

薩摩硫黄島および九州の二、三の地域の火山ならびに温泉についての同位体化学的調査報告

松葉谷 治* 上田 晃** 日下部 実*** 松久 幸敬**** 酒井 均* 佐々木 昭****

An isotopic study of the volcanoes and the hot springs in Satsuma Iwo-jima and some areas in KyushuOsamu MATSUBAYA, Akira UEDA, Minoru KUSAKABE, Yukihiko MATSUHISA,
Hitoshi SAKAI and Akira SASAKI

Abstract

Volcanic emanations, altered rocks and hot spring waters from the Satsuma Iwo-jima island and Kirishima, Ibusuki and Kuju Iwo-yama areas in Kyushu (Fig. 1) have been isotopically and chemically examined.

In the Satsuma Iwo-jima island which is a small (12 km²) active volcanic island (Fig. 2), volcanic gases from 13 fumaroles of Iwo-dake have been analyzed for chemical compositions and isotopic ratios of hydrogen, oxygen, sulfur, and carbon (Table 1). The water vapor from high temperature fumaroles (600–850°C) is isotopically uniform ($\delta D = -23 \sim -28\%$, $\delta^{18}O = +6.3 \sim +7.2\%$ relative to SMOW), while the vapor from low temperature fumaroles (100–250°C) has more variable isotopic data and is enriched in heavy isotopes of both hydrogen and oxygen as compared to the high temperature vapor (Fig. 5). Three fumarolic gases of the low temperature group (Nos. 16, 22, and 23 in Table 1) are found to be remarkably low in hydrogen chloride content, and their δD and $\delta^{18}O$ values show a linear relationship with a slope ($\delta D/\delta^{18}O$) of 4 (Fig. 5). The $\delta^{34}S$ value of total sulfur and the $\delta^{13}C$ value of carbon dioxide in the high temperature fumarolic gases are also fairly uniform, being $+11.5 \sim +12.2\%$ relative to Cañon Diablo and $-5.0 \sim -8.2\%$ relative to PDB, respectively. Tritium content of the steam from a high temperature fumarole is near zero (Table 5), indicating little if any contribution of the present meteoric or fresh sea water to this fumarolic gas. It seems that the volcanic gases from the high temperature fumaroles have retained their original chemical and isotopic compositions that had been acquired in the underground high temperature rock or in the source magma. However, the ultimate origin of the materials composing these gases and the mechanisms controlling their chemical and isotopic compositions remain unsolved.

Plenty of native sulfur deposited in and around the crater of Iwo-dake has $\delta^{34}S$ values of $+2.0$ to $+5.7\%$, which are slightly lower than those of hydrogen sulfide from the low temperature fumaroles. Because the $\delta^{34}S$ values of total sulfur of the low temperature fumarolic gases are close to those of the high temperature ones and because the isotopic data of native sulfur are lower than those of total sulfur by $6 \sim 10\%$, it is suggested that only a part of the total sulfur discharge has been fixed as native sulfur.

Oxygen isotopic analysis of the rocks altered by the volcanic gases at Iwo-dake has shown that the $\delta^{18}O$ values of the altered rocks ($+10 \sim +25\%$) are higher than those of the fresh

* 岡山大学温泉研究所, 地質調査所併任

** 岡山大学温泉研究所

*** 東京工業大学, 地質調査所併任

**** 鉱床部

rocks of Satsuma Iwo-jima ($+6.6 \sim +7.0\%$). This may be attributed to the oxygen isotopic exchange between the rocks and the volcanic steam of high $\delta^{18}\text{O}$ value. The most intensively altered rock (No. 8 in Table 6), being composed of α -cristobalite, α -tridymite, and amorphous silica, shows the $\delta^{18}\text{O}$ value of $+25.0\%$. This implies that the rock may be isotopically in equilibrium with the water vapor at a temperature of $100 \sim 200^\circ\text{C}$. However, the $\delta^{18}\text{O}$ values of other altered rocks are widely fluctuated in a range of $+10 \sim +18\%$. The oxygen isotopic ratio of the altered rock may have been controlled by the temperature of isotopic exchange, the degree of exchange, and/or the $\delta^{18}\text{O}$ value of water vapor.

In the Kirishima volcano and adjacent district, the δD and $\delta^{18}\text{O}$ values of hot spring waters show a linear relationship joining the local meteoric water and the water of Ebino-jigoku spa with the exception of the case for the Kurino-dake spa (Fig. 6). It is concluded that these hot spring waters are the mixture of the meteoric ground water and the thermal water from the Kirishima volcano. Enrichment in heavy isotopes of the water of the Kurino-dake spa as compared with the meteoric water may probably be the results of equilibrium isotopic fractionation during water-vapor separation at about 100°C .

要 旨

薩摩硫黄島、霧島地域、指宿地域、および九重硫黄山の火山噴気、自然硫黄、変質岩、温泉水、および地表水について同位体化学的方法を中心として調査を行った。薩摩硫黄島の 600°C 以上の高温の噴気は各噴気孔ともほぼ均一な化学組成および同位体比を示し、地下で高温の岩石と共存していた時の組成を保持していると考えられる。しかし、その物質の起源あるいは組成を規制している機構は今のところ明らかでない。噴気中の水蒸気のトリチウム濃度からみると現在の海水の混入は認められない。一方、低温の噴気では、化学組成および同位体比の変動がみられるが、これらは高温の噴気が二次的に変化したものと思われる。温泉では、新鮮な海水の混入は認められるが、海水が高温の岩石と反応したものはみられない。噴気により変質した岩石は新鮮な岩石に比べて $1 \sim 18\%$ 高い酸素同位体比を示す。これは噴気中の水蒸気と酸素同位体交換を起したことによる。ほぼ完全にケイ石化した岩石は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で水蒸気と同位体交換平衡に達している。自然硫黄は低温の噴気中の硫化水素とほぼ同じ同位体比を持ち、噴気中の硫黄化合物のごく一部が固定されたものである。

霧島地域の温泉は霧島火山に由来する熱水とこの地域の地表水の混合物と思われる。

1. 序 論

火山噴気、温泉、あるいは熱水鉱床の鉱液などの起源については古くからいろいろと論じられてきたが、最近になり同位体比のデータが蓄積されるにつれて、この面

からの議論が活発に展開されつつある(例えば、SAKAI and MATSUBAYA, 1974; WHITE, 1974)。

CRAIG ほか (1956) および CRAIG (1963) により、温泉水や地熱噴気の水素および酸素の同位体比がその地方の天水に比べて重い同位体を著しく濃縮しているにもかかわらず、それらは天水起源の水が同位体的に変質したものと考えられることが指摘されて以来、世界各地で同様な現象が観測され、熱水の大部分は天水起源であると解釈されてきた。日本でも、那須岳の火山噴気(KUSAKABE ほか, 1970)、九重大岳の熱水(MIZUTANI, 1972)、あるいは日本各地の温泉水(MATSUBAYA ほか, 1973; 松葉谷ほか, 1975)などでも同様な結果が得られている。

一方、以前から海水が地殻中に浸透し高温の岩石と反応した場合Na-Ca-Cl型の温泉をつくることが指摘されていたが(例えば、BARTH, 1950)、最近になり同位体比の研究からも各地のNa-Ca-Cl型の熱水の中に、海水あるいは古い時代の海水(化石海水)が関与したものがいることが確かめられている(水谷・浜砂, 1972; WHITE ほか, 1973; BRINKMANN and KÜHN, 1973; MATSUBAYA ほか, 1973; 松葉谷ほか, 1975)。そして、ある種の熱水鉱床の鉱液がそのような海水の関与した熱水系であることが指摘され(SAKAI and MATSUBAYA, 1974; WHITE, 1974)、また、海底における海水と玄武岩マグマの反応が鉱床の重金属の起源を説明するものとして注目されたり(例えば、鹿園, 1974)、あるいは、そのような反応が海洋での物質収支に寄与している可能性も指摘されている(酒井, 1975)。

海水の関与した熱水系を研究する場合、現在活動が続けている火山島は一つの適当な対象と考えられる。例え

ば、ニュージーランドの White Island では噴気の水素および酸素の同位体比ならびに塩素濃度の関係から、海水が地下の高温の岩石と反応し噴出していると考えられている (STEWART and HULSTON, 1975). しかし、同じような火山島であるアイスランドの Surtsey Island では海水の寄与はないと考えられている (ARNASON and SIGURGE-IRSSON, 1968). 日本では、MATSUO ほか (1975) が薩摩硫黄島の火山噴気について同位体比を測定し、重水素濃度 (δD) が $-27\sim-17\%$ 、重酸素濃度 ($\delta^{18}O$) が $+7.3\sim+9.5\%$ であると報告している。これらの重水素濃度は海水と島の地下水の中間の値であるが、彼らはそれが海水と地下水の混合によるものかどうかの判断は下していない。さらに多くの噴気について、水蒸気の水素および酸素の同位体比を測定するとともに、噴気中の二酸化硫黄、硫化水素、および二酸化炭素について硫黄あるいは炭素の同位体比を測り、海水の寄与の有無を確かめるとともに各成分の起源を明らかにすることは意味のあることと思われる。

一方、噴気中の水蒸気の酸素同位体比が $+7\sim+9\%$ と高いのは高温の岩石との酸素同位体交換によるものと考えられる (MATSUO ほか, 1975). 高温下の岩石との酸素同位体交換の結果、高い重酸素濃度を示す熱水の例は数多く知られている (CRAIG, 1963; WHITE, 1974). 薩摩硫黄島では噴気によりさまざまな程度に変質した岩石を採集することが可能で、これらの岩石の酸素同位体比を測定することにより、岩石と噴気の酸素同位体交換についても興味深い知見が得られるように思われる。

西脇・安井 (1974) により、日本の自然硫黄は火山前線に沿って産出し、特に火山前線と CARR ほか (1973) の指摘したベニオフ帯の断層線との交点に大きな鉱床群が位置していることが指摘されている。われわれはこれらの自然硫黄あるいは火山岩中の硫黄の同位体比を測定し、地殻における硫黄の挙動を明らかにすることを計画中である。このような場合、岩石や鉱石中に固定された硫黄とガスや流体とともに系外に逃げ去った硫黄との量的および同位体的相互関係を推定する必要がある。薩摩硫黄島の自然硫黄は噴気中の二酸化硫黄および硫化水素が地表で固化したものとみられるが、これらの自然硫黄および現在の噴気中の二酸化硫黄および硫化水素についてこれらの問題を検討することは、今後の議論の展開にとっても重要な意義があると思われる。

以上のような観点から、薩摩硫黄島の噴気、温泉、地下水、岩石、自然硫黄などについて同位体化学的方法を中心として総合的な調査を行った。また、これと関連して霧島火山およびその周辺地域の温泉水についてもや

詳しく検討する機会を持ち、さらに、指宿地域の温泉、九重硫黄山の噴気・温泉などについてもいくつかの試料を採取し、補足的に検討した。これら調査研究の目的は多岐にわたり、また、そのために採集した試料の数も多く、現在までにすべての試料について分析が終ってはいない。本報告では、調査の概要および現在までに得られた分析結果を示し、それにより明らかにされた事実について簡単に記す。なお、個々の問題の詳細については、後日それぞれ稿を改めて報告したい。

2. 地質概要

2.1 薩摩硫黄島

薩摩硫黄島は鹿児島県佐多岬の南西約40kmに位置し、その東方の竹島とともに鬼界カルデラを形成している (第1図)。鬼界カルデラは、九州およびその南方にはほぼ南北方向に連なる巨大な (直径16~25km) カルデラ群、すなわち、阿蘇、始良、阿多、鬼界の各カルデラの最南端を占め、その大部分は海面下にある (MATUMOTO, 1943)。薩摩硫黄島は、面積およそ12 km² で、古期火山、鬼界カルデラ外輪山、中央火口丘、およびこれらの碎屑物からなる小規模な平面からなっている。島の東方約2 kmには、1934年の噴気でできた昭和硫黄島がある (第2図)。薩摩硫黄島の主な岩石の記載と主化学組成の分析は、すでに松本 (1951) および MATSUMOTO (1954) によって行われている。本報告では今回行った若干の地質調査にもとづいて地質の概要を記す。

2.1.1 古期火山 (矢筈山)

矢筈山は、鬼界カルデラ火山体の形成以前に存在した古期火山で、山体の南西および北東で外輪山の噴出物に覆われている。山体は開析が進み、南東部で急崖をなしている。噴出物は数枚の熔岩および火砕岩からなる。熔岩はカンラン石を含むシソ輝石-普通輝石玄武岩質安山岩で、石基は斜長石、単斜輝石、磁鉄鉱からなる間粒状組織を示す。

矢筈山西方の海岸では、熔岩と同様の鉱物組成を持った数本の岩脈 (幅1~2m, 走向N 60°W, 傾斜70°Sないし垂直) が熔岩と火砕岩を貫いている。

2.1.2 外輪山

鬼界カルデラの外輪山は、島の西部 (城ヶ原^{じょうがはら}) および北部 (坂本温泉から平家の城^{へいけのじょう}) に分布し、海拔70~120 mの平坦面を形成している。海面上に露出している外輪山噴出物は、下位から順に、ガラス質流紋岩熔岩、凝灰角礫岩、熔結凝灰岩からなり、最上部は厚さ1~2 mの新しい火山灰に覆われている。

最下位のガラス質流紋岩熔岩は弱い流理構造を持った

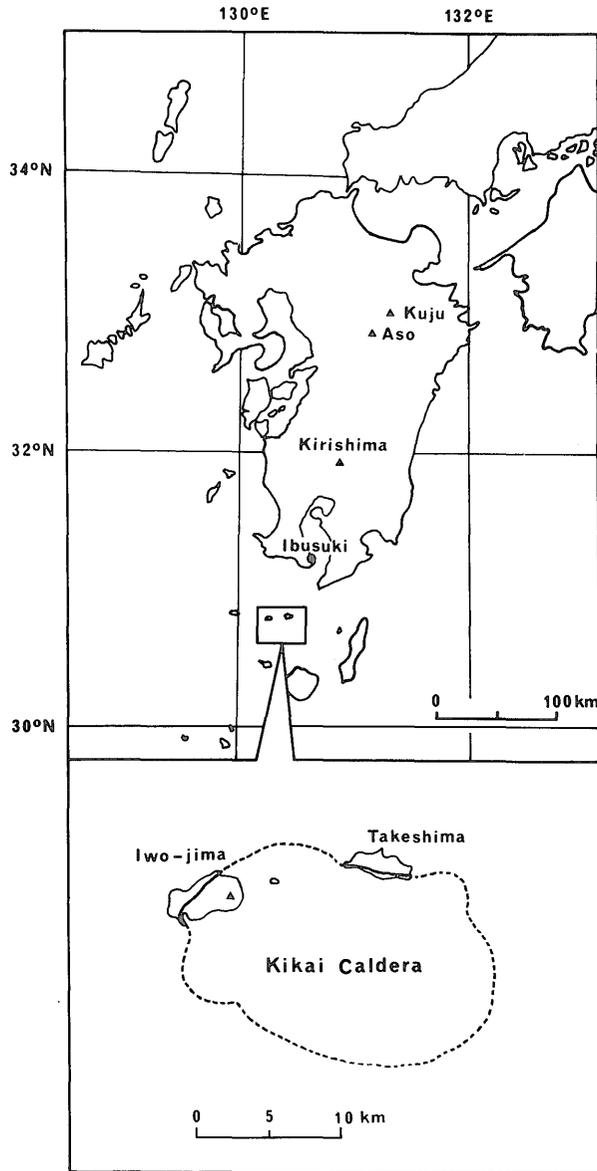


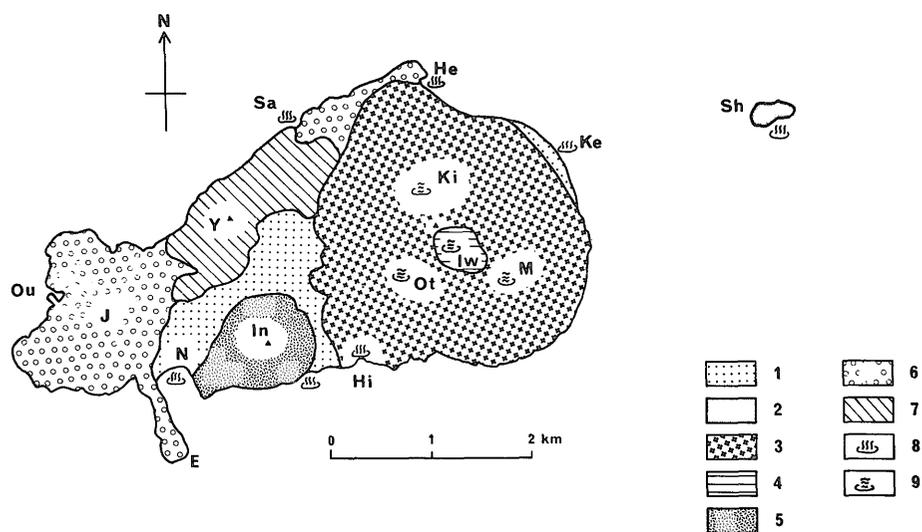
Fig. 1 Map showing the locality of the geothermal areas studied, and the outline of Kikai caldera (after MATUMOTO, 1943).

硬い岩石で、城ヶ原の西岸から南岸にかけて発達し、厚さ30~60mに達するが、矢筈山西岸および平家の城では海面上には現われない。斑晶として長さ2mm程度の斜長石、シソ輝石、普通輝石、および磁鉄鉱を含み、石基はガラス質である。

中位の凝灰角礫岩は、城ヶ原西方の大浦付近で数mの層厚を持ち、直径10~20cmの流理構造を持ったガラス質角礫を多量に含んでいる。

上位の熔結凝灰岩は島の北岸で発達し、矢筈山の噴出物を覆っている。坂本温泉では2層の凝灰岩がみられる。基質は赤褐色ないし褐色を呈し、レンズ状につぶれた黒色のガラス質本質岩片を多量に含んでいる。斑晶として斜長石、シソ輝石、および少量の普通輝石や磁鉄鉱を含む。また、ガラス質凝灰岩や浮石質あるいは玄武岩質の外来岩片を少量含んでいる。

2.1.3 中央火口丘



1 alluvium, 2 effusive rock of Showa Iwo-jima, 3 effusive rock of Iwo-dake, 4 Crater of Iwo-dake, 5 effusive rock of Inamura-dake, 6 effusive rock of somma, 7 effusive rock before Kikai Caldera, 8 hot spring, 9 fumarole.

E, Erabu-zaki; He, Heikenojo; Hi, Higashi Spa; In, Inamura-dake; Iw, Iwo-dake; J, Jogaharu; Ke, Ketsunohama; Ki, Kitabira; M, Minamibira; N, Nagahama; Ot, Otani; Ou, Oura; Sa, Sakamoto Spa; Sh, Showa Iwo-jima; Y, Yahazu-yama.

Fig. 2 Generalized geologic map of Satsuma Iwo-jima.

稲村岳は標高 236mの小火山体で、頂上に北に開いた火口がある。熔岩はカンラン石を含む普通輝石—シソ輝石安山岩で、石基は微斑晶斜長石、輝石、磁鉄鉱、およびガラスからなる塊間状組織を示す。硫黄岳熔岩よりはやや苦鉄質である。

硫黄岳は島の東半分を占める標高 703mの最も大きい中央火口丘である。山体は熔岩流と火砕岩からなり、頂上の火口付近は軽石で覆われている。東温泉の東側の海岸では、硫黄岳の熔岩流が基質の固化した凝灰角礫岩の上の上のっているのが見られる。山体の西側には小爆裂火口（大谷）があり、それより下方では厚さ 1mほどの火山灰層が見られる。頭上には直径約300m、深さ50~70mの火口があり、火口内および周縁では活発な噴気活動がみられる。

硫黄岳の熔岩は斑晶の少ないガラス質安山岩であり、斑晶として斜長石、シソ輝石、および少量の普通輝石を含む。斑晶斜長石は長さ 2mm 程度で、累帯構造を示すものがある。石基は全体の80%以上を占め、微小な斜長石、磁鉄鉱、およびガラスからなるガラス基流晶質組織を示す。

火口付近の岩石は噴気による変質が進み、噴気孔周辺では白い緻密な岩石に変質して原岩の組織を残していない。この変質岩石の構成鉱物は、X線回折によると α -クリストバライトと α -トリディマイトで、鏡下では非晶質

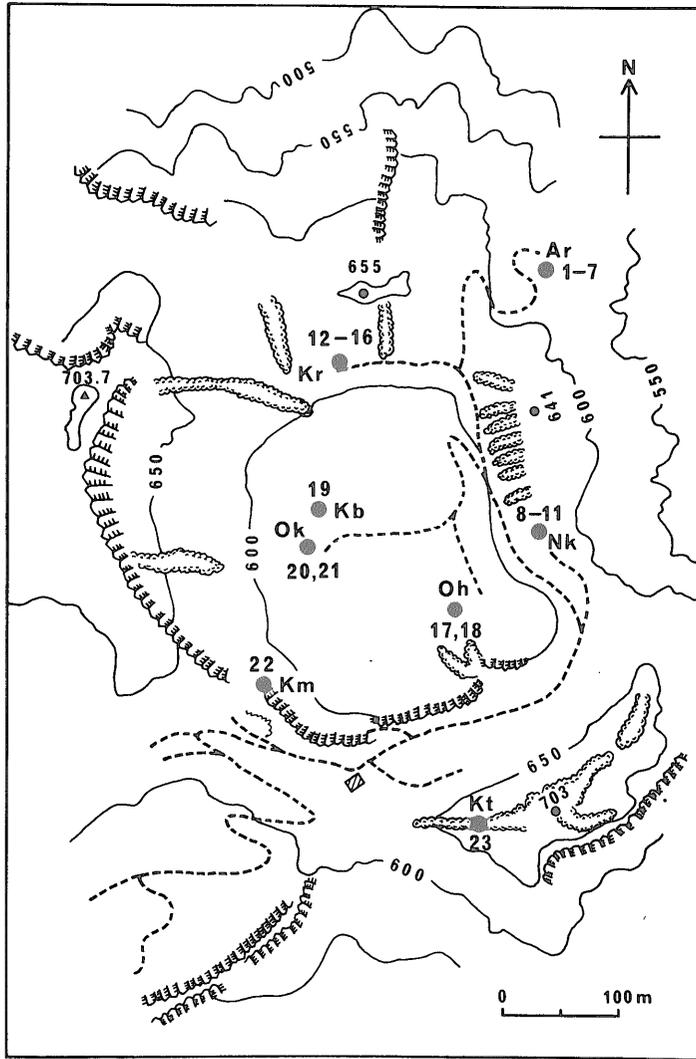
の部分（オパール）が認められる。

昭和硫黄島は1934年の海中噴火に伴って形成された中央火口丘の一つと考えられる (MATUMOTO, 1943)。島は標高24m、東西500m、南北200mの小島で、流理構造を持ったガラス質安山岩熔岩からなっている。熔岩は斑晶として斜長石、シソ輝石、普通輝石、および磁鉄鉱を含み、石基は大部分がガラス質で、斜長石の微小な結晶を含んでいる。斑晶の量は硫黄岳熔岩よりやや多い。

2.1.4 噴気活動および温泉

噴気活動は硫黄岳の火口内およびその周縁のいたるところで行われている。高温地域には荒山・中の江・黒燃・大壁・釜の口などの名称がつけられている (第3図)。今回の調査でも、600~850°Cという高温の噴気孔が、荒山、中の江、および黒燃で観測された。また、山体の北側（北平）、南東側（南平）、および西側（大谷）の山腹にも弱い噴気活動が認められる。

高温の噴気孔は灰白色の変質した灰で覆われ、その周辺の低温部は皮殻状の自然硫黄で覆われている。この皮殻状の硫黄は厚さ数ないし10数cmの強固なもので、内部はしばしば空洞となり天然の煙道を形成している。その割れ目より噴気もれ100~250°Cの噴気孔となり、そこには硫黄の昇華物が附着している。高温の噴気孔では様々な昇華物が確認されており (鎌田, 1964)、その中には美しい青色をしたモリブデンブルーやモリブデナイトも



Ar, Arayama; Kb, Kobachi; Km, Kamanokuchi; Kr, Kuromoe; Kt, Kotake; Nk, Nakanoe; Oh, Ohachi; Ok, Okabeshita.

Fig. 3 Generalized map of the crater of Iwo-dake, Satsuma Iwo-jima (modified from Yoshida et al., 1966).

Closed circles show the localities of fumaroles studied and the numbers correspond to those in Table 1.

ある (吉田ほか, 1972). 一方, 100°C前後の噴気孔では, しばしば玉滴石と呼ばれる中空のケイ酸質昇華物が見られる (吉田ほか, 1966).

これらの噴気の化学組成は鎌田 (1964) あるいは MATSUO ほか (1975) により報告されており, 今まで知られている他の火山に比べて塩化水素を多く含んでいる. MATSUO ほか (1975) は黒燃地域の高温の噴気孔について, 化学組成および水蒸気の同位体比を2時間にわたり観測し, ほぼ一定であることを報告している.

温泉は第2図に示すように硫黄岳および稲村岳周囲の

海岸に湧出する. また, 硫黄岳の北側山腹の北平 (標高約250m), あるいは昭和硫黄島にも湧出する. これらの温泉については, 鎌田 (1964, 1972) あるいは鎌田ほか (1974) により, 化学組成, 湧出量などについて研究がなされている. 硫黄岳周辺の温泉は硫酸酸性泉でアルミニウム含量が高く, 海中に流入し黄白色の含水ケイ酸アルミニウムの沈殿物を生じている. 一方, 稲村岳周辺の温泉は弱酸性の炭酸鉄を含む食塩泉で, 海水と反応して赤褐色の鉄の水酸化物の沈殿を生じている. 島の北部の鬼界カルデラ壁の外側に中性の坂本温泉がある. これは

炭酸を含む食塩泉であるが、化学組成は海水と類似しており海水の寄与が考えられる。また昭和硫黄島の温泉も炭酸を多く含むが、それ以外の化学組成は海水とほぼ同じである。

2.2 霧島地域の温泉

霧島地域の地質については沢村・松井(1958)により報告されている。また、この地域の温泉については、露木および鎌田等による一連の報告(波多江ほか, 1963, 1964; 露木ほか, 1966, 1967)があり、また露木(1974)によりまとめられている。

霧島火山は第三紀鮮新世の安山岩類を基盤とし、その上についた第四紀更新世の安山岩類により形成されており、主要火山群は第4図に示すように北西-南東方向の構造線上に並んでいる。その火山活動は現在まで続いており、白鳥硫黄山、新燃岳などの噴気活動がみられる。

この主要火山群の南西山腹には多数の高温の酸性泉や噴気孔が並んでいる。栗野岳はこれら主要火山群よりはやく、更新世初期に形成されたと考えられているが、そこにも沸騰泉を伴う噴気活動がある。

これら高温の酸性泉の南方には、横瀬、塩浸、安楽、あるいは隼人などの炭酸泉が湧出している。一方、主要火山群が並ぶ構造線の北方延長には、やはり炭酸泉の京町温泉があり、その南西には湯の尾温泉がある。

3. 試料および採集法

3.1 試料

試料の採集は昭和49年8月2日-3日に霧島地域、4日-5日に指宿地域、7日-13日に薩摩硫黄島、20日に九重硫黄山において行われた。

薩摩硫黄島では、火口内および周縁の13噴気孔について

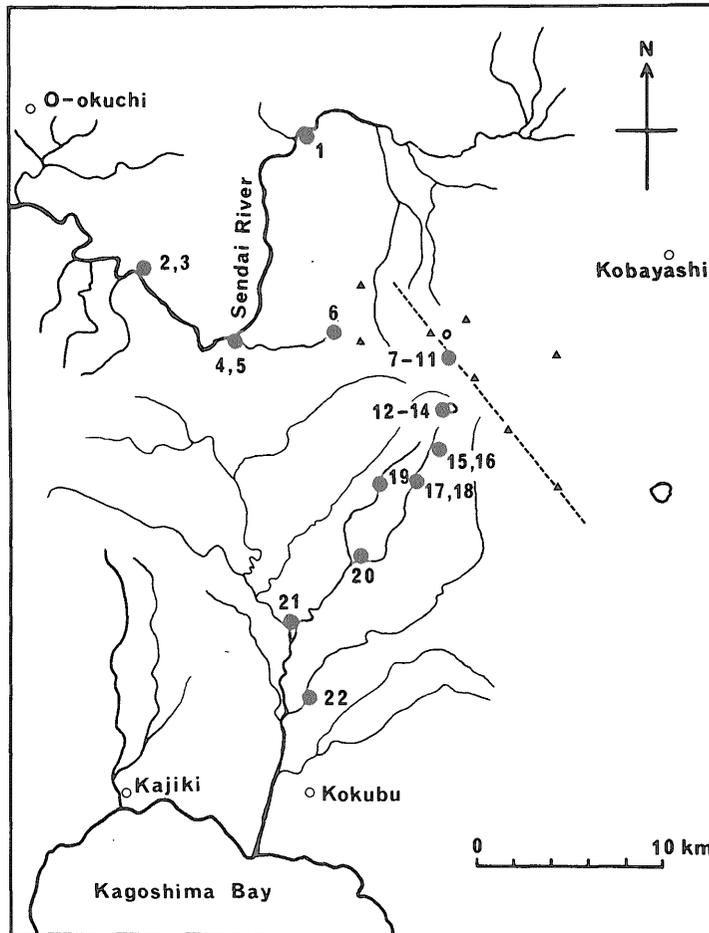


Fig. 4 Map of Kirishima district and adjacent areas showing the localities of the samples for hot springs and surface waters. The numbers correspond to those in Table 2.

て(第3図)噴気を採集し、水蒸気、二酸化硫黄、硫化水素、および二酸化炭素の同位体比の測定ならびに化学組成の分析に供した。また、東温泉、坂本温泉、平家の城、および昭和硫黄島の温泉水を採集し、坂本温泉および昭和硫黄島については溶存炭酸化合物の固定も行った。さらに、一部の噴気凝縮水、温泉水および地下水についてトリチウム濃度を検討した。このほか、地下水と降水の関係を見る目的で、毎月の全降水および地下水(島の水道)を採集し(三島小・中学校に依頼)、水素および酸素の同位体比を測ることを継続中である。

薩摩硫黄島の岩石試料は、矢筈山、外輪山、硫黄岳、稲村岳、および昭和硫黄島の熔岩や凝灰岩を代表するもの、および硫黄岳の噴気により様々な程度に変質した変質岩、あるいは火山昇華物などを採集し、酸素同位体比および岩石中の硫黄の同位体比測定用の試料とした。自然硫黄は、噴気を採集した地点の周辺および大谷周辺において様々な産状のものを採集し、同位体比測定用試料とした。

霧島地域および指宿地域では主に温泉水の採集を行ったが、河川水および地下水の採集も行い、水の水素および酸素の同位体比あるいは溶存硫酸イオンの硫黄および酸素の同位体比の測定用試料とした。一部の温泉については炭素同位体比測定用に溶存炭酸化合物の固定を行った。霧島地域の採集地点は第4図に示すとおりである。

3.2 噴気の採集法

噴気の採集は、水蒸気の水素および酸素の同位体比測定用と、それ以外の同位体比および化学組成分析用とを別々の方法で行った。噴気孔に石英管をさしこみ、水で冷やした試験管に噴気を導入し凝縮させる。このようにして得られた凝縮水を水蒸気の水素および酸素の同位体比測定に供した。一方、これとは別にあらかじめ一定量の水酸化ナトリウム溶液(4規定)を入れた試験管を水で冷やしたものに噴気を導入し、水蒸気を凝縮させるとともに、塩化水素、二酸化硫黄、硫化水素、二酸化炭素などの酸性ガスを吸収させる。このアルカリ性凝縮水を噴気の化学組成の分析に供するとともに、二酸化硫黄および硫化水素の硫黄同位体比、および二酸化炭素の炭素同位体比の測定に供した。なお、この方法では水素、窒素、アルゴンなどのアルカリ溶液に吸収されないガスは捕集できないが、これらのガスの総量は高々全体の0.2%であり(MATSUO ほか, 1975)、今回の目的には特に必要ないので採集しなかった。

高温の噴気孔の場合、石英管と水蒸気の間で酸素同位体交換が起り、水蒸気の酸素同位体比が変化することが考えられるので、比較のためステンレス鋼管による採集を行った。この場合も、水蒸気と金属が反応し、水素と

金属酸化物を生じるおそれがあるが、第1表(No. 1~4)に示すように両者の間には有意の差は認められなかった。ただ、ステンレス鋼管の場合、酸性ガスによる腐食が激しく、実用的ではなかった。

4. 分析法

4.1 噴気の化学分析

噴気の化学分析はMIZUTANI(1962)の第2方法にほぼ従った。

アルカリ性凝縮水について、採集後常温まで冷えるのを待って凝縮した水の量を測り、水蒸気の量とした。次に、硫化水素が酸化され二酸化硫黄になる可能性があるため、アルカリ性凝縮水の一部に酢酸亜鉛溶液を加え、硫化水素を硫化亜鉛として濾別した。この際、二酸化硫黄は濾液中に残る。この硫化亜鉛の沈殿、濾液、および残りのアルカリ性凝縮水は密栓して実験室に持ち帰った。このアルカリ性凝縮水の一部について、MOHR法で塩素イオンを定量し、塩化水素の量とした。また、別の一部について、硫黄化合物のすべてを臭素と硝酸で硫酸イオンに酸化し、硫酸バリウムとして重量法で定量した後、全硫黄の同位体比測定に供した。現地で濾別してきた硫化亜鉛を6規定の塩酸と反応させ、生じた硫化水素を硝酸銀溶液に吸収させ、過剰の銀イオンをVOLHARD法で定量し硫化水素の量を求め、また生じた硫化銀を硫黄同位体比の測定に供した。一方、濾液中の二酸化硫黄を臭素と硝酸で酸化し、硫酸バリウムとして重量法で定量し、硫黄同位体比の測定に供した。さらに、アルカリ性凝縮水の一部に真空中で6規定硫酸を加え、生じた二酸化炭素を液体空気中で捕集し、ガス量を測った後炭素同位体比の測定に供した。なお、この際二酸化硫黄も同時に遊離してくるが、これはn-ペンタンの融点温度で分離することにより分離した。

4.2 温泉水中の溶存炭酸物質

現地で試水を摺合せ付き丸底フラスコに入れ、精製した酸化カルシウムを加えて溶存炭酸物質を炭酸カルシウムとして固定し、密栓をして実験室に持ち帰った。それに真空中で6規定硫酸を加え、生じた二酸化炭素を液体空気中で捕集し、ガス量を測った後、炭素同位体比の測定に供した。

4.3 同位体比の測定法

同位体比の測定は試料をそれぞれ後述の方法により所定のガス試料に変換した後、同位体比測定用の質量分析計を用いて行った。それぞれの同位体比は、次式で示すように δ -値、すなわち、ある標準試料に対する千分偏差(‰)として表わされる。

$$\delta X = \left(\frac{R_{\text{試料}}}{R_{\text{標準試料}}} - 1 \right) \times 1000$$

ここで、XはD, ¹³C, ¹⁸O, または ³⁴S であり、R_{試料}, R_{標準試料}はそれぞれ試料および標準試料の同位体比(D/H, ¹³C/¹²C, ¹⁸O/¹⁶O, または ³⁴S/³²S)を表わす。標準試料としては、水素および酸素はSMOW (GRAIG, 1961 b), 炭素はPDB (GRAIG, 1957), 硫黄はCañon Diablo 隕石中のトロイライトである。測定精度は水素以外は±0.2‰かあるいはそれよりは良い。水素は±1‰であるが、噴気中の水蒸気については再現性が良くなく±2‰程度である。

質量分析用のガス試料は次の方法により調製した。

水の水素 金属ウランによる還元法 (BIGEISEN ほか, 1952)。

水の酸素 水と二酸化炭素の交換法 (松葉谷 ほか,

1971)。

岩石の酸素 五フッ化臭素法 (松久ほか, 1971)。

硫黄 硫化銀にした試料を酸化第一銅とともに真空中で800℃に保ち、二酸化硫黄とする。硫酸バリウムの状態のものは、グラファイト粉末と窒素気流中で1,000℃に保ち硫化バリウムとし、それを熱湯に溶かし過剰のグラファイトを濾別した後、硝酸銀溶液を加えて硫化銀とする。

今回の同位体比測定は、岩石の酸素は地質調査所で、それ以外は岡山大学温泉研究所で行われた。なおトリチウム濃度の測定は東京教育大学理学部に依頼した。

5. 結果および考察

5.1 薩摩硫黄島の噴気および温泉

薩摩硫黄島の噴気について、同位体比および化学組成

Table 1 Isotopic ratios and chemical composition of fumarolic gases from Satsuma Iwo-jima, Kagoshima and Kuju Iwo-yama, Oita, Japan.

No.	Locality	Date	Temp. °C	Isotopic ratios, ‰						Chemical composition, V _x /V _{H₂O} × 100				
				δD _{H₂O}	δ ¹⁸ O _{H₂O}	δ ¹³ C _{CO₂}	δ ³⁴ S _S	δ ³⁴ S _{SO₂}	δ ³⁴ S _{H₂S}	HCl	CO ₂	Total S	SO ₂	H ₂ S
Satsuma Iwo-jima														
1	Arayama-1	8/8, '74	835	-27.2	+6.6	- 5.5	+12.1	+11.6	+ 9.9	0.62	0.25	0.96	0.88	0.045
2	"	"		-25.3*	+6.7*									
3	Arayama-2	"	751	-26.8	+6.9	- 8.2	+12.1	+11.7	+11.2	0.60	0.38	1.34	1.09	0.043
4	"	"		-24.1*	+7.2*	- 7.6	+13.6	+11.7	+ 9.1	0.68	0.11	1.12	1.04	0.068
5	Arayama-3	"	247	-25.6	+7.6	- 5.2	+11.7	+12.8	+ 6.5	1.07	0.33	1.40	1.15	0.161
6	Arayama-4**	8/11, '74	176	-25.8	+7.5									
7	Arayama-5**	"	850	-25.9	+6.5									
8	Nakanoe-1	8/9, '74	732	-24.4	+6.6	- 6.2	+12.2	+12.2	+ 8.9	0.64	0.25	0.96	0.88	0.125
9	Nakanoe-2	"	235	-22.1	+8.8	- 4.8	+ 8.5	+10.0	+ 2.9	0.92	0.26	1.40	1.29	0.358
10	"	"		-21.8	+8.4									
11	Nakanoe-3**	"	106	-27.0	+7.2									
12	Kuromoe-1	"	751	-25.9	+6.3	- 5.0	+11.5	+11.8	+ 9.3	0.38	0.34	1.13	1.02	0.085
13	Kuromoe-2	"	596	-22.6	+6.8	- 5.7	+11.6	+12.0	+ 9.0	0.85	0.31	1.08	0.95	0.051
14	"	8/12, '74		-27.6	+6.9									
15	"	"		-25.2	+6.9									
16	Kuromoe-3	8/9, '74	144	- 6.9	+9.1	- 5.4	+12.5	+13.7	+ 2.4	0.03	0.19	0.50	0.46	0.037
17	Ohachi	8/11, '74	140	-17.2	+8.7	- 5.4	+10.0	+11.5	+ 3.9	1.33	0.38	0.92	0.80	0.190
18	" **	8/12, '74		-16.0	+8.6									
19	Kobachi	8/11, '74	150	-16.7	+7.6	- 6.4	+12.2	+12.6	+ 5.2	1.30	0.20	0.61	0.54	0.076
20	Okabeshita-1	"	145	-18.8	+8.3	- 5.8	+12.3	+12.6	+ 5.7	1.13	0.24	0.72	0.66	0.095
21	Okabeshita-2**	8/9, '74	105	-15.1	+8.6									
22	Kamanokuchishita	8/11, '74	100	-24.9	+4.6	- 5.6	+14.0	+14.8	+ 2.2	0.01	0.18	0.35	0.35	0.018
23	Kotake	8/9, '74	99	-17.9	+6.1	- 6.2	+13.8	+14.7	+ 3.3	0.01	0.14	0.26	0.25	0.006
Kuju Iwo-yama														
24	Iwo-yama-1	8/20, '74	120	-40.3	+3.5	- 8.5	+ 4.9	+17.8	+ 2.2	0.14	0.44	0.57	0.20	0.31
25	Iwo-yama-2	"	155	-30.9	+5.4	-15.8	+ 7.9	+ 7.1	+ 7.0	0.22	0.24	1.47	1.20	0.67
26	Hokkebira	"	340	-29.8	+7.2	- 8.9	+ 5.7	+ 5.8	+ 4.5	0.27	0.47	1.85	1.39	0.34

* Gases collected through a stainless steel tube, others through a quartz glass tube.

** Samples offered by Dr. Minoru Yoshida, Tokyo Institute of Technology.

Table 2 δD and $\delta^{18}O$ values and chloride concentration of thermal and surface waters from Kirishima district, Ibusuki district, and Kuju Iwo-yama.

No.	Locality	Isotopic ratios				
		Temp. °C	pH	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰	Cl ppm
Kirishima district						
1	Kyomachi Spa (Yatake-so)	58	8.2	-48.5	-6.5	6*
2	Yuno-o Spa	75	8.2	-50.0	-7.1	492*
3	Yuno-o, ground water	—	—	-43.9	-7.2	—
4	Sendai River (Kurino)	—	—	-44.7	-7.1	—
5	Kurino, ground water	—	—	-47.5	-7.5	—
6	Kurino-dake Spa(Hachiman-Jigoku)	94	2.0	-34.0	-5.1	2*
7	Shiratori Iwo-yama Spa(municipal)	41	1.8	-46.0	-6.9	207*
8	Hillside of Shiratori Iwo-yama, Spa-1	75	1.6	-47.0	-6.1	—
9	Hillside of Shiratori Iwo-yama, Spa-2	58	1.6	-47.0	-6.5	327*
10	Ebino-jigoku (prefectural boring)	boiling	4.4	-41.1	-3.5	—
11	Fudo-ike (pond)	—	—	-39.7	-5.9	—
12	Onami-ike (pond)	—	—	-41.1	-6.2	—
13	Hillside of Onami-ike, ground water-1	—	—	-49.0	-7.5	—
14	Hillside of Onami-ike, ground water-2	—	—	-45.4	-7.3	—
15	Myoban Spa (ruin of Takachiho-kan)	63	3.0	-45.8	-7.1	36*
16	Iwo-dani River	—	—	-47.5	-7.6	—
17	Kurikawa Spa (Seiryu-so)	46	5.2	-47.0	-7.3	—
18	Kurikawa, ground water	—	—	-47.1	-7.6	—
19	Kotani River	—	—	-48.0	-7.7	—
20	Yokoze Spa	57	5.2	-47.3	-7.1	183*
21	Anraku Spa	48	5.0	-47.2	-7.3	138*
22	Hayato Spa (Matsunaga)	48	5.2	-48.0	-7.7	126*
Ibusuki district						
23	Ibusuki Spa (Suriga-hama)	boiling	5.8	-22.2	-3.6	7,640
24	Ibusuki Spa (Sunamushi)	83	—	-22.6	-3.4	—
25	Fushime Spa	boiling	8.0	-15.0	-1.7	13,700
26	Lake Ikeda	—	—	-20.8	-3.1	—
27	Nakahama, ground water	—	—	-39.4	-6.8	—
28	Kariya, ground water	—	—	-42.1	-7.0	—
29	Tosenkyo, ground water	—	—	-26.6	-3.8	—
30	Unagi pond	—	—	-26.9	-4.0	—
31	Unagi, ground water	—	—	-42.0	-7.0	—
32	Unagi Spa	boiling	8.2	-16.3	-1.1	—
Kuju district						
33	Kuju Iwo-yama Spa-1	78	1.4	-48.1	-4.4	—
34	Kuju Iwo-yama Spa-2	88	1.4	-40.0	-1.4	—
35	Handa Plateau, ground water	—	—	-61.9	-9.8	—

* Analyzed by M. Kamata and H. Sakamoto.

の分析結果を、九重硫黄山の結果と合せて第1表に示す。また、今回調査した温泉水および地表水についての結果を第2表および第3表に示す。

今回測定された薩摩硫黄島の噴気の化学組成は鎌田(1964)あるいはMatsuoほか(1975)により報告されているものとほぼ一致している。これらの噴気は他の火山に比べて塩化水素濃度が数10倍も高いのが特徴であり、二酸化硫黄濃度も高いほうである。今回の結果では、

低温の噴気孔の中に塩化水素濃度が著しく低いものがあり(黒燃-3, 釜の口, 小岳)。これらでは全硫黄濃度も低くなっているが、塩化水素ほど極端ではない。二酸化硫黄と硫化水素の比(SO_2/H_2S)は高温の噴気孔では7~25であるのに対して、低温のものでは4~7と小さくなっている。しかし、塩化水素濃度の著しく低い噴気孔では逆に12~40と大きくなっている。これまで報告がある他地域の火山噴気では、高温のものは二酸化硫黄が多く、

Table 3 δD and $\delta^{18}O$ values and chemical composition of thermal and surface waters from Satsuma Iwo-jima. Chemical composition data, except for Cl^- and ΣCO_2 , are after Kamada (1964).

No.	Locality	Isotopic ratios				Chemical composition						
		Temp. °C	pH	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰	Cl ppm	SO_4/Cl	$\Sigma CO_2/Cl$	Na/Cl	K/Cl	Mg/Cl	Ca/Cl
Satsuma Iwo-jima												
1	Nagahama, ground water	—	—	-33.0	-6.0	—	—	—	—	—	—	—
2	Higashi Spa	56	1.5	-32.7	-5.3	1,880	4.80	0.051	0.614	0.109	0.214	0.370
3	Sakamoto Spa	45	8.5	-14.5	-2.9	9,690	0.112	0.018	0.802	0.019	0.218	0.050
4	Heikenojo Spa	71	1.0	-18.6	-2.2	6,210	—	—	—	—	—	—
5	Showa Iwo-jima, Spa-1	55	5.6	+2.4	+0.5	19,000	0.117	0.018	0.912	0.027	0.209	0.041
6	Showa Iwo-jima, Spa-2	49	5.6	+1.6	+0.7	19,500	—	—	—	—	—	—
Sea water				0	0	19,000	0.103	0.0043	0.858	0.018	0.195	0.037

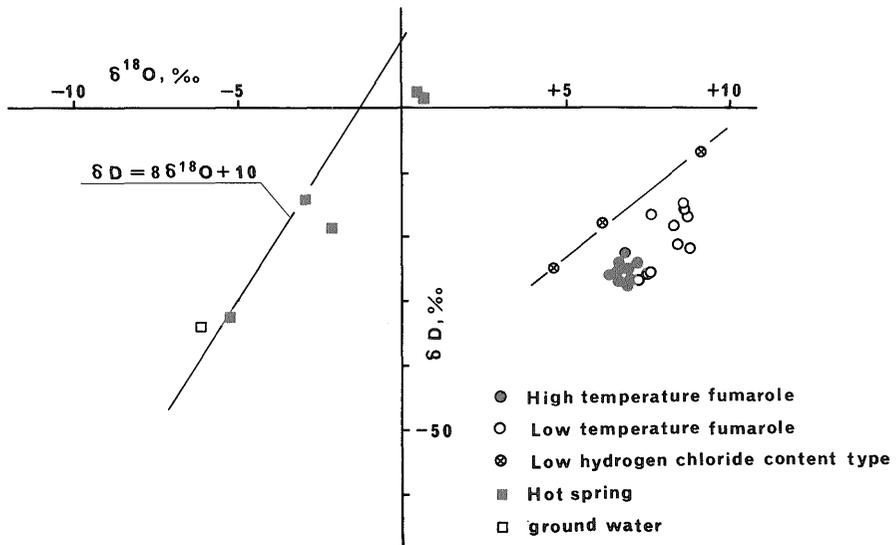


Fig. 5 Plot of δD vs $\delta^{18}O$ for fumarolic gas, hot spring, spring, and ground water from Satsuma Iwo-jima. The line of $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ shows the relationship in common meteoric waters (CRAIG, 1961a)

低温になるほど硫化水素が増し、300~400°C以下では硫化水素のほうが多くなることが多いが (MATSUO, 1961; KUSAKABE, 1969), 今回の結果では100~250°Cの噴気孔でも二酸化硫黄のほうが数倍多い。二酸化炭素濃度は他の火山に比べてやや低く、低温の噴気孔では高温のものよりも低くなっている。

噴気中の水蒸気の δD 値と $\delta^{18}O$ 値の関係を見ると(第5図), 荒山, 中の江, および黒燃地域の600°C以上の高温のものは, ほぼ均一で, $\delta D = -23 \sim -28\%$, $\delta^{18}O = +6.3 \sim +7.2\%$ の狭い範囲に集まっている。一方, これらの地域およびその他の地域の低温の噴気孔(100~250°C)から得られた水蒸気では, 高温の噴気孔の値か

ら水素および酸素の重い同位体を濃縮する方向に分布している。しかし, 塩化水素濃度の著しく低い噴気孔はそれ以外のものにくらべ $\delta D - \delta^{18}O$ 図(第5図)で, より上方にほぼ直線的に並び, その勾配は約4である。MATSUOほか(1975)により報告されている5個の噴気孔の値もほぼこの傾向を示すが, 彼らの $\delta^{18}O$ 値は第5図の値よりも1%ほど高い。

高温の噴気孔の水蒸気がほぼ均一な同位体比を持つことは, これらが地下で高温の岩石(あるいはマグマ)と共存していた時の値をそのまま保持していることを示唆しているように思われる。薩摩硫黄島の噴気孔温度については1961年以来正確な測定がなされてきているが, そ

の結果によると1961年頃は高温であった釜の口や大壁地域が現在では150℃以下に冷えているのに対して、当時は比較的低温であった荒山地域が現在では最も高温の噴気孔を有し、また活動域も大きくなっている(鎌田, 1964; 吉田稔, 私信)。このことは地下からの熱の輸送が高温のガスにより行われており、しかもそのガスの噴出経路が様々に変動していることを示唆しているように思われる。また、活発な噴気孔で250~500℃の温度のものがほとんどないことは、地下からの高温のガスの流量が大きく、地表に達するまでにあまり冷却されないのではないかと思われる。これらのことは、高温の噴気孔の水蒸気が地下で高温の岩石と共存していた時の同位体比を保持しているとする考えと調和するように思われる。

一方、低温の噴気は化学組成や同位体比が高温のものと似ていることからみて、ガスの起源は高温の噴気と同じではないかと推察される。ただ、地下から運ばれるガス量が少ないため地表付近で冷やされ、その際に化学組成および同位体比に二次的変化が生じたものと考えられる。低温の噴気の塩化水素濃度が高温の噴気の1.5~2倍、もしくは逆に著しく低くなっていることは、塩化水素が液相の水に濃縮されやすいことからみて、冷却の過程で気相-液相分離が起っていることを示唆しているように思われる。しかし、詳しいことは明らかではない。CRAIG ほか(1956) および CRAIG (1963) は高温の火山性硫酸酸性泉では、気相-液相分離の際の同位体分別作用により重水素と重酸素が勾配($\delta D/\delta^{18}O$)₃の関係で濃縮されることを指摘している。塩化水素濃度が著しく低い噴気孔が勾配4の関係を示しており、またその他の低温のものも、高温のものからこれとほぼ平行な関係で変化していることは、これらの同位体比も気相-液相分離の際の同位体分別作用により変化している可能性が大きいように思われる。

高温の噴気孔で水蒸気の $\delta^{18}O$ 値が+6.3~+7.2%であることは、MATSUO ほか(1975)もすでに指摘しているように、高温での岩石との酸素同位体交換によるものであろう。硫黄岳、外輪山、および昭和硫黄島の安山岩質熔岩の $\delta^{18}O$ 値は+6.6~+7.0であり(第6表)、噴気中の水蒸気の値とほぼ同じである。ガラス質の安山岩と水蒸気間の酸素同位体の分配係数をどう定めるかについては問題があるが、両者の間で酸素同位体の分別がほとんど起らないような高温で平衡にあったものと思われる。

硫黄化合物についてみると、全硫黄の同位体比($\delta^{34}S$)は+8.5~+14.0‰の範囲に入り、高温の噴気孔では+12‰前後でほぼ一定である。低温の噴気孔ではこれよりもやや低いものもある。また、塩化水素濃度が著しく低

Table 4 Isotopic compositions of total dissolved carbonate and solid calcium carbonate in hot spring waters from Kirishima district, Ibusuki district, and Satsuma Iwo-jima.

No.*	Locality	$\delta^{13}C$ ‰	$\delta^{18}O$ ** ‰	ΣCO_2 ppm
Kirishima district				
2-1	Kyomachi Spa	-2.6	—	539
2-1	Kyomachi Spa, CaCO ₃ deposit	+0.6	-14.5	—
2-2	Yuno-o Spa, CaCO ₃ deposit	-1.3	-16.2	—
2-21	Anraku Spa	-6.8	—	719
Ibusuki district				
2-23	Ibusuki Spa (Suriga-hama)	-8.7	—	83
2-25	Fushime Spa	-5.3	—	5.7
Satsuma Iwo-jima				
3-3	Sakamoto Spa	-5.5	—	220
3-5	Showa Iwo-jima, Spa-1	-2.7	—	427
3-6	Showa Iwo-jima, Spa-2	-2.4	—	391

* Numbers correspond to those in Tables 2 and 3.

** $\delta^{18}O$ relative to PDB standard.

い噴気孔では逆に高くなっている。高温の噴気孔の+12‰前後の値は現在の海水の溶存硫酸イオンの値(+20±1‰)よりはかなり低く、全地殻やマンツルの平均硫黄の値(ほぼ+1‰)(SAKAI, 1970)よりははるかに高い。他の火山噴気(RAFTER ほか, 1958; SAKAI and NAGASAWA, 1959; KUSAKABE, 1974; 小穴進也, 私信)の $\delta^{34}S$ 値には-5~+5‰の範囲に入るものが多い。

同一の噴気孔について、二酸化硫黄と硫黄水素の $\delta^{34}S$ 値を比較すると、二酸化硫黄のほうが高い値を示し、高温の噴気孔ではその差は小さく低温のものでは大きくなる傾向がある。この傾向は同位体分配係数から予測されるもの(SAKAI and NAGASAWA, 1959)と一致しているが低温のものでの差は分配係数から予想されるものよりは小さい傾向がある。

二酸化炭素の $\delta^{13}C$ 値も-5‰でほぼ均一である。この値は海水中の溶存炭酸化合物の値(-2~+2‰, 例えば KROOPNICK ほか, 1972)よりは低い。火山噴気、温泉水、熱水鉱床などにもなる炭酸化合物の $\delta^{13}C$ 値は幅広く変動するが、-5~-10‰の範囲に入るものが比較的多い(RYE and OHMOTO, 1974; OSAKI, 1973)。今回調査した指宿地域の摺ヶ浜および伏目は海水が関与した温泉であるが、溶存炭酸化合物の $\delta^{13}C$ 値はそれぞれ-8.7, -5.3‰である(第4表)。

高温の噴気が地下で高温の岩石と共存していた時の同位体比あるいは化学組成をそのまま保持していたとしても、その水および他の成分の起源が地下のマグマと同じであるかどうかは別の問題である。地表から浸透した天水あるいは海水が高温の岩石と反応している可能性も考

Table 5 Tritium content* of fumarolic steam, hot spring and ground water in Satsuma Iwo-jima.

No.**	Locality	Tritium content, TR***
1-13	Kuromoe-2, steam	1.8±1.8****
3-1	Nagahama, ground water	54 ±2
3-2	Higashi Spa	66 ±3
3-3	Sakamoto Spa	19 ±2
3-5	Showa Iwo-jima, Spa-1	6.4±2

* Measured by N. Ikeda, K. Tanaka, and M. Koizumi, Tokyo Kyoiku University.

** Numbers correspond to those in Tables 1 and 3.

*** (T/H) × 10¹⁸

**** Errors show the differences of duplicate analyses.

えられるが、黒燃—2の噴気孔から得た凝縮水についてトリチウム濃度を検討すると、1.8 TR¹⁾であり島の地下水(54TR)あるいは現在の海水(約10TR)(三宅ほか, 1974)が多量に混入している形跡は認められない(第5表)。

温泉水のδD値とδ¹⁸O値の関係をみると(第3表, 第5図), 水の起源としては, 海水起源のもの(昭和硫黄島), 海水と地下水の混合物(坂本), および, それに若干の噴気が混入したと思われるもの(東温泉, 平家の城)がある。この混入している海水は同位体比および化学組成からみるとほとんど変質しておらず, いわゆる“海岸温泉型”の水(MATSUBAYAほか, 1973)やグリーンタフ地域の一部の温泉水(SAKAI and MATSUBAYA, 1974; 松葉谷ほか, 1975)にみられるような, 海水が高温の岩石と反応し, 変質したような熱水(SAKAI and MATSUBAYA, 1974)は認められなかった。これらの温泉水のトリチウム濃度を見ると(第5表), 昭和硫黄島の温泉—1は6.4 TRで現在の海水と大差なく, 坂本温泉は19TRで海水と地下水の中間の値を示し, δD値とδ¹⁸O値の関係から推測された結果と一致している。東温泉は66TRで地下水よりも高くなっているが, これは帯水層が異なっており, その平均滞留時間が短いことによると思われる。坂本温泉についてδD値あるいは塩素イオン濃度から推測された混合比によると, 混入している地下水のトリチウム濃度は約30 TRとなり, 島の地下水より長い平均滞留時間を持っていることになる。

温泉水の溶存炭酸化合物のδ¹³C値は, 坂本温泉では—5.5‰と硫黄岳の噴気中の二酸化炭素の値とほぼ同じであるが, 昭和硫黄島のはそれよりも高く海水の値に近い(第4表)。全炭酸濃度と塩素イオン濃度の比をみると, どちらも海水のほぼ4倍で, 昭和硫黄島のほうが海

1) TRはトリチウム単位で, トリチウム(T)と水素(H)の同位体比(T/H)で表わすと, 1TR = (T/H) × 10¹⁸である。

水の溶存炭酸化合物の影響を特に強く受けているとは考えられない。

5.2 変質岩の重酸素濃度

地表付近での噴気による岩石の変質の際に, 水蒸気との間でどのような酸素同位体交換が起っているかは興味ある問題である。変質を受けている岩石の試料の一部について測定されたδ¹⁸O値を新鮮な岩石に対する値とともに第6表に示す。全体としては, 変質を受けるとδ¹⁸O値が高くなる傾向がみられる。しかし, その値はさまざままで, 硫黄岳の新鮮な熔岩に比べて1%程度高いものから18%程度も高くなっているものまでであり, かなり変質が進んでいてもそれほど高いδ¹⁸O値を示さないものもある。

硫黄岳の火口内で採集した最も変質が進み, ほぼ完全にケイ石化した試料(No. 8)は+25.0‰という高い値を示している。このような値は, 100~200℃位の低温でδ¹⁸Oが+6~+9‰の水蒸気と同位体交換平衡にあったとして説明することができる。また, 大鉢(火口底)で採集した皮殻状硫黄の内側に付着していたケイ酸質昇華物(No. 12)は+29.3‰とさらに高い値を示す。吉田ほか(1966)によると, このようなケイ酸質昇華物は噴気

Table 6 δ¹⁸O data of silicate rocks from Satsuma Iwo-jima.

No.	Sample description	δ ¹⁸ O ‰	
		whole rock	plagioclase (phenocryst)
fresh rocks			
1	lava of Iwo-dake, andesite (IW74S-13)	+ 6.7	+ 6.3
2	lava of Somma, andesite (IW74S-25)	+ 6.8	—
3	welded tuff of Somma (IW74S-31)	+ 7.0	—
4	lava of Showa Iwo-jima, andesite (IW74S-41)	+ 6.6	—
altered rocks from Iwo-dake			
5	andesite (IW74S-1)	+ 7.4	+ 6.7
6	andesite (IW74S-37)	+10.1	+18.6
7-1	andesite, outer part [white] (IW74S-3)	+11.3	—
7-2	ditto, middle part [gray]	+11.6	+15.1
7-3	ditto, inner part	+11.1	+14.8
8	white siliceous rock (IW74S-4)	+25.0	—
9	sediment on bottom of crater (IW74S-9)	+13.2	—
10	ash around high temperature fumarole (IW74S-96)	+12.5	—
11	rock coated with molybdenum blue (IW74S-137)	+18.3	—
volcanic sublimate from Iwo-dake			
12	silica sublimate (IW74S-138)	+29.3	—

中の四フッ化ケイ素が噴気の凝縮した水溶液中で加水分解し、ケイ酸になったものと考えられている。したがって、このようなケイ酸質昇華物の酸素同位体比は、それが生じたところの凝縮水の同位体比に強く影響されると考えられる。今回の試料の場合、凝縮水の同位体比が噴気中の水蒸気の値と同じであるとすると、大鉢の噴気 + 8.7% (第1表の No. 17) であるので、その差は 20.6% となる。この際の温度は 100°C 前後であるが、CLAYTON ほか (1972) により実験的に求められている石英と水との間の分配係数を 100°C に外挿すると、21.1% となり、この差とほぼ一致する。しかし、石英と水との間の酸素同位体分配係数は未だ十分確かな値が定まっておらず (BOTTINGA and JAVOY, 1973)、また、非晶質のケイ酸と石英では、それらと水との間の分配係数に差があることが予想され、同位体交換平衡にあると断定することはできない。また、100°C 前後の場合は水と水蒸気の間で約 5% ほどの同位体分別 (BOTTINGA and CRAIG, 1968) があるので、凝縮水が常に噴気と接し、噴気中の水蒸気と同位体交換平衡にあるとすると、凝縮水の同位体比は噴気中の水蒸気よりも約 5% 高く、+14% 位のはずである。その場合は、ケイ酸質昇華物との差は 15% 程度となり、100°C 前後での石英と水との間の差よりは小さくなる。

変質が進み、かなりケイ石化していると思われるもの (Nos. 7-1, 10) でも +11~+12% の値を示すものもあり、これらは比較的高温で同位体交換平衡にあったとすれば説明できる。しかし黒燃の噴気孔 (第1表の No. 13) の縁から採集したモリブデンブルーの付着した変質岩 (No. 11) は +18.3% であり、モリブデンブルーが付着する温度が 400~500°C と考えられている (吉田ほか, 1972) ことからみると、この温度で噴気と平衡にあったにしては高すぎる $\delta^{18}\text{O}$ 値を持っている。

変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値を考える場合、水蒸気との同位体交換が行われた温度以外に、交換がどの程度行われたかも重要な問題である。硫黄岳の熔岩でかなり変質が進んだもの (No. 6) についてみると、斜長石の斑晶は +18.6% とかなり高い値になっているにもかかわらず、全岩は +10.1% であり、斜長石の斑晶がガラス質の部分よりも選択的に同位体交換を起していることを示している。同様なことは No. 7 の試料でも見られる。この試料は外殻はほぼケイ石化しているが、内部は灰色を呈し、斜長石の斑晶も残っており、一見変質の程度に差があるように思われる。しかし、顕微鏡下では、中心部でもオパール化が認められる。全岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値は外殻と内部ではほぼ一致しているが、内部の斜長石の斑晶は全岩よりも 3.5~3.7% 高い値を示している。このような変質の際の酸素

同位体比の変化を解明するためには、変質の過程で各構成鉱物がどのように変化していくか、そしてその際にどの程度の同位体交換が起るか、特に変質の進む速度と同位体交換の速度が同じであるかどうかを考察していくことが必要のように思われる。また、変質過程を通じて水蒸気同位体比が変化する可能性も検討しなければならないように思われる。

5.3 自然硫黄の同位体比

今回採集した自然硫黄の同位体比はまだほとんど測定されていないが、薩摩硫黄島硫黄岳の荒山地域の皮殻状硫黄が +5.7%、大壁下噴気孔の昇華硫黄が、+4.1%、南西山腹、大谷の東隣りの沢の源頭付近で採集した結晶度の高い塊状硫黄が +2.0% であった。

荒山と大壁下の値を低温の噴気孔の硫化水素の値 (第1表) と比較すると、両方とも自然硫黄のほうが 1% ほど低くなっている。これらの自然硫黄を生じた時の噴気が現在と同じであったとすると、これらの関係は交換平衡における同位体分別係数 (SAKAI, 1968) から予測されるものとほぼ一致している。自然硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値が低温の噴気中の硫化水素の値と大差なく、噴気中の全硫黄に比べ常に低い値を示すこと、および、低温の噴気中の全硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値が高温の噴気に比べて特に高くなっていないことなどからみると、噴気中の硫黄化合物のごく一部が自然硫黄として固定され、大部分は大気中に逸散しているものと考えられる。

5.4 霧島地域の温泉

霧島地域の温泉水について δD 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の関係を第6図に示す。栗野岳温泉を除くと、これらの値はこの地域の地表水の値を一端として勾配ほぼ 1 の関係で重い同位体を濃縮する方向に並んでいる。えびの地獄が最も高い値を示し、次に、えびの高原の硫酸酸性泉、さらに北方の京町、湯の尾、あるいは南方の炭酸泉群と続いている。霧島火山の南方のものについては、霧島火山から離れるにつれて地表水の値に近づき、最も遠い隼人温泉では地表水の値と同じになっている。これらの関係は、露木 (1974) も指摘しているように、霧島火山に由来する熱水が地下水と種々の割合で混合している結果と思われる。このような地下深所に由来する熱水と地表水の混合の例は箱根火山でもみられている (松尾ほか, 1972; KUSAKABE, 1975)。

炭酸泉について溶存炭酸化合物の $\delta^{13}\text{C}$ 値をみると、北方の京町、湯の尾と南方の安楽とでは差が認められる (第4表)。水の $\delta^{18}\text{O}$ 値を比べても、京町、湯の尾のほうが高い値を持っており、南方の一群の炭酸泉とは成因を異にするのではないかとと思われる。

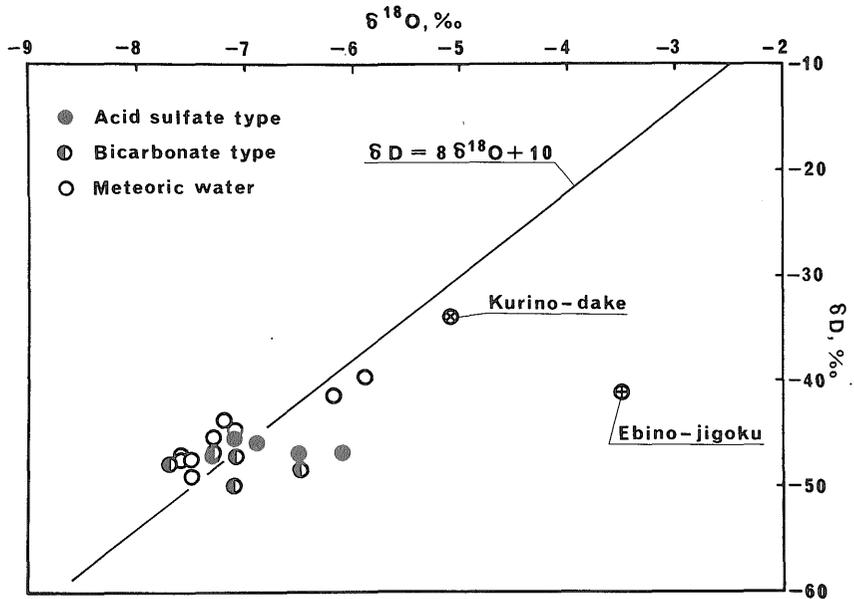


Fig. 6 Plot of δD vs $\delta^{18}O$ for hot spring and surface waters from Kirishima district and adjacent areas. The line of $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ shows the relationship in common meteoric waters (CRAIG, 1961a).

栗野岳温泉は弱い噴気活動を伴う沸騰泉であり、やはり地表水に比べて重い同位体を濃縮している。しかし、重水素の濃縮が重酸素に比べて著しく（勾配は約5）、他の温泉では見られない関係である。那須岳の噴気地域にこれと良く似た噴湯があり、同様に重水素の濃縮度がその地域の他の熱水に比べて大きく勾配約5を示している（KUSAKABE ほか、1970）。これらの重い同位体の濃縮は水蒸気と熱水が分離する際の同位体分別作用によるものと思われる。この場合、水蒸気に対して熱水の量が少ないほど、熱水への重い同位体の濃縮は著しくなる。栗野岳温泉は噴出の様子からみて、地下から水蒸気として噴出してきたものの一部が地表で凝縮し、温泉水となり、残りの水蒸気は大気中に噴出しているものと思われる。この地下からくる水蒸気がこの地域の天水を起源とし、同位体的に変質していないと仮定すると、第6図で天水の値とこの温泉水の値を結ぶ線の勾配が5となり、水蒸気と凝縮した温泉水は100°C前後で平衡状態にあることになる。この場合、水蒸気と熱水の間同位体分別は水素で25‰、酸素で5‰であるので、大気中に噴出している水蒸気の δD 値は約-60‰、 $\delta^{18}O$ 値は約-10‰と推定される。この地域の天水の同位体比は、この噴出している水蒸気の値と凝縮した温泉水の値のほぼ中間であり、このことは凝縮した温泉水と残った水蒸気がほぼ等量ずつであることを示している。

6. 総括

(1) 薩摩硫黄島の高温の噴気は、その噴気孔温度に関係なくほぼ均一な化学組成を持ち、また各成分の同位体比もほぼ均一である。その水蒸気は $\delta D = -23 \sim -28$ ‰、 $\delta^{18}O = +6.3 \sim +7.2$ ‰、全硫黄化合物は $\delta^{34}S = +11.5 \sim +12.2$ ‰、二酸化炭素は $\delta^{13}C = -5.0 \sim -8.2$ ‰である。これらの値は海水に由来するものとは異なっており、また地殻深部の玄武岩質マグマに由来するものとも異なっている。噴気中の水蒸気のトリチウム濃度から判断すると、現在の島の地下水および現在の海水が多量に混入している形跡は認められない。これらの噴気は地下で高温の岩石、あるいは安山岩質マグマと共存していた時の組成を保持しているように思われるが、その物質の起源および化学組成あるいは同位体比を規制している機構は今のところ明らかでない。

一方、低温の噴気では化学組成および各成分の同位体比の変動がみられる。高温の噴気が地表付近で冷やされる際に、各成分間の分別が起り、化学組成および各成分の同位体比が変化したものと思われる。

噴気孔周辺に広くみられる自然硫黄の $\delta^{34}S$ 値は低温の噴気中の硫化水素の値と類似しており、噴気中の硫黄化合物のうちごく一部が固定され大部分は大気中に散失していることを示している。

薩摩硫黄島の温泉については、新鮮な海水の混入は認められるが、海水が高温の岩石と反応したような温泉はみられなかった。

(2) 薩摩硫黄島硫黄岳では、噴気による岩石の変質の際に水蒸気と岩石の間で酸素同位体交換が起っていることが認められる。変質を受けた岩石では $\delta^{18}\text{O}$ が高くなる傾向があり、新鮮な安山岩が +6.6~+7.0% であるのに対して、+7~+25% という高い値を示す。これらの変質岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、同位体交換が行われた温度および交換の程度、また変質岩の構成鉱物、あるいは相手の水の $\delta^{18}\text{O}$ 値などにより規制されている。ほぼ完全にケイ石化されたものは +25.0% であり、100~200°C の低温で噴気と同位体交換平衡にあったと考えられる。しかし、変質した安山岩についてガラス質部分と斜長石の斑晶では同位体交換の程度に明らかな差が認められ、かなり変質が進んでも同位体交換平衡には達していない場合もあるものと思われる。

(3) 霧島火山およびその周辺地域の温泉水の δD 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の関係は、栗野岳温泉八幡地獄を除くと、この地域の地表水の値と重い同位体を最も濃縮しているえびの地獄の値を結ぶ線上にほぼ並ぶ。このことは霧島火山に由来する熱水と地表水の混合により説明することができる。

栗野岳温泉八幡地獄は重酸素に比べて重水素の濃縮度が大きく、地下で加熱され水蒸気として上昇してきた天水起源の水が 100°C 前後でその一部を凝縮したものと思われる。

謝辞 今回の調査は、鹿児島大学鎌田政明教授、坂元隼雄博士らのグループおよび東京工業大学小沢竹二郎助教授、吉田稔博士らのグループと合同で行われた。これらの方々には現地調査および試料採集に関していろいろとご援助いただき、特に鎌田教授には調査の準備について大変お世話をいただいた。また、霧島地域の調査にあたって、鎌田教授および鹿児島大学露木利貞教授にはいろいろご援助いただいた。薩摩硫黄島の地質岩石については地質調査所小野晃司技官のご教示に負うところが大きい。X線回折分析は地質調査所富樫幸雄技官を煩わし、トリチウム濃度の測定は東京教育大学池田長生教授ならびに田中霧子・小泉盛人の両氏により行われた。これらの方々には厚く感謝する。

文 献

ARNASON, B. and SIGURGEIRSSON, T. (1968)
Deuterium content of water vapor and

hydrogen in volcanic gas at Surtsey, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 32, p. 807-813.

BARTH, T. F. W. (1950) Volcanic geology, hot springs and geysers of Iceland. *Carnegie Inst. Washington, Pub.*, No. 587.

BIGEISEN, J., PERLMAN, M. L. and PROSSER, H. C. (1952) Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotope analysis. *Anal. Chem.*, vol. 24, p. 1356-1357.

BOTTINGA, Y. and CRAIG, H. (1968) High temperature liquid-vapor fractionation factors for H_2O - HDO - H_2^{18}O . *Trans. Am. Geophys. Union*, vol. 49, p. 356.

——— and JAVOY, M. (1973) Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth Planet. Sci. Letters*, vol. 20, p. 250-265.

BRINKMANN, R. and KÜHN, R. (1973) Über Salzwasser-Thermen im Küstenland von West-Anatolien, Türkei. *Chem. Geol.*, vol. 12, p. 171-187.

CARR, M. J., STOIBER, R. E. and DRAKE, C. L. (1973) Discontinuities in the deep seismic zones under the Japan Arcs. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, vol. 84, p. 2917-2930.

CLAYTON, R. N., O'NEIL, J. R. and MAYEDA, T. K. (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Jour. Geophys. Res.*, vol. 77, p. 3057-3067.

CRAIG, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 12, p. 133-149.

——— (1961a) Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, vol. 133, p. 1702-1703.

——— (1961b) Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water. *Science*, vol. 133, p. 1833-1834.

——— (1963) The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas, in TONGIORGI, E., ed., *Nucl. Geol. Geotherm. Areas*, Spoleto Conference Proceedings, p. 17-53.

薩摩硫黄島および九州の二、三の地域の火山ならびに温泉についての同位体化学的調査報告
(松葉谷・上田・日下部・松久・酒井・佐々木)

- CRAIG, H., BOATO, G. and WHITE, D. E. (1956) Isotopic geochemistry of thermal waters. *U. S. Nat. Acad. Sci., Nat. Research Council, Pub.* 400, 29-38.
- 波多江信広・黒川達爾雄・鎌田政明・露木利貞(1963) 鹿児島県の温泉, 霧島火山地域の温泉(その1). 鹿児島県.
- ・—————・—————・—————・大迫陽一(1964) 鹿児島県の温泉, 霧島火山地域の温泉(その2). 鹿児島県.
- 鎌田政明(1964) 鹿児島県硫黄島の火山と地熱. 地熱, vol. 3, p. 1-23.
- (1972) さつま硫黄島の温泉—火山と温泉. 温泉科学, vol. 23, p. 49-53.
- ・坂元隼雄・大西富雄(1974) 硫黄島火山(鹿児島県)の地球化学的研究. 温泉工学会誌, vol. 9, p. 117-124.
- KROOPNICK, P., WEISS, R. F. and CRAIG, H. (1972) Total CO₂, ¹³C, and dissolved oxygen-¹⁸O at GEOSECS II in the North Atlantic. *Earth Planet. Sci. Letters*, vol. 16, p. 103-110.
- KUSAKABE, M. (1969) Atomic composition and chemical equilibrium of volcanic gases. *Geochem. Jour.*, vol. 3, p. 141-151.
- (1974) Sulphur isotopic variations in nature. Part 10. Oxygen and sulphur isotope study of Wairakei geothermal well discharge. *N. Z. Jour. Sci.*, vol. 17, p. 183-191.
- (1975) Hydrogen, oxygen and sulphur isotope study of waters from the Hakone geothermal system, Japan. in preparation.
- WADA, H., MATSUO, S. and HORIBE, Y. (1970) Oxygen and hydrogen isotope ratios of monthly collected waters from Nasudake volcanic area, Japan. *Jour. Geophys. Res.*, vol. 75, p. 5941-5951.
- MATSUBAYA, O., SAKAI, H., KUSACHI, I. and SATAKE, H. (1973) Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems. *Geochem. Jour.*, vol. 7, p. 123-151.
- 松葉谷 治・酒井 均・佐々木 昭(1975) 秋田県, 青森県の黒鉱地域およびその周辺の温泉水についての同位体化学的研究. 地調月報, vol. 26, p. 1-11.
- ・—————・田中ひな子・上村多鶴恵(1971) 温泉の同位体的研究. 1. 温泉水の酸素同位体比について. 岡大温研報, vol. 40, p. 33-41.
- ・—————・酒井 均(1971) BrF₅法によるケイ酸塩, 水の酸素同位体比の分析. 質量分析, vol. 19, p. 124-133.
- 松本幡郎(1951) 鹿児島県硫黄島熔岩について. 岩鉱, vol. 35, p. 182-188.
- MATSUMOTO, H. (1954) Petrological study on rocks of Iwo-Zima, Kagoshima Prefecture. *Kumamoto Jour. Sci.*, ser. B, no. 4, p. 96-107.
- MATUMOTO, T. (1943) The four gigantic caldera volcanoes of Kyushu. *Jap. Jour. Geol. Geograph.*, vol. 19, Special Number, p. 1-57.
- MATSUO, S. (1961) On the chemical nature of fumarolic gases of Volcano Showashinzan, Hokkaido, Japan. *Jour Earth Sci., Nagoya Univ.*, vol. 9, p. 80-100.
- 松尾禎士・日下部実・平野満里子・平野富雄・大木靖衛(1972) 同位体比からみた箱根火山の水の挙動. 地球化学討論会講演要旨集96.
- MATSUO, S., SUZUKI, T., KUSAKABE, M., WADA, H. and SUZUKI, M. (1975) Isotopic and chemical composition of volcanic gases from Satsuma-Iwojima, Japan. *Geochem. Jour.*, vol. 8, p. 165-173.
- 三宅泰雄・島田利夫・杉村行勇・猿橋勝子・重原好次(1974) 太平洋海水中の³H含量. 地球化学討論会講演要旨集77.
- MIZUTANI, Y. (1962) Chemical analysis of volcanic gases. *Jour., Earth Sci., Nagoya Univ.*, vol. 10, p. 125-134.
- (1972) Isotopic composition and underground temperature of the Otake geothermal water, Kyushu, Japan. *Geochem. Jour.*, vol. 6, p. 67-73.
- 水谷義彦・浜砂武聖(1972) 伊豆, 下賀茂温泉水の起源. 火山第2集, vol. 17, p. 123-134.
- 西脇親雄・安井 正(1974) 海底地下資源とプレート・テクトニクス. 科学, vol. 44, p. 247-253.
- OSAKI, S. (1973) Carbon and oxygen isotopic compositions of hydrothermal rhodo-

- chrosites from Oe, Inakuraishi and Jokoku mines, Hokkaido, Japan. *Geochem. Jour.*, vol. 6, p. 151-162.
- RAFTER, T. A., WILSON, S. H. and SHILTON, W. B. (1958) Sulphur isotopic variations in nature. Part 6. Sulphur isotopic measurements on the discharge from fumaroles on White Island. *N. Z. Jour. Sci.*, vol. 1, p. 154-171.
- RYE, R. O. and OHMOTO, H. (1974) Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review. *Econ. Geol.*, vol. 69, p. 826-842.
- (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. Jour.*, vol. 2, p. 29-49.
- 酒井 均 (1975) 大洋中央海嶺に温泉を探る. 熱水地球化学序論. 科学, vol. 45, p. 145-153.
- SAKAI, H. and MATSUBAYA, O. (1974) Isotopic geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solutions. *Econ. Geol.*, vol. 69, p. 974-991.
- and NAGASAWA, H. (1959) Fractionation of sulphur isotopes in volcanic gases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 15, p. 32-39.
- SASAKI, A. (1973) Re-examination of sulfur isotopic composition of the earth's upper mantle [abs], in *Internat. Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry*, Tokyo, 1970. Washington, Clarke Co., p. 129.
- 沢村孝之助・松井和典 (1958) 5万分の1地質図幅「霧島山」. 地質調査所.
- 鹿園直建 (1974) 重金属元素に富む沈積物を伴なう現在の熱水系, 特にその化学組成, 同位体組成と起源(I). 鉱山地質, vol. 24, p. 367-376.
- STEWART, M. K. and HULSTON, J. R. (1975) Stable isotope ratios of volcanic steam from White Island. *Bull. Volcanol.*, vol. 38, in press.
- 露木利貞 (1974) 南九州の温泉と地熱. 地熱, vol. 11, p. 5-12.
- ・鎌田政明・黒川達爾雄 (1967) 宮崎県の温泉, 霧島火山地域北部の温泉. 宮崎県.
- ・———・———・大迫陽一 (1966) 鹿児島県の温泉, 霧島火山地域の温泉(その3). 鹿児島県.
- WHITE, D. E. (1974) Diverse origin of hydrothermal ore fluids. *Econ. Geol.*, vol. 69, p. 954-973.
- BARNES, I. and O'NEIL, J. R. (1973) Thermal and mineral waters of non-meteoritic origin, California Coast Ranges. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, vol. 84, p. 547-560.
- 吉田 稔・小沢竹二郎・小坂丈予 (1966) 薩摩硫黄島に生成する特異なケイ酸質火山昇華物 I, II. 岩鉱, vol. 55, p. 201-211; 262-271.
- ・———・——— (1972) 薩摩硫黄島に火山昇華物として生じるモリブデン鉱物, モリブデンブルーおよびモリブデナイト. 日化, vol. 1972, p. 575-583.
- (1975年6月14日)
(受付: 1975年6月17日; 受理: 1975年7月3日)