

天然水試料のSr同位体測定

柚原雅樹*・渡部直喜*・加々美寛雄**・中沢健太***・中川 勉***

Sr isotope analysis of natural waters.

by

Masaki YUHARA, Naoki WATANABE, Hiroo KAGAMI, Kenta
NAKAZAWA and Tsutomu NAKAGAWA

(Abstract)

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, Rb and Sr concentrations were determined in geothermal waters obtained from Deyu, Murasugi, Matsunoyama, Ryugakubo, Matsushiro and Otari hot springs. The Sr isotopic ratios of these geothermal waters are within the range 0.7046-0.7075. The soluble Sr in geothermal waters from Matsunoyama and Matsushiro hot springs are derived from fossil sea water and host rocks. In Deyu, Murasugi and Otari hot springs, Sr in respective host rocks (especially plagioclase) are dissolved in meteoric geothermal waters.

Keywords: Sr isotopes, Hydrological tracer, hot spring water.

キーワード: Sr同位体, 水文トレーサー, 温泉水.

I は じ め に

ストロンチウム (Sr) には, 質量数の異なる 4 種類の同位体 (質量数 84, 86, 87, 88) があり, 天然で安定に存在している。このうち ^{87}Sr は, ^{87}Rb の β 壊変 (半減期 488 億年) によっても生じる。Sr 同位体比は, ^{87}Sr と ^{86}Sr の比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) で表される。時間とともに一定の割合でこの ^{87}Sr が増加していくことを利用し, 様々な岩石の年代測定に用いられている (Rb-Sr 法)。さらに Sr 同位体比は, 岩石の起源を明らかにする手段としても広く利用されている。水文トレーサーとして用いられている酸素・水素などの安定同位体は, 水 (H_2O) そのものの起源や形成過程に関する情報を与える。これらの同位体組成は, 主に蒸発・拡散・酸化還元といった物理化学過程や, 生物による代謝過程における同位体分別によって変動する。これに対して, Sr 同位体比組成は, 物理化学・生物過程によってほとんど変化せず, 互いに異なる値を持つ水の混合や, 水と岩石・鉱物・土壌・植物などの化学反応を通してのみ変化する。したがって, Sr 同位体比組成は, 水に含まれている溶存成分の起源に関する情報をもたらす。このような水文トレーサーとしての Sr の挙動に関する研究は, 中野 (1993) にまとめられている。

これまでの研究から, 河川水や地下水の Sr 同位体組成は, 流域の岩石の Sr 同位体の性質を反映することが明らかになっている。このことは, これらの水に含まれる Sr が岩石からもたらされたこと

*新潟大学積雪地域災害研究センター

**新潟大学大学院自然科学研究科

***新潟大学理学部地質科学科

を意味する。熱水鉱床や地熱水におけるSr同位体の研究は少ないが、表層陸水同様、そのSr同位体比組成には周辺の岩石との関連性があることが指摘されている。したがって、Sr同位体比組成を用いることにより地熱水に含まれる成分の起源や岩石と水の反応過程を明らかにすることができると考えられる。Notsu et al. (1991) は、日本各地の第四紀および第三紀火山岩地域の温泉および鉱泉のSr同位体比を測定し、地下の岩石の種類が温泉および鉱泉中の溶存成分のSr同位体比を支配していることを示した。しかし、個々の温泉水および溶存成分の起源についての検討はなされていない。実際に温泉水と母岩のSr同位体比組成からその起源の検討を行った例として、佐藤・中野(1994)などがあげられる。さらに、酸素・水素などの安定同位体組成や、溶存イオン濃度との組み合わせにより、地熱水の形成・移動・反応過程の詳細な解析が可能となる。

本報告では、予察的に、新潟県および長野県に分布する温泉の温泉水のSr同位体比を測定し、その地域性を検討する。

II 分析 方 法

同位体比測定のため、新潟県の出湯・村杉温泉、松之山温泉、龍ヶ窪温泉、長野県の信州松代温泉、小谷温泉の温泉水を採取した (Fig. 1)。温泉水20~40mlをテフロンビーカーで蒸発乾固し、蒸留水および2.5NHClを約10mlずつ入れ蒸発乾固する。その後、2.5NHClを2ml入れて抽出用試料とした。RbおよびSrの定量は、 ^{87}Rb - ^{84}Sr ミックススパイクを用いた同位体希釈法により行った。これには、

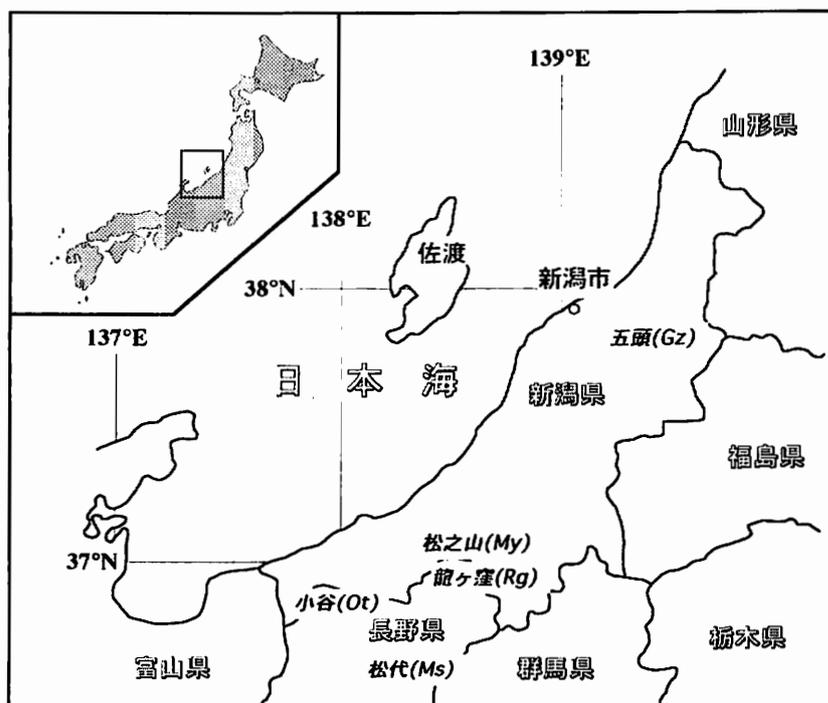


図-1 試料採取した温泉位置

約 1 g のスパイクと 20~40 ml の温泉水を使用した (今回は濃度が不明であったため、同位体比用および定量用の温泉水の量を多くしたが、さらに少量でも測定可能であると考えられる)。まずテフロンビーカーに 1 g のスパイクを秤量・蒸発乾固し、その後、温泉水を秤量し蒸発乾固する。蒸留水および 2.5NHCl を約 10 ml づつ入れ蒸発乾固を行う、これに 6 NHCl を 10 ml 入れ蒸発乾固する行程を 2 回繰り返してスパイクと試料の均質化をはかった。最後に、2.5NHCl を 2 ml 入れて抽出用試料とした。Rb および Sr の抽出には、陽イオン交換樹脂を用いた。なお、新潟大学の実験室における Rb, Sr および Sm, Nd 抽出の詳細については、現在準備中である。

Sr 同位体比は、新潟大学理学部の MAT-262 型質量分析計と同大学院自然科学研究科の MAT-261 型質量分析計を用いて分析した。測定方法は、Miyazaki and Shuto (1998) に従った。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ で規格化した。Sr 抽出におけるブランクは、Rb および Sr が 1~2 ng 以下である。測定期間中の Sr 同位体比標準試料 NBS-987 の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、 0.710249 ± 0.000019 (2σ , $N=4$) であった。本論文で引用した Sr 同位体比はこの値に補正してある。さらに、同じ測定期間に測定した地質調査所標準試料 JB-1a および JB-1b の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、それぞれ 0.704080 ± 0.000012 ($N=3$), 0.704084 ± 0.000024 ($N=3$) であった。測定結果は表-1 に示した。

Sample No	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2σ)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
新潟県					
出湯温泉	0.0209	0.461	0.1309	0.70663 (1)	-9.42
出湯温泉川上 3 号井	0.0232	0.537	0.1252	0.70664 (1)	-9.68
村杉温泉	0.0140	0.378	0.1068	0.70670 (1)	-9.62
松之山温泉 鏡の湯	0.377	29.8	0.03666	0.70629 (1)	1.22*
松之山温泉 ナステビュウ	0.452	28.6	0.04565	0.70622 (1)	1.15*
松之山温泉 高橋組	0.269	29.7	0.02618	0.70627 (1)	1.14*
松之山温泉 不老閣	0.515	28.3	0.05271	0.70643 (1)	1.45*
松之山温泉 鷹の湯	0.556	28.5	0.05646	0.70614 (1)	1.22*
松之山温泉 翠の湯	0.605	27.9	0.06267	0.70617 (1)	1.15*
龍ヶ窪温泉	0.184	2.41	0.2213	0.70667 (1)	-7.22
長野県					
信州松代温泉 いこいの家	1.59	14.4	0.3177	0.70458 (1)	-3.33**
信州松代温泉 松代荘	1.58	14.4	0.3176	0.70458 (1)	-3.35**
小谷温泉 山田旅館源泉	0.0161	2.41	0.01930	0.70749 (1)	-12.51**
小谷温泉 熱湯源泉	0.107	0.410	0.7512	0.70730 (1)	-12.08**

* データは Watanabe (1995) による。

** CaCO_3 の沈殿がある。

表-1 Sr 同位体比測定結果

Ⅲ 測 定 結 果

温泉水のSr同位体比は、温泉ごとに異なる値を示し、同一温泉内では井戸の違いによる値の変化はそれほど大きくない結果となった。以下にそれぞれの結果とその値に対する簡単な考察を述べる。

1. 出湯・村杉温泉

出湯温泉は、泉温43℃のアルカリ性単純泉で、村杉温泉は泉温24℃のラジウム泉である。出湯温泉のSr同位体比は0.70663と0.70664であり、村杉温泉のSr同位体比は0.70670であった。両温泉のSr同位体比はほぼ等しいといえる。酸素同位体比から、両温泉の起源は天水であると考えられる。したがって、五頭山塊に降った天水が地下深部に浸透し、地温勾配に従って熱せられた後、断層破碎帯を通じて地下浅部に上昇していると考えられる。五頭山塊を構成する白亜紀五頭花崗岩は、アダメロ岩、斑状アダメロ岩、狭義の花崗岩、優白質花崗岩およびアブライトに区分される（Sasada, 1975）が、中粒塊状のアダメロ岩～斑状アダメロ岩が岩体の大部分を占める。Rezanov et al. (1996)によると、本岩体のSr同位体比は、0.7074から0.7371までの幅広い組成範囲を示すが、主要な岩相は0.7074から0.7089の範囲内にある。両温泉のSr同位体比は、五頭花崗岩よりも明らかに低い。一般に、花崗岩中の斜長石のSr同位体比は全岩よりも低い値を示す（例えば、柚原・加々美, 1995；Yuhara and Kagami, 1996）。新発田－小出構造線を境して接する第三紀堆積岩の影響も無視できないが、両温泉中のRb/Sr比が斜長石と同様に低いことから、Srは、主として五頭花崗岩中の斜長石の溶解によってもたらされた可能性が高い。

2. 松之山温泉

松之山温泉は、メタンガスを伴うナトリウム－カルシウム塩化物泉であり、深さ170m～1,170mの掘削で得られた泉温35～95℃の非火山性の自噴泉である。酸素・水素同位体組成から、松之山温泉の起源は、寺泊層相当層にトラップされた変質した化石海水であると考えられる（渡部ほか, 1996）。松之山温泉のSr同位体比は、0.7061～0.7064であり（表－1）、 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比はほぼ一定である。伊藤（1993）によると、寺泊層堆積時（中期中新世後期～後期中新世）の海水のSr同位体比は、0.7088～0.7090程度であり、松之山温泉の値よりも明らかに高い。さらに、Sr濃度も海水の平均値（7.85ppm；Bernat et al., 1972；Brass and Turekian, 1974）の約3倍である。このSr濃度は、三好ほか（1986）によって報告された28.2ppmという濃度と極めて一致しており、Sr濃度の長期的な変動はないと考えられる。さらに、Rb濃度も海水（0.12ppm）の2～5倍程度ある。このことから、松之山温泉中のSrの一部は、母岩である寺泊層相当層からもたらされたものであると考えられる。Rb/Sr比が低いことは、このSrが斜長石などのRb/Sr比が低い鉱物の変質によりもたらされた可能性が高いことを示す。

3. 龍ヶ窪温泉

龍ヶ窪温泉は、深さ1,200mの掘削で得られた塩化物泉であり、泉温60℃である。龍ヶ窪温泉のSr同位体比は、0.7067であり、松之山温泉より若干高い。SrおよびRb濃度は、松之山温泉より低いが、 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比は高い。酸素同位体比から、龍ヶ窪温泉の起源は主として天水であると考えられる。しかし、周辺の天水の酸素同位体比（－8～－10‰程度）と比べて大きな値を示す。岩石との反応による

ものか、地層中の化石海水の混入によるものかは現在のところ不明であり、今後検討したい。

4. 信州松代温泉

松代温泉は、泉温45℃の二酸化炭素ガスを伴う含鉄ナトリウム-カルシウム塩化物泉であり、炭酸塩鉱物（主としてCaCO₃）の沈殿がみとめられる。松代温泉は、下部中新統内村層の火山岩類・鮮新～下部更新統の奇妙山火山岩に関連した温泉であると考えられている。松代温泉については、いこいの家と松代荘の2カ所で温泉水を採取したが、Sr同位体比、SrおよびRb濃度が極めて一致した値となった（表-1）。これは、両施設の井戸が同じためであり、Sr同位体比測定とSr、Rb定量の精度の高さを裏付けるものである。松代温泉のSr同位体比は、今回測定を行った温泉の中では最も低く、0.7046である。この値は、Notsu et al. (1991) によって報告された松代温泉のSr同位体比の範囲内（0.70448～0.70518）に入る。また、Sr濃度は14.4ppmであり、これも松代温泉のSr濃度の範囲内（0.5～19ppm）に入る。酸素同位体比からは、松代温泉の温泉水は天水と化石海水が混合したものであると考えられる。したがって、このSrは、ボーリング結果（高橋，1970；長野県建築士会，1973など）から温泉地下に存在することが確認されている、中部中新統別所層の火山岩相（普通輝石紫蘇輝石安山岩溶岩および凝灰岩）、下部中新統内村層の火山岩相（緑色凝灰角礫岩および安山岩質溶岩）（加藤・赤羽，1986）あるいは中期中新世に貫入した石英閃緑岩-ひん岩類などの火成岩類からもたらされたSrと化石海水中のSrが混合したものであると考えられる。

5. 小谷温泉

小谷温泉は、泉温45～84℃の二酸化炭素ガスを伴うナトリウム炭酸水素塩泉であり、炭酸塩鉱物（主としてCaCO₃）の沈殿がみとめられる。暗灰色シルト岩層からなる小谷温泉層中に自然湧出している。この小谷温泉層は、底棲有孔虫による生層序区分から、寺泊層に対比される（米谷ほか，1986）。小谷温泉および熱湯は、1.03±0.32Maのフィッシュン・トラック年代を示す石英閃緑ひん岩岩脈を熱源とした温泉であると考えられている（玉生ほか，1981；飯島，1987）。小谷温泉は、4温泉の中では一番Sr同位体比が高く、0.7073～0.7075である。温泉水の酸素同位体比から、小谷温泉の起源は、天水であると考えられる。したがって、小谷温泉は地下に浸透した天水が、石英閃緑ひん岩岩脈の熱によって熱せられたものであると考えられる。湧出温度84℃の熱湯は、湧出温度47℃の山田旅館源泉に比して酸素同位体比がわずかに大きく、岩石との反応がより進行しているのかもしれない。Srはこの過程で、小谷温泉層中の泥岩からもたらされたと考えられる。2つの採集地点で、Rb、Sr濃度および⁸⁷Rb/⁸⁶Sr比が大きく異なるのは、岩石との反応の程度の違い及び炭酸塩鉱物の沈殿に伴うSrの除去によると考えられる。

IV お わ り に

本報告では、温泉水のみのSr同位体比組成から、Srの起源の推定を行った。今後、母岩のSr同位体比の測定も進め、より詳細な検討を行う予定である。

謝 辞

MAT-262型質量分析計の使用に際して、新潟大学理学部の周藤賢治教授にお世話になった。新潟県北蒲原郡笹神村の川上貞雄氏には、温泉採取でお世話になった。以上の方々に感謝申し上げます。

文 献

- Bernat, M., Church, T. and Allegre, C. J. (1972) : Barium and strontium concentrations in Pacific and Mediterranean seawater profiles by direct isotope dilution spectrometry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **16**, 75-80.
- Brass, G. W. and Turekian, K. K. (1974) : Strontium distribution in Geosec oceanic profiles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **23**, 141-148.
- 飯島南海夫 (1987) : 長野県の温泉と地質. 温泉科学, **37**, 131-144.
- 伊藤 孝 (1993) : 新生代海水Sr同位体組成データの評価とSr同位体層序学. 地質雑, **99**, 739-753.
- 加藤碩一・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, 120pp.
- 米谷盛壽郎・一ノ関鉄郎・栗田裕司・加藤邦弘・武富 浩・木幡信弘 (1986) : 北部フォッサマグナ西頸城-小谷・姫川地域に分布する新第三系の有孔虫層序と新潟県標準層序との対比について. 石油技協誌, **51**, 346.
- 三好登和子・今橋正征・高松信樹・上村京子 (1986) : 食塩泉中のストロンチウム濃度およびSr/Ca比の変動について. 温泉科学, **37**, 1-13.
- Miyazaki, T. and Shuto, K. (1998) : Sr and Nd isotope of twelve GSJ rock reference samples using MAT262 mass spectrometer. *Geochem. Jour.*, **32**, 345-350.
- 長野県建築士会 (1973) : 長野市地盤図. p211-214.
- 中野孝教 (1993) : 水文トレーサーとしてのSr同位体. ハイドロロジー, **23**, 67-82.
- Notsu, K., Wakita, H. and Nakamura, Y. (1991) : Strontium isotopic composition of hot spring and mineral spring waters, Japan. *Appl. Geochem.*, **6**, 543-551.
- Rezanov, A. I., Shuto, K. and Iizumi, S. (1996) : A Rb-Sr whole rock isochron age of the Gozu Granite, Niigata Prefecture, central Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan.*, **102**, 828-831.
- 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**, 10-11.
- Sasada, M. (1975) : Petrological study of the Gozu granitic mass, Niigata Pref., central Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan.*, **81**, 407-422.
- 佐藤 努・中野孝教 (1994) : ストロンチウム同位体を用いた地熱流体母岩の推定-奥鬼怒川温泉地域における研究例-. 地質ニュース, **474**, 23-26.
- 玉生志郎・長谷絃和・村岡洋文 (1981) : 長野県北安曇郡小谷温泉周辺の石英閃緑ひん岩及び石坂流紋岩のフィッシュン・トラック年代. 地質調査所月報, **32**, 717-721.
- Watanabe, N. (1995) : Geochemistry of groundwaters in the Matsunoyama landslides, Niigata Prefecture. Ph.D. thesis of Niigata University, 130pp.
- 渡部直喜・大木靖衛・佐藤 修・日下部実 (1996) : 新潟県松之山地すべり地のNa-Cl型地下水の起源. 新潟大災害研年報, **18**, 81-92.
- 柚原雅樹・加々美寛雄 (1995) : 勝間石英閃緑岩体の冷却史. 地質雑, **101**, 434-442.
- Yuhara, M. and Kagami, K. (1996) : Rb-Sr whole rock and mineral isochron ages of the Otagiri granites from the Ina district, Ryoke belt, Southwest Japan Arc. *Min. Petr. Econ. Geol.* **91**, 275-282.