

温泉科学 (J. Hot Spring Sci.), 73, 66-86 (2023)

## 総説

## 松代群発地震地域の温泉水および湧水の水質形成機構

村 松 容 一1)

(平成■年■月■日受付,平成■年■月■日受理)

# Chemical compositions of hot spring and spring waters in the Matsushiro earthquake swarm area, and their geological and mineralogical interpretations

Yoichi Muramatsu<sup>1)</sup>

## Abstract

The chemical and isotopic compositional data reported previously for the hot spring and spring waters during and after the occurrence of the Matsushiro earthquake swarm, Japan, were analyzed to constrain the formation mechanism of the deep fluids brought these waters. The hot spring waters from the Kagai, Matsushiro areas and the Matsushiro deep survey well, and the spring water from the Higashiterao area belong to the Na—Cl type, and the deep fluids were formed by the following processes. At the diagenetic stage, the pore fossil sea water was formed by sulphate reduction process, calcite precipitation, reaction of volcanic material to form Mg—smectite, and smectite—illite transition in the organic material bearing marine muddy sediment as an original material of shale of the early to middle Miocene Bessho and Uchimura Formations, and continuously the fossil sea water moved to the fractures and sandstone in these fomations. After intrusion of the middle to late Miocene quartz diorite and porphyrite, the fossil sea water suffered ion exchange of Ca —smectite as an alteration product of plagioclase in the rocks, dilution by the Na—HCO<sub>3</sub> type meteoric water, and pyrite oxidation.

The spring waters spouted out by the occurrence of the Matsushiro earthquake swarm, belong to the Ca—Cl, Ca—SO<sub>4</sub>, Ca—HCO<sub>3</sub>, Na—HCO<sub>3</sub> types, and Na—Cl type (Higashiterao). The SO<sub>4</sub> type water was formed by dissolutions of anhydrite and gypsum in local meteoric water origin. The HCO<sub>3</sub> type waters were formed by suffuring dissolutions of the sulphate minerals, and chemical weatherings of volcanic glass, plagioclase and pyroxene in local meteoric water origin. On the other hand, the Ca—Cl type spring water was formd from the Na—Cl type deep fluid suffuring ion exchange of Ca—smectite, and then dilution by the HCO<sub>3</sub> type meteoric water.

Key words : Matsushiro earthquake swarm area, Spring water, Bessho Formation, Pore water, Fossil sea water, Fluid formation mechanism

<sup>&</sup>lt;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.

#### 要 旨

松代群発地震地域の地震発生当時およびそれ以降に採取された温泉水・湧水・調査水の主成 分・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、加賀井・松 代温泉水、東寺尾湧水、松代深層調査水は Na-Cl 型に属し、ひん岩類に接する別所層・内村 層(頁岩の割れ目・砂岩)に貯留された深部流体の水質形成機構は次のとおりである。前~中 期中新世に別所層・内村層(頁岩)の起源物質である有機物を含む海底泥質堆積物に閉じ込め られた間隙水(海水)は初期続成期の埋没過程で硫酸還元反応および方解石生成、火山性物質 の Mg-スメクタイト化,スメクタイトのイライト化を受けるとともに,圧密作用により間隙 水(化石海水)は漸次別所層・内村層(頁岩の割れ目,砂岩)に移流・貯留された.その後, 中~後期中新世に石英閃緑岩・ひん岩類が貫入すると、化石海水は Ca-スメクタイトとの陽 イオン交換反応、Na-HCO。型降水起源水による希釈、黄鉄鉱の酸化作用を受けた、一方、 松代群発地震で発生した湧水は Ca-Cl 型を主とするほか、Ca-SO4型、Ca-HCO4型、Na -HCO<sub>3</sub>型,Na-Cl型(東寺尾湧水)に属する.このうち,SO<sub>4</sub>型湧水は降水が硬石膏・石 膏の溶解作用を、HCO。型湧水はさらに火山ガラス・斜長石・輝石の風化作用を種々の程度に 受けて形成された.また、Ca-Cl型湧水はNa-Cl型深部流体がマグマ活動による地震発生 で生じた縦型割れ目に沿って上昇し、Ca-スメクタイトとの陽イオン交換反応、HCO3型降水 起源水の希釈を受けて形成された.

キーワード:松代群発地震地域,湧水,別所層,間隙水,化石海水,水質形成機構

### 1. はじめに

加賀井・松代温泉が位置する松代群発地震地域で発生した皆神山付近を震源とする地震(1965~70)は温泉の湧出量に変化をもたらすとともに、大量の異常湧水および地すべりを誘発した(例えば、春日,1967).松代群発地震の発生期間中の1969年に、松代深層調査井が国立防災科学技術センター(現防災科学技術研究所)によって掘削され、震源性状が調査された(高橋,1969,1970). さらに、本地震の発生機構や湧水・温泉水の成因解明に向けた地質学・地球物理学・地球化学的研究がこれまでに多数実施され、松代群発地震で発生した湧水はCO<sub>2</sub>に過飽和でCa<sup>2+</sup>とCl<sup>-</sup>に富み、流体圧による岩石の強度低下が破壊(地震)を起こす引き金の役割を果たす水噴火説が提唱された(中村,1971;笹井,1994).吉田ら(2002)は遊離ガス(CO<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>)の炭素安定同位体比、湧水・温泉水の酸素・水素安定同位体比、主成分のNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>濃度をもとに、湧水・温泉水は安山岩マグマ水(Na-Cl型)と天水起源水が混合したものと推定し、また松葉谷ら(1980)は温泉水の酸素・水素安定同位体比とCl<sup>-</sup>濃度をもとに、温泉水は化石海水と天水起源水が混合したものと推定した.

加賀井・松代温泉を維持・管理する上で,松代群発地震地域の温泉水・湧水の起源および水質形 成機構を解明することが不可欠である.今回,松代群発地震発生当時およびそれ以降に採取された 温泉水・湧水・松代深層調査水の主成分と安定同位体比に関する多数の分析データを収集するとと もに,松代深層調査井で得られた地下地質と割れ目,貯留層,水質特性,加賀井・松代温泉への掘 削干渉などの地質・地化学的情報(高橋,1969,1970)を加えて,地質鉱物学的視点で水質形成機 構を検討したので,ここに報告する.本論では,地表で採取された温泉水(Hot spring water)お よび湧水(Spring water)に対して,地下深部に賦存する温泉水・湧水の本源的な流体を深部流体 (Deep fluid)と呼称する.文中,温泉・地区名の後の括弧付きは源泉・湧水番号を示す.

#### 2. 地質および温泉貯留層概要

#### 2.1 地質

加藤・赤羽(1986)をもとに作成した松代群発地震地域の地質図を Fig. 1a に, また沢村ら(1967)

67

による地質断面図を Fig. 1b に示す. 松代群発地震地域は長野盆地の南東部の千曲川右岸に位置し, 地質は前~中期中新世の内村層, 別所層とそれらを何回かにわたって貫く中~後期中新世の石英閃 緑岩, ひん岩類(閃緑ひん岩, ひん岩)からなり, これらの基盤岩類は鮮新世以降の火山岩類と堆 積物で不整合に覆われる(山岸ら, 1988).内村層は黒色頁岩,砂岩,緑色凝灰岩など,別所層は 黒色頁岩,砂岩,凝灰岩などからなる.石英閃緑岩は牧内・菅間地区などに小岩体として内村層・ 別所層に貫入し,構成鉱物は斜長石,角閃石,石英,カリ長石からなる(太田・片田, 1955;加藤・ 赤羽, 1986).また,ひん岩類は加賀井,中川地区などに岩床・岩脈として別所層に貫入し,閃緑 ひん岩の斑晶は石英,斜長石,角閃石,普通輝石,紫蘇輝石,石基は斜長石,石英,緑泥石,磁鉄 鉱からなる(加藤・赤羽, 1986).

鮮新世の火山岩類は下位より牧内安山岩,保基谷岳玄武岩,奇妙山安山岩に区分される(加藤・ 赤羽,1986).そのうち,牧内安山岩(輝石安山岩溶岩)と保基谷岳玄武岩(かんらん石玄武岩~ 輝石安山岩溶岩)は鮮新世~更新世の滝本層(泥岩・砂層・砂礫層)に不整合に覆われ,滝本東断 層で石英閃緑岩体に接する.また,奇妙山安山岩は普通輝石紫蘇輝石安山岩溶岩と同質凝灰角礫岩 からなり,別所層と石英閃緑岩を不整合に覆う.皆神山は本地域で最も新しい更新世の火山活動(約 30万年前;金子ら,1991)で生じた溶岩円頂丘で普通輝石紫蘇輝石安山岩からなる(森本ら, 1966).更新世~完新世には,扇状地堆積物(安山岩・玄武岩・閃緑岩類の礫,砂,粘土)からな る複合扇状地が蛭川・藤沢川・神田川流域に形成された(飯島,1969;加藤・赤羽,1986).松代 群発地震の発生時には,皆神山の北東域の扇状地に雁行配列する地割群からなる北西-南東方向の 松代地震断層帯が発達し(Tsuneishi and Nakamura, 1970),多量のCO<sub>2</sub>ガスを伴う湧水が皆神 山から松代地震断層帯の直上およびその周辺に多数発生した(鈴木・高橋,1969;清水ら,1998; 奥澤・塚原,2001).

本地域の地下地質を尼厳山西麓で掘削された調査井と温泉井の孔井調査結果で概観する. 松代深 層調査井(MD)の地下地質は,地表から深度97mまで沖積層,深度500mまでひん岩類(別所 層の黒色頁岩・砂岩を挟在),深度1,100mまで別所層,深度1,680mまで内村層,それ以深は石英 閃緑岩が孔底深度1,934mまで続く(Fig. 2;高橋, 1969, 1970;加藤・赤羽, 1986). このうち, 別所層と内村層(深度1,386m以浅)は黒色頁岩・砂岩からなり,深度1,330~1,386mの内村層に は緑色凝灰岩が含まれる. 破砕は深度1,330m以浅で進み,石英閃緑岩の貫入に関連して生成した 黄鉄鉱,磁硫鉄鉱,黄銅鉱,方鉛鉱,閃亜鉛鉱,方解石,緑れん石などの鉱物脈が網目状に発達す る一方,深度1,330m以深は珪化して堅硬緻密であり,鉱物脈は発達しない(高橋, 1970). 松代 温泉井(M3,孔底深度300m)は深度8mまで沖積層,それ以深は奇妙山安山岩と別所層(黒色 頁岩),ひん岩類からなる(露木ら,2008). その北方の加賀井温泉井(G2,同98m)は深度33m まで沖積層,それ以深は孔底まで別所層(珪質頁岩にひん岩を挟在)で両岩とも多量の黄鉄鉱を含 む(春日,1967).牧内地区の調査井(U2:同35m)は深度22mまで沖積層,それ以深は孔底ま で石英閃緑岩(岸本,1969),調査井(MB;同80m)は深度65mまで沖積層,それ以深は孔底ま で石英閃緑岩(牧野ら,2006),また瀬関地区の調査井(SB;同100m)は孔底まで沖積層からな る(松林・望月,1967).

#### 2.2 温泉貯留層

松代深層調査井(MD)における掘削中の自噴は,深度250m前後から始まり深度400m付近で 最高に達した(Fig.2). 松代群発地震発生時に加賀井温泉井(G1)で新鮮なひん岩岩片が噴出して おり(春日,1967),深度250~400mのひん岩類に接する別所層(頁岩の割れ目・砂岩)が浅部貯 留層になっている. 松代深層調査井(MD)の湧出量は深度400mまで掘削した後の拡孔中に増加し,



Fig. 1 Geological map and location of some hot springs and springs in the Matsushiro field (after Kato and Akahane,1986; Sawamura et al., 1967). The Matsushiro earthquake fissure zones are after Tsuneishi and Nakamura (1970).



Fig. 2 Stratigraphy, and distribution of fracture zones in the MD well (after Takahashi,1969,1970; Kato and Akahane,1986).

近くの温泉井で自噴が一時的に停止しており(高橋, 1969),加賀井・松代温泉水は浅部貯留層(深度 250~400 m)からもたらされたと判断される(Table 1, Fig. 2;高橋, 1969, 1970;防災研, 1979). 深度 400 m 以深では,深度 1,320 m を掘削中に 150 ℓ/分ほど自憤した後は孔底まで順調に掘削され ており,深部貯留層が深度 1,320 m の内村層(頁岩の割れ目,砂岩)に存在する(Fig. 2).

## 3. 研究方法

本研究で検討した松代群発地震地域の温泉水・湧水、および松代深層調査水の主成分・安定同位

体比の分析データの出典,および採水年,水質,産状と掘削深度,水温,pH,Cl<sup>-</sup>濃度を Table 1 に示す.本解析では,松代群発地震発生期間中(1965~70)の化学成分値は Kitano et.al. (1967), 春日(1967),野口(1967a, b),野口ら(1969, 1970),防災科研(1979, 1983),それ以降は鶴見(1979), 露木ら(2008),非公表資料を用いた.そのうち,Kitano et.al.(1967)は地すべり地区の湧水を地 震発生期間中(1966年9月~67年2月)に毎月,鶴見(1979)は温泉水・湧水を地震発生期間以 降(1977年12月と1978年5月)に2回,多地点で採取・分析した多数の主成分データを公表し ているので,そのなかから採水年・採水地点・水質を基準に選択した分析データを検討に加えた. なお,分析値は電荷バランス16%以下のデータを使用した.地震発生期間以降に採取した温泉水・ 湧水の $\delta^{18}$ O値は松葉谷ら(1980),吉田ら(2002), $\delta^{34}$ S値は松葉谷ら(1980), $\delta^{14}$ C<sub>CF4</sub>値は吉田 ら(2002),加藤ら(2015), $\delta^{14}$ C<sub>C02</sub>値は鈴木(1997),吉田ら(2002),当舎ら(2008),加藤ら(2015),  $\delta^{13}$ C<sub>202</sub>値は松葉谷ら(1980),また深部流体のNa-スメクタイト,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. 水質概要

#### 4.1 温泉水

トリリニアダイアグラムによれば、加賀井・松代温泉水、および松代深層調査井の深度400mで 採取された松代深層調査水(MD1)は浅部貯留層由来の浅層 Na—Cl型温泉水であり(Fig. 3)、 pHは6.4~6.9、水温は17~47℃、Cl<sup>-</sup>濃度は821~9,810 mg/Lを示す(Table 1). Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>濃度 は海水 – 降水混合線(SMML)付近にプロットされるので(Fig. 4a)、海水が降水起源水で希釈さ れたものと判断され、各試料の海水混合比は次式より算出した。

$$f_{\text{sea}} = \frac{\text{Cl}_{\text{sample}} - \text{Cl}_{\text{rain}}}{\text{Cl}_{\text{rain}} - \text{Cl}_{\text{rain}}} \tag{1}$$

ここで, *f*<sub>sea</sub> は試料の海水混合比, Cl<sub>sample</sub>, Cl<sub>rain</sub>, Cl<sub>sea</sub> はそれぞれ試料, 降水, 海水の Cl<sup>-</sup>濃度. 浅 層 Na-Cl 型温泉水の海水混合比は 0.041~0.495 を示し, Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>濃度比は次に述べ る深層 Na-Cl 型温泉水と共通して現海水より低い一方, K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>濃度比 は現海水より高い (Fig. 4). Fe 濃度は 7.6~20.7 mg/L 含まれる.

松代深層調査井(MD)は孔底深度 1,934 m(孔底温度約 98℃)まで掘削した後、最終ケーシン グを施す前に孔内洗浄を実施しており、その洗浄前(1969 年 9 月 8,12 日)に松代深層調査水(MD2, 2a)、洗浄後(1970 年 1 月)に松代深層調査水(MD2b)を採取している(高橋、1970:奥澤・塚原、 2001).これらの松代深層調査水(MD2, 2a, 2b)は深部貯留層由来の深層 Na—Cl型流体(以後、 深層 Na—Cl型温泉水と呼称)であり、水温は 60~74℃, pH は 6.5~7.2、海水混合比は 0.583~0.605 (Cl 濃度 11,550~11,980 mg/L)を示す(Table 1).松代群発地震発生当時およびそれ以降の加賀井・ 松代温泉水、松代深層調査水(MD2, 2a, 2b)は遊離 CO<sub>2</sub> ガスを伴う.

#### 4.2 湧水

松代群発地震は温泉, 湧水, 井戸水, 水路に異常をもたらし, 高標高地区(滝本)や扇状地上部 地区(菅間, 岩沢)で湧水, 流水などが著しく減少した一方, 扇状地下部地区(瀬関, 竹原, 般若 寺, 中川など)や山地から平坦部へ移行する地区(牧内, 加賀井, 東寺尾, 皆神山山麓など)で多 量の湧水が発生し, 牧内地区などで地すべりを誘発した(Fig. 1a; 鈴木・高橋, 1969). トリリニ アダイアグラムによれば, これらの湧水は Ca-Cl 型を主とするほか, Na-Cl 型, Ca-SO4 型,

								-					
No. (Souce)	Sampling date	Type	Depth (m) [Occurre-	WT <sup>*2</sup>	Cl <sup>°</sup>	References	No. (Souce)	Sampling date	Type	Depth (m) [Occurre-	WT	Cl <sup>°</sup>	References
(1) Kanai Mata	(Tear)	+	nce ]	(0)(pii)	(iiig/12)		M4	(Tear)	NorCl	0 [on]	17.0 (6.0)	001	(1)
(I) Kagai, Mats	1007	N-Cl	90	41.0 (0.7)	2004	(2)(C)	M4	1977	Na <sup>-</sup> CI	0 [sp]	17.0 (6.9)	821	(1)
G1a (No.1)	1965	Na-Cl	86	39.5 (6.4)	2040	(3)(6)	(2) Higashiterao e	1977	No-Cl	0 [sn]	131(70)	2380	(1)
G1h (No.1)	1966	Na-Cl	86	- (-)	1645	(5)	H1a	1977	Na-Cl	0 [sp]	15.7 ()	2350	(1)
G10 (No.1)	1000	Na Cl	80	- (-)	1040	(5)	111a 119	1079	Na Cl	0 [sp]	15.7()	2000	(1)
	1900	Na Ci	80	()	5566.	(0)	112	1578	Na Ci	0 [sp]	10.0()	2380	(1)
G1d (No.1)	1999	Na-Cl	86	38.0 (-)	6062	(2)	H3	1977	Na-Cl	well	18.7 (6.4)	4910	(1)
G2 (No.2)	1965	Na-Cl	98	33.1 (6.4)	1457	(3)(6)	H3a	1978	Na-Cl	well	18.7 (-)	4910	(1)
G2a (No.2)	1966	Na-Cl	98	34.3 (6.4)	4430	(10)(12)	H4	1977	Na-Cl	0 [sp]	15.8 (6.8)	240	(1)
GN2 (No.2)	1970	NaCl	98	39.5 (6.7)	4750	(5)	H4a	1978	Na-Cl	0 [sp]	15.6(-)	284	(1)
GN2a (Open-air bath)	1970	NaCl	-	24.4 (6.6)	5760	(5)	(3) Tanaka (Show	aryo), Nak	agawa, H	annyaji, Ta	akehara s	prings	
GN2b (No.2)	1976	Na-Cl	98	34.0 (6.5)	4800	(7)	TS1	1977	Ca-Cl	0 [sp]	29.8 (6.4)	2860	(1)
GN2c (No.2)	1976	Na-Cl	98	31.0 (6.6)	2800	(7)	TS1a	1978	Ca-Cl	0 [sp]	30.2 (-)	2860	(1)
GN3 (No.3)	1977	Na-Cl	122	37.7 (6.5)	6340	(1)	TS1b	1999	Ca-Cl	0 [sp]	28.0 (-)	2517,	(2)
CN2a (No 2)	1078	No.Cl	199	28.0 (_)	7010	(1)	(Showaryo No.1)	1079	CarCl	0 [cm]	217(_)	2588	(1)
GIN58 (10.5)	1578	Na Ci	122	38.0()	7010	(1)	TS2a	1578	Ca Ci	o (spi	31.7()	2530	(1)
GN3b (No.3)	1977	Na-Cl	122	39.4 (6.6)	5920	(1)	(Showaryo No.2)	1999	Ca-Cl	0 [sp]	24.0 (-)	1489	(2)
GN3c (No.3)	1978	Na-Cl	122	39.8(-)	5910	(1)	TS3 (Showaryo No 3)	1999	Ca-Cl	0 [sp]	24.0(-)	1737	(2)
GN3d (No.3)	1999	Na-Cl	122	41.0 (6.7)	5630	(8)	TS3a	1977	Ca-Cl	0 [sp]	26.6 (6.4)	2460	(1)
GN3e (No.3)	1999	Na-Cl	122	41.0(-)	6098,	(2)	TS3b	1978	Ca-Cl	0 [sp]	26.5(-)	2480	(1)
GNT					6382		TS4			- top1			(2)
(Nakazawa)	1966	Na-Cl	-	- (-)	1652	(5)	(Showaryo No.4)	1999	Ca-Cl	0 [sp]	23.0 (-)	3014	(2)
G4	1966	Na-Cl	0 [hs]	24.7 (6.4)	1974	(9)	TE1	1966	Ca-HCO <sub>3</sub>	0 [hs]	27.4 (7.3)	90	(9)
$G_{2}$	1977	Na-Cl	well	22.8 (6.4)	3540	(1)	TE	1966	Na-HCO <sub>3</sub>	0 [sp]	14.7 (6.1)	21	(9)
G5a	1978	Na-Cl	well	23.9(-)	2830	(1)	TM	1977	Ca-Cl	0 [sp]	17.0 (7.0)	632	(1)
G6	1977	Na-Cl	well	23.3 (6.4)	1390	(1)	TMa	1978	Ca-Cl	0 [sp]	20.4 (-)	521	(1)
G6a	1978	Na-Cl	well	23.1 (-)	1370	(1)	NK1	1977	Ca-Cl	0 [sp]	15.6(6.5)	1990	(1)
G7	1977	Ca-Cl	well	24.4 (6.3)	1810	(1)	NK1a	1978	Ca-Cl	0 [sp]	19.0(-)	2410	(1)
G7a	1978	Ca-Cl	well	24.4(-)	1770	(1)	SZT2a	1978	Ca-Cl	0 [sp]	20.3 (-)	150	(1)
G8	1966	Ca-HCO <sub>3</sub>	0 [sp]	19.8 (7.3)	102	(9)	SZT3	1978	Ca-Cl	0 [sp]	17.9 (-)	1570	(1)
G9a	1978	Ca-Cl	0 [sp]	17.0 (-)	207	(1)	SZT4	1977	Ca-Cl	0 [sp]	16.0 (7.4)	1090	(1)
G10	1978	Na-Cl	well	34.9 (-)	5310	(1)	SZT4a	1978	Ca-Cl	0 [sp]	17.3 (-)	1420	(1)
MD1 (Deep	1969	No-Cl	400	444(67)	9810	(4)	SZ1	1966	Ca-Cl	0 [sn]	19.0 (6.0)	1851	(9)
survey well) MD2 (Deen							(Nakasone) SZ			- t-p1			
survey well)	1969	Na-Cl	1320	60.0 (7.0)	11550	(5)	(Nakasone)	1966	Ca-Cl	0 [sp]	19.8 (6.0)	3480	(4)(12)
MD2a (Deep survey well)	1969	Na-Cl	1320	74.0 (7.2)	11980	(5)	TA (Taivotsushin)	1965	Na-HCO <sub>3</sub>	100	19.0 (7.4)	48	(10)
MD2b [Deep	1970	No-Cl	1320	- (6.5)	11800	(5)	(Taiyotsusiiii)	1966	Co-HCO.	0 [st]	149(76)	4	(9)
survey well]	1010		1020			(0)		1000	eu neo3	0 [54]	11.0 (1.0)		(0)
M1 (No.1)	1965	Na-Cl	230	32.8 (6.5)	3020	(3)	(4) Makiuchi sprii	ng	a a1	of 1			(0)(20)
M1a (No.1)	1966	Na-Cl	230	- (-)	3092	(5)	U1	1966	Ca-Cl	0 [sp]	17.0 (6.2)	1815	(4)(12)
M1b (No.1)	1966	Na-Cl	360	36.6 (6.6)	4175	(10)(12)	U2 (B-13)	1969	Ca-Cl	35	17.1 (6.4)	4920	(5)
M2 (No.2)	1966	Na-CI	360	44.0 (-)	4124	(5)	U3 (Colgate)	1970	Ca-Cl	0 [sp]	17.5 (6.4)	3650	(5)
M2a (No.2)	1977	Na-Cl	360	30.9 (6.6)	6410	(1)	U4	1966	Ca-HCO <sub>3</sub>	0 [sp]	14.6 (7.2)	63	(9)
M2b (No.2)	1978	Na-Cl	360	32.6 (-)	6560	(1)	U4a	1967	Ca-Cl	0 [sp]	16.8 (6.5)	2619	(9)
M2c (No.2)	1999	Na-Cl	360	23.0 (-)	7871	(2)	U5	1966	Ca-HCO <sub>3</sub>	0 [st]	13.4 (7.7)	14	(9)
M2d (No.2)	1999, 2000	Na-Cl	30	27.0(-)	5141, 6133	(2)	U6	1966	Ca-HCO <sub>3</sub>	0 [sp]	13.0 (7.0)	4	(9)
MN3	1976	Na-Cl	600	45.0(-)	7100	(7)	117	1966	Ca-HCO <sub>2</sub>	0 [sp]	- (6.4)	16	(9)
(New No.3) MN3a (New										· • • • • •			
No.3)	1976	Na-Cl	600	47.0 (-)	8800	(7)	F	1966	$Ca-SO_4$	0 [rv]	13.5 (7.7)	33	(9)
MN3b (New No 3)	1977	Na-Cl	600	43.8 (6.7)	7120	(1)	(5) Minakami spri	ng					
MN3c (New	1978	Na-Cl	600	433(-)	7240	(1)	K1	1966	Ca-SO.	well	166(59)	9	(9)
No.3) MN3d (Now	1010		550	10.0()	.240	(1)	111	1000	04 004		-0.0 (0.0)	5	
No.3)	1978	Na-Cl	600	45.1 (-)	7450	(1)	K2	1966	Ca-HCO <sub>3</sub>	0 [pd]	16.8 (6.8)	7	(9)
MN3e (New	1999	Na-Cl	600	43.0 (-)	8509	(2)	K3	1967	Na-HCO <sub>3</sub>	0 [sp]	15.9 (7.6)	39	(9)
MN3f (New	1999,	Ng-Cl	600	46.0 ( )	7622,	(0)	V9-	1007	Nature	-	160(77)	49	(0)
No.3)	2000	INA"CI	000	40.0 (-)	8012	(2)	n 3a Vol	1904	INA-HUO3	O [sb]	10.0 (7.5)	43	(9)
(New No.3)	2007	Na-Cl	600	44.9 (6.8)	6907	(11)	K3b (Matsuinoizumi)	1999	Na-HCO <sub>3</sub>	0 [sp]	17.0 (-)	106	(2)
MN3h	2008	Na-Cl	600	45.2 (6.7)	7079	(8)	K4	1999	Na-HCO <sub>2</sub>	0 [sp]	17.0 (-)	71	(2)
(New No.3) MN3i	0016	N	200	10.0 (0.7)	5000	(0)	(Komoinoizumi)						
(New No.3)	2019	Na-Cl	600	43.8 (6.7)	7002	(8)							

\*1 : sp, spring; hs, hot spring ; pd, pond ; rv, river water; st, stream. \*2, WT, Water temperature. References : (1) Tsurumi (1979), (2) Yoshida et.al. (2002), (3) Noguchi (1967a), (4) Kaken (1983), (5)Kaken (1979), (6) Kasuga (1967), (7) Matsubaya et.al. (1980), (8) Unpublished data, (9) Kitano et.al. (1967), (10) Noguchi et.al. (1969), (11) Tsuyuki et al. (2008), (12) Noguchi (1967b).



Fig. 3 Trilinear diagram for the hot spring and spring waters. D. Deep reservoir ; S. Shallow reservoir. The ML1 and ML2 show the fossil sea waters (FSW, FSW1) and the Na $-HCO_3$  type meteoric water (M) mixing lines, respectively. The location numbers are the same as in Table 1.

Ca-HCO<sub>3</sub>型, Na-HCO<sub>3</sub>型に属し (Fig. 3), 松代群発地震発生当時の遊離 CO<sub>2</sub> ガスは高塩分の 湧水では必ず伴われ, 湧出量の活発な所ほど多い傾向にある (鈴木・高橋, 1969).

加賀井 (G7,7a,9a),田中 (TS1,1a,1b,2,2a,3,3a,3b,4),中川 (TM,TMa,NK1,1a),瀬関 (SZT2a,3,4, 4a, SZ,SZ1),牧内 (U1~3,4a)の湧水は Ca—Cl型に属し,水温は 16~32℃,pH は 6.0~7.4, Cl<sup>-</sup> 濃度は 150~4,920 mg/L を示す (Table 1).Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>,K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>濃度比は現海水と同じな いし低い一方,Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>,Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>濃度比は高く (Fig. 4),Fe 濃度は 0.4~41mg/L 含まれる.東寺尾湧水 (H1~4,1a,3a,4a) は Na—Cl型に属し,水温は 13~19℃,pH は 6.4~7.0, Cl<sup>-</sup>濃度は 240~4,910 mg/L (海水混合比 0.012~0.248)を示す (Table 1).東寺尾湧水 (H1~3,1a,3a) は昔温泉があった場所に近く (Fig. 1a;鈴木・高橋, 1969),水質形成機構は浅層 Na—Cl 型温泉 水と同じであることから,第5章では Na—Cl 型温泉水に含めて検討する.牧内 (F),皆神山山 頂 (K1)の湧水は Ca—SO<sub>4</sub>型,加賀井 (G8),天王山 (TE1),岩沢 (I),牧内 (U4~7),皆神山 山頂 (K2)の湧水は Ca—HCO<sub>3</sub>型,天王山 (TE),般若寺 (TA),皆神山山麓 (K3,3a,3b,4)の 湧水は Na—HCO<sub>3</sub>型に属し (Fig. 1a),水温は 13~20℃ (TE1 の 27℃を除く),pH は 5.9~7.7を 示す.以上からわかるように,Ca—Cl型湧水の水温は Na—Cl型,および SO<sub>4</sub>型,HCO<sub>3</sub>型湧水(TE1 を除く)よりやや高い傾向にある.



Fig. 4 Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> (a), Mg<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> (b), K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> (c), Ca<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> (d), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Cl<sup>-</sup>(e) and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>(f) diagrams for the hot spring and spring waters from the Matsushiro field. D, Deep reservoir ; S, Shallow reservoir. The SMML shows the mixing line of sea water and meteoric water. The location numbers are the same as in Table 1.

## 5. 水質形成機構

海水が関与する温泉水・湧水・調査水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 Cl<sup>-</sup>が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.

 Δ[M] = [M] - [M/Cl]<sub>sea</sub>×[Cl]
 (2)

 ここで、Δ[M]:試料の過剰・欠損する M 成分量、[M]:試料の M 成分の濃度、[M/Cl]<sub>sea</sub>:海水の

 Cl<sup>-</sup> に対する M 成分の濃度、[Cl]:試料の Cl<sup>-</sup> 濃度.以下に、Na—Cl 型温泉水・湧水・調査水と

 Ca—SO4、Ca—HCO3、Na—HCO3、Ca—Cl 型湧水に分けて水質形成機構を検討する.

#### 5.1 Na-Cl型温泉水・湧水・調査水

#### 5.1.1 海底泥質堆積物における間隙水(海水)の形成

浅・深層 Na—Cl 型温泉水の B/Cl モル比は 0.08~0.13 (Cl<sup>-</sup>濃度 2.040~11,800 mg/L) を示し,深 部流体は堆積岩に貯留されていたことが示唆される (Fig. 5a;犬山ら,1999).別所層 (泥岩) は本 地域の北西約 25 km の長野県北部フォッサマグナに分布する油・ガス徴地域の石油根源岩であるこ とが有機炭素量や有機物タイプにより推定されている (加藤ら,2014).加賀井・松代温泉水と松代 深層調査水 (MD2, 2a, 2b) は I を 0.5~10.3 mg/L 含み, I/Cl 濃度比 (0.0001~0.0011) は新潟・秋田・ 茂原油ガス田かん水の範囲 (0.0002~0.0077;加藤,2014,2018;亀井,2001)の下限 (直線 LL) 付近ないしやや上回る (Fig. 5b). 亀井 (2001) は茂原ガス田かん水の化学組成を検討し,Iの起源 として海成堆積物に取り込まれた藻類のような有機物の分解が深く関与することを推察した.松代 群発地震発生以降 (1976年)に採取した加賀井温泉 (GN2b,2c) と松代温泉 (MN3a)の<sup>513</sup>C<sub>2C02</sub> 値 (-2.5~+0.4‰) が重いことを勘案すると (松葉谷ら,1980),前~中期中新世の別所層 (頁岩) および内村層 (頁岩)の起源物質である有機物を含む海底泥質堆積物に閉じ込められた間隙水 (海 水)が浅層 Na—Cl 型温泉水および深層 Na—Cl 型温泉水をもたらした深部流体にそれぞれ進化し たと判断される.東寺尾湧水は別所層 (頁岩)の露出地域に分布し (Fig. 1a),前者に含まれる.

トリリニアダイアグラムからわかるように、浅層 Na-Cl 型温泉水に属する加賀井・松代温泉水 と松代深層調査水(MD1)および東寺尾湧水の多くは化石海水(FSW)と Na-HCO<sub>3</sub>型降水起源 水(M)の混合線(ML1)付近にプロットされることから(Fig. 3),有機物を含む海底泥質堆積 物に閉じ込められた間隙水(海水)が進化した化石海水は Na-HCO<sub>3</sub>型降水起源水で希釈された ことが示唆される.一方、深層 Na-Cl 型温泉水に属する松代深層調査水(MD2, 2a, 2b)は化石 海水(FSW1)に Na-HCO<sub>3</sub>型降水起源水(M)が多少混合したものであり、間隙水の形成方法 は浅層 Na-Cl 型温泉水とほぼ同様と考えられる(Fig. 3).

#### 5.1.2 続成変質による間隙水の進化

#### (1) 硫酸還元反応および方解石生成

Cl<sup>---</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度相関図からわかるように,浅・深層 Na---Cl 型温泉水と東寺尾湧水の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> 当量比 (0.010~0.184) の多くは現海水 (0.100) より低く (ΔSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = -30.1~+1.6 meq/L; Fig. 4e), 初期続成期の埋没過程で有機物を含む海底泥質堆積物 (別所層・内村層頁岩の起源物質) に閉じ込



Fig. 5 B—Cl<sup>-</sup>(a) and I—Cl<sup>-</sup>(b) diagrams for the hot spring and spring waters from the Matsushiro field. D, Deep reservoir ; S. Shallow reservoir. The LL shows the lowest line of the brines from the Niigata, Akita and Mobara oil and gas fields. The sample numbers are the same as in Table 1.

村松容一

められた間隙水(海水)が硫酸還元菌による硫酸還元反応を受けたことが示唆される(平, 2004; 村松ら, 2010;森清ら, 2021).

 $2CH_2O + SO_4^{2^-} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$  (3) 硫酸還元菌活動期に (3) 式で生成した間隙水中の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>は Ca<sup>2+</sup>と反応してコンクリーションの核 などになる方解石の生成に消費されると考えられる (平, 2004).

 $Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$  (4) この炭酸塩コンクリーションは長野県に分布する別所層(シルト岩)に含まれることが報告されて おり(宮嶋ら, 2016),また本地域の南西約 20~40 km の松本 – 上田地域に分布する別所層の石灰 質団塊に,硫酸還元菌活動期に生成した方解石が見出されている(森清ら, 2021).

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が消費されて硫酸還元菌の活動が終り,堆積物の埋没深度が増大して微生物起源メタン生成期に入ると,間隙水はメタン生成菌が活発な環境におかれる.堆積物中に残っている有機物はさらに他の微生物で分解されて二酸化炭素と水素を出し,メタン生成菌がこれらを使って微生物起源メタンを生成する(平, 2004).

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$  (5) 松代温泉井・地表ガス徴から採取した随伴ガスは CO<sub>2</sub> を主とするほか、少量の N<sub>2</sub> と微量の CH<sub>4</sub> を 伴い、 $\delta^{13}C_{CH4}$ 値(-64.1‰)はメタンが微生物起源メタン生成期に生じた有機物の微生物起源で あることを示唆する(加藤ら、2015).

## (2) 火山性物質の Mg-スメクタイト化作用

浅・深層 Na—Cl 型温泉水と東寺尾湧水の Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>当量比 (0.042~0.653) は現海水 (0.037) よ り高い一方 ( $\Delta$ Ca<sup>2+</sup> = +1.8~+59.3 meq/L; Fig. 4d), Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>当量比 (0.035~0.216) のほとん どは現海水 (0.204) より低い ( $\Delta$ Mg<sup>2+</sup> = -56.5~+0.0 meq/L; Fig. 4b). そこで, 硫酸還元反応 および方解石生成後の過剰 Ca<sup>2+</sup>量を $\Phi$ Ca<sup>2+</sup> ( $\Phi$ Ca<sup>2+</sup> =  $\Delta$ Ca<sup>2+</sup> –  $\Delta$ SO4<sup>2-</sup>) とおくと, 浅層 Na—Cl 型 温泉水と東寺尾湧水の $\Phi$ Ca<sup>2+</sup>と $\Delta$ Mg<sup>2+</sup>は逆相関 (相関直線 ML) を示し, また深層 Na—Cl 型温泉 水は直線 $\Phi$ Ca<sup>2+</sup> = - $\Delta$ Mg<sup>2+</sup>付近にプロットされる (Fig. 6a). したがって, 海底泥質堆積物に含ま れる火山性物質の Mg—スメクタイト化によって間隙水の Mg<sup>2+</sup>が消費されて Ca<sup>2+</sup>が溶出したと推 定される (Lawrence et al., 1975; 酒井・大木, 1978; Scholz et al., 2013).



Fig. 6  $\Phi Ca^{2+} - \Delta Mg^{2+}(a)$  and  $(\Phi Ca^{2+} + \Phi Na^+) - \Delta Mg^{2+}(b)$  diagrams for the Na—CI type waters from the Matsushiro field. D, Deep reservoir ; S, Shallow reservoir. The location numbers are the same as in Table 1.

76

 $[(K, Na)O, MgO, CaO, Al_2O_3, SiO_2] + 7H_4SiO_4 + Mg^{2+} + nH_2O$ 

 $\rightarrow 2(K, Na)_{0.5}(Mg, Al)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot (n+12)H_2O + Ca^{2+}$ 

### (3) スメクタイトのイライト化作用

後期続成期に入り,埋没深度が増加して地温が70℃近くになると微生物の活動は除々に減少し, 海底泥質堆積物中の有機物は熱分解によってカルボキシル基を除去する反応を受けるようになり, 酢酸 CH<sub>3</sub>COOH の場合には次の反応でメタンが生成される(平, 2004).

 $CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_4 + H_2CO_3$ 

(7)

(6)

加賀井・松代温泉(GN3e,M2d など)と地表ガス徴から採取したメタンのδ<sup>13</sup>C<sub>CH4</sub>値(-48.1~-26.3‰)は長野県北部フォッサマグナの油・ガス徴地域と同様に、メタンが熱分解起源メタン生成 期に生じた有機物の熱分解起源であることを示唆する(加藤ら、2014、2015;吉田ら、2002).

浅層 Na—Cl 型温泉水および湧水のδ<sup>18</sup>O 値と Cl<sup>-</sup>濃度の関係を Fig. 7 に示す(松葉谷ら, 1980; 吉田ら, 2002). 浅層 Na—Cl 型温泉水は化石海水 ISW と Na—HCO<sub>3</sub> 型降水起源水 MW を結ぶ相 関直線 ML1 付近にプロットされる.スメクタイトは 58~142℃でイライトに変換する(Freed and Peacor, 1989). 出発物質にスメクタイトを用いたスメクタイトのイライト化の変換実験によれば, スメクタイト/イライト混合層鉱物に占めるイライトの割合が高まるにつれて,スメクタイトのイ ライト化に伴う<sup>18</sup>O に富む層間水の脱水反応が進み,化石海水のδ<sup>18</sup>O 値は現海水よりやや高くな る(Whitney and Northrop, 1988;大沢ら, 2010). このδ<sup>18</sup>O 値と Cl<sup>-</sup>濃度の関係は東地中海の泥 火山で掘削回収されたコアに含まれる間隙水で報告されており,深くなるに伴って SITL (ODP)



Fig. 7  $\delta^{18}$ O—Cl<sup>-</sup>diagram for the hot spring and spring waters from the Matsushiro field. S, Shallow reservoir. The MW shows the Na—HCO<sub>3</sub> type meteoric water. The SSW shows the fossil sea water equilibrated with smectite. The ISW shows the fossil sea water equilibrated with illite predominant interstratified illite/smectite minerals. The ML1 shows the mixing line of the Na—HCO<sub>3</sub> type meteoric water and the fossil sea water equilibrated with illite predominant interstratified illite/smectite minerals. The SITL (ODP) and SITL show the transition trends of smectite to illite in the ODP project and Matsushiro field, respectively. の逆相関が認められている (Dählmann and Lange, 2003).

前述したように、浅層 Na—Cl 型温泉水をもたらした深部流体の本源である海底泥質堆積物に閉 じ込められた間隙水(海水)は埋没過程で周辺の堆積物を構成する火山性物質の <sup>18</sup>O 値に富む Mg ースメクタイト化を受けており、間隙水(海水)はスメクタイトと化学平衡にあるややマイナス のδ<sup>18</sup>O 値をもつ仮想化石海水(SSW)へ変化する(Hoefs, 1973).その後、堆積物の埋没深度の 増大に伴う地温上昇によりスメクタイト-イライト変換が進むと、仮想化石海水はSITL(ODP) の傾きで直線 SITL に沿って変化し、相関直線 ML1 との交点(ISW)に達する.浅層 Na—Cl 型 温泉水をもたらした深部流体は交点(ISW)の化石海水が Na—HCO<sub>3</sub> 型降水起源水(MW)と混 合したものであるから、スメクタイトのイライト化を受けたと判断される.松代深層調査水(MD2, 2a, 2b)のδ<sup>18</sup>O 値は分析されていないが、水温(60~74℃)はスメクタイト-イライト変換温度(58 ~142℃)に収まり、深層 Na—Cl 型温泉水をもたらした深部流体も本変換を受けた可能性が高い. スメクタイトのイライト化は温度に依存するので、石英閃緑岩・ひん岩類の貫入による熱的影響も 受けたと考えられる.

5.1.3 石英閃緑岩・ひん岩類の貫入後の深部流体の変化,および Na-Cl 型深部流体の形成

中~後期中新世に、石英閃緑岩・ひん岩類が内村層・別所層に貫入する. 松代群発地震地域で発 生した地すべりの原因を解明する目的で、岩沢-滝本間の奇妙山山麓近くに掘削された調査井の地 質調査結果によれば、未風化の奇妙山安山岩の下位に風化石英閃緑岩が分布する(松林・望月, 1967).風化石英閃緑岩は牧内地すべり地区の東方山腹にも分布し、ここでは石英閃緑岩の上位が 粘土状に風化しており、粘土鉱物はスメクタイトである可能性が高い(第5.2.2項で詳述).石英 閃緑岩・ひん岩の主成分鉱物である斜長石は中性長石~曹灰長石からなるので(黒田, 1968),灰 長石(端成分)と仮定すると、後期中新世以後に陸地化した後(森本ら, 1966;森清ら, 2021), 地下に浸透した降水による灰長石の化学的風化作用でCa-スメクタイトが生成したと考えられる.

1.17CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>+2CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O+1.33SiO<sub>2</sub> → Ca<sub>0.17</sub>Al<sub>234</sub>Si<sub>3.66</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>+Ca<sup>2+</sup>+2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (8) (1) 陽イオン交換反応, Na-HCO<sub>3</sub>型降水起源水による希釈

Figure 6a からわかるように、浅層 Na—Cl 型温泉水と東寺尾湧水は直線 $\Phi$ Ca<sup>2+</sup> =  $-\Delta$ Mg<sup>2+</sup>より  $\Phi$ Ca<sup>2+</sup>にかなり過剰である。粘土鉱物に対する主要な陽イオンの吸着力の大きさは Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>> K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>であるが(藤貫ら,1967)、これに従わない場合があることを池田(1985)は海水と堆積物・ 岩石の相互作用に関する実験で明らかにした。それによれば、Cl<sup>-</sup>濃度が増加するとき、粘土層の Ca<sup>2+</sup>に富むイオン交換体と海水がイオン交換反応を行って、Ca<sup>2+</sup>に富む塩水化地下水と Na<sup>+</sup>に富む イオン交換体が形成される。この実験結果に基づけば、Ca—スメクタイトが粘土層の Ca<sup>2+</sup>に富む イオン交換体に相当し、浅層 Na—Cl 型深部流体(海水に相当)が石英閃緑岩・ひん岩類の割れ目 を流動する過程で、風化生成物である Ca—スメクタイト((8)式)の Na—スメクタイト化が進み、 深部流体の Ca<sup>2+</sup>濃度が一層増加したと推察される。

 $6Ca_{0.167}Al_{233}Si_{367}O_{10}(OH)_2 + 2Na^+ \rightarrow 6Na_{033}Al_{233}Si_{367}O_{10}(OH)_2 + Ca^{2+}$  (9) 第 5.1.1 項で述べたように,浅層 Na—Cl 型温泉水と東寺尾湧水,および深層 Na—Cl 型温泉水を もたらした Na—Cl 型深部流体は化石海水が Na—HCO<sub>3</sub> 型降水起源水で希釈されたものである. 加賀井・松代温泉水 (GN2,GN3d,MN3g,h,i),松代深層調査水 (MD1) は Na—スメクタイトに過 飽和であることを勘案すると (Fig. 8a),陸地化した後,地下に浸透した降水が広域流動過程で火 山性物質 (曹長石組成)の Na—スメクタイト化作用を受けて,Na—HCO<sub>3</sub> 型降水起源水が形成さ れたと判断される.

2.33NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+2CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O → Na<sub>0.33</sub>Al<sub>233</sub>Si<sub>367</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>+2Na<sup>+</sup>+2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+3.32SiO<sub>2</sub> (10) これらの作用が化石海水に関与したと仮定し、火山性物質のNa-スメクタイト化後の過剰Na<sup>+</sup> 量を $\Phi$ Na<sup>+</sup> ( $\Phi$ Na<sup>+</sup> =  $\Delta$ Na<sup>+</sup> -  $\Delta$ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) とおいて, ( $\Phi$ Ca<sup>2+</sup> +  $\Phi$ Na<sup>+</sup>) と $\Delta$ Mg<sup>2+</sup>の関係をみると, 浅 層 Na—Cl 型温泉水と東寺尾湧水のほとんどは直線 ( $\Phi$ Ca<sup>2+</sup> +  $\Phi$ Na<sup>+</sup>) = - $\Delta$ Mg<sup>2+</sup>付近にプロット される (Fig. 6b). したがって, 浅層 Na—Cl 型深部流体は浅層 Na—Cl 型温泉水・湧水になる過 程で,火山性物質の Mg—スメクタイト化,陽イオン交換反応 ((9)式), Na—HCO<sub>3</sub> 型降水起源水 による希釈を受けたと推定される.

#### (2) 黄鉄鉱の酸化作用

加賀井・松代温泉水 (Na—Cl型) と東寺尾湧水の pH は 6.4~7.0,分析値がある前二者の Fe 濃度は 7.6~20.7 mg/L を示す. 硫酸還元菌による硫酸還元が進行している場合,温泉水に残留する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の $\delta^{34}$ S 値は次第に上昇するが,加賀井温泉 (GN2c)と松代温泉 (MN3)の $\delta^{34}$ S 値 (+14.1~16.1‰;松葉谷ら,1980) は海水の値 (+21.5‰)よりやや軽い.前述したように,加賀井温泉井 (G2) の地下に分布する別所層 (頁岩) とひん岩には多量の黄鉄鉱が含まれており (春日,1967), Fe は 降水の地下浸透による黄鉄鉱の酸化作用によってもたらされたと判断される.

 $\operatorname{FeS}_2 + 7/2 \cdot O_2 + H_2O \rightarrow \operatorname{Fe}^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$ 

(11)

#### (3) Na-Cl 型深部流体の水質形成機構

以上の結果をまとめると、浅層 Na—Cl 型温泉水と東寺尾湧水、および深層 Na—Cl 型温泉水を もたらした浅・深層 Na—Cl 型深部流体の水質形成機構は次のとおりである。前~中期中新世に別 所層・内村層(頁岩)の起源物質である有機物を含む海底泥質堆積物に閉じ込められた間隙水(海 水)は、初期続成期の埋没過程で硫酸還元反応および方解石生成、火山性物質の Mg—スメクタイ ト化、スメクタイトのイライト化を受けるとともに、圧密作用により間隙水(化石海水)は漸次別 所層・内村層(頁岩の割れ目,砂岩)に移流・貯留された。その後、中~後期中新世に石英閃緑岩・ ひん岩類が貫入すると、化石海水は本岩類の変質鉱物である Ca—スメクタイトとの陽イオン交換 反応(浅層 Na—Cl 型深部流体),Na—HCO3型降水起源水による希釈、黄鉄鉱の酸化作用(同) を受けた。

前述したように,加賀井・松代温泉水,松代深層調査水 (MD2, 2a, 2b) は遊離 CO<sub>2</sub> ガスを伴う. 松代群発地震発生以降 (1996~2005) に採取した加賀井・松代温泉水 (G1d, GN3e, M2d, MN3f など) に含まれる遊離 CO<sub>2</sub> ガスの  $\delta^{13}$ C<sub>co2</sub> 値 (-6.0~-3.1‰) は, Ca-Cl 型湧水と同様に, CO<sub>2</sub> のマグ マ起源を示唆しており (鈴木, 1997;吉田ら, 2002;牧野ら, 2006;加藤ら, 2015), Na-Cl 型



Fig. 8 Water temperature versus saturation index for the deep fluids. (a) Na-smectite, (b) Anhydrite. The location numbers are the same as in Table 1.

温泉水はこの CO<sub>2</sub> ガスのエアリフト効果で自噴している.

## 5.2 Ca-SO<sub>4</sub>, Ca-HCO<sub>3</sub>, Na-HCO<sub>3</sub>, Ca-Cl型湧水

## 5.2.1 Ca-SO<sub>4</sub>, Ca-HCO<sub>3</sub>, Na-HCO<sub>3</sub>型湧水

1966 年 9 月,牧内地区で大地すべりが発生した. その直後に湧水 (G8, TE, TE1, U4, 6, 7, K3, 3a, 3b, 4)のほか,川 (I, U5, F),池 (K2),井戸 (TA, K1)から採取された SO4型, HCO3型湧水の多くは,奇妙山・皆神山と扇状地 (瀬関地区など)の表層を流動する地下水,すなわち降水起源水に由来する.

 $Ca - SO_4$  型湧水(F,K1) は $\Delta Ca^{2+} \geq \Delta SO_4^{2-}$ が直線 $\Delta Ca^{2+} = \Delta SO_4^{2-}$ 付近にプロットされ,硬石膏 に不飽和である(Figs. 8b, 9a).火山の噴気孔周辺には硬石膏・石膏が一般的に見られ(例えば, 曽屋ら,1983), Ca - SO<sub>4</sub> 型湧水(F,K1) は降水が奇妙山・皆神山の火山活動に関連して生成した 硬石膏・石膏を溶解して形成されたと推定される.

奇妙山・皆神山などの普通輝石紫蘇輝石安山岩を構成する斜長石斑晶は曹灰長石からなる(塩野入,1970;日本道路公団ら,2000). 灰長石(端成分)の風化作用(Ca-スメクタイト化)は(8)式のとおりであり,Ca-HCO<sup>3</sup>型湧水(G8,TE1,I,U4~7,K2)は斜長石の風化作用を受けた可能性が高い.また,Na-HCO<sup>3</sup>型湧水(TE,TA,K3,3a)は火山性物質のNa-スメクタイト化作用(10)式)を受けたと考えられる(日本道路公団ら,2000). これらのHCO<sup>3</sup>型湧水のなかには,Mg<sup>2+</sup>をかなり含むものがある(Fig.3).紫蘇輝石と同じ斜方輝石に属する頑火輝石(Mg端成分)の風化作用は次式のとおりであり,輝石の風化作用を受けた可能性が高い.

 $MgSiO_3 + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2HCO_3^{-} + SiO_2$ 

(12)

Ca—HCO<sub>3</sub>型湧水とNa—HCO<sub>3</sub>型湧水の多くは $\Delta Ca^{2+} \geq \Delta SO_4^{2-}$ 間に正相関が認められ,硬石膏 に不飽和であることを勘案すると,Ca—SO<sub>4</sub>型湧水と同様に硬石膏・石膏の溶解作用を受けたと 判断される (Figs. 8b, 9a). Figure 9a からわかるように,HCO<sub>3</sub>型湧水の多くは直線 $\Delta Ca^{2+} = \Delta SO_4^{2-} \pm 0 \Delta Ca^{2+} ca^{2+} ca^{2-} = \Delta SO_4^{2-} \pm 0 \Delta Ca^{2+} ca^{2+} ca^{2-} ca^{2+} = \Delta SO_4^{2-} = \Delta SO_4^{2$ 



Fig. 9  $\Delta Ca^{2+} - \Delta SO_4^{2-}$  (a) and  $(\Phi Ca^{2+} + \Delta Mg^{2+} + \Delta Na^+) - HCO_3^-(b)$  diagrams for the SO<sub>4</sub> and HCO<sub>3</sub> type waters from the Matsushiro field. The location numbers are the same as in Table 1.

で硬石膏・石膏の溶解作用,火山ガラス・斜長石・輝石の風化作用を種々の程度に受けて,HCO<sub>3</sub> 型湧水が形成されたことがわかる。

松代群発地震発生当時およびそれ以降の SO<sub>4</sub> 型, HCO<sub>3</sub> 型湧水(TE1 を除く)は遊離 CO<sub>2</sub> ガス を伴わない. 牧内地すべりの発生直後に湧出した Na—HCO<sub>3</sub> 型湧水(TE; 水温 14.7℃)も同様で あるが, その近くの遊離 CO<sub>2</sub> ガスを伴う湧水(TE1; 水温 27.4℃で高い)は Ca<sup>2+</sup>と CI<sup>-</sup>に富む Ca —HCO<sub>3</sub> 型に変化している(Table 1, Fig. 3; Kitano et al., 1967; 北野ら, 1968). このように, 遊離 CO<sub>2</sub> ガスを伴うと湧水の水質が変化する理由は次のように説明できる. ひん岩類に接する別 所層(頁岩の割れ目・砂岩)に貯留される Ca—CI 型深部流体が松代群発地震の発生で発達した松 代地震断層帯の縦型割れ目に沿って CO<sub>2</sub> の効果で上昇し, Na—HCO<sub>3</sub> 型湧水(TE)をもたらした 表層を流動する Na—HCO<sub>3</sub> 型降水起源水にいくらか混入して Ca—HCO<sub>3</sub> 型湧水(TE1)が形成さ れた. このような Ca—CI 型深部流体の HCO<sub>3</sub> 型降水起源水への関与は第5.2.2 項(3)で取り扱う.

#### 5.2.2 Ca — Cl 型湧水

#### (1) 海底泥質堆積物における間隙水(海水)の形成と進化

牧内地すべり地区の Ca-Cl 型湧水(U1~3; Cl<sup>-</sup>濃度 1,815~4,920 mg/L)は B/Cl モル比(0.08) が松代深層調査水 (MD2a; Cl<sup>-</sup>濃度 11,980 mg/L)の値に等しく (Fig. 5a),牧内地区の深部に伏 在する内村層(頁岩;Fig.1b)の起源物質である海底泥質堆積物が貯留母岩になっていると推定 される.一方.扇状地にある瀬関地区の Ca-Cl 型湧水 (SZ; Cl-濃度 3,480 mg/L) の B/Cl モル 比も 0.08 を示す(Fig. 5a). 瀬関地区の深部には別所層(頁岩)が伏在しており(Fig. 1b), Ca-Cl型湧水(瀬関・加賀井・田中・中川)の貯留母岩は別所層(頁岩)の起源物質である海底泥質 堆積物と判断される. Ca-Cl型湧水(牧内,瀬関)はIを0.22~3.4 mg/L含み, I/Cl濃度比(0.0001 ~0.0007) は新潟・秋田・茂原油ガス田かん水の下限(直線LL)付近にある(Fig. 5b). また. Ca 期に生じた有機物の熱分解起源であることを示唆する(吉田ら, 2002). さらに, Ca---Cl 型湧水 (TS1b,2a,3.4)のδ<sup>is</sup>O 値と CI<sup>-</sup>濃度は化石海水 ISW と Na-HCO<sub>3</sub>型降水起源水 MW を結ぶ相関直 線 ML1 付近にプロットされる(Fig. 7). これらの結果は Na―Cl 型温泉水と共通しており,Ca― Cl 型湧水をもたらした Ca—Cl 型深部流体は Na—Cl 型温泉水の水質形成機構で述べた続成変質に よる間隙水の進化(第5.1.2項)を経験したと判断される.すなわち、Ca-Cl型湧水(牧内)の 形成には、内村層(頁岩)の起源物質である有機物を含む海底泥質堆積物に閉じ込められた間隙水 (海水) 由来の深層 Na-Cl 型深部流体, Ca-Cl 型湧水(加賀井・田中・中川・瀬関)の形成には, 別所層(頁岩)の起源物質である有機物を含む海底泥質堆積物に閉じ込められた間隙水(海水)由 来の浅層 Na-Cl 型深部流体が関与する.

#### (2) 陽イオン交換反応

Ca-Cl型湧水が出現する牧内・加賀井・田中・中川・瀬関地区付近の地表・地下には石英閃緑岩・ ひん岩類が分布する(Fig. 1).牧内地すべり地区の調査井(U2)における掘削中の湧水は深度 10m付近の沖積層で発生し,湧出量は石英閃緑岩中で次第に増加しながら孔底深度35mまで続く (岸本,1969).本地区の東方山腹に分布する石英閃緑岩の上位は粘土状に風化することを考慮する と,沖積層,沖積層と風化石英閃緑岩の境界,および風化石英閃緑岩の割れ目が深部流体の流動の 場となり,ここを通じた湧水が地すべりの重要な誘因と判断されるが(松林・望月,1967;飯島, 1969;川上,1969),風化石英閃緑岩に含まれる粘土鉱物は同定されていない.

牧内地すべり地区と同じ深成岩が分布する広島県下(呉,中津岡川,加計町草尾)の白亜紀の黒 雲母花崗岩地域でも1967~88年に斜面崩壊が発生した.この崩壊斜面はほとんど新鮮ないし弱い 風化層の上位を粘土細脈が発達する風化層が覆っており,粘土鉱物は雲母,スメクタイト,カオリ ナイトからなる.このうち,スメクタイトは水を吸収して膨張する性質があって多量の雨が降って 風化層が水を保持できずに崩壊を起こしており(北川,1996),牧内地すべり地区の風化石英閃緑 岩に含まれる粘土鉱物もスメクタイトである可能性が高い.

Ca-Cl 型湧水 (牧内) のΔCa<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>濃度相関図を Fig. 10a に示す. 陽・陰イオンに占める Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup>の割合は松代深層調査水(MD2, 2a, 2b)のなかで松代深層調査水(MD2a)が最も高いこと から、松代深層調査水(MD2a)が最も深層 Na―Cl 型深部流体を反映すると考えられる(Fig. 3)。 図中,直線ΔCaLaはCa-Cl型湧水(牧内)の形成に関与する深層Na-Cl型深部流体(MD2a 相当)の希釈線であり、その線上の $\Delta Ca^{2+}$ をLd $\Delta Ca^{2+}$ (U2で例示)とすると、Ca-Cl型湧水(牧 内) に含まれる Ca<sup>2+</sup>の深層 Na—Cl 型深部流体からの変化量 ( $\varepsilon$ Ca<sup>2+</sup>) は $\varepsilon$ Ca<sup>2+</sup> =  $\Delta$ Ca<sup>2+</sup> – Ld $\Delta$  $Ca^{2+}$ で求められる.同様に求めた $\epsilon Na^+ \geq \epsilon Ca^{2+}$ の関係をみると、Ca—Cl型湧水(牧内)は直線  $\epsilon$ Ca<sup>2+</sup> = -εNa<sup>+</sup>付近にプロットされる (Fig. 10b). 次に, Ca-Cl型湧水 (加賀井・田中・中川・ 瀬関)の形成に関与する浅層 Na-Cl 型深部流体の希釈線(直線ΔCaLs)のΔCa<sup>2+</sup>をLsΔCa<sup>2+</sup>(S1 で例示)とすると、Ca-Cl型湧水(加賀井・田中・中川・瀬関)に含まれる Ca<sup>2+</sup>の浅層 Na-Cl 型深部流体からの変化量( $\varepsilon$ Ca<sup>2+</sup>)は $\varepsilon$ Ca<sup>2+</sup> =  $\Delta$ Ca<sup>2+</sup> - Ls $\Delta$ Ca<sup>2+</sup>で示される. 同様に求めた $\varepsilon$ Na<sup>+</sup>と  $\varepsilon Ca^{2+}$ の関係をみると、Ca—Cl型湧水(加賀井・田中・中川・瀬関)は直線  $\varepsilon Ca^{2+} = - \varepsilon Na^{+}$ 付近 にプロットされる(Fig. 10b). これらの結果によれば, Na—Cl 型深部流体が上昇する過程で流体 の Na<sup>+</sup>と石英閃緑岩・ひん岩類に含まれる Ca-スメクタイトの陽イオン交換反応が行われた結果。 Ca-Cl 型深部流体が形成されたことがわかる. Ca-スメクタイトと Na+に富む海水間での陽イ オン交換反応は伊豆半島の海岸地域(甘露寺, 1987)や鶴巻温泉(石坂ら, 1986; Muramatsu et al., 2011)のCa-Cl泉で報告されている.

#### (3) 降水起源水による希釈

松代群発地震は地すべり地区や扇状地などの湧水に水質変化をもたらした. 牧内地すべりの発生 直後(1966年9月)の牧内湧水(U4,4a)は希薄なCa-HCO<sup>3</sup>型降水起源水(U4;Cl<sup>-</sup>濃度 63 mg/L)であったが,1967年2月になるとCa-Cl型(U4a;Cl<sup>-</sup>濃度2,619 mg/L)に変化した(Fig.3; Kitano et al., 1967,北野ら,1968).同様の現象は瀬関地区でも認められ,松代群発地震で発達し た扇状地堆積物の地割れから噴出したCa-Cl型湧水(SZ,SZ1)の初期はCl<sup>-</sup>濃度が低い低温の降 水起源水であったが,1966年9月から遊離CO<sup>3</sup>ガスを伴うCa-Cl型深部流体の混合によって湧



Fig. 10  $\Delta Ca^{2+}-Cl^-$  diagram for the Na-Cl and Ca-Cl type waters (a), and  $\varepsilon Ca^{2+}-\varepsilon Na^+$ diagram for the Ca-Cl type water (b) from the Matsushiro field. D. Deep reservoir; S. Shallow reservoir. The location numbers are the same as in Table 1.

出量と CI-濃度は増加(SZ1 はその過程にある)して,同年 10 月頃にはほぼ安定化した(12 月の SZ; CI-濃度 3,480 mg/L). その後,湧出量は次第に減少して翌年 1 月に枯渇したが,CI-濃度は減少しなかった(野口ら,1970).これらの湧水に見られる水質変化は,Ca-CI型深部流体が表層 を流動する HCO<sub>3</sub> 型降水起源水と混合したことに起因する.

#### (4) Ca-Cl型湧水の水質形成機構

松代群発地震発生以降(1996~2006)に採取した松代地震断層帯の Ca—Cl 型湧水(TS1b など) に含まれる遊離 CO<sub>2</sub> ガスの δ<sup>13</sup>C<sub>co2</sub> 値(-8.0~-5.1‰)は CO<sub>2</sub> のマグマ起源を示唆する(鈴木, 1997;吉田ら,2002;当舎ら,2008).また,松代地震断層帯から採取した土壌ガスの He 同位体 比は He の上部マントルのマグマ起源を示唆し,安山岩質マグマの結晶化に伴って揮発性ガス(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He など)が放出されたと推定される(Wakita et.al., 1978;鈴木,1997;吉田ら,2002;当 舎ら,2008;加藤ら,2015).これらの推論を考慮すると,Ca—Cl 型湧水の水質形成機構は次の ようにまとめられる.Na—Cl 型深部流体が松代群発地震時にマグマ活動に伴う地震発生で石英閃 緑岩・ひん岩類付近に生じた割れ目を介して,マグマから付加された CO<sub>2</sub>のエアリフト効果で上 昇し,流体の Na<sup>+</sup>と石英閃緑岩・ひん岩類に含まれる Ca—スメクタイトとの陽イオン交換反応で Ca—Cl 型深部流体になった後,表層を流動する HCO<sub>3</sub>型降水起源水で希釈されて Ca—Cl 型湧水 が形成された.Ca—Cl 型湧水のほとんどは Ca—スメクタイト化が進んだ表層風化帯を上昇流動 して自然湧出するのに対して,浅層 Na—Cl 型温泉水のほとんどはケーシングで表層の降水起源水 を遮断した掘削井を用いて表層風化帯より深部から回収しており,深部流体の流動の場における地 層中の Ca—スメクタイトの多寡が湧水と温泉水の水質を決定づけている.

#### 6. まとめ

松代群発地震地域の地震発生当時およびそれ以降に採取された温泉水・湧水・調査水の主成分お よび安定同位体比に関する分析データを収集し,地質鉱物学的視点で水質形成機構を検討した結果, 深部流体の水質形成機構は次のとおりである.

(1) 加賀井・松代温泉水,東寺尾湧水,松代深層調査水(MD1) は浅層 Na-Cl型に属し,ひん 岩類に接する別所層(頁岩の割れ目・砂岩)を浅部貯留層に,また松代深層調査水(MD2,2a,2b) は深層 Na-Cl型に属し,内村層(頁岩の割れ目,砂岩)を深部貯留層にしている.前~中期中新 世に有機物を含む海底泥質堆積物(別所層・内村層頁岩の起源物質)に閉じ込められた間隙水(海 水)は続成期の埋没過程で硫酸還元反応および方解石生成,火山性物質の Mg-スメクタイト化, スメクタイトのイライト化を受けるとともに,圧密作用により間隙水(化石海水)は漸次別所層・ 内村層(頁岩の割れ目,砂岩)に移流・貯留された.その後,中~後期中新世に石英閃緑岩・ひん 岩類が貫入すると,化石海水は本岩類の変質鉱物である Ca-スメクタイトとの陽イオン交換反応 (浅層 Na-Cl型深部流体),Na-HCO3型降水起源水による希釈,黄鉄鉱の酸化作用(同)を受 けて Na-Cl型深部流体になった.

(2) 松代群発地震で発生した湧水は Ca-Cl 型を主とするほか, Ca-SO4 型, Ca-HCO3 型, Na -HCO3型, Na-Cl型(東寺尾湧水)からなる. SO4型, HCO3型湧水は表層を流動する降水起 源水に由来し, SO4型湧水は降水が硬石膏・石膏の溶解作用を受けて, また HCO3型湧水はさらに 火山ガラス・斜長石・輝石の風化作用を種々の程度に受けて形成された. Ca-Cl 型湧水の形成に は浅・深層 Na-Cl 型深部流体が関与し, これらの深部流体が松代群発地震時にマグマ活動に伴う 地震発生で生じた縦型割れ目に沿って上昇し, Ca-スメクタイトとの陽イオン交換反応, 表層を 流動する HCO3型降水起源水の希釈を受けて Ca-Cl 型湧水になった.

#### 謝 辞

匿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致します.

#### 引用文献

- 防災科学技術研究所(1979):防災科学技術研究資料第41号. 松代群発地震資料(3)一地下水に 関する資料集(その1)一. 198 p.
- 防災科学技術研究所 (1983): 防災科学技術研究資料第79号. 松代群発地震資料 (4) 一地下水に 関する資料集 (その2) 一. 199-475.
- Dählmann, A. and De Lange, G. J. (2003) : Fluid-sediment interactions at Eastern Mediterranean mud volcanoes : a stable isotope study from ODP Leg 160. Earth and Planetary Science Letters, **212**, 377–391.
- 藤貫 正,藤井紀之,武司秀夫(1967):粘土の陽イオン交換容量(CEO)の測定と交換性陽イオンの定量.地質ニュース,156,10-14.
- Freed, R. L. and Peacor, D. R. (1989) : Variablility in temperature of the smectite/illite reaction in Gulf Coast sediments. Caly Minerals, 24, 171-180.
- Hoefs, J. (1973): Stable Isotope Geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 同位体地球化 学の基礎. 和田秀樹, 服部陽子訳. 383 p, シュプリンガー・ジャパン, 東京.
- 池田喜代治(1985):海岸平野における塩水化地下水の水・堆積物相互作用と化学組成.陸水学雑誌,46,303-314.
- 犬山文孝,島田寛一,鴇田洋行,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,87,245-281.
- 飯島 弘(1969):松代周辺の表層地質と地盤災害。防災科学技術総合研究報告, 18, 103-115.
- 石坂信之, 粟屋 徹, 平野富雄(1986): 鶴巻温泉の化学成分の経年変化. 神奈川県温泉地学研究 所報告, 17, 115-126.
- 亀井玄人 (2001): 茂原ガス田の地下水に含まれるヨウ素の起源と挙動. 資源地質, 51, 145-151.
- 甘露寺泰雄(1987):伊豆半島の海岸地域に分布する塩化物泉の化学組成と海水―岩石相互作用に 関する研究.温泉工学会誌,21,70-80.
- 金子隆之,清水 智,板谷徹丸(1991):松代周辺に分布する鮮新~更新世火山岩類のK-Ar年 代.火山,36,193-195.
- 加藤碵一,赤羽貞幸(1986):長野地域の地質.地域地質研究報告(5万分の1地質図幅),地質調 査所,120 p.
- 加藤 進(2014):秋田地域の油・ガス田地層水の地球化学.地下水学会誌,56,299-307.
- 加藤 進(2018):新潟地域の油・ガス田地層水の地球化学. 石技誌, 83, 257-266.
- 加藤 進,西田英毅,岩野裕継(2014):長野県北部フォッサマグナ地域における原油・天然ガス の地球化学.石油技術協会誌, 79, 171-179.
- 加藤 進,西田英毅,岩野裕継(2015):長野県松代地域における天然ガスおよび地層水の地球化 学.日本地質学会第122年学術大会要旨,R11-O-3.
- 春日 功(1967):松代地震による加賀井温泉の変化.地学雑誌, 76, 76-86.
- 川上 浩 (1969):裾花・牧内地すべりの安定解析.地すべり、5 (4)、1-8.
- 北川隆司(1996):花崗岩の斜面崩壊方向の指標としての粘土細脈. 応用地質, 37, 64-72.
- Kitano, Y., Yoshioka, R., Okuda, F. and Okunishi, K. (1967) : Geochemical study of ground waters in the Matsushiro area. Part 1 : Chemical composition of ground waters, Bull. Disas. Prev.

Res. Inst. Kyoto Univ., 17, 47-71.

- 北野 康,吉岡龍馬,奥田節夫,奥西一夫(1968):松代地すべり地湧水の地球化学的研究.京大 防災研究所年報,第11号A,645-655.
- 岸本良次郎(1969):松代地震により発生した地すべりと湧水.地すべり, 6(2), 1-9.

黒田吉益(1968): 偏光顕微鏡と岩石鉱物.343 p, 共立出版, 東京.

Lawrence, J. R., Gieskes, J. M., and Broecher, 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.

牧野禎紀,戸高法文,阿島秀司,中西繁隆,當舎利行,宮越昭暢,高倉伸一,岩崎 収(2006): ナチュラルアナログ手法による CO₂ 地中貯留での環境影響及び安全管理─長野県松代地域にお ける浅層ボーリング調査について一.日本地球惑星科学連合 2007 年大会予稿集,L217-P005.

松林正義,望月巧一(1967):長野県松代地区の地すべりについて.新砂防,20(3),1-8.

- 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.
- 宮嶋佑典,延原尊美,小池伯一(2016):長野県中部中新統別所層の冷湧水炭酸塩岩より産出する シロウリガイ類の種多様性.日本地球惑星連合大会講演要旨,BPT08-P01.
- 森清寿郎,小関和輝,石田朋志(2021):松本―上田地域の中新統別所層に産する炭酸塩団塊の成因. J. FAC. SCI. SHINSHU UNIVERSITY, 50, 91 p.
- 村松容一,近藤史也,千葉 仁,早稲田 周,長島秀行(2010):関東山地北縁における非火山性 温泉の水質および安定同位体比とその地質学的解釈.温泉科学,60,4-21.
- 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.
- 森本良平,村井 勇,松田時彦,中村一明,恒石幸正,吉田鎮男(1966):松代群発地震地域とその周辺地方の地質.東京大学地震研究所彙報,44,423-445.
- 中村一明(1971):松代地震から学んだこと―手に入れた地震制御へのデータ―. 科学朝日, 10, 127-133.
- 日本道路公団,長野県教育委員会,長野県埋蔵文化財センター(2000):第3章 遺物の理化学的 分析 第1節 石製の遺物 47-201. 上信越自動車道埋蔵文化財発掘調査報告書5-長野市内 その3- 松原遺跡 弥生・総論5 弥生中期・石器本文.
- 野口喜三雄(1967a):松代地震と温泉.化学と工業,20,113-116.
- 野口喜三雄(1967b):長野県の温泉の化学成分.温泉科学,18,47-64.
- 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,21,134-144.
- 奥澤 保,塚原弘昭(2001):松代群発地震地域に湧出する深層地下水. 地震 2,53,241-253.
- 大沢信二,網田和宏,山田 誠,三島壮智,風早康平(2010):宮崎平野の大深度温泉井から流出 する温泉水の地化学特性と成因―温泉起源流体としての続成脱水流体―.温泉科学,59,295-319.
- 太田良平, 片田正人(1955):5万分の1地質図幅説明書「須坂」.地質調査所, 54 p.
- 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, 大木靖衛 (1978):日本の温泉. 科学, 48, 41-52.

- 笹井洋一(1994):松代群発地震の生成機構―自然発生的大規模水圧破砕. Conductivity Anomaly 研究会論文集, 181-195.
- 沢村孝之助,垣見俊弘,曽我部正敏,小林 勇,長谷紘和(1967):松代震源域の地質と地質構造. 防災科学技術総合研究速報,5,3-11.
- 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.
- 清水直哉,塚原弘昭,古館友道,吉田則夫(1998):長野市松代地域における炭酸ガスの湧出量と 地殻変動. 地震 2,51,41-50.
- 塩野入忠雄(1970):信州更埴地方地質スケッチとその岩石. 97 p.
- 曽屋龍典, 宇都浩三, 下谷昌幸(1983): 草津白根火山 1982年10月26日の水蒸気爆発. 地質 ニュース, 341, 7-16.
- 鈴木宏芳,高橋 博(1969):松代群発地震地域に発生した異常湧水の塩素イオン濃度の変化と分 布について.防災科学技術総合研究報告,18,73-91.
- 鈴木まなみ(1997):松代地域における二酸化炭素とメタン,炭酸カルシウムの炭素同位体比. 信 州大学理学部地質学科卒業論文,57 p.
- 平 朝彦 (2004):地質学2 地層の解読. 441 p, 岩波書店, 東京.
- 高橋 博(1969):松代の深層ボーリング.防災科学技術, 10, 8-10.
- 高橋 博 (1970):松代の深層ボーリングその後と水の圧入実験.防災科学技術, 13, 10-13.
- 当舎利行, 戸高法文, 牧野禎紀, 高橋 浩 (2008): CO<sub>2</sub> 地中貯留のナチュラルアナログ―松代の 地化学調査―. 地学雑誌, 117, 797-816.
- 露木貴裕,石川有三,本間直樹,小川卓三,森脇嘉一(2008):大坑道前での地震観測井ボーリン グ工事は既存の温泉へ影響を与えるのか?.気象庁精密地震観測室技術報告. 25, 33-49.
- Tsuneishi, Y. and Nakamura, K. (1970) : Faulting associated with the Matsushiro swarm earthquakes. Bulletin of the Earthquake Research Institute, 48, 29–51.
- 鶴見 実(1979):松代湧水の化学的特徴.地球化学, 13, 18-23.
- Wakita, H., N. Fujii, S. Matsuo, K. Notsu and N. Takaoka (1978) : "Helium spots" : Caused by a diapinic magma from the upper mantle. Science, 200, 430-432.
- Whitney, G. and Northrop, H. R. (1988) : Experimental investigation of the smectite to illite reaction : Dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics. Am. Mineral., **73**, 77–90.
- 山岸猪久馬,宮下平司,柴本芳一(1988):5.河東山地.日本の地質『中部地方I』編集委員会編 「日本の地質4中部地方I」,79-81.共立出版,東京.
- 吉田則夫,奥澤 保,塚原弘昭(2002):同位体比から見た松代群発地震地域の深部流体の起源. 地震 2,55,207-216.