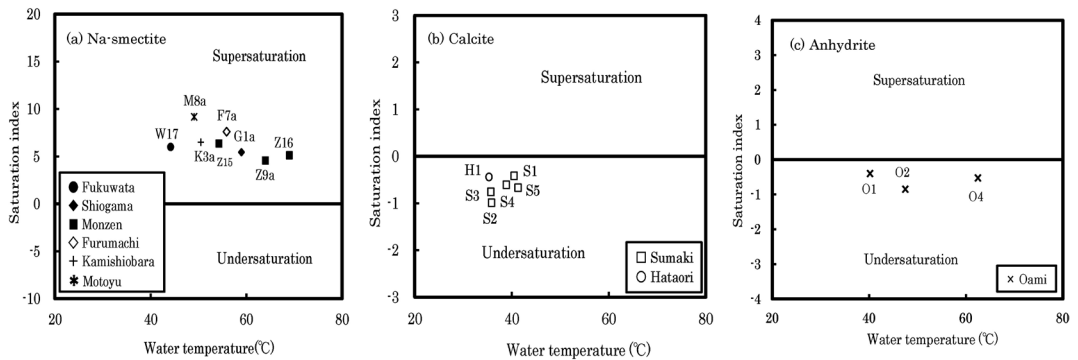


Fig. 6 Water temperature versus saturation index for the deep fluids. (a) Na-smectite, (b) Calcite and (c) Anhydrite. The location numbers are the same as in Table 1.

(+0.037~+7.34) は海水 (+0.100) より高く ( $\Delta\text{SO}_4^{2-} = -0.6 \sim +1.4 \text{ meq/L}$ ; Fig. 7a), 温泉貯留層である福渡層 (緑色凝灰岩) に含まれる硬石膏・石膏の溶解作用を受けたと考えられる。



この型の温泉は直線  $\Delta\text{Na}^+ = \Delta\text{HCO}_3^-$  より  $\Delta\text{Na}^+$  に欠損する (Fig. 5a).  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  当量比 (0.250~5.59) は海水 (0.037) 付近よりかなり高く ( $\Delta\text{Ca}^{2+} = +0.3 \sim +5.1 \text{ meq/L}$ ; Fig. 7b), 硬石膏・石膏の溶解由来の  $\text{Ca}^{2+}$  を除く  $\text{Ca}^{2+}$  量を  $\Phi\text{Ca}^{2+}$  ( $\Phi\text{Ca}^{2+} = \Delta\text{Ca}^{2+} - \Delta\text{SO}_4^{2-}$ ) とおいて  $(\Delta\text{Na}^+ + \Phi\text{Ca}^{2+})$  と  $\Delta\text{HCO}_3^-$  の関係を見ると, この型の温泉は直線  $(\Delta\text{Na}^+ + \Phi\text{Ca}^{2+}) = \Delta\text{HCO}_3^-$  付近にプロットされる (Fig. 5a).

これらの結果によれば, 高原火山の高標高域から地下に涵養された降水が, 高原火山噴出物を構成する火山性物質の Na-ス멕タイト化作用を主とするほか, 福渡層 (緑色凝灰岩) に含まれる硬石膏・石膏の溶解作用, 陽イオン交換反応 (Ca-ス멕タイトの Na-ス멕タイト化) を受けて, Na に富む  $\text{HCO}_3^-$  型降水起源水が形成された. さらに, 希釈化石海水が幾らか混入して, Na に富む  $\text{HCO}_3^-$  型温泉をもたらした深部流体が形成されたと推定される。

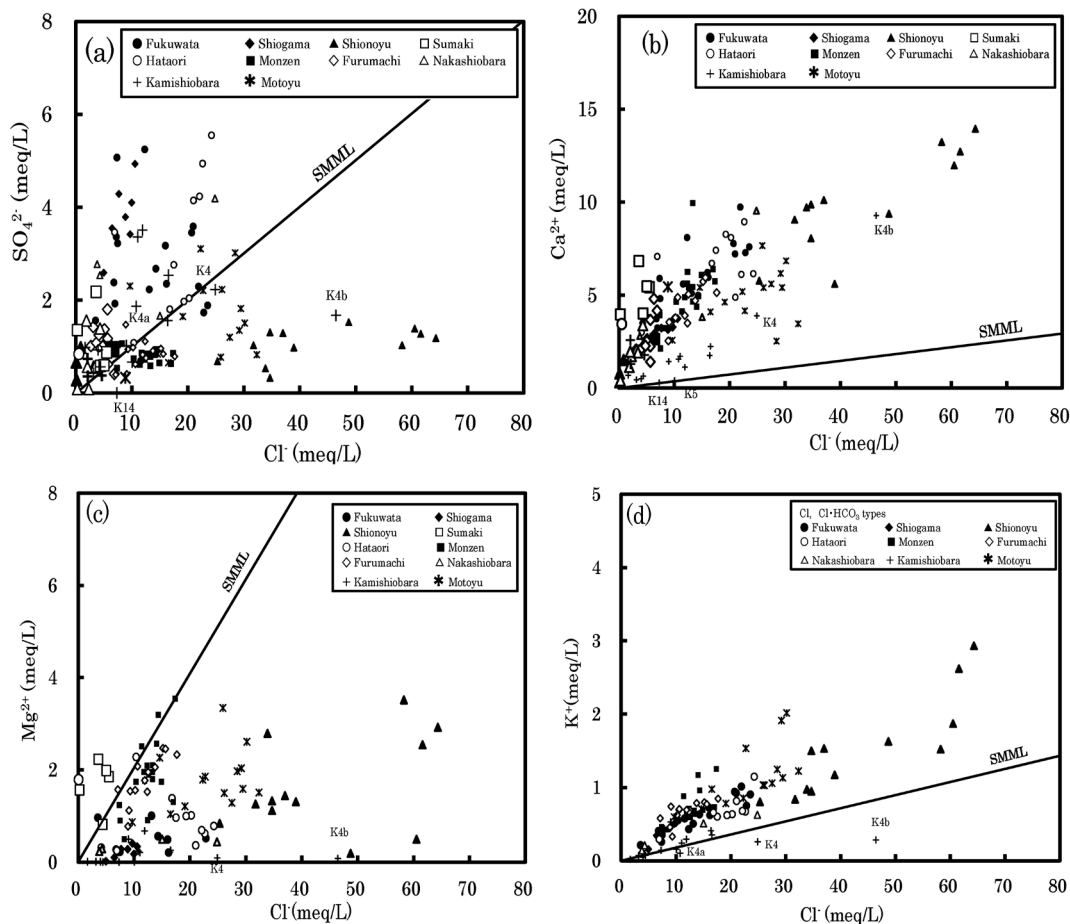


Fig. 7 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Cl<sup>-</sup> (a), Ca<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> (b), Mg<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> (c) and K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> (d) diagrams for the hot spring waters from the Shiobara field. The SMML shows the mixing line of sea water and meteoric water. The large and small symbols in Fig. 7a, b show the HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl, Cl · HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> types, respectively. The large and small symbols in Fig. 7c show the Ca rich HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> type and Cl, Cl · HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> types, respectively. The location numbers are the same as in Table 1.

### 5.1.2 Ca に富む HCO<sub>3</sub> 型温泉

中塩原～下塩原にかけての高原火山の縁辺部に位置する源三窟，須巻，畑下付近には，方解石からなる石灰華が分布する（山崎，1974）。この石灰華は，塩原層群（須巻層）・段丘礫層が形成された後，深部流体が地下深部から上昇して地表に温泉水を湧出する過程で，CO<sub>2</sub> ガスを放出して方解石が沈殿したものであり，わが国では二股・夏油温泉などが知られている（北野，1988；佐々木ら，2009）。



Ca に富む HCO<sub>3</sub> 型温泉に属する須巻（S1～5），畑下（H1）は石灰華地域に分布する（Fig. 1, Table 1）。須巻（S2～5）の Cl<sup>-</sup> 濃度（128～195mg/L）と B/Cl モル比（0.08～0.14）は堆積岩・火山岩が貯留母岩であることを示唆する（Fig. 3b；甘露寺ら，2002）。須巻は塩原層群，福渡層，畑下は段丘礫層，塩原層群，福渡層（緑色凝灰岩）から湧出し，須巻の地下地質は塩原層群（須巻層），福渡層（緑色凝灰岩，流紋岩）からなることを考慮すると，塩原層群（堆積岩）と福渡層が

温泉貯留層であると判断される。須巻 (S1) の  $\text{Cl}^-$  濃度 (10 mg/L) と B/Cl モル比 (0.05) は浅部での熱伝導による加熱, 畑下 (H1) の  $\text{Cl}^-$  濃度 (19 mg/L) と B/Cl モル比 (0.28) は蒸気による加熱を示唆する (Fig. 3b).

トリリニアダイアグラムからわかるように, Ca に富む  $\text{HCO}_3^-$  型温泉は Ca に富む  $\text{HCO}_3^-$  型降水起源水 (B) と希釈化石海水 (DFSW) を結ぶ混合線 ML2 付近にプロットされ, Ca に富む  $\text{HCO}_3^-$  型降水起源水を主とし, 希釈化石海水 (DFSW) が混入したものである (Fig. 2).  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  当量比 (0.917~14.6) は海水 (0.037) 付近よりかなり高い ( $\Delta\text{Ca}^{2+} = +3.4 \sim +6.7 \text{ meq/L}$ ; Fig. 7b). 須巻 (S1~5), 畑下 (H1) は  $\Delta\text{Ca}^{2+}$  と  $\Delta\text{HCO}_3^-$  間に正相関が認められ (Fig. 5b), 方解石に不飽和であることから (Fig. 6b),  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{HCO}_3^-$  濃度は石灰華の溶解作用に規制される (5)式の逆反応).

しかしながら, 須巻 (S1~5), 畑下 (H1) は直線  $\Delta\text{Ca}^{2+} = \Delta\text{HCO}_3^-$  より  $\Delta\text{Ca}^{2+}$  にかなり欠損する (Fig. 5b). Figure 7c からわかるように, この型の温泉の  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  当量比 (+0.186~+5.77) は海水 (+0.204) 付近ないし高い ( $\Delta\text{Mg}^{2+} = -0.1 \sim +1.7 \text{ meq/L}$ ). 塩原温泉の石灰華 (方解石) には Ca と置換関係にある Mg が微量含まれており (北野, 1988), 海水を上回る  $\text{Mg}^{2+}$  は石灰華の溶解作用によってもたらされたと判断される. また,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  当量比 (+0.119~+5.00) も海水 (+0.100) より高く ( $\Delta\text{SO}_4^{2-} = +0.1 \sim +1.8 \text{ meq/L}$ ; Fig. 7a), 硬石膏・石膏の溶解作用が関与している. さらに, 第 5.1.1 項で明らかになったように, Na に富む  $\text{HCO}_3^-$  型温泉が分布する高原火山の縁辺部では火山性物質の Na—スメクタイト化が進行していることを勘案して, ( $\Delta\text{Na}^+ + \Phi\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+}$ ) と  $\Delta\text{HCO}_3^-$  の関係を見ると, この型の温泉は直線 ( $\Delta\text{Na}^+ + \Phi\text{Ca}^{2+} + \Delta\text{Mg}^{2+}$ ) =  $\Delta\text{HCO}_3^-$  付近にプロットされる (Fig. 5b).

これらの結果によれば, 降水が地下涵養過程で石灰華地域に分布する石灰華の溶解作用を主とするほか, 火山性物質の Na—スメクタイト化, 硬石膏・石膏の溶解作用を受けるとともに, 希釈化石海水と幾らか混合して, Ca に富む  $\text{HCO}_3^-$  型温泉をもたらし深部流体が形成されたと推定される.

## 5.2 $\text{SO}_4$ 型温泉

### 5.2.1 中性~アルカリ性 $\text{SO}_4$ 型温泉

中性~アルカリ性 (pH 7.2~8.6)  $\text{SO}_4$  型の大網 (O1~4) は福渡層 (緑色凝灰岩) の割れ目から湧出しており (鈴木, 1986), 蒸気による加熱が行われたことが  $\text{Cl}^-$  濃度 (13~27 mg/L) と B/Cl モル比 (0.155~0.335) より示唆される (Fig. 3b; 甘露寺ら, 2002). 海水混合比 (0.001) は小さく, 海水の混合はごく僅かである. 大網の  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  当量比 (7.26~42.1) は海水 (0.037) よりかなり高く ( $\Delta\text{Ca}^{2+} = +5.2 \sim +15.2 \text{ meq/L}$ ), また  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  当量比 (+18.6~+62.2) も海水 (+0.100) よりかなり高い ( $\Delta\text{SO}_4^{2-} = +13.3 \sim +22.4 \text{ meq/L}$ ).  $\Delta\text{Ca}^{2+}$  と  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  間には正相関が認められ, 大網 (O1, 2, 4) の深部流体は硬石膏にやや不飽和であることから,  $\text{SO}_4^{2-}$  は硬石膏・石膏の溶解に由来すると推定される (Figs. 8, 6c).

しかしながら, 大網は直線  $\Delta\text{Ca}^{2+} = \Delta\text{SO}_4^{2-}$  より  $\Delta\text{Ca}^{2+}$  にかなり欠損する (Fig. 8). 前述したように, 塩原温泉では地下に涵養された降水による火山性物質の Na—スメクタイト化作用が広範に進行しており, 大網の  $\text{HCO}_3^-$  濃度 (14.0~90.9 mg/L;  $\Delta\text{HCO}_3^- = +0.2 \sim +1.5 \text{ meq/L}$ ) は低く, この風化作用を僅かに受けていると判断される.  $\Delta\text{Na}^+$  (+3.6~+12.5 meq/L) は  $\Delta\text{HCO}_3^-$  よりかなり高いことから,  $\Delta\text{Na}^+ = \Delta\text{HCO}_3^-$  より過剰な  $\text{Na}^+$  量を  $\Phi\text{Na}^+$  ( $\Phi\text{Na}^+ = \Delta\text{Na}^+ - \Delta\text{HCO}_3^-$ ) とおくと, ( $\Delta\text{Ca}^{2+} + \Phi\text{Na}^+$ ) と  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  は直線 ( $\Delta\text{Ca}^{2+} + \Phi\text{Na}^+$ ) =  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  付近にプロットされる (Fig. 8).

以上の結果によれば, 福渡層 (緑色凝灰岩) 分布地域から地下に涵養された降水が福渡層 (緑色凝灰岩) を構成する硬石膏・石膏の溶解作用を主とするほか, 火山性物質の Na—スメクタイト化 (僅か), および陽イオン交換反応 (Na—スメクタイトの Ca—スメクタイト化) を受けて, 大網温

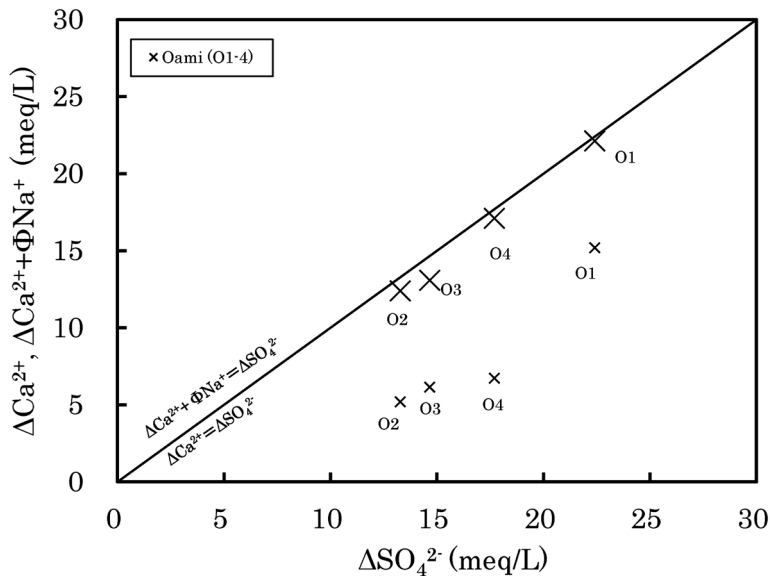


Fig. 8  $\Delta\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\Delta\text{Ca}^{2+} + \Phi\text{Na}^+) - \Delta\text{SO}_4^{2-}$  diagram for the Oami hot spring waters from the Shiobara field. The small and large symbols represent the data for  $\Delta\text{Ca}^{2+} - \Delta\text{SO}_4^{2-}$  and  $(\Delta\text{Ca}^{2+} + \Phi\text{Na}^+) - \Delta\text{SO}_4^{2-}$  diagrams, respectively. The location numbers are the same as in Table 1.

泉をもたらした深部流体が形成されたと推定される。同様の成因は、栃木県内では緑色凝灰岩が分布する板室地域（村松，2021）で報告されている。

### 5.2.2 酸性 $\text{SO}_4$ 型温泉

酸性 (pH 2.0~2.9)  $\text{SO}_4$  型の新湯 (R1~3, 1a~3a) は  $\text{H}_2\text{S}$  (23~128 mg/L) を含み、 $\text{Cl}^-$  濃度 (2~4 mg/L) と B/Cl モル比 (0.28~52.0) は蒸気による加熱を示唆する (Fig. 3b; 甘露寺ら, 1999, 2002)。那須温泉では酸性・弱酸性の  $\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  型と  $\text{SO}_4$  型温泉が分布するが (村松, 2021)，塩原温泉では前者は確認されておらず，新湯は後者にあたる。富士山深部から上昇した火山ガス ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) の深部地下水への混入によって生じた深部流体が気液に分離し，気相の火山ガス ( $\text{H}_2\text{S}$ ) は微細な縦型割れ目を通じて噴気帯などで地上に達して噴気ガスを放出する。火山ガス ( $\text{H}_2\text{S}$ ) の一部は地上へ上昇する途中で酸素を含む浅部地下水で酸化され，酸性  $\text{SO}_4$  型熱水に変化したと推定される。



新湯は  $\text{Al}^{3+}$  を 6.2~26.2 mg/L,  $\text{Ca}^{2+}$  を 8.9~126 mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$  を 0.3~25.3 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$  を 0.2~16.0 mg/L 含んでおり (甘露寺ら, 1999)，これらの陽イオンは富士山溶岩 (デイサイト) を構成する斜長石・輝石 (田島ら, 2014) の溶解作用によってもたらされたと判断される。したがって，火山ガス ( $\text{H}_2\text{S}$ ) が浅部地下水で酸化された後，酸性  $\text{SO}_4$  型熱水が斜長石・輝石の溶解作用を受けて，新湯温泉をもたらした深部流体が形成されたと推定される。

### 5.3 $\text{Cl}$ 型, $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$ 型温泉

$\text{Cl}$  型,  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$  型の福渡 (W1~17)・塩釜 (G1~6, 1a, 1b)，塩の湯 (Y4~11, 4a, 4b, 11a, 11b)・畑下 (H2~10, 2a, 6a)・門前 (Z2~16, 9a, 12a, 13a)・古町 (F11~23)・中塩原 (N8~10, 10a)・上塩原 (K4~14, 3a, 4a, 4b)・元湯 (M2~11, 2a, 4a, 7a, 8a) のほとんどの  $\text{Cl}^-$  濃度 (135~

2,184 mg/L) と B/Cl モル比 (0.03~0.12) は火山岩が貯留母岩であることを示唆する (Fig. 3b; 鈴木ら, 1970; 甘露寺ら, 2002). このうち, 福渡 (W9) の地下地質は福渡層 (緑色凝灰岩), 元湯 (M10) は福渡層 (緑色凝灰岩, 流紋岩), 上塩原 (K3a, 4) は主に塩原層群, 福渡層 (緑色凝灰岩・流紋岩) であることを考慮すると, 福渡層 (緑色凝灰岩) が温泉貯留層であると判断される. したがって, Cl 型,  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$  型温泉の形成には中新世に海底堆積物 (福渡層緑色凝灰岩の起源物質) が海底火山活動によって埋没する過程で取り込まれた間隙水 (海水) が関与する.

トリリニアダイアグラムからわかるように, Cl 型,  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$  型温泉の多くは希釈化石海水 (DFSW) と Na に富む  $\text{HCO}_3$  型降水起源水 (A) を結ぶ混合線 ML1 沿いにプロットされ, 希釈化石海水が Na に富む  $\text{HCO}_3$  型降水起源水で幾らか希釈されたものである (Fig. 2). 以下には, 時系列的に, 間隙水 (海水) の進化による希釈化石海水の形成, Na に富む  $\text{HCO}_3$  型降水起源水の混合による深部流体の形成の順に検討する.

### 5.3.1 間隙水 (海水) の進化による希釈化石海水の形成

中新世に海底堆積物に閉じ込められた間隙水 (海水) が諸作用を受けて間隙水 (希釈化石海水) に進化した後, 希釈化石海水が割れ目に移流・貯留される過程である.

#### (1) 陸域由来の降水による間隙水 (海水) の希釈

塩の湯 (Y4~11, 4a, 4b, 11a, 11b)・上塩原 (K4b) の  $\text{Cl}^-$  濃度 (898~2,281 mg/L, 海水混合比 0.05~0.12) は Cl 型,  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$  型温泉のなかで最も高く, 陽・陰イオン組成比は上塩原 (K4b) が海水に最も近い (Fig. 2, Table 1). 海水が海底堆積物 (緑色凝灰岩の起源物質) に閉じ込められたにも関わらず, 上塩原 (K4b) の  $\text{Cl}^-$  濃度 (1,647 mg/L) は海水よりかなり低く (Table 1),  $\text{HCO}_3^-$  濃度は 45.0 mg/L 含まれるに過ぎないことから, 深部流体は間隙水 (海水) が火山性物質の Na—スメクタイト化作用をほとんど受けていない降水起源水で希釈されて形成されたと判断される. このような海水より低い  $\text{Cl}^-$  濃度をもつ間隙水は, 中新世に陸域で地下に涵養されて広域流動した降水によって希釈された海水が海底堆積物に閉じ込められたと考えられる (楡井, 1980; Tsunogai *et al.*, 1996).

#### (2) 硬石膏の沈澱作用

中新世の埋没過程で, 海底堆積物 (緑色凝灰岩の起源物質) に間隙水として取り込まれた海水は加熱されて硬石膏を沈澱する (酒井・大木, 1978). Cl 型,  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$  型温泉の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度はこの硬石膏の沈澱, および後述する中期~後期中新世に陸地化した後の降水による福渡層 (緑色凝灰岩) の硬石膏・石膏の溶解に支配される. そのため,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  当量比は海水を挟んだ大きな変化幅をもち, 硬石膏の沈澱による低下分と溶解による上昇分の和で表される (Fig. 7a). 塩の湯 (Y4~11, 4a, 4b, 11a, 11b) と上塩原 (K4b) の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  当量比 (0.016~0.036) は海水 (0.100) よりかなり低く ( $\Delta\text{SO}_4^{2-} = -5.3 \sim -1.9 \text{ meq/L}$ ; Fig. 7a), この低下は硬石膏の沈澱に起因する.

#### (3) 火山性物質の Mg—スメクタイト化作用

Cl 型,  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$  型温泉の  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  当量比 (0.041~1.02) は海水 (0.037) 付近より高い一方 ( $\Delta\text{Ca}^{2+} = +0.0 \sim +11.6 \text{ meq/L}$ ; Fig. 7b), ほとんどの  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  当量比 (0.001~0.272) は海水 (0.204) 付近より低い ( $\Delta\text{Mg}^{2+} = -11.9 \sim +0.3 \text{ meq/L}$ ; Fig. 7c). 塩の湯 (Y4~11, 4a, 4b, 11a, 11b) と上塩原 (K4b) の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  当量比は海水より低く (前述), このような海水に比した  $\text{Ca}^{2+}$  の上昇と  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  の低下傾向は塩原温泉と同じ緑色凝灰岩 (湯ヶ島層群) を湧出母岩とする伊豆半島にある高 Cl 型の下賀茂温泉 ( $\text{Cl}^-$  濃度 187~340 meq/L) などで報告されている (水谷・浜砂, 1972).

前述したように, Cl 型,  $\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3$  型温泉は硬石膏・石膏の沈澱および溶解作用を受けており, これらの作用で変化した  $\text{Ca}^{2+}$  を除く  $\text{Ca}^{2+}$  量が  $\Phi\text{Ca}^{2+}$  ( $\Phi\text{Ca}^{2+} = \Delta\text{Ca}^{2+} - \Delta\text{SO}_4^{2-}$ ) に相当する. Figure 9a からわかるように, 硬石膏の沈澱を受けた塩の湯・上塩原 (K4b) の  $\Phi\text{Ca}^{2+}$  と  $\Delta\text{Mg}^{2+}$  間には逆相関



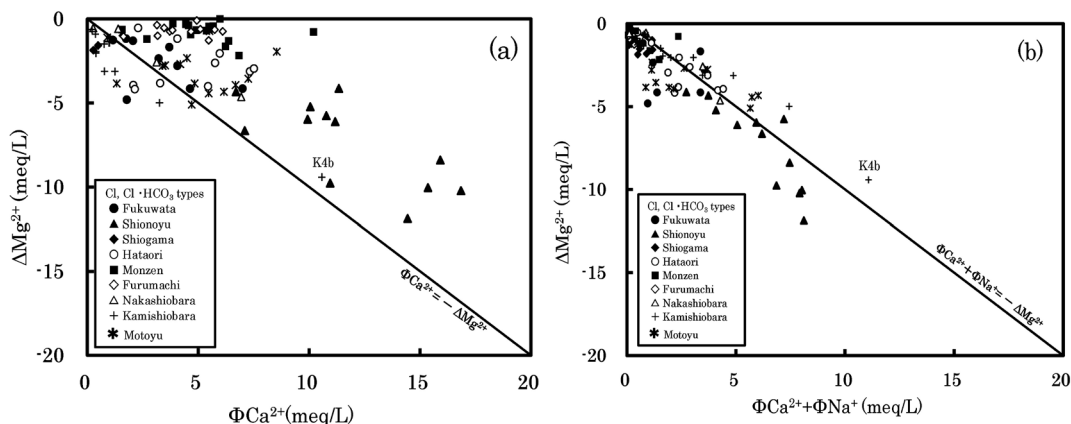
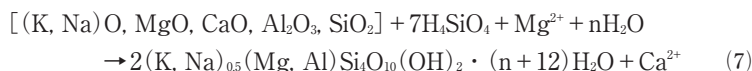


Fig. 9  $\Phi\text{Ca}^{2+} - \Delta\text{Mg}^{2+}$  (a) and  $(\Phi\text{Ca}^{2+} + \Phi\text{Na}^{+}) - \Delta\text{Mg}^{2+}$  (b) diagrams for the Cl, Cl · HCO<sub>3</sub> type waters from the Shiobara field. The location number is the same as in Table 1.

が認められ、火山性物質の熱水変質による Mg—スメクタイト化で間隙水の Mg<sup>2+</sup> は消費されて Ca<sup>2+</sup> が溶出したと推定される (酒井・大木, 1978; Lawrence *et al.*, 1975; Scholz *et al.*, 2013).



#### (4) 斜長石の曹長石化作用

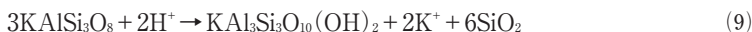
福渡層 (流紋岩) の薄片観察によれば、斜長石は汚濁した曹長石に交代され、一部は方解石に交代されている (岩生・今井, 1955). この組織的特徴に、灰長石端成分の多い斜長石ほど選択的に曹長石化される特性を勘案すると、斜長石 (灰長石端成分) は間隙水との反応によって曹長石化し、石基中のガラス (SiO<sub>2</sub>) は溶脱したことが示唆される (川本, 2001; 吉村, 2001).



そして、溶出した Ca<sup>2+</sup> の一部が CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> と反応して、方解石が溶脱した孔隙に沈澱したと考えられる (川本, 2001; 吉村, 2001). Cl 型, Cl · HCO<sub>3</sub> 型温泉が本反応を受けた根拠は、第 5.3.2 項で述べる.

#### (5) カリ長石のセリサイト化作用

Figure 7d からわかるように、Cl 型, Cl · HCO<sub>3</sub> 型温泉のほとんど (K, 4, 4a, 4b を除く) の K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> 当量比 (0.019~0.061) は海水 (0.013) より高い ( $\Delta\text{K}^+ = +0.1 \sim +1.8 \text{ meq/L}$ ). 福渡層 (流紋岩) にセリサイトが顕著に認められており (岩生・今井, 1955), 本岩を構成するカリ長石の熱水変質作用によるセリサイト化 (吉村, 2001) が K<sup>+</sup> 濃度の増加をもたらしたと考えられる.



#### (6) 希釈化石海水の形成

以上の結果によれば、中新世の埋没過程で加熱された海底堆積物 (緑色凝灰岩の起源物質) に閉じ込められた間隙水 (海水) は陸域で地下に涵養された降水により希釈されるとともに、硬石膏を沈澱した. また、火山性物質の Mg—スメクタイト化を受けて Mg<sup>2+</sup> の消費と Ca<sup>2+</sup> の溶出が進行し、溶出した Ca<sup>2+</sup> は間隙水 (海水) の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と反応して一層硬石膏を沈澱した結果、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と Mg<sup>2+</sup> に乏しい間隙水に変化した. さらに、斜長石の曹長石化、カリ長石のセリサイト化を受けた間隙水 (希釈化石海水 DFSW) となり、割れ目に移流・貯留された. その後、中期~後期中新世に陸地化すると、希釈化石海水は Na に富む HCO<sub>3</sub> 型降水起源水と混合する.

5.3.2 Naに富むHCO<sub>3</sub>型降水起源水の混合による深部流体の形成

中期～後期中新世に陸地化した後, 希釈化石海水がNaに富むHCO<sub>3</sub>型降水起源水と混合して, 深部流体が形成される過程である.

(1) 火山性物質のNa—スメクタイト化作用, 硬石膏・石膏の溶解作用

第5.1.1項で述べたように, Naに富むHCO<sub>3</sub>型降水起源水の形成には, 降水の地下涵養過程における火山性物質のNa—スメクタイト化作用, および福渡層(緑色凝灰岩)に含まれる硬石膏・石膏の溶解作用が関与する. Cl型, Cl・HCO<sub>3</sub>型温泉(W17, G1a, Z9a, 15, 16, K3a, M8a)の深部流体はNa—スメクタイトに過飽和である(Fig. 6a). また, この型の福渡・塩釜・畑下・門前・古町・中塩原・上塩原(K4bを除く)・元湯はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>当量比(0.025~0.732)が海水(0.100)を挟んだ値(ΔSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = -2.4~+4.3 meq/L; Fig. 7a)を示し, 硬石膏の沈澱作用に加えて硬石膏・石膏の溶解作用も受けている.

Figure 9a からわかるように, Cl型, Cl・HCO<sub>3</sub>型温泉のほとんどは直線ΦCa<sup>2+</sup> = -ΔMg<sup>2+</sup>よりΦCa<sup>2+</sup>に過剰であることから, (ΦCa<sup>2+</sup> + ΦNa<sup>+</sup>)とΔMg<sup>2+</sup>の関係をみると, 直線(ΦCa<sup>2+</sup> + ΦNa<sup>+</sup>) = -ΔMg<sup>2+</sup>付近にプロットされる(Fig. 9b). したがって, この型の温泉は火山性物質のMg—スメクタイト化作用とNa—スメクタイト化作用, 硬石膏・石膏の溶解・沈澱作用に加えて, 斜長石の曹長石化作用による陽イオン交換も行われたことがわかる.

(2) スメクタイトのイライト化作用

スメクタイトは58~142℃でイライトに変換する(Freed and Peacor, 1989). イライトの生成にはK<sup>+</sup>の供給量が関係し(吉村, 2001), 変換が進行するとΔK<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>濃度は逆相関直線L1(傾き-0.0147)付近にプロットされるようになる(村松ら, 2016). Cl型, Cl・HCO<sub>3</sub>型温泉のΔK<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>濃度の関係をみると, ほとんどは逆相関直線L1付近にはプロットされないが, 塩原温泉で最も深い上塩原(K4, 4a, 4b; 孔底深度800m)は逆相関直線L1付近にプロットされ, スメクタイトの続成変質によるイライト化を受けている(Fig. 10).

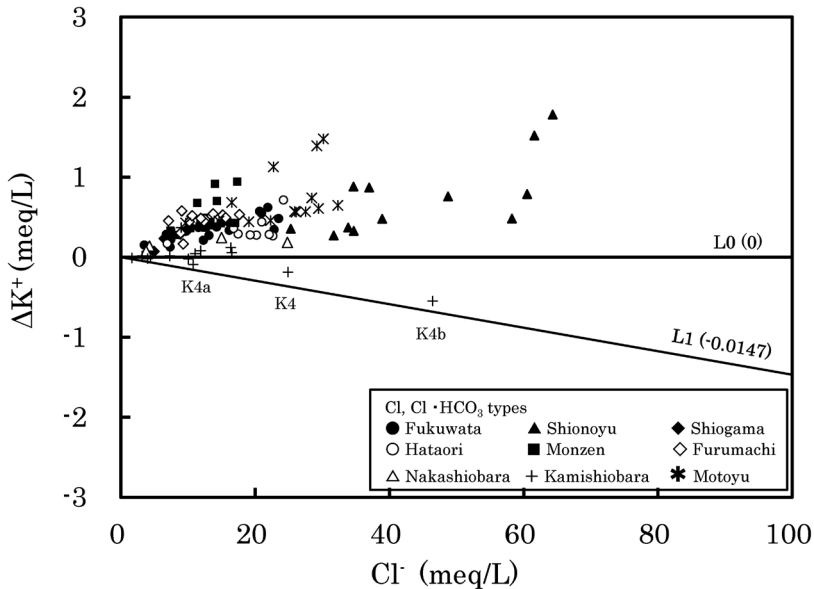


Fig. 10 ΔK<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> diagram for the Cl, Cl・HCO<sub>3</sub> type waters from the Shiobara field. The location numbers are the same as in Table 1. The L1 (-0.0147) sees in text.

### (3) Na に富む $\text{HCO}_3$ 型降水起源水の混合による深部流体の形成

以上の結果をまとめると、Cl 型、Cl・ $\text{HCO}_3$  型温泉をもたらした深部流体の水質形成機構は次のとおりである。中新世の埋没過程で加熱された海底堆積物（緑色凝灰岩の起源物質）に閉じ込められた間隙水（海水）は間隙水（希釈化石海水）に進化し、割れ目に移流・貯留された。その後、中期～後期中新世に陸地化すると、希釈化石海水に幾らかの Na に富む  $\text{HCO}_3$  型降水起源水が混合した深部流体になり、上塩原の深部ではスメクタイトのイライト化が進行した。

## 6. ま と め

塩原温泉を対象に主成分および安定同位体比に関する温泉水の分析データを収集して、地質鉱物学的視点で水質形成機構を検討した。福渡、塩釜、畑下（多源泉）は Cl 型、Cl・ $\text{HCO}_3$  型、塩の湯、門前、古町、中塩原、上塩原、元湯は Cl 型と Na に富む  $\text{HCO}_3$  型、袖が沢・甘湯は Na に富む  $\text{HCO}_3$  型、須巻、畑下（1 源泉）は Ca に富む  $\text{HCO}_3$  型、大網は中性～アルカリ性  $\text{SO}_4$  型、新湯は酸性  $\text{SO}_4$  型に属し、各型の温泉をもたらした深部流体の水質形成機構は次のとおりである。

(1) Na に富む  $\text{HCO}_3$  型深部流体は、高原火山の高標高域から地下に涵養された降水が高原火山噴出物を構成する火山性物質の Na—スメクタイト化を主とするほか、福渡層（緑色凝灰岩）に含まれる硬石膏・石膏の溶解作用、陽イオン交換反応、希釈化石海水の混合（幾らか）を受けて形成された。また、Ca に富む  $\text{HCO}_3$  型深部流体は降水が石灰華の溶解作用を主とするほか、火山性物質の Na—スメクタイト化、硬石膏・石膏の溶解作用、および希釈化石海水の混合（幾らか）を受けて形成された。

(2) 中性～アルカリ性  $\text{SO}_4$  型深部流体は、福渡層（緑色凝灰岩）分布域から地下に涵養された降水が福渡層（緑色凝灰岩）を構成する硬石膏・石膏の溶解作用を主とするほか、火山性物質の Na—スメクタイト化（僅か）、陽イオン交換反応を受けて形成された。酸性  $\text{SO}_4$  型深部流体は、高原火山北麓の富士山深部から上昇した高温火山ガス（ $\text{H}_2\text{S}$ ）が浅部地下水で酸化された後、斜長石・輝石の溶解作用を受けて形成された。

(3) Cl 型、Cl・ $\text{HCO}_3$  型深部流体は長期間をかけて形成された。中新世の埋没過程で加熱された海底堆積物（福渡層緑色凝灰岩の起源物質）に閉じ込められた間隙水（海水）は陸域から地下に涵養された降水で希釈されるとともに、火山性物質の Mg—スメクタイト化、硬石膏の沈澱、斜長石の曹長石化、カリ長石のセリサイト化を受けた間隙水（希釈化石海水）となり、割れ目に移流・貯留された。その後、中期～後期中新世に陸地化すると、希釈化石海水に幾らかの Na に富む  $\text{HCO}_3$  型降水起源水が混合して深部流体が形成され、上塩原の深部ではスメクタイトのイライト化も受けた。

## 謝 辞

匿名の 2 名の査読者には懇切丁寧なご指摘を頂きました。ここに記して深く感謝いたします。

## 引用文献

- Akutsu, J. (1964) : The geology and paleontology of Shiobara and its vicinity, Tochigi Prefecture. Sci. Rep. Tohoku Univ., ser. 2, 35, 211-293.
- 青島睦治, 松居誠一郎 (1997) : 1. 塩原地域の地質。栃木の自然を訪ねて, 日曜の地学—9, 144-145. 「栃木の自然」編集委員会. 築地書店, 東京.
- Freed, R.L. and Peacor, D.R. (1989) : Variability in temperature of the smectite/illite reaction in Gulf Coast sediments. Clay Minerals, 24, 171-180.

- 平山光衛 (1974) : 4. 栃木県温泉の化学. 温泉科学, **25**, 75-80.
- 井上道則, 吉田武義, 藤巻宏和, 伴 雅雄 (1994) : 東北日本弧, 高原火山群における山体形成史とマグマの成因. 東北大学核理研研究報告, **27**, 169-198.
- 犬山文孝, 島田寛一, 錫田洋行, 横井浩一 (1999) : 地熱発電所環境保全実証調査. 温泉・地下水系影響予測マニュアル (1). 地熱エネルギー, **24**, 245-281.
- 伊藤芳朗, 柴田 東, 石井栄一, 田中康裕, 斎藤輝夫, 南雲政博, 坂東和郎 (1992) 塩原温泉元湯の自然電位法による温泉流動経路の検出. 温泉科学, **42**, 150-162.
- 岩生周一, 今井 功 (1955) : 7万5千分の1地質図幅「塩原」および同説明書. 地質調査所, 158 p.
- 甘露寺泰雄, 高橋 保, 堀内公子 (1999) : 塩原温泉の化学成分と温泉水の賦存流動状況との関係に関する地球化学的研究—塩原温泉の地質と化学成分の特徴について—. 温泉工学会誌, **26**, 75-94.
- 甘露寺泰雄, 高橋 保, 堀内公子 (2002) : 塩原温泉の化学成分と温泉水の賦存流動状況との関係に関する地球化学的考察 その2 化学成分の特性と温泉水の賦存流動状況. 温泉工学会誌, **28**, 2-13.
- 川本友久 (2001) : 南長岡ガス田における火山岩貯留岩の分布と変質作用. 石技誌, **66**, 46-55.
- 北野 康 (1988) : 炭酸塩堆積物の私の研究遍歴—温泉の石灰華から海の炭酸塩まで—. 温泉科学, **38**, 163-174.
- Lawrence, J.R., Gieskes, J.M., and Broecker, W.S. (1975) : Oxygen isotope and cation composition of DSDP pore waters and the alteration of Layer II basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **27**, 1-10.
- 水谷義彦, 浜砂武聖 (1972) : 伊豆, 下賀茂温泉水の起源. 火山, **17**, 123-134.
- 村松容一 (2021) : 那須茶臼岳周辺の温泉の水質とその地質鉱物学的解釈. 温泉科学, **71**, 169-185.
- 村松容一, 谷口無我, 大場 武 (2016) : 関東平野中央部における塩化物泉の水質形成機構—続成変質による間隙水の進化—. 温泉科学, **65**, 216-233.
- Muramatsu, Y., Nakamura, Y., Sasaki, J. and Waseda, A. (2011) : Hydrochemistry of the groundwaters in the Izu collision zone and its adjacent eastern area, central Japan. *Geochem.J.*, **45**, 309-321.
- 新野 弘 (1933a) : 下野山地東北縁の地質 (1). 地質雑, **40**, 517-532.
- 新野 弘 (1933b) : 下野山地東北縁の地質 (2). 地質雑, **40**, 578-585.
- 楡井 久 (1980) : 地下流体資源と広域的流動. *URBAN KUBOTA*, **18**, 45-51.
- 奥野 充, 守屋以智雄, 田中耕平, 中村俊夫 (1997) : 北関東, 高原火山の約 6500 cal yr BP の噴火. 火山, **42**, 393-402.
- 尾上 亨 (1989) : 栃木県塩原産更新世植物群による古環境解析. 地質調査所報告, 269, pp. 207.
- Reed, M.H. (1982) : Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases, and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 513-528.
- 酒井 均, 松久幸敬 (1996) : 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 東京. 403 p.
- 酒井 均, 大木靖衛 (1978) : 日本の温泉. 科学, **48**, 41-52.
- 酒井豊三郎 (1986) : 3. 塩原地域. 日本の地質3 関東地方, 127-129.
- 佐々木宗建, 徂徠正夫, 奥山康子, 村岡洋文 (2009) : 本邦の炭酸塩沈殿物を多量に伴う温泉・鉱泉の地化学的特徴—CO<sub>2</sub>地中貯留に対するナチュラルアナログの可能性—. 岩石鉱物科学, **38**, 175-197.
- Scholz, F., Hensen, C., Schmidt, M. and Geersen, J. (2013) : Submarine weathering of silicate minerals

- and the extent of pore water freshening at active continental margins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **100**, 200-216.
- 関 寿子, 林 武司, 丸井敦尚 (2001): 関東平野における深層地下水の性状. *日本水文科学会誌*, **3**, 11-24.
- 鈴木陽雄 (1972): 塩原盆地の地下地質と温泉. 岩井淳一教授記念論文集. 581-588.
- 鈴木陽雄 (1986): 日本の地質 3 関東地方. 238-239.
- 鈴木陽雄, 月江寛智, 人見 功, 宇塚清司 (1970): 塩原温泉郷元湯付近の地質と温泉. 宇都宮大学教育学部紀要, No. 20, 第 2 部, 48-58.
- 鈴木陽雄, 宇塚清司, 人見 功, 石川典枝 (1978): 奥塩原の温泉地質. 宇都宮大学教育学部紀要, **28**, 31-45.
- 鈴木陽雄, 宇塚清司 (1968): 塩原温泉福渡の温泉地質. 宇都宮大学教育学部紀要, **18**, 93-101.
- 田島義之, 荒川洋二, 池端 慶, 金井啓通 (2014): 高原火山, 富士山におけるマグマ混合機構: 苦鉄質包有物による検討. *火山*, **59**, 91-97.
- 高橋正五, 内田智雄 (1956): 塩原化石湖の地史について. *横浜国立大学理科紀要*, 第二類, **5**, 77-108.
- 高橋孝行 (2020): 3-4 塩原温泉郷. 図説日本の温泉, **61**. 朝倉書店.
- 高橋 保 (1981): 塩原温泉における温泉水・地下水の流動. 杉山隆二・池辺穰・星野通平・柴崎達雄編「堆積盆中の流体流動—石油・水・熱の流れを追って—」, 245-253. 東海大学出版会.
- 田中 正 (2008): 温泉と地下水の接点. *温泉科学*, **58**, 148-156.
- 栃木県 (1979): 栃木県の温泉地質 (中巻), 101-118.
- 栃木県温泉保護開発協会連合会 (2017): 栃木県温泉保護開発協会報. 第 148 号, pp. 7.
- Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita, H., Gamo, T., Masuzawa, T., Nakatsuka, T., Nojiri, Y. and Nakamura, T. (1996): Fresh water seepage and pore water recycling on the seafloor: Sagami Trough subduction zone, Japan. *Earth Planet. Sci. Letters*, **138**, 157-168.
- 山崎良雄 (1974): 栃木県塩原温泉付近にみられる温泉沈殿物について. *温泉科学*, **24**, 148-157.
- 山崎良雄 (1998): 塩原温泉地域の泉温変化と地質との関係. *温泉科学*, **48**, 1-8.
- 吉川敏之 (2005): 栃木県塩原地域の中新統鹿股沢層の堆積環境変化と年代. *地質雑*, **111**, 39-49.
- 吉川敏之 (2008): 3.5.1 塩原地域. *日本地方地質誌 3 関東地方*. 日本地質学会編集, 232-234. 朝倉書店, 東京.
- 吉村尚久編著 (2001): 粘土鉱物と変質作用. *地学双書 32*. 地学団体研究会, 東京. 293 p.