

令和元年6月21日現在

機関番号：14403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17829

研究課題名(和文)石灰質温泉堆積物を利用した深部・表層環境情報抽出

研究課題名(英文) Underground and surface environments inferred from geochemical records of calcareous travertine

研究代表者

堀 真子 (Hori, Masako)

大阪教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：00749963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、紀伊半島に分布する様々な温泉を対象に、化学組成と同位体組成を分析し、それらの特徴と地理的分布について調査した。また、温泉堆積物中に記録される周期的な鉄の濃集について、日射量の周期変化が影響している可能性を検証するため、有機物の光分解によって生じる過酸化水素と溶存酸素、鉄の状態変化のその場分析を実施した。まず、前者については、紀伊半島を中心に計16箇所の施設から温泉水を採集し、このうち5箇所の施設で、海洋プレートの沈み込みに関連すると考えられる化学的・同位体的特徴を発見した。一方、後者では、0.0000001%オーダーの過酸化水素の定量法を改良した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

紀伊半島の温泉は非火山性の温泉として古くから親しまれている。これらの温泉の一部は、海洋プレートがユーラシアプレートの下に沈み込む際、圧力によって搾り出されたプレート内部の海水が起源であると考えられている。熱水の源について調査することは、温泉という資源の持続的利用を検討する上で重要である。また、プレートの沈み込みや、それに伴う流体の挙動は、地震の発生などにも関連しているため、温泉を通して地下深部の流体の挙動や発生メカニズムについてアプローチできる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We studied chemical and isotopic compositions in hot spring waters around Kii Peninsula, Japan, to understand their geological properties and geographical distribution. As a result, we collected water samples from 16 facilities, and discovered anomalous chemical and isotopic signatures from 5 facilities. These spring waters are likely to be originated from deep fluids associated with subduction of sea plate. In addition, we tested in situ analysis of hydrogen peroxide, oxygen concentrations and valence state of iron in hot spring water. This aims to verify the influence of daily insolation, which may cause diurnal cycle of iron precipitates recorded in travertine. We improved the colorimetric analysis, which allows quantification of ppb order of hydrogen peroxide in Ca-rich water.

研究分野：地球化学

キーワード：温泉堆積物 安定同位体比 希土類元素 鉄 光酸化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1)地震や、火山の噴火といった大きな災害は、長い時間スケールで発生するために、将来起きる災害の規模や頻度を予測することが困難であるという問題点がある。これまでの研究では、地下水の分析調査によって、地震の前後で地下水中の化学成分が変化したという報告が相次いでいる^{1,2,3,4}。申請者は、温泉堆積物を利用して、深部流体の化学組成を解析し、過去の地殻変動の記録を遡ることができるのではないかと着想した。

(2)温泉で発達する石灰質堆積物には、水酸化鉄に富む薄層が挟在し、しばしば明瞭な縞状組織が発達する。過去の観測では、これが日周期で形成していることが明らかとされた⁵。日周期の原因には、光合成微生物などの光代謝による日周期サイクルと、光化学的プロセスの2通りが考えられており、特に後者については、野外調査による観測例が不足している。

2. 研究の目的

(1)温泉水から沈殿する石灰質の堆積物(石灰華・トラバーチン)が、深部流体を通してプレート境界の活動史を保存している可能性を調査する。実際の調査では、温泉施設での人為的な改変(消毒剤の添加や堆積物の破壊など)が著しかったため、定点観測だけではなく、紀伊半島広域の温泉施設から試料を採集し、温泉の後背地となる地質学的特徴と温泉水の対応関係を調査することも目的とした。

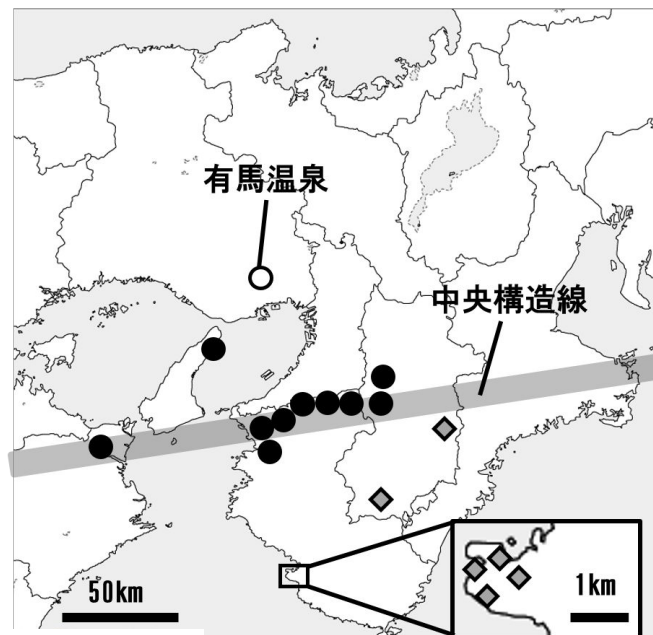
(2)光化学的過程が温泉堆積物の水酸化鉄層の形成を促していると考え、鉄の価数と酸素・過酸化水素の濃度変化を野外観測から調査する。分析に利用した比色法の改良も目的とした。

3. 研究の方法

(1)初年度は、奈良県入之波温泉で定期観測と堆積物の調査を実施した。定期観測では、月に一度試料水を採集し、アルカリ度・溶存イオン濃度・全鉄濃度・酸素/水素同位体比などを分析した。堆積物については、手動のコアラーを作成して、4月・9月・10月に堆積物を掘削した。堆積物の酸素同位体比と微量元素マップを作成し、水質との対応関係を調査した。

(2)2年目~3年目は広域の温泉を対象に調査を実施し、紀伊半島を中心に計16箇所の施設から試料水を採集した(図1)。分析項目は、アルカリ度・溶存イオン濃度・リチウムとホウ素とし、それぞれダイアグラムを作成した。13箇所については、酸素/水素同位体比を分析した。また、キレートを用いたカラム分離操作により、温泉水の希土類元素パターンを決定した。沈殿が生じていた花山温泉ときのくに温泉については、沈殿物と溶液を分離し、温泉水の希土類元素パターンが堆積物に記録されていることを確認した。

図1. 紀伊半島広域を対象に採集した温泉水試料の地点。
● : 2年目に採集した地点、 ○ : 3年目に採集した地点。
有馬温泉の位置は参考を示した。



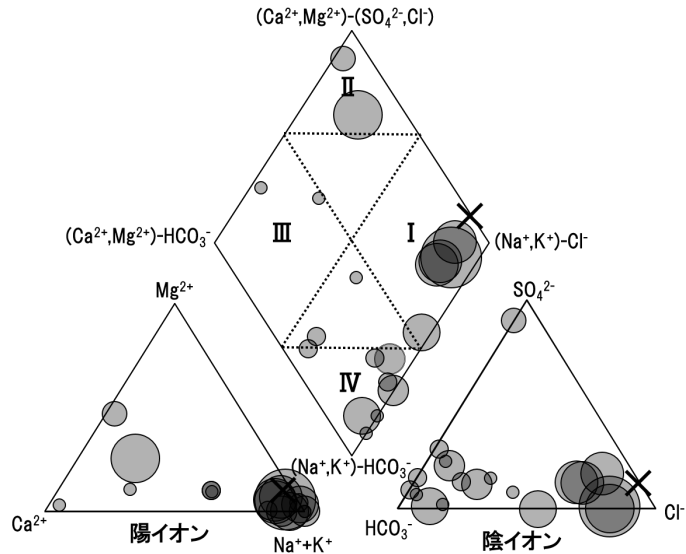
(3)光化学過程の検証については、2年目から実施した。鉄の分析にはフェナントロリン法、溶存酸素の分析にはウィンクラー法を用いた。過酸化水素の定量には、フェノールレッドと西洋わさび由来ペルオキシダーゼによる波長610nmの吸光度を測定した⁶が、より低濃度での分析を実現するため、3年目はBader et al.⁷の方法に変更した。この方法は、ジエチルパラフェニレンジアミンが酸化されることで生じる淡赤色の吸光度から、過酸化水素濃度を定量するものである。しかし、カルシウムイオンの豊富な温泉水ではpHバッファーとして使用したリン酸緩衝液と錯塩を生成し、正確な吸光度を測定することができなかった。そこで、pHバッファーを錯塩の生じにくいMES緩衝液に変更した。分析は、キャンパス内の人工池で試験した後、奈良県入之波温泉で実施した。まず、源泉から下流に向かって、2メートルおきに分析して空間変化を見積もった後、1時間~2時間おきに分析して日スケールでの時間変化を観測した。

4. 研究成果

(1) 紀伊半島に分布する温泉の化学組成と分類

温泉水の主要溶存イオン濃度を基にパイパーダイアグラムと呼ばれる分類を実施した(図2)。白浜温泉を含む温泉水の多くは、塩化ナトリウムに富む海水型(I)またはアルカリ金属と炭酸成分に富む深層停滞地下水型(IV)に分類された。沈殿が見られた花山温泉ときのに温泉の2箇所は、いずれも火山型(II)となった。

図2 温泉水のパイパーダイアグラム。円の大きさは総イオン濃度に比例する。×印は海水を示す。



酸素・水素同位体比は、これら2つの火山型温泉と、総イオン濃度の高い3箇所の温泉について、天水曲線から離れた同位体異常を示した(図3)。希土類元素パターンについても同位体異常を示す温泉水・堆積物ともにユウロビウム異常が認められ、これらの温泉水が海洋プレートの沈み込みスラブから脱水した流体を含んでいる可能性が示唆された。ただし、きのくに温泉の同位体異常は、ほかの3箇所と異なり、従来知られている深度50km程度のスラブ流体と天水の混合線には乗らず、深度約30kmのスラブ流体と海水の混合線に乗った。紀伊半島の温泉水についてはこれまでも多くの研究が成されている^{8,9}が、これほど浅いスラブの寄与が示唆されたのはおそらく初めてで、新しい発見と言えるだろう。

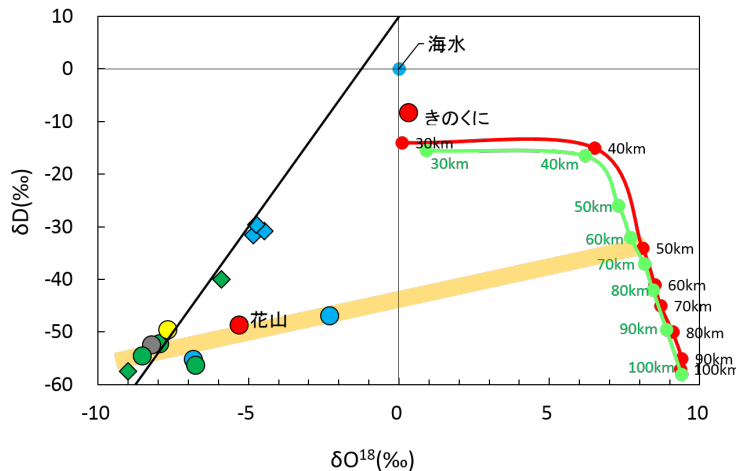


図4. 酸素・水素同位体組成から示される、同位体異常。きのくに・花山を含む5つの施設で同位体異常が認められた。

○: 2年目、●: 3年目
 ○: 海水型(I)
 ●: 火山型(II)
 △: 浅層地下水型(III)
 □: 深層地下水型(IV)

Kusuda et al.⁹ より改変。

次に、リチウム(Li) ホウ素(B) 塩素(Cl)ダイアグラムを実施した。こちらは、地下水の続成・変成過程を評価するのに用いられている。これまでの研究では、堆積層に閉じ込められた海水を出発点として、続成過程が進むうちに、B/Cl比が増大し、その次の変成過程でLi/B比が増大するというモデルがたてられている¹⁰。今回の調査では、火山型かつ同位体異常の認められる花山温泉ときのに温泉について高い変成度が期待されたが、花山温泉のLi/B比は極めて低く、きのくに温泉についても中程度であることがわかった。この原因はまだ明らかではないが、炭酸塩鉱物とケイ酸塩鉱物が水との相互作用を受ける際、LiとBの挙動が鉱物によって異なるためにモデルとのずれが生じたのではないかと考えている。実際、花山温泉は炭酸化学種に富むのに対し、きのくに温泉は硫酸イオンに富み、後背地の違いが化学組成に影響していると考えられる。

定期観測を実施した入之波温泉は、花山温泉と同様に高い炭酸化学種濃度を持ち、石灰質の堆積物を沈殿させている。しかし、パイパーダイアグラムでは、浅層循環地下水型(III)に分類され、同位体異常およびユウロビウム異常は認められなかった。地震に関与する深部流体を見積もるためには、花山温泉やきのくに温泉でのモニタリングが有効であるが、これらの温泉では堆積物が保存されておらず、堆積物を用いたアプローチは困難であった。

(2) 温泉での鉄の酸化と鉄質沈殿物

初年度に奈良県入之波温泉で採集した堆積物表面には、9月ごろの堆積面に鉄の濃集が認められ(図4a)、鉄の沈殿速度に季節変化がある可能性が示唆された。一方、2015年から3年間採集した温泉水試料の全鉄測定では、顕著な季節変化は認められず、水質は安定していること

が伺える。2年目に実施した鉄の価数測定では、上流から下流にかけて溶存鉄の2価の割合が減少し、3価に連続的に変化していることを確認した(図4b)。これは、上流から下流にかけて溶存酸素濃度が上昇する傾向とも整合的ある。

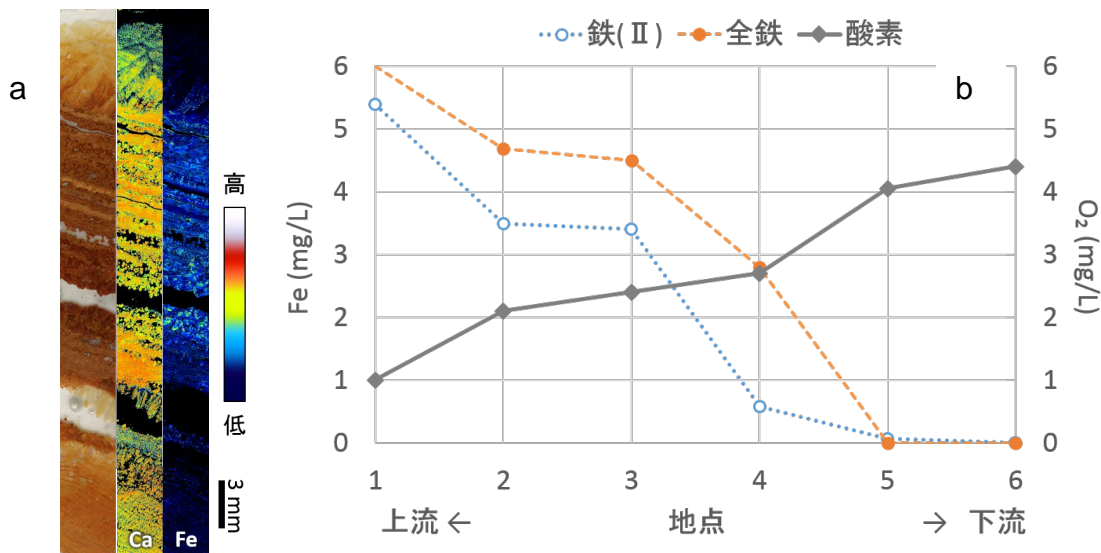


図4. (a) 2017年10月に採集した、奈良県入之波温泉の温泉堆積物の光学写真とCa・Fe元素マッピング。(b) 2018年9月に観測した、温泉水中の溶存鉄(二価・全鉄)および酸素濃度の空間変化。なお、一地点間は約2メートルである。

一方、過酸化水素については、人工池において、日射量と連動して日中から夜にかけて低下する傾向が認められた。これは、池の水に含まれる有機物が光分解することで生成したものと考えられる。しかし、肝心の温泉水では、吸光度はほとんど変化せず、過酸化水素の生成を確認することはできなかった。この原因としていくつか考えられるが、光分解に要する時間に対して、温泉水の流下速度が速いことも一因であろう。本調査地では、鉄の3価の割合と溶存酸素濃度との間に一定の関係が認められた。より停滞的な環境では、光化学的に発生する過酸化水素を酸化剤とした鉄の酸化が優勢になるかもしれない。

<引用文献>

1. Tsunogai and Wakita, 1995, Science 269, 61-63.
2. Iizuka et al., 1995, Science 269, 60-61.
3. Orihara et al., 2014, Sci. Rep. 4, doi:10.1038/srep06907.
4. Skelton et al., 2014, Nature Geosci. 7, 752-756.
5. Takashima and Kano, 2008, Sedimentary Geology 208, 114-119.
6. Pick and Keisari, 1980, Journal of Immunological Methods 38, 161-170.
7. Bader et al., 1988, Water Resources 22, 1109-1115.
8. Sakai and Matsubaya, 1974, Economic Geology 69, 974-991.
9. Kusuda et al., 2014, Earth Planets and Space, 66-119.
10. Ohsawa et al., 2010, Journal of Hot Spring Science, 59, 295-319.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1件)

Hori, M and Kawabata, T. (2018) Crystal dependent sodium partitioning into calcium carbonate and its soft X-ray absorption fine structure. Memories of the SR Center Ritsumeikan University 20, pp.44.

[学会発表](計 6件)

川畑拓海・堀真子・神鳥和彦・家路豊成(2018)異なる水温・反応速度・結晶構造におけるナトリウムの炭酸カルシウムに対する分配特性。日本地球化学会年会(沖縄)
 堀真子・川畑拓海(2018)結晶構造に依存したナトリウムの炭酸カルシウムへの分配とその軟X線吸収微細構造。立命館大学SRセンター研究成果報告会(滋賀)
 堀真子(2018)温泉水の希土類元素パターンに対する再検討。平成29年度高知大学海洋コア総合研究センター共同利用・共同研究成果発表会(高知)
 川畑拓海・蓮井翔太・堀真子(2017)二枚貝殻に含まれるナトリウム濃度とその無機化学的取り込み過程。日本地球化学会年会(東京)
 堀真子・三島綸太郎・五島佳奈・松崎琢也・西尾嘉朗・村山雅史・樋口富彦・白井厚太郎(2017)奈良県に発達する石灰質温泉堆積物の希土類元素パターン。日本地球化学会年会(東京)

五島佳奈・三島綸太郎・堀真子(2017) 奈良県入之波温泉に発達する炭酸塩堆積物の地球化学的検討. 平成 28 年度高知大学海洋コア総合研究センター共同利用・共同研究成果発表会 (高知)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。