

# 温泉析出の鉄ミョウバン石の $\text{SO}_4$ イオンと温泉中の $\delta^{18}\text{O}$ の比較による 火山活動期での深部熱水混合率推定の試み

山本 睦徳\*・柏谷公希\*\*・小池 克明\*\*

## An Attempt to Estimate the Mixing Ratio of Deep Hydrothermal Fluids in Active Periods of Volcano Based on a Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ Values in $\text{SO}_4$ Ions in Jarosite Deposits from Hot Springs with Hot Spring Waters

Mutsunori Yamamoto\*, Koki Kashiwaya\*\* and Katsuaki Koike\*\*

\*大阪市立自然史博物館 Osaka Museum of Natural History, Email: [yamamoto@earthscience.jp](mailto:yamamoto@earthscience.jp)

\*\*京都大学大学院工学研究科 都市社会学専攻地球資源学講座地殻環境工学分野

Laboratory of Environmental Geosphere Engineering,

Department of Urban Management Graduate School of Engineering, Kyoto University

キーワード：知床硫黄山, 鉄ミョウバン石, 酸素同位体比, 火山活動

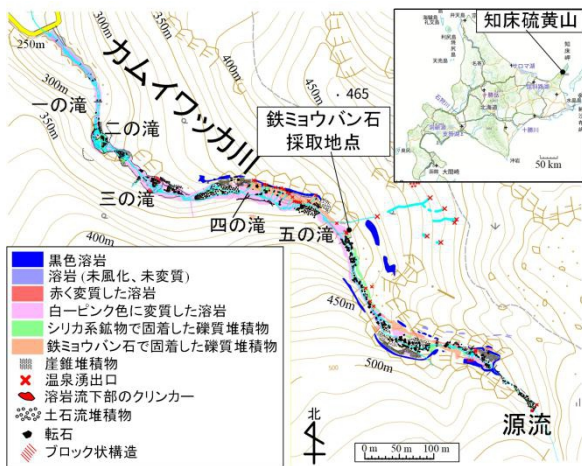
Key words: Shiretokoiozan volcano, Jarosite, Oxygen isotope ratio, Volcanic activity

### 1. はじめに

知床硫黄山は北海道知床半島に位置する第四紀の活火山で、中腹1号火口（新噴火口）から大量の溶融硫黄を噴出することで知られている。Yamamoto *et al.* (2017)は自然電位探査と電気探査、地質調査等を行い、1号火口の東側斜面に火山ガスの上昇域があり、硫黄を含む火山ガスが1号火口周辺に広がる帯水層中の地下水に溶解することで溶融硫黄が生成すると推測した。これまでに温泉水や火山ガスの分析も行っているが、1936年の溶融硫黄噴火が起こった活動期から90年が経ち、平穏期に移り変わって久しい。現在得られる温泉水や火山ガスは平穏期のものであり、これらの分析結果に基づいて溶融硫黄が噴出した活動期の環境を推定することは容易ではない。

が析出する際も、鉄ミョウバン石の硫酸イオンの酸素同位体比（以下「 $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$ 」と表記）に温泉水中の  $\text{SO}_4$  イオンの  $\delta^{18}\text{O}$ （以下「 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Htsp-SO}_4}$ 」と表記）が保存されているのではないかと考えた。仮にそうであれば、活動期に高温の温泉から沈殿した鉄ミョウバン石の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$  を分析し、その値から鉄ミョウバン石を析出させた温泉水の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Htsp-SO}_4}$  を推定できる可能性がある。温泉水の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Htsp-SO}_4}$  が判明すれば、現在のカムイワッカ温泉水に混合していると考えられる深部熱水の酸素同位体比と比較することで、活動期の深部熱水の混合割合を算出することができるかと考えた。

そこで本研究では、温泉湧出口付近に沈殿している鉄ミョウバン石の酸素同位体比を分析し、温泉水の同位体比との比較を通して知床硫黄山の活動期の温泉水における深部熱水の混合率推定を試みる。本発表では予察的検討として、知床硫黄山・カムイワッカ五の滝上部の温泉で現在も析出と堆積が進んでいる鉄ミョウバン石の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$  が温泉水の  $\text{SO}_4$  の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Htsp-SO}_4}$  と一致すること、およびそこから温泉水の水分子の  $\delta^{18}\text{O}$ （以下「 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Htsp-H}_2\text{O}}$ 」と表記）が推定できることを確認した。



第1図 知床硫黄山・カムイワッカ川の地質図と鉄ミョウバン石試料採取地点。

内海が干上がってできる蒸発岩の石膏に含まれる  $\text{SO}_4$  の  $\delta^{18}\text{O}$  は、石膏が析出したときの海水中の  $\text{SO}_4$  イオンの  $\delta^{18}\text{O}$  を保存しているとされている（酒井ほか, 1996）。一方、研究対象地域のカムイワッカ川右岸では鉄ミョウバン石（ $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ）が温泉湧出口周辺に分厚く沈殿している。鉄ミョウバン石は  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  で最適に析出するとされており（Asimi *et al.*, 2020）、同様に温泉水から鉄ミョウバン石

### 2. カムイワッカ温泉の概要

温泉が湧出するカムイワッカ川は、知床硫黄山1号火口付近に源流を持ち、北西山麓を流れる。温泉の pH は  $0.47\text{--}2.0$ 、温度は  $34.1\text{--}84.6^\circ\text{C}$  の範囲にある。30 箇所以上ある湧出口は川の北側岸にあり、1号火口地下を通る帯水層が川の侵食により切断された箇所から温泉が湧出している。源流の温泉の温度は  $34^\circ\text{C}$ （2021年10月8日）と低いが、河床に鉄ミョウバン石（30cm以上）が堆積していることから、かつては  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  の温泉が湧出していたと考えられる。一方、本研究では鉄ミョウバン石と五の滝の上部から湧出する  $\text{pH}=0.89$ ,  $82.1^\circ\text{C}$  の温泉を分析した（第1図）。湧出口付近に透明感のある赤茶色の新鮮な鉄ミョウバン石結晶が析出している。

### 3. 鉄ミョウバン石中の $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$ の分析

鉄ミョウバン石試料は、カムイワッカ五の滝上部の温泉湧出口付近で採取した。鉄ミョウバン石の表面にある赤茶色透明の自形結晶の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$  と温泉水の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Htsp-SO}_4}$  の分析は、(株)地球科学研究所において、連続フロー型安定同位

体比質量分析装置 DELTA plus Advantage+FLASH2000 (Thermo Scientific 社) を用いて行った. 比較のため硫黄の同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) も分析した.

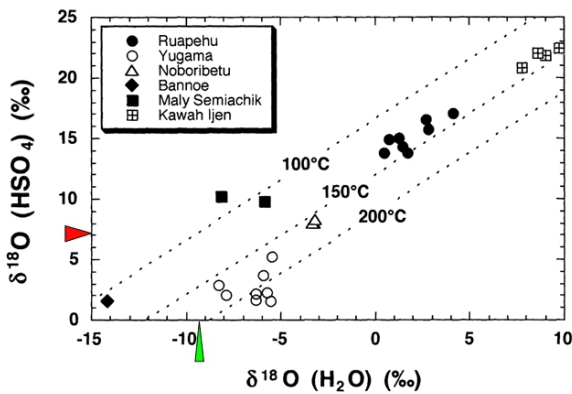
4. 結果と考察

分析結果を第1表に示した. 鉄ミョウバン石の $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$ の値と温泉水中の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-SO}_4}$ は近い値を示した(第1表).  $\delta^{34}\text{S}$ については若干異なる値が出たが, 概ね近い値が得られた.

第1表 カムイワッカ五の滝上の温泉湧出口の鉄ミョウバン石と温泉水中の  $\text{SO}_4$  の同位体比.

測定結果				
日付	試料名	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}$	
		‰ V-CDT	‰ V-SMOW	
2021.09.26	五の滝上の温泉水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-SO}_4}$	+26.8	+7.0	
2020.09.01	五の滝上の温泉湧出口の鉄ミョウバン石 $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$	+24.4	+7.1	

カムイワッカ五の滝上の温泉湧出口付近の鉄ミョウバン石と温泉水の $\delta^{18}\text{O}$ は近い値を示したので, 温泉水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-SO}_4}$ は鉄ミョウバン石に保存されていることが示唆された. 温泉水に含まれる  $\text{SO}_4$  イオンの $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-SO}_4}$ と, 水分子の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-H}_2\text{O}}$ の間には, 第2図に示す関係があるとされる(Kusakabe *et al.*, 2000). 第2図で, 温泉水の温度 82.1°C に近い 100°C の関係から, 今回の分析で得られた鉄ミョウバン石の $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4} = +7.1\text{‰}$ から推定される温泉水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-H}_2\text{O}}$ は-9.4‰で, 実際の温泉水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -9.8\text{‰}$ と整合的であった(第3図). 以上から, 鉄ミョウバン石の $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$ から温泉水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-H}_2\text{O}}$ 値を推定できる可能性が確認された.

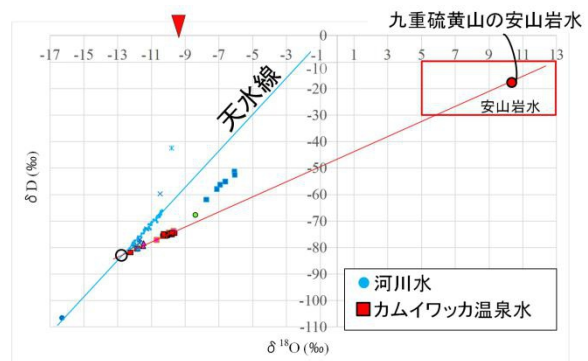


第2図 温泉水中の  $\text{SO}_4$  中の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-SO}_4}$ と  $\text{H}_2\text{O}$  中の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-H}_2\text{O}}$ と温度の関係(Kusakabe *et al.*, 2000). 鉄ミョウバン石の $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$ 分析で得た値+7.0‰を図にあてはめると(赤三角), 温泉水の水温が 100°C の場合 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-H}_2\text{O}}$ は-9.4‰程度(緑三角)と推定できる.

今後は他の火山でも同様の推定ができることを確認し, さらに鉄ミョウバン石のコアサンプルから得られる過去の $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$ から, 過去の温泉水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-H}_2\text{O}}$ を推定し, 過去の火山活動の履歴を復元する手法を確立したい.

5. まとめと今後の課題

温泉湧出口付近で堆積する鉄ミョウバン石は強酸性環境下 90-100°C の温度で析出する. 鉄ミョウバン石分子中に含まれる  $\text{SO}_4$  の $\delta^{18}\text{O}_{\text{ja-SO}_4}$ を分析することで, その鉄ミョウバン石を析出させた温泉水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-H}_2\text{O}}$ が推定できる可能性がある. これを基に地下水における活動期の深部熱水の混合率を推定する手法を確立し, 活動期の火山の状態を知る手法に発展させたい.



第3図 知床硫黄山周辺の河川水とカムイワッカ温泉水の水素酸素同位体比. 赤三角は $\delta^{18}\text{O}_{\text{Hsp-H}_2\text{O}} = -9.4\text{‰}$ を示す.

しかしながら, この目的達成には下記の課題が残されている. ①過去の活動を調べる上で, コア試料を採取し, その各部分で鉄ミョウバン石が析出した年代を測定する必要がある. 幸いカムイワッカ源流付近の鉄ミョウバン石は, 析出当時に取り込まれたと考えられる炭化木片が見つかっており, C14法により年代が判明するが, 炭化木片がコアの中で偏在しており, どの部分でも年代測定ができるわけではない. ②また何らかの方法で過去の温泉水の温度を推定する必要がある. ③知床硫黄山・カムイワッカ川五の滝温泉以外でも鉄ミョウバン石の中に析出当時の温泉水の同位体比が保存されているのかを今回と同様の方法で確認し普遍性を検証する必要がある. 以上が今後の課題である.

文献

酒井均・松久幸敬 (1996) 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 403p.  
 Asimi, A., Gharibi, K., Abkhoshk, E., Mooskazemi, F., Chelgani, C.S., (2020) Effects of Operational Parameters on the Low Contaminant Jarosite Precipitation Process-an Industrial Scale Study. *Materials* 2020, 13, 4662, pp1-13.  
 Kusakabe, M., Komoda, Y., Takano, B., Abiko, T., (2000) Sulfur isotopic effects in the disproportionation reaction of sulfur dioxide in hydrothermal fluids: Implications for the  $\delta^{34}\text{S}$  variations of dissolved bisulfate and elemental sulfur from active crater lakes. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, vol. 97, pp.287-307.  
 Yamamoto, M., Goto, T, Kiji, M. (2017) Possible mechanism of molten sulfur eruption: Implications from near-surface structures around of a crater on a flank of Mt. Shiretokoizan, Hokkaido, Japan. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, vol.346, pp.212-222.