

9112 ホウ素同位体比をトレーサーとする海水の陸水に及ぼす影響に関する研究

大井 隆夫(上智大学)

1. 緒言

海水は高いホウ素同位体比 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.20 \sim 4.24$) を持ち、従ってその影響を受けた温泉水は一般に高い同位体比を示す。逆に、温泉水のホウ素同位体比より、その温泉水に対する海水の影響の有無、程度を推測することができる。本研究では、特に伊豆下賀茂温泉を選び、同地域の温泉水に対する海水の影響、温泉水の起源を、ホウ素同位体比の立場から解明することを目的とした。

2. 現地調査及び実験

1991年6月12日から13日にかけて現地調査を行ない、温泉源泉水11、河川水2、海水1の計14試料を採取した。図に試料採取地点を示す。ホウ素同位体比は、ホウ酸メチル蒸留法でホウ素を抽出後、表面電離法を用いる質量分析により測定した。

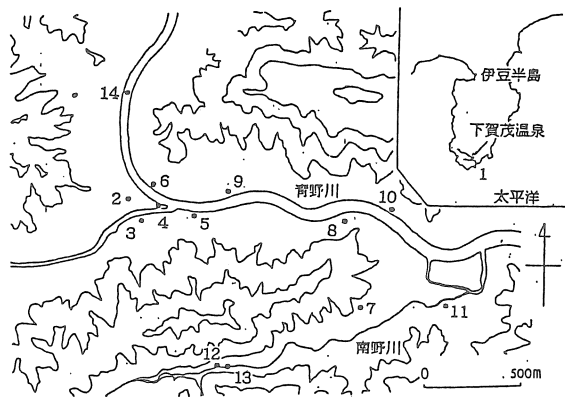


図 試料採取地点

3. 結果と考察

温泉試料中の溶存成分間には、非常に強い相関性が存在する。これより、地下に各温泉に共通の熱水があり、それが溶存成分の少ない地表水と混ざり、各々希釈度の異なったものが温泉水として湧出していることが示唆される。

表にホウ素同位体比の測定結果を示す。下賀茂温泉水のホウ素同位体比は 4.190 ~ 4.216 と、日本列島の他の温泉水中の値 (4.018 ~ 4.153) と比較してかなり高く、海水の値に近い。これは、地下の熱水が海水起源であることを示している。すなわち、

ホウ素濃度、ホウ素同位体比ともに高い海水起源の熱水にホウ素をほとんど含まない陸水が混入したため、濃度的には薄まっているが、同位体比的には海水とほとんど変わらない温泉水が形成されたことが推察される。この様に、下賀茂温泉水への海水の影響は、かなり直接的なものであると結論することができる。

表 ホウ素同位体比測定結果

| No. | Sampling place | Temp. (°C) | pH | Boron content(ppm) | $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ |
|-----|----------------|------------|------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | 海水 大瀬漁港 | 16.7 | 8.12 | 4.44 | 4.219 ± 0.003 |
| 2 | 温泉水 森前ノ湯 | 100.7 | 7.69 | 2.01 | 4.198 ± 0.004 |
| 3 | 榮湯 | 99.7 | 8.14 | 1.72 | 4.191 ± 0.004 |
| 4 | 五常温泉 | 100.4 | 8.10 | 1.59 | 4.215 ± 0.003 |
| 5 | 白坂湯 | 94.9 | 7.93 | 1.20 | 4.192 ± 0.005 |
| 8 | 休石湯 | 82.6 | 7.67 | 0.99 | 4.194 ± 0.006 |
| 7 | いず湯 | 76.2 | 7.78 | 0.82 | 4.205 ± 0.010 |
| 8 | 遠見第4号 | 85.6 | 7.83 | 0.58 | 4.191 ± 0.008 |
| 9 | クラブ湯 | 44.8 | 7.45 | 0.28 | 4.198 ± 0.004 |
| 10 | 東湯 | 43.1 | 7.83 | 0.21 | 4.190 ± 0.003 |
| 11 | 紀の国屋湯 | 44.1 | 7.87 | 0.16 | 4.216 ± 0.005 |
| 12 | 福神湯 | 71.2 | 8.67 | 0.02 | 4.192 ± 0.012 |
| 13 | 河川水 南野川 | 19.8 | 7.61 | 0.00 | |
| 14 | 河川水 河野川 | 21.7 | 7.26 | 0.00 | |

9112 ホウ素同位体比をトレーサーとする海水の陸水に及ぼす影響に関する研究

大井 隆夫 (上智大学)

1. 研究目的

ホウ素は2つの安定同位体、 ^{10}B と ^{11}B 、を持ち、天然での2同位体比の変動は比較的大きい。例えば、本邦温泉水中のホウ素同位体比 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) は、 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.018 \sim 4.153$ の範囲であり¹⁾、本邦火山ガス凝縮水中の同位対比としては、 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.053 \sim 4.130$ の値が報告されている²⁾。Fig.-1 に、1963年から1987年の間に報告された、天然物中のホウ素同位体比の値を図示した。この天然での比較的大きな変動故に、ホウ素同位体比は、地球化学の研究においてトレーサーとして利用できる。

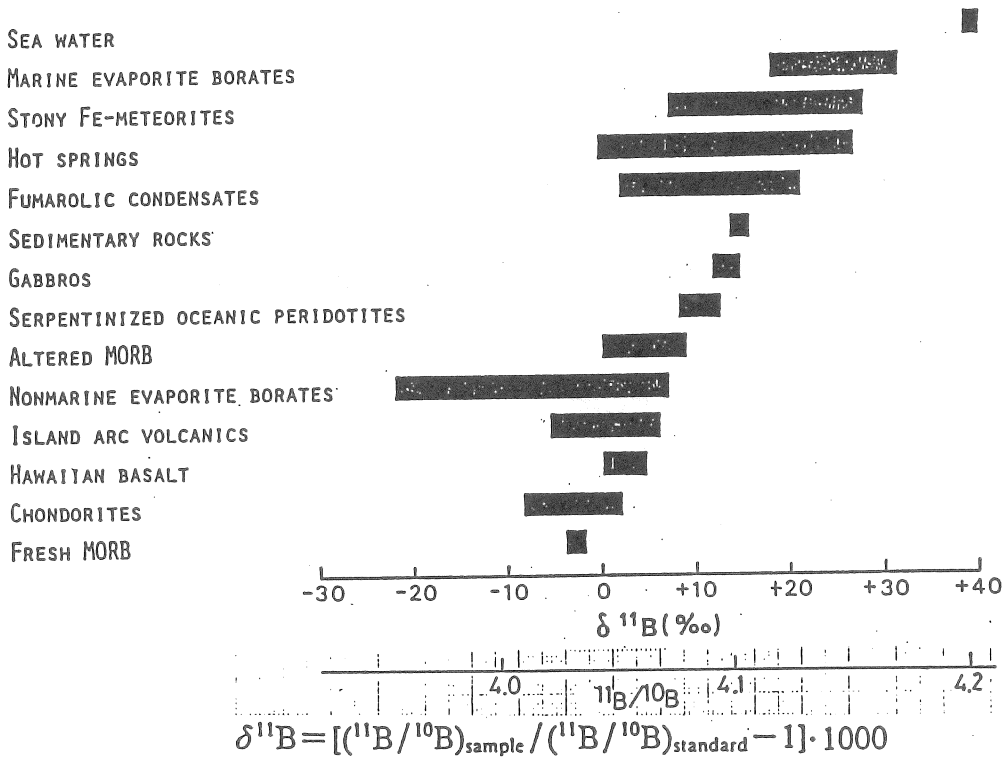


Fig.-1 Boron isotopic compositions for the natural samples

海水は、天然に於て普通に存在する物質の中で、最も高い同位体比（4.20～4.24）を持つ³⁾。従って、天然試料が海水の影響を受けた場合、一般に高い同位体比を示すことが期待される。また逆に、試料のホウ素同位体比より海水の影響の有無、影響の程度を推定できる可能性がある。この一般原則は、温泉水にも当てはめることができる。すなわち、もしある温泉水が海水の影響を受けていれば、その温泉水のホウ素同位体比は、影響の程度にしたがって、高い同位体比を示すことが期待される。すなわち、ホウ素同位体比を調べることにより温泉水の起源を明らかにできる可能性がある。

本研究は、海水と陸地岩石、陸水との間の相互作用に関する研究の一環として、特に温泉水に着目し、そのホウ素同位体比を測定することにより、海水が陸水に与える影響について考察することを目的としている。海水が温泉水中のホウ素同位体比に影響を及ぼす機構として、大規模なものではプレートテクトニクスに基づくプレートの沈み込みに依るものがある⁴⁾。すなわち、プレートの沈み込みにともない海水あるいは海水由来の海底堆積物がマグマに取り込まれ、そのマグマより熱及び化学成分を供給されている温泉水が高いホウ素同位体比を示すというものである。本研究では、海岸近くの温泉について、海水からのより直接的な影響を調査することを目的とし、研究対象として、伊豆下賀茂温泉を選んだ。下賀茂温泉水は、水素及び酸素同位体組成並びに化学組成の研究より、海水起源である可能性が高いことが示唆されており⁵⁾、本研究の目的に合致する温泉であると判断した。

2. 研究方法

2.1 下賀茂温泉

伊豆下賀茂温泉は、伊豆半島の南端、海岸から約4kmの所に位置し、青野川、南野川の周辺に湧出機構を持つ強食塩泉である。現在、105の源泉の内 95源泉（自噴井 = 22%、ボーリング井 = 78%）が利用可能であり、62が稼働中である。

下賀茂地域の地層は、伊豆半島の諸源泉に共通の湧出母岩である湯ヶ島層群の上位にある白浜層群に属し、石英安山岩質及び輝石安山岩質の岩石より成っており、この地域の地熱地帯は、東西を断層に依って区切られている⁶⁾。温泉水は、この地域の岩石がやや透水性に劣るため地下に十分貯留されず、裂っこ型と貯留型の間形式で湧出していると言われている。

2.2 現地調査及び試料採取

1991年6月12日から13日にかけて現地調査を行ない、温泉源泉水11、河川水2、海水1の計14試料を採取した。採水地点を Fig.-2 に示す（図中の番号は Table-1 中の温泉の番号に対応）。現地では、気温、水温、pH、Ehの測定、及び Fe^{2+} の発色固定を行なった。化学分析及びホウ素同位体比測定用試料の調整は研究室にて行なった。なお、温泉水の試料採

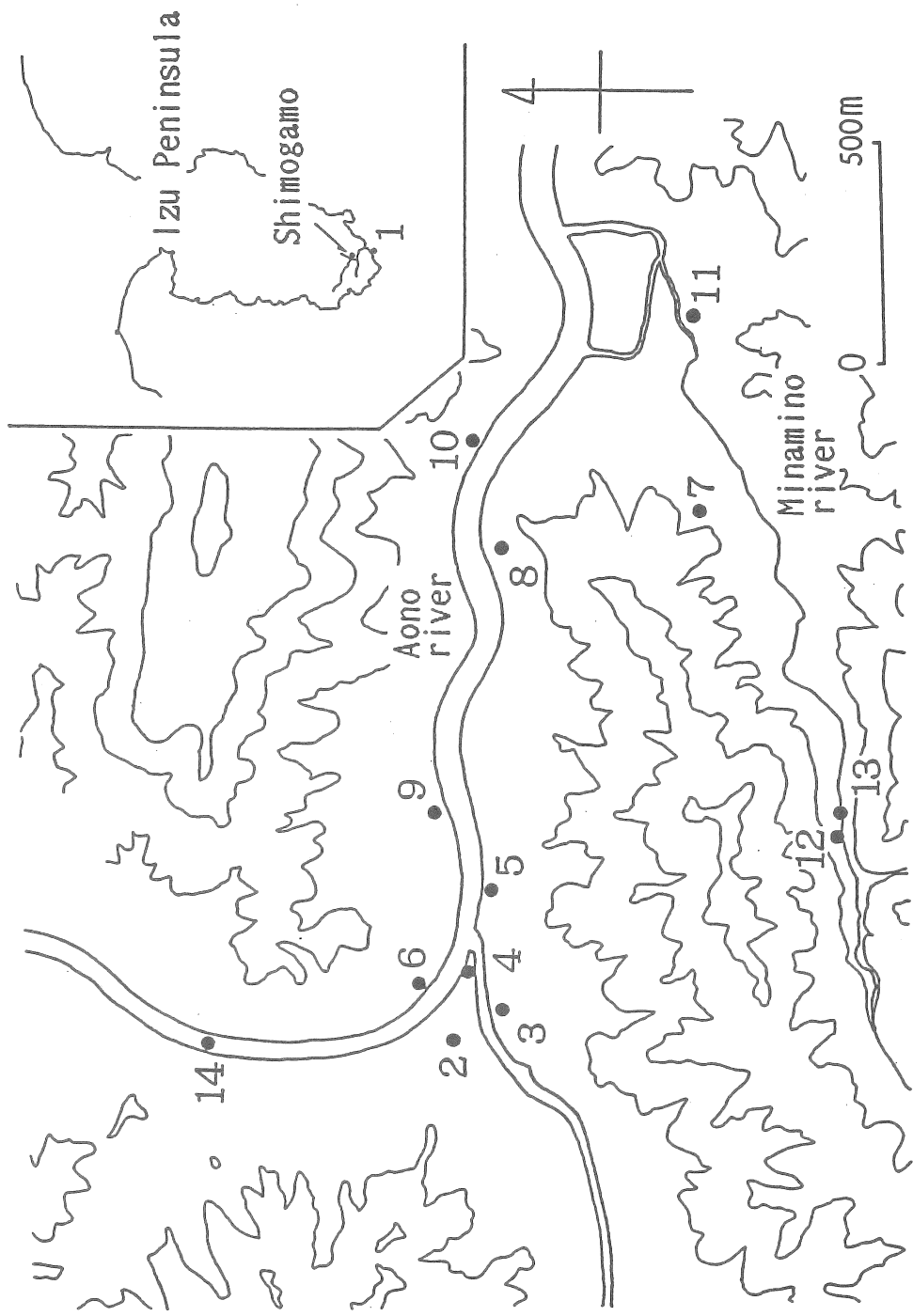


Fig.-2 Sampling locations

取に際しては、南伊豆町温泉組合の渡辺 慎氏にご協力頂いた。

2.3 分析

以下に示す方法により、試料中の主要成分及びホウ素濃度の測定を行なった。

Na⁺, K⁺ : 炎光光度法

Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, B, Si : ICP発光分光分析法

Fe²⁺, Fe³⁺ : 比色法

Mn²⁺ : 原子吸光法

Cl⁻, SO₄²⁻ : イオンクロマトグラフ法

ホウ素同位体比測定は、次のように行なった。試料より、ホウ素を約 300 μg 含む量を分取し、まず陽イオン交換により陽イオンを除いた。次いでホウ酸メチル蒸留法により、試料よりホウ素を分離回収した。そして、分離回収したホウ素のホウ素同位体比を、表面電離法を用いる質量分析により測定した。検出器としては、通常 Faraday cup を使用したが、十分な Na₂BO₂⁺ のイオンビームが得られない場合には、補助的に二次電子増倍管も使用した。得られた測定結果は、同位体比 (¹¹B/¹⁰B) 及び

$$\delta^{11}\text{B} = \{(\text{}^{11}\text{B}/\text{}^{10}\text{B})_{\text{sample}}/(\text{}^{11}\text{B}/\text{}^{10}\text{B})_{\text{standard}} - 1\} \times 1000$$

で定義される $\delta^{11}\text{B}$ 値として表示した。なお (¹¹B/¹⁰B)_{sample} は試料の同位体比であり、(¹¹B/¹⁰B)_{standard} は基準物質の同位体比 (= 4.0436) である。質量分析計は、東京工業大学原子炉工学研究所のものを借用した。

3. 研究結果

各温泉水、河川水、海水について、溶存成分濃度の測定結果、ホウ素同位体比の測定結果及びその他必要事項を Table-1 にまとめた。

調査した温泉水の pH は 7.45 と 8.67 の間で弱アルカリあり、水温は 43.1~100°C、平均温度は 74.7°C であった。溶存成分濃度は温泉水によりかなり異なり、全般的に森前ノ湯で最も濃く福神湯で最も薄い。溶存成分の中では、陽イオンとしては Na⁺ が、陰イオンとしては Cl⁻ が最も多量に含まれている。温泉水に比べると、河川水の溶存成分は、はるかに薄い。また、今回分析した大瀬の海水中の主溶存成分濃度は、表面海水の平均化学組成とされているものとほぼ一致した。

温泉水のホウ素含有量としては 0.02 から 2.01ppm の範囲の値が得られており、平均 0.87ppm であった。これは、本邦温泉水中における平均値より低い¹⁾。河川水試料中のホウ素は検出限界以下であり、このことより、下賀茂の地表水が一般にホウ素をほとんど含んでいないことが示唆される。すなわち、温泉水中のホウ素の起源は、地表水ではない。海水のホウ素濃度は 4.44ppm であり、文献²⁾に与えられているものとほぼ一致した。

温泉水のホウ素同位体比は 4.190 から 4.216 の範囲であり、現在までに報告されてい

Table-1 Analytical results

| Sampling location (No. in Fig.-1) | Sea water | | Hot spring water | | Tomidal4gou | | | |
|---|-----------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------|-----------------|
| | Ose (1) | Morimaenoyu (2) | Sakaeyu (3) | Gojyoonsen (4) | Shirasakayu (5) | Yasumiishiyu (6) | Izuyu (7) | Tomidal4gou (8) |
| Temp./°C | 16.7 | 100 | 99.7 | 100 | 94.9 | 82.6 | 76.2 | 65.6 |
| PH | 8.12 | 7.69 | 8.14 | 8.10 | 7.93 | 7.67 | 7.76 | 7.83 |
| Eh/mV | 404 | 373 | 398 | 326 | 379 | 403 | 416 | 413 |
| Depth/m ^a | --- | 302.0 | 100.0 | 83.3 | 90.9 | 130.0 | 200.0 | 60.9 |
| Yield/dm ³ /min ^a | --- | 171.4 | 115.8 | 70.6 | 66.6 | 120.0 | 100.0 | 55.5 |
| Na ⁺ /ppm | 10200 | 4550 | 3670 | 3550 | 2610 | 2100 | 1740 | 1240 |
| K ⁺ | 404 | 313 | 268 | 249 | 186 | 140 | 123 | 82.6 |
| Ca ²⁺ | 437 | 2560 | 2180 | 2240 | 1560 | 1130 | 903 | 647 |
| Mg ²⁺ | 1240 | 4.76 | 4.70 | 5.14 | 6.51 | 7.07 | 5.75 | 6.61 |
| Fe ²⁺ | 0.05 | 0.11 | 0.05 | 0.21 | 0.11 | 0.07 | 0.06 | 0.04 |
| Fe ³⁺ | 0.07 | 0.09 | 0.03 | 0.14 | 0.09 | 0.23 | 0.16 | 0.10 |
| Al ³⁺ | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Mn ²⁺ | 0.06 | 0.55 | 0.52 | 0.53 | 0.52 | 0.58 | 0.26 | 0.07 |
| Cl ⁻ | 18700 | 11800 | 9410 | 9020 | 6710 | 5250 | 4210 | 3070 |
| SO ₄ ²⁻ | 2480 | 228 | 127 | 129 | 99.6 | 85.3 | 68.5 | 56.2 |
| H ₂ SiO ₃ | 0.86 | 184 | 182 | 157 | 124 | 103 | 97.0 | 79.3 |
| B | 4.44 | 2.01 | 1.72 | 1.59 | 1.20 | 0.99 | 0.82 | 0.58 |
| ¹¹ B/ ¹⁰ B | 4.219 | 4.198 | 4.191 | 4.215 | 4.192 | 4.194 | 4.205 | 4.191 |
| δ ¹¹ B | ±0.006 | ±0.008 | ±0.009 | ±0.006 | ±0.006 | ±0.008 | ±0.010 | ±0.008 |
| | +43.4 | +38.2 | +36.4 | +42.4 | +36.7 | +37.2 | +39.9 | +36.4 |
| | ±0.1 | ±0.1 | ±0.1 | ±0.1 | ±0.1 | ±0.1 | ±0.1 | ±0.1 |

^a Provided by Hot Spring Association of Minamiizu (private communication, 1991)

Table-1 (Continued)

| Sampling location (No. in Fig.-1) | Hot spring water | | | River water | | |
|---|------------------|-----------------|----------------------|-------------------|------------------|--------------|
| | Kurabuyu (9) | Azumayu (10) | Kinokuniyayu (11) | Fukujinyu (12) | Minamino (13) | Aono (14) |
| Temp./°C | 44.8 | 43.1 | 44.1 | 71.2 | 19.8 | 21.7 |
| pH | 7.45 | 7.83 | 7.87 | 8.67 | 7.61 | 7.26 |
| Eh/mV | 444 | 474 | 470 | 340 | 432 | 462 |
| Depth/m ^a | 140.0 | 24.0 | 54.5 | 150.0 | --- | --- |
| Yield/dm ³ /min ^a | 133.3 | 166.6 | 43.0 | 19.5 | --- | --- |
| Na ⁺ /ppm | 663 | 427 | 396 | 65.6 | 13.2 | 11.5 |
| K ⁺ | 39.0 | 24.1 | 22.1 | 3.92 | 1.85 | 2.72 |
| Ca ²⁺ | 427 | 123 | 121 | 13.4 | 9.29 | 11.4 |
| Mg ²⁺ | 15.3 | 0.82 | 9.12 | 0.03 | 3.59 | 4.62 |
| Fe ²⁺ | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.08 |
| Fe ³⁺ | 0.20 | 0.28 | 0.16 | 0.02 | 0.08 | 0.06 |
| Al ³⁺ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Mn ²⁺ | 1.62 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.01 |
| Cl ⁻ | 1770 | 884 | 824 | 90.4 | 14.4 | 12.1 |
| SO ₄ ²⁻ | 41.0 | 32.5 | 50.3 | 8.13 | 3.91 | 18.6 |
| H ₂ SiO ₃ | 59.5 | 56.2 | 73.1 | 68.7 | 62.0 | 32.3 |
| B | 0.28 | 0.21 | 0.16 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |
| ¹¹ B/ ¹⁰ B | 4.196 | 4.190 | 4.216 | 4.192 | --- | --- |
| δ ¹¹ B | ±0.007 | ±0.006 | ±0.010 | ±0.012 | --- | --- |
| | +37.7 | +36.2 | +42.6 | +36.7 | --- | --- |
| | ±0.1 | ±0.1 | ±0.1 | ±0.1 | --- | --- |

^a Provided by Hot Spring Association of Minamizu (private communication, 1991)

る本邦温泉水中の値(4.018~4.153)に比べてかなり大きく、海水に近い値となった。海水のホウ素同位体比は 4.219 となり、文献値の範囲³⁾であった。Fig.-3 に、今回測定した下賀茂温泉水と海水中のホウ素同位体比、及び本邦の代表的な温泉水中のホウ素同位体比をプロットした。Fig.-3 より、下賀茂温泉水中のホウ素同位体比がいかに高いかがみてとれる。

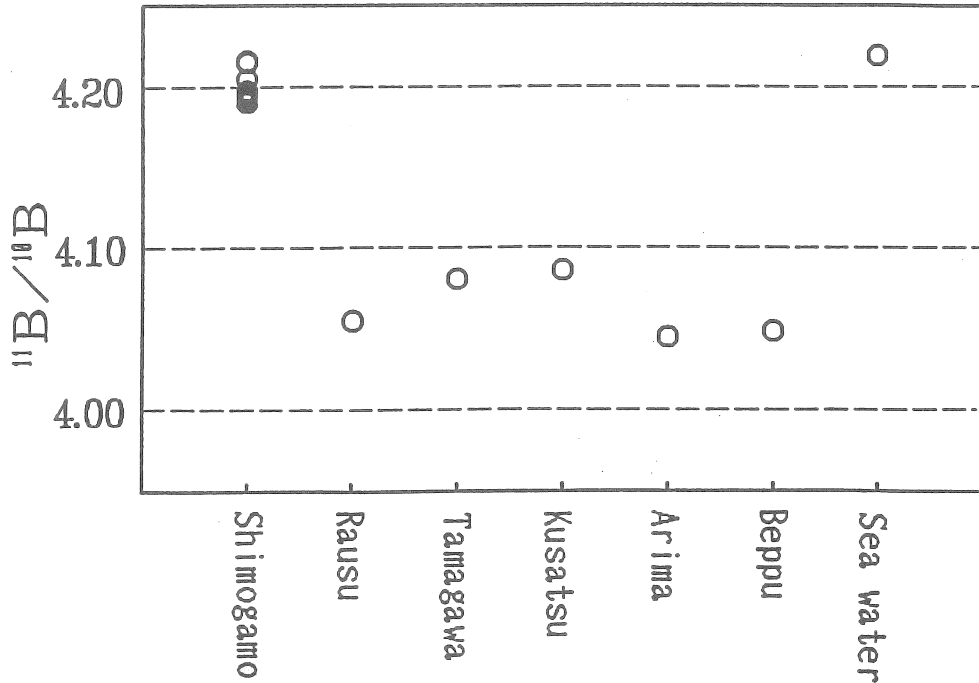


Fig.-3 Boron isotopic ratios of Shimogamo and other representative hot springs in Japan

4. 考察

4.1 温泉成分濃度間の相関

Figs.-4a, 4b に、温泉水中の Cl⁻ 濃度に対して、他の溶存成分濃度をプロットした。Mg²⁺ に若干のばらつきがみられるもののいずれも非常によい直線が得られている。最小二乗法による計算で次の関係式が得られた。

$$[\text{Na}^+] = 0.383[\text{Cl}^-] + 61.3$$

$$[\text{K}^+] = 0.0274[\text{Cl}^-] + 0.454$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = -0.0000630[\text{Cl}^-] + 6.29$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.233[\text{Cl}^-] - 38.9$$

$$[\text{Si}] = 0.00418[\text{Cl}^-] + 18.5$$

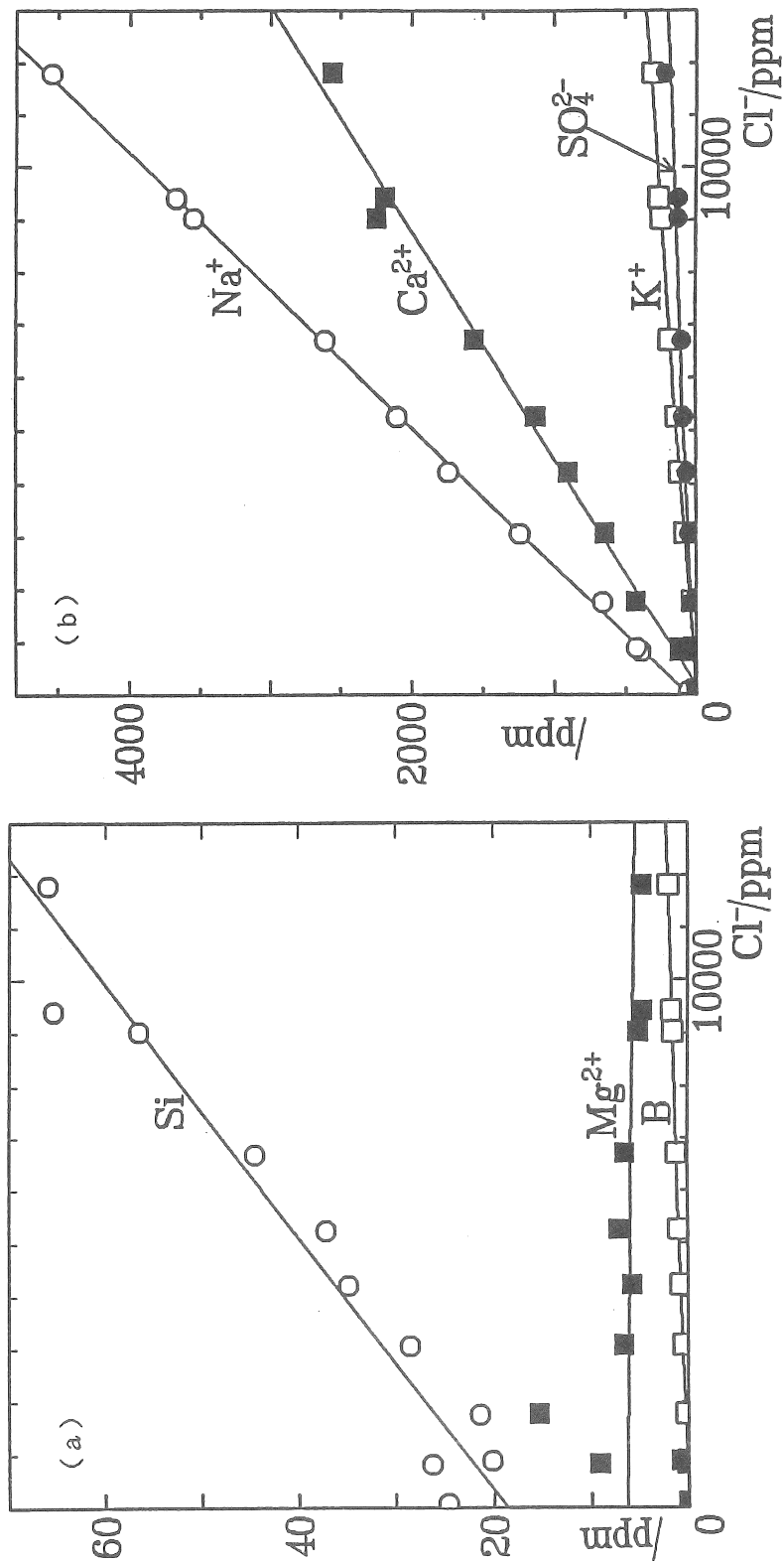


Fig.-4 Correlation among contents of major dissolved components

$$[B] = 0.000173[Cl^-] + 0.0349$$

$$[SO_4^{2-}] = 0.0146[Cl^-] + 13.6$$

ただし、[A] は、化学種 A の ppm 単位で表わした濃度である。これらの関係は、各々の温泉水が共通の起源（熱起源水）を持ち、その熱起源水が地表に湧出する過程に於て、溶存成分をほとんど含まない地表水の希釈を受け、温泉水として地上に湧出していることを示している。

4.2 熱起源水の起源

下賀茂温泉水が、地下の熱起源水と地表水の混合したものであることは 4.1 で述べたが、熱起源水の起源が海水であることが、2つの見地から推察できる。一つは、熱起源水に想定される化学組成である。水谷、浜砂⁵⁾は、温泉水中の δD , $\delta^{18}O$ および化学組成の研究より、熱起源水の化学組成を推定している。彼らの Cl^- 濃度の推定値と 4.1 に示した関係式を用いて推定した熱起源水の化学組成を海水（大瀬）の組成と共に Table-2 に示した。海水に比べ、熱起源水中で、 Cl^- , K^+ , Ca^{2+} の濃度が高く、 SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} の濃度が低い。これは、熱を受けた海水が岩石と反応することによって生ずるブラインの化学組成のパターンと類似している⁷⁾。

Table-2 Estimated chemical composition of the Shimogamo deep geothermal brine

| | This work | Mizutani and Hamasuna, ref 5 | Sea water (Ose) |
|-------------|-----------|---------------------------------|-----------------|
| Na^+ /ppm | 9220 | 9270 | 10200 |
| K^+ | 654 | 618 | 404 |
| Mg^{2+} | 7.80 | 1.34 | 1240 |
| Ca^{2+} | 5530 | 5150 | 437 |
| Cl^- | 23900 | 23900 | 18700 |
| SO_4^{2-} | 363 | 298 | 2480 |
| Si | 118 | --- | 0.31 |
| B | 4.17 | --- | 4.44 |

2つめは、温泉水のホウ素同位体比である。下賀茂温泉水のホウ素同位体比は、4.190~4.216 と海水の値に近く、これは、温泉水中のホウ素が、ほとんど海水から供給されていることを示している。すなわち、海水起源であり、従ってホウ素濃度ホウ素同位体比ともに高い熱起源水に、ホウ素をほとんど含まない地表水が混入したために、濃度的には薄まっているものの、同位体比的には海水とほとんど変わらない温泉水が形成されたと解釈することができる。

5. 今後の課題

本研究で示されたように、ホウ素同位体比は温泉の起源を知る上で有力な手段となる。より多くの温泉水について同様の研究を行なうことにより、海水が温泉水に及ぼす影響をより広範に知ることができるものと期待している。しかし、海水の影響をより定量的に知るためには、海水が地下で反応すると考えられる岩石中のホウ素同位体比の測定なども行う必要があり、また地質学的な研究も重要である。今後、それらの研究も併せて行なうことにより、海水と陸地岩石、陸水との相互作用についての知見が蓄積され、海水の地球化学、海洋化学の進展、さらには海水の利用に関する応用研究に大いに貢献できるものと考えている。

なお、本文ではふれなかったが、九州指宿温泉の調査も行なった。解析はまだ進んでいないが、下賀茂とは異なった新たな知見が得られることを期待している。

文献

- 1) 武蔵正明、学位論文、上智大学、1989
- 2) 野村雅夫、学位論文、上智大学、1990
- 3) R.L. Bassett, Appl. Geochem., 5, 541 (1990)
- 4) 大井隆夫、武蔵正明、野村雅夫、小坂知子、岡本眞實、垣花秀武、海水誌、45, 29 (1991)
- 5) 水谷義彦、浜砂武聖、火山 2, 17, 123 (1972)
- 6) 鮫島輝彦、岩橋徹、黒田直、伊豆半島の地熱開発に関する基礎調査報告書、静岡県、1968
- 7) 松葉谷治、熱水の地球化学、裳華房、東京、1991

Study of sea water influence on inland-waters
using boron isotopic compositions as geochemical tracer

Takao Oi, Tomoko Oosaka and Masao Nomura*

Department of Chemistry, Sophia University

* Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology

Summary

The influence of sea water on hot spring waters was investigated, as a part of geochemical study on interactions between sea water and lands using boron isotopic compositions as a tracer. Shimogamo hot springs, Izu Peninsula, was chosen for the present study. Eleven hot spring waters, two river waters and one sea water were collected and their chemical and boron isotopic compositions were measured. The findings of the study are summarized as follows.

- 1) The boron isotopic ratios of the Shimogamo hot spring waters examined ranged from 4.190 to 4.216 which corresponds to the variation in $\delta^{11}\text{B}$ from +36.2 to +42.6 permil.
- 2) The chemical compositions of the waters suggested that hot spring waters are mixture solutions of a deep geothermal brine and a surface water, with the mixing ratios varying from hot spring water to water.
- 3) Estimated chemical composition of the brine and boron isotopic ratios of the hot spring waters strongly indicate that the brine is formed by the direct interaction of sea water and hot rocks underground and consequently Shimogamo hot spring waters are of marine origin.