

平成 7 年 3 月

## 総 説

## 初生水とマグマ水との地球化学的研究

東京工業大学名誉教授

岩 崎 岩 次

## Juvenile Water and Magmatic Water

Iwaji IWASAKI

Emeritus Professor, Tokyo Institute of Technology

## 1 ま え が き

1846年にIcelandの温泉を研究したドイツHeidelberg大学のBunsenは温泉は地表の循環水が地下に浸透して行き、熱せられて再び地表に湧出したものであるという有名な温泉の“循環水説”(1847)を発表した。丁度その1847年にBeaumont<sup>1)</sup>がフランスの地質学雑誌に循環水とは異なる地球の深部のマグマ\*1からくる初生水\*2が温泉中にあるという“初生水説”を発表している。これらに刺激されて多数の人々が研究した。Wien大学のSuess<sup>2)</sup>が1902年にドイツのCarlsbad温泉中にも地表に出て来て初めて日光を見た水があると言い出したので、さらに一層多くの人々の温泉成因説が提出されるようになってきて、論争が現在まで華やかに続いているのである<sup>3)</sup>。何れにしても現在まだ初生水の性質が全くわかっていないので、それらの議論には決定的判定基準がなく困っているのである。

未知の物質(初生水)を探し出し、その性質、化学組成、構造を定め、それを人工的につくり、またさらにそれより良い性質の物質を作り出すことは化学者の重要な研究課題である。初生水の性質が全く不明であることは、化学者の興味をそそる好個の研究課題となり、初生水を求めて現在まで盛んに研究されているのである。特に優秀な質量分析機による同位体化学の方面からの研究と議論が世界的に盛んである。地下深所の物質を地表に運び出す自然現象としては火山現象や地殻変動などがある。火山噴火では地下深所のマグマ物質が地表に噴出されるので、そのマグマ

\*1 もとは岩漿といていたが、当用漢字制限で、現在はマグマと呼んでいる(文部省“地学用語集”，昭和59年)。

\*2 処女水(岩波，理化学辞典)という人もあるが、生理的水と混同される恐れがあるので、初生水として欲しい[岩崎岩次，温泉(1949)，火山化学(1970)]。文部省“地学用語集”(昭和59年)にも初生水となっている。

が初生物質ならばそのマグマから直接に得られるマグマ水(magmatic water)は初生水である。地下深所のマグマのマグマ水の直接研究は現在まだ不可能で、確実な初生水はまだ得られていない。それで初生水を含むと思われるマグマ水の研究から始めて、初生水の性質を求めて研究しているのである。ここでは現在までの両者、特にマグマ水の性質の多様性の研究経過の様相とその中に含まれる初生水(juvenile water)とその区別とを明らかにしたいと思う。

## 2 初 生 水

### 2-1 初生水とマグマ

Beaumont<sup>1)</sup>は地球における化学元素の分布状態を説明するために、火山発散物<sup>3,6)</sup>に起源をもつと思われる温泉や鉱脈などには、揮発性の大きな元素が多いので、火成岩、火山岩をつくる母体であるマグマに直接由来する水で、地表の水(循環水)とは成因の異なるマグマからの水が相当量温泉中にあると考えた。Suess<sup>2)</sup>は地球内部から初めて地表に出て、日光を見た水といい、Beaumont<sup>1)</sup>のマグマからの水に相当する水の中には地表に初めて出現した水もあり、これを初生水と呼んだ。現在では地球ができてから地球内部にあった水で、それが地表に初めて生まれ出てきた水という意味で初生水としている(文部省“地学用語集”, 昭和59年)。

現在、地球の成因<sup>4)</sup>については、星雲説と宇宙塵(固体)やガスからできている宇宙ガス塵雲(cloud of cosmic dust and gas)が集まって生成したとする凝集説とが主要な説のようであるが、不明の点が多い<sup>4,5)</sup>。いずれにしても地球が生成される過程で、その材料が太陽の光にさらされていた部分も多いのではないと思われる<sup>4,5)</sup>。それで現在の地球という天体が形成されてから後とした方がはっきりするのでよいと思われる。

現在のマグマ水のもとになる火山岩や火成岩の母体であるマグマは、地球創生期の宇宙ガス塵雲の、例えばイン石などの熔融してできた始源ケイ酸塩マグマ<sup>4,5)</sup>そのままのものではない<sup>5)</sup>。現在の普通のマグマ(久城<sup>5)</sup>のマグマ起源)は地球という物質系が形成されて、これが地球化学的に分化発展して地殻の部分やマントルが形成され、いわゆる地球の累帯構造ができあがった約40億年前から以後<sup>4,5)</sup>、固体の地殻の内部やマントル上部の岩石圏のある部分で、ある時期に、ある原因で、ある量の造岩物質の熔融体であるマグマが固体の中で生成されるのである<sup>4-6)</sup>。そのマグマの生成時の材料になる物質と環境条件によって各種のマグマが生成されるものである。マグマが地下深くに出来ただけであるならば、Beaumont<sup>1)</sup>やSuess<sup>2)</sup>の考え方は明瞭で何も心配はない。ところがマグマの生成からそのマグマが固化消滅<sup>5)</sup>するまでに、各種の火成岩<sup>16)</sup>をつくる新しいマグマを生成するもとになる材料が問題になるのである<sup>5)</sup>。

Goldschmidt<sup>7)</sup>はマグマの生成に既成の岩石や水成岩などをも同化した新しいマグマの生成を示し、Eskola<sup>8)</sup>は火成岩および水成岩を材料としても分別熔融の結果、花こう岩マグマの生成することを見ている。また実際にGreenlandの火山岩(玄武岩)<sup>9)</sup>のなかの鉱物の石墨の<sup>12</sup>C/<sup>13</sup>Cの数値はその火山岩中に捕らえられている石炭のものと同様で、生物起源<sup>9)</sup>であることを示している。なお、昭和25~26年(1950~1951)の伊豆大島火山三原山<sup>10)</sup>の大噴火の際に溶岩湖や溶岩流が形成され、それらの中に多くの地表の物質(大気中の酸素, 雨, 既成の岩石その破片や粉末, 鉱物, チリ, ゴミ, ホコリさらに生物質までも)が多く取り入れられて溶岩となってゆく様子を著者ら<sup>10)</sup>は多く目撃しているのである。このように地表で見ることができるとマグマ物質の全部が必ずしも初生物質ではないのである。

さらに最近のプレートテクトニクス<sup>11)</sup>の考え方によれば、海底が拡大して大陸の下にもぐり込んできて、そしてマグマができることである。この考え方では日本のマグマには相当量の

地表水(海水)を含むことになると思われる。

### 2-2 マグマ水中の初生水の探究

地下深所の物質を地表に運ぶマグマの関係する火成現象、火山現象、温泉現象などの産物中に初生水を求める研究があるのは当然である。それでマグマ水を求めて、その中の初生水を求める以外にまだ現在では方法がないので、循環水と異なるマグマ水がまず研究された。

Hawaii のKilauea 火山で1912年の溶岩湖の中からDayら<sup>12)</sup>は採取した火山ガスから凝縮水(表1)を得ている。これはBrun<sup>13)</sup>の火山ガスは無水であるという説に対して、火山ガス中にも水が存在することを証明したもので、初生水を含むと思われるマグマ水の最初のものであったのであるが、当時は温泉中の初生水には関心はあったが、このマグマ水にはあまり注意されなかったようである。著者<sup>14)</sup>は1935年に日本の温泉中の主要成分の含有量の統計的研究からその分布形式が循環水である河川水や海水とが異なるので温泉中へのマグマ発散物の参加を考えた。他方、AllenとDay<sup>15)</sup>は米国Yellowstone 国立公園中の多数の温泉を研究し、高温のマグマ発散物を238℃の水蒸気と仮定して、これがこの地方の地下水(約5℃)と混合して沸騰点(93℃)の泉温の温泉を生成した場合、この沸騰中에서도マグマ発散物の水蒸気(マグマ性初生物質、初生水)の量は僅かに12.7%でよく、泉温が50℃の温泉ではさらに少量でよいといっている。ただここではマグマ物質が必ずしも初生物質だけではないことを意識してか、マグマ性初生物質という用語を使用している<sup>15)</sup>。

表1 Kilauea 溶岩湖のマグマ水の化学組成(g/l)<sup>12)</sup>

	No. 1	No. 2
Cl	0.44	4.120
F	1.13	9.840
S(SO <sub>3</sub> として)	0.960	10.16
NH <sub>3</sub>	0.036	—
Na <sub>2</sub> O	0.428	0.62
K <sub>2</sub> O	0.204	0.22
CaO	0.240	2.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.160	
TiO <sub>2</sub>	0.010	—

1942年に東京帝国大学の坪井<sup>16)</sup>は島根県浜田市長浜(現在：西浜田)の霞石玄武岩の晶洞中にマグマ水(Cl=0.51 g/l, 蒸発残留物=1.1 g/l, pH=中性~弱アルカリ性)(表2)を発見した。これはマグマの冷却分別結晶分化<sup>4, 17)</sup>や冷却固化の途中の過程でマグマ発散物が閉じ込められて晶洞をつくり、その中でマグマ発散物と周囲の母岩との反応や自分自身(マグマ発散物)の冷却による分化現象<sup>6, 18)</sup>

表2 残留マグマ水の化学組成(mg/l)

	浜田市 <sup>16)</sup>			伊万里	今津(福岡市)
	菅原 健らによる			岩崎らによる	国分信英らによる
蒸発残留物	—	—	1842	280	—
pH	5.6	3.6	8.1	7.0	5.8
Na <sup>+</sup>	139	491	511	30.2	115
K <sup>+</sup>	—	120	54.7	29.0	53.8
Ca <sup>2+</sup>	76	112	92.0	126	15.5
Mg <sup>2+</sup>	22	11	14.0	0.0	5.1
Fe	4.1	2.3	2.18	0.67	2.2
Al <sup>3+</sup>	11	16	5.4	<0.6	0.05
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.08	14	0.13	0.8	0.1
Cl <sup>-</sup>	170	732	869	10.1	170
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.4	97	4.4	0.033	0.48
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	21	0.54	0.69	0.005	2.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	173	326	167	4.2	66
SiO <sub>2</sub>	35	28	24.6	—	1.4
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	47.0	—	—

による鉱物の結晶の晶出が順次行われて終了し、最後に低温(常温)になってまで残ったマグマ分別結晶分化<sup>4, 6, 17)</sup>の最終残液である。ただ母体の玄武岩マグマは大陸地殻の深部で出来たものであるが、この地殻物質の全部が一度地表に出たものだけであるという証明も現在ないようである。もしこのマグマ進化の初期<sup>4, 17)</sup>の玄武岩マグマが地下深所から初めて地表に噴出されたものであれば、このマグマ水は初生水であると推論されるのである。その後1948年には九州の伊万里町付近<sup>19)</sup>および福岡市今津山<sup>20)</sup>などの玄武岩の晶洞中にもマグマ水が発見され研究されている。これらの母体の玄武岩マグマが完全に初生物質だけから生成されたものか否かを決定することが現在まだできないので、残念ながらこれらのマグマ水が全部初生水であるか否かは不明である。

1950年伊豆大島火山三原山が大噴火して火口には溶岩湖をつくり、またあふれては溶岩流をつくっていた。著者らは地表におけるマグマと考えられる熔融造岩物質の溶岩湖(約1000℃)に直接に鉄管をさしこんで、はじめてほんとうのマグマ水を1951年4月1日に採取することが出来た(表3)<sup>10)</sup>。このマグマ水は強酸性(1.4 N以上)、Cl=67.6 g/l、全硫黄=0.16 g/lなど<sup>10)</sup>で、前記の浜田<sup>16)</sup>などの固化した火山岩中に残っていた大体中性からアルカリ性のマグマ水とは著しく異なるので、後者を“残留マグマ水(residual magmatic water)<sup>10)</sup>”としてKilauea<sup>12)</sup>や大島火山<sup>10)</sup>のマグマ水と区別することにした<sup>10)</sup>。マグマ水も残留マグマ水も温泉水より多くの初生水を含むのではないと思われる。

他方、玉川温泉の大沸泉<sup>21)</sup>は98℃、pH=1.2、湧出量約10<sup>4</sup>l/min、放出熱量約8×10<sup>8</sup>cal/minであり、日本の酸性泉の一般とは異なる。つまり、Cl、SO<sub>4</sub>型でありながらCl=3 g/l、SO<sub>4</sub>=1.2 g/lの高濃度のCl>SO<sub>4</sub>型の温泉で、放射性鉱物をも産出し、200年以上も湧出しつづけている巨大な温泉現象である。1951年の大島火山三原山の溶岩湖からのマグマ水の性質(Cl>SO<sub>4</sub>)<sup>10)</sup>に刺激されて多数の火山ガス(約600箇所)<sup>22)</sup>、マグマ発散物と火山発散物の調査研究<sup>23)</sup>、それらの生成の模型実験<sup>24)</sup>などの結果から考えて、玉川温泉は高温のマグマ発散物(地表に火山発散物として噴出)が地下で10~20倍の地下水と混合して生成した初期の酸性泉(Cl>SO<sub>4</sub>型)で、温泉中の多くの金属元素は主としてこの酸性泉と通路の周囲の岩石などの物質と反応して溶解してきたものであり、White<sup>47)</sup>の酸性温泉の生成とは異なり、マグマ発散物の分化現象の一過性で生成した初期の典型的火山性温泉であると著者らは結論した<sup>21)</sup>。温泉の莫大な放熱量の熱収支の関係から福富<sup>25)</sup>は10<sup>8.5</sup>cal/min以上の放熱量の高温の温泉は、地下水が地下に浸み込んで地下のマグマからただ伝導熱だけの熱量では不足で、その生成はBunsenの循環説だけでは不可能で、どうしてもその他に、高温のマグマ発散物が直接に地下水に混合する必要があると結論している。著者ら<sup>21)</sup>が玉川温泉はマグマ発散物が10~20倍の地下水にうずめられて生成したものであるという考え方やBeaumont<sup>1)</sup>のマグマ水の温泉中にあるという考え方が強く支持されたことになる。併しながらマグマ発散物<sup>25)</sup>の参加量の割合は算出していなかった。なお同様に温泉における熱収支の調査から湯原<sup>26)</sup>は箱根温泉では約5%、山下<sup>27)</sup>は別府温泉では約7%がマグマ水起源であるといっている。他方、野満ら<sup>28)</sup>は別府温泉の湧出量とそれに対する降雨の影響との関係から別府温泉中の岩漿水(マグマ水)の量を50.5%と推定している。

このようにDayら<sup>15)</sup>がYellowstone公園の温泉で熱量関係から求めたものと同様に極めて少なく、約5%以下のマグマ発散物の温泉への参加となった<sup>21)</sup>。これではマグマ水、従って初生

表3 伊豆大島火山三原山のマグマ水の化学組成<sup>10)</sup>

採取期日	1951年4月1日
温度	約1000℃
酸の濃さ	1.4N以上
Cl	67.6g/l
S	0.16g/l
Fe	69.8g/l*
Si	0.090g/l
Ca, Mg, Ti	0
Al	きわめて微量

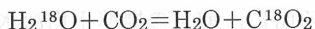
\* 鉄管を使用して高温のガスを溶融した岩石中から採取したため、鉄管中に冷却してできた塩酸のために鉄管の溶解された部分を多量に含む。



水を温泉で探すのは極めて困難で、浜田ら<sup>16)</sup>のマグマ水か、火山岩中に含まれているマグマ発散物中のマグマ水を探すか、溶岩湖および高温の火山ガスからのマグマ水中<sup>10, 12)</sup>に求めた方がよいのではないかと思われる。

### 2-3 初生水の同位体化学的研究

先ずUreyら<sup>29)</sup>はKilauea火山の溶岩湖の水蒸気について水素スペクトル線の強さを測定して普通の循環水と比べたが、その重水素濃度には何等著しい差異は認められなかった。昭和10年(1935)頃、水の密度を精密に測定する技術が進歩してppm(百万分の一)の差が測定可能になってきた。日本では大阪帝国大学の千谷は当時原子量の基準であった酸素が、水と空気および岩石とで差異があるかどうかの研究を始めていた。昭和10年の日本化学会の常会で、空気中の酸素が水道水を構成する酸素より6.6~7.6ppm(原報では6.6~7.6 $\gamma$ <sup>\*3)</sup>重いことを発表した<sup>30)</sup>。1935年の始めにUreyら<sup>31)</sup>は水の中に二酸化炭素(炭素ガス)を吹き込むと比較的簡単に次の平衡に達して水中の重い酸素<sup>18</sup>Oが炭酸ガスの方に相当量移っていくことを計算で示していた。



それで会場で著者は千谷教授に「植物がこの重くなったCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとから同化作用(光合成)によって有機物をつくり、重い酸素を遊離するから空気中の酸素が水の酸素より重いのではないか」との考えを申し上げ、さらに、「植物の同化作用の結果発生する酸素の重さを測定していただきたい」ということをお願いした。千谷は東京帝国大学の田宮と、水生植物*Elodea densa*の同化作用で得られた酸素は水の酸素より約3.5ppm重いことを発見した<sup>32)</sup>。著者の考え方が実証されたが、千谷は空気中の酸素にはさらに大気の上空で宇宙線による重い酸素の同位体の生成が加わって6.6~7.6ppmの重いものになるのではないかと結論した<sup>32)</sup>。著者は大気中の酸素の重いのは、上記の植物の同化作用<sup>32)</sup>および大気上層部の宇宙線による重い酸素の生成のほか、さらに上記の重い酸素を多く含む炭素ガス<sup>31)</sup>からの炭酸塩岩石の沈殿およびその他の水成岩などの生成による水中からの重い酸素の除去など各種の多くの現象を考えていけば説明できるのではないかと思った<sup>4, 33)</sup>。櫻田ら<sup>34)</sup>は多数の炭酸塩鉱物や岩石で、水成および変成の鉱物及び岩石には水より<sup>18</sup>Oを多く含むことを証明<sup>35)</sup>している。なお図1<sup>36)</sup>には最近の研究結果による酸素同位体組成比の大略を示す。著者の推論<sup>33)</sup>の間違いでなかったことがわかる。このように地表においても水と空気、生物および生物体、その風化生成物や沈殿物、土壌、岩石<sup>34, 35)</sup>などとの同位体交換反応が行われているので、地表の水でも、各種類の同位体組成の水が存在すると思われる。実際に千谷研究室<sup>37)</sup>及び小穴<sup>39)</sup>は多数の地表水の重水濃度を測定しているので空気中や水中の酸素の同位体組成といった問題でも、実に多くの要因が互いに単純に、また複雑に影響を及ぼしあって一つの天然現象が成立しているのであることをいやというほど知らされた。

東京帝国大学の柴田は、1935年頃から重い水の測定で地表の普通の循環水といわゆるマグマ水(初生水)とが区別できるのではないかと考えて、重水測定の準備を始め、雨水、河川水、水道水、井戸水、温泉、火山噴気口の水蒸気などの重水の測定を始めた<sup>38)</sup>。小穴<sup>39)</sup>が受け継いで、東京

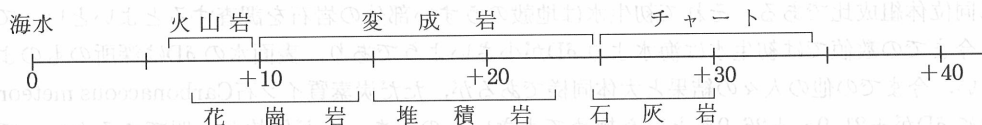


図1 岩石の酸素同位体比の概略(‰)(標準平均海水(SMOW)基準)<sup>36)</sup>

\*3  $1\gamma = 10^{-6}g$

都の水道水(1942年)を基準として組織的に天然における重水の分布を研究し、雨水は $-1.7 \sim -0.3$  ppm, 雪は $-3.6 \sim -2.0$  ppmと軽く、河川水は $-1.9 \sim \pm 0$  ppm, 井戸水は $-0.6$  ppm, で海水は $+3.3 \sim +5.9$  ppmと重いことを示している。軽い雨や雪の水である河川水の上流から下流に流れ下るにつれて各種の同位体交換反応が起こり、次第に重くなり、水道水の水源地では基準値 $\pm 0$  ppmとなっている。なお温泉、鉱泉では $-2.7 \sim +1.5$  ppmで、噴気孔からの水蒸気では $+1.9 \sim +5.4$  ppmと重いものも多く、前記の海水に近いものまであった。もちろん海水の混入の考えられる海岸付近の温泉では $+2.2 \sim +5.1$  ppmのものもあった。小穴は温度の高い噴気孔の水蒸気が重いのでマグマ水も重いと考えた。実際に前記浜田の残留マグマ水<sup>16)</sup>は東京都の水道水(4年間の平均値)基準値より重い( $+0.8$  ppm)ことをみている。雨や雪などの測定値は千谷研究室のものと同様であった。

質量分析計が進歩して水中のH, D,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ などの測定が多数行われるようになった。EpsteinとMayeda<sup>40)</sup>は天然水の $^{18}\text{O}$ の存在量の変動を測定した時、基準として標準平均海水(Standard Mean Ocean Water, SMOW)を使用した。

Craig<sup>41, 42)</sup>も多数の天然水中の同位体の変動を測定する時に、前記の標準平均海水SMOWを標準物質として使用している。現在では世界中でDや $^{18}\text{O}$ の測定ではSMOW標準が使用されている。単位の基準が異なると、例えば前記の浜田の玄武岩中のマグマ水が小穴によるれば $+0.8$  ppm<sup>39)</sup>であるが、その時の海水が $+3.3 \sim +5.9$  ppmであるから、海水を標準として $\pm 0.0$  ppmとすれば $-2.5 \sim -5.1$  ppmと軽いことになるのである。それで本稿では全部SMOW標準を使用した数値を示す。

日本でも千谷ら<sup>43)</sup>が1955年以来、水道水、海水、地下水、温泉など多数の試料の重水素濃度( $\delta\text{D}$ )の測定を行っている。温泉については小早川(1960)は約230の温泉試料の重水素濃度を測定し、 $+1 \sim -10\%$ (SMOW標準)で、その約70%は $-3 \sim -7\%$ の間にあった。これらの数値では温泉、湧出量、pH, Na, Ca, Cl, Na/Cl, Ca/Clなどとは特定の関係はみられないようだと報告している。

Ureyら<sup>44)</sup>は初生水を求める場合、酸素は岩石や鉱物などの中に多いので、初生水が通路のそれらと同位体交換反応を起こす可能性は、岩石中に極めて少ない水素に比べて大きいと思われるので、初生水を求めるには重水素Dの測定が酸素 $^{18}\text{O}$ より有利であると考えて、天然水だけでなく、多数の岩石、鉱物などの $\delta\text{D}(\%)$ を測定しているのが特徴である。岩石中の水でも常温から $110^\circ\text{C}$ までの水は吸湿水であり、また $1100^\circ\text{C}$ 以上の水は極めて少量なので除外し、 $110 \sim 1100^\circ\text{C}$ までに放れる火成岩、岩石鉱物中の残留マグマ水の $\delta\text{D}$ を測定し、日本の残留マグマ水の $\delta\text{D}$ も測定している。表4及び5にはそれを示す。米国の岩石鉱物中の水は海水より著しく小さい。日本の火山弾や玄武岩中の水も小さい。以上は全部が地表水の汚染を受けていないとはいきれないといっている。前記(2-1)のようにマグマが全部必ずしも初生物質だけではないので、マグマ水も全部が必ずしも初生水ではないのである。Ureyら<sup>44)</sup>は日本のマグマは大陸の地殻が再び熔融した可能性があり、初生水をさがすには適当ではない。また日本の残留マグマ水もその地域の地表水と同じ同位体組成比である。それで初生水は地殻のうすい部分の岩石を調査するとよいといっている。今までの数値では初生水は海水より $\delta\text{D}$ が小さいようであり、表面水の $\delta\text{D}$ は深所のものより大きい。今までの他の人々の結果と大体同様であるが、ただ炭素質イン石Carbonaceous meteoriteの中に $\delta\text{D}$ が $+21.0 \sim +26.9\%$ という極めて大きいものがあったが何故か不明であるといっている<sup>44)</sup>。

1963年11月にIcelandに海底噴火が起こり、次第に島ができて、1964年にはアルカリ性カンラン石玄武岩質溶岩流を流出し始めた。1967年までにこのSurtsey火山<sup>45)</sup>のマグマガスが採取され

表4 鉱物、岩石およびイン石中の水素同位体比(SMOW基準)<sup>44)</sup>

試料 (産地)	H <sub>2</sub> O(%)	δD(%)
白雲母(米国)No. 1	4.67	-6.2
白雲母(米国)No. 2	4.39	-5.9
真珠岩(米国)	2.87	-16.0
黒曜石(米国)No. 2	0.16	-11.8
黒曜石	—	-14.7~-8.1
Helkaの溶岩	—	-17.1
火山ガラス質飛散物(Kilauea 1954年噴火)	0.09	-7.8
火山弾(Kilauea 1951年噴火)	0.09	-8.5
今津山玄武岩	0.56	-6.4
火山弾*(伊豆大島玄武岩1951年噴火)	0.07	-6.2
富士山玄武岩No.4*	0.21	-9.4
八丈島玄武岩No.1*	0.21	-6.2
神津島流紋岩No.5*	2.17	-2.5

\*これらの岩石試料は著者が採取した試料。

表5 残留マグマ水及び温泉・循環水の同位体比(SMOW基準)<sup>44)</sup>

試料(採水期日)	δD(%)	δ <sup>18</sup> O(‰)
A3楠久(1949.3.22)	-4.3	—
A4楠久(1949.3.23)	-4.1	—
久原(pH.7.0)(1949.10.29)	-6.0	-8.5
久原(1949.10.29)	-3.5	-4.3
B1b 楠久(1949.10.30)	-3.5	—
B3a(1)楠久(1949.10.30)	-3.3	—
B3a(2)楠久(1949.10.30)	-3.4	—
B3b 楠久(1949.10.30)	-5.4	-7.1
B1+B1b+B3楠久(1949.10.30)	-4.2	-3.5
今津山(1955.7.16)	-3.5	—
今津山(1/10)同上のもの10倍希釈	-4.8	—
河川水(福岡県前原町)(1958.3.23)	-4.7	-6.8
福岡市水道水(九大理学部実験室)(1958.4.10)	-4.4	-6.6
雨水(福岡市九大理学部)(1958.4)	-2.3	-3.9
雨水(神戸市)(1953.11) <sup>43)</sup>	-3.25	—
雨水(Hawaii)(1953)	-0.3~+0.3	—
天水	-31.8~+4.2	—
河川水, 湖沼水	-15.3~+1.1	—
温泉水	-15.3~-1.3	—

た. その中の水蒸気および水素の δD (SMOW基準)<sup>45)</sup> が測定されている. 溶岩(1100~1400Kの温度)からのマグマガス中のH<sub>2</sub>Oは11.74~89.25%, HCl=tr~1.15%, H<sub>2</sub>=0.00~4.88%で, 最も不純物の少ないと思われる3個の試料ではH:O:Cl:S:C:N=176:100:0.40:2.58:5.85:0.135であった. マグマ水(凝縮水)のpHも0.5~1.1(計算値0.15~0.59)で強酸性で, ハロゲン化合物を含む. 1965年2月21日の火口から0m, すなわち火口のマグマガスのδD<sup>45)</sup>を次の表6に示す.

水蒸気のδDは火口ではδD(H<sub>2</sub>O)=-44.4~-58.8‰; δD(H<sub>2</sub>)=-110~-156.5‰で, δD(全水素)=-46.1~-55.2‰であった. 火口から20mの溶岩からのものはδD(H<sub>2</sub>)で-158.0‰と低

表6 Iceland Surtsey 火山のマグマガス中の水素同位体比の例(SMOW基準)<sup>45)</sup>

試料*	H <sub>2</sub> O%	H <sub>2</sub> %	$\delta D$ (水蒸気) (‰)	$\delta D$ (H <sub>2</sub> ) (‰)	全水素 $\delta D$ (‰) (水蒸気+水素)
No.17	86.16	4.74	-58.8	—	—
No.18	—	—	-48.2	-110.0	—
No.22	86.16	4.70	-48.2	-156.5	-54.4
No.24	86.13	4.58	-50.2	-148.5	-55.2
No.25	78.10	1.59	-44.4	-127.6	-46.1
No.31	87.11	1.64	-53.1	-158.0	-55.0

\* なお水素化合物として、試料No.17, No.22にはHClを0.40% ; No.24には0.43%を含む。

試料No.17~No.25までは1965.2.21火口で採水。試料No.31は1967.3.31火口から20mの溶岩流で採取。

い数値であるが、これらの水素は高温の水蒸気と同位体交換平衡を示しているとのことである。マグマガス全体の水素(水蒸気+水素)の $\delta D = -55.3\%$ (SMOW基準)であった。ただこの $\delta D = -158\%$ の水素が水蒸気と急速に冷却分離して、他に酸化して水ができた時にはこのマグマ水は $\delta D = -158\%$ の水もできるわけで(表5参照)、もしこれらが地下で初生水であったなら、何種類もの初生水もできるのではないかとも思われる。

Craig<sup>46)</sup>は今までの天然水のD及び<sup>18</sup>Oの多数の研究結果をまとめてみたが、特定の初生水をつかまえることが出来なかったようである。White<sup>47)</sup>はさらに今までの各種の測定値を検討して、マントルからの初生水があるとすれば、正確なことは不明であるが、地殻の岩石と同位体交換反応を起こす前では $\delta D = -50 \sim -80\%$ 、 $\delta^{18}O = \text{約} 6\%$ ではないかと推定している。もしもこれが初生水であれば、マグマ水よりDも<sup>18</sup>Oも少しばかり少ないようであるといっている。ここでも初生水も一定組成とみているようである。

吉田ら<sup>48)</sup>は約600以上の日本の火山ガス<sup>22)</sup>を採取し、化学組成を測定している。その時に得られた凝縮水の $\delta D$ 及び $\delta^{18}O$ を測定して $\delta D = -84 \sim -14\%$ 、 $\delta^{18}O = -13 \sim +10\%$ を得ている<sup>48)</sup>。一般に、①循環水(meteoric water 天水)に極めて近いもの、②①より $\delta^{18}O$ だけが重いもの、③ $\delta D$ も $\delta^{18}O$ も両方とも循環水(天水)より重い3種類があった。今津山、伊万里などの残留マグマ水(表5)より $\delta^{18}O$ は著しく重く、 $\delta D$ も重いものがある。特に日本の火山ガスの中でも $\delta^{18}O$ が標準平均海水(SMOW)より大きい凝縮水の $\delta D = -20 \pm 5\%$ と狭い範囲にあるのはなぜか? IcelandのSurtsey火山のマグマガスの水蒸気の $\delta D (-44.4 \sim -58.8\%)$ と比べてこの数値は極めて大きいのである。松葉谷ら<sup>49)</sup>がD及び<sup>18</sup>Oを日本各地の温泉約300箇所及び火山の噴気孔から水蒸気について昭和47年頃から測定をつづけている。そして日本の高温の火山ガス中の水蒸気には特徴的に $\delta D = -25\%$ 、 $\delta^{18}O = +7\%$ の存在を指示している。この数値は吉田ら<sup>48)</sup>の $\delta^{18}O$ の+側のものに $\delta D$ は似ているが、White<sup>47)</sup>の推定している初生水の数値とはDが著しく異なるのである。

以上ある特定の組成の初生水を求めているが、現在まだそのような初生水は求められていない。

### 3 おわりに

化学的に物質の出所、由来、その起源を求めて、1930年代にはGoldschmidt<sup>50)</sup>やNoddack夫妻<sup>51)</sup>らは標準物質または起源物質中で、その特性を示す元素(地球化学的標準元素Geochemische Leitelemente)<sup>50)</sup>の在否及び特に微量成分元素の存在比<sup>51)</sup>などを標準物質または起源物質のものと比較して論じている<sup>4, 52)</sup>。著者ら<sup>53, 54)</sup>も火山岩の微量成分元素で、火山の特性<sup>53)</sup>や地域差<sup>54)</sup>

(日本と満州との火山岩), また火山岩, 軽石, 火山灰などから導かれるロームの出所起源<sup>55)</sup>などを火山岩中の磁石に引かれる磁鉄鉱(砂鉄)によるいわゆる“磁鉄鉱法”<sup>55)</sup>などで求めている。

化学的方法にはこのように, 標準物質や起源物質(ここでは初生水)が入り手できなければ出所由来, 起源を決定することや物質の同定<sup>56)</sup>などは極めて困難であるか, ほとんど不可能に近いと思う<sup>52)</sup>。最近, 一國<sup>55)</sup>も同様な考え方を示している。残念ながら確実な初生物質, 初生水はまだ発見されていないのである。

それで初生物質の存在する可能性のあるマグマ水の性質の研究が先ず始められ, Kilauea 火山<sup>12)</sup>, 伊豆大島火山<sup>10)</sup>の溶岩湖, 溶岩流中の各種のマグマ水及び日本の残留マグマ水<sup>16, 19, 20, 44)</sup>などでも化学的性質及び同位体組成の測定が行われてきた。それらのマグマ水の化学的性質も同位体組成も各種の性質のものが認められてきた。なお人工的マグマ水の研究実験<sup>18, 23, 24)</sup>によってもよくわかるように, たとえただ一つのマグマからのマグマ発散物でも, ①各種の材料物質により, またその生成条件によりできる各種の性質のマグマ及びそのマグマのマグマ分化現象<sup>18)</sup>により各種のマグマが生成するので<sup>6, 17)</sup>, それらの各種のマグマからは各種のマグマ発散物の生成<sup>5)</sup>。②これらの新しく生成したマグマを含めた各種マグマから, マグマ発散物として分離する時の温度圧力などの条件<sup>24)</sup>によって一つのマグマからでも, 各種の性質のマグマ発散物が生成<sup>24)</sup>する。さらに, ③それらのマグマから分離したマグマ発散物自身が, 環境の変化によりマグマ発散物の分化現象<sup>18)</sup>を起こして各種のマグマ発散物に変化してゆく。従ってこれらの各種のマグマ発散物から生成するマグマ水の性質は多種類<sup>18)</sup>になる。さらに, これらのマグマ水も地表に出るまでに各種の化学反応, 同位体交換反応などによって性質を変化して各種のものになることはよくわかることと思われる。それで, たとえただ一種の初生水が初生マグマ物質中に生成されたとしても, この初生(マグマ)水が地表に到達するまでに前記のように, 初生水もまた各種の初生物質との各種の化学反応, 同位体交換反応を起こして各種の性質の初生水, 中には地表水と同様のものまでもが生成されるのではないかとおもわれる。

## 文 献

- 1) Elie de Beaumont: Emanations volcaniques et metalliferes, Bull. Soc. Geol. France, 2nd Series. 4, 1249 (1847)
- 2) E. Suess: Verhandl. Gesell. Deutsch. Naturforscher und Arzte (1902); Abstract, Geog. Jour., 20, 520 (1902)
- 3) F.W. Clarke: "The Data of Geochemistry", p.213-217 (1924); 黒田和夫: "温泉", p.101-120 (1948)(長谷川書店)
- 4) 岩崎岩次: 地球化学, 無機化学ハンドブック, p.333-418 (1960)(技報堂)
- 5) 岩崎岩次: 地球化学的に見たマグマの生成及び消滅, 火山, 1, 19-32 (1957); 久城育夫: マグマの起源, 火山, 20, 259-265 (1975)
- 6) 岩崎岩次: "火山化学" (1970)(講談社); 岩崎岩次: ケイ素の地球化学, 無機化学全書XIII-2, "ケイ素", p.13, 16-22, 22-26 (1986)(丸善); 岩崎岩次: "火山の化学" (1948)(河出書房)
- 7) V.M. Goldschmidt: Skr. Norske. Vidensk. Akad. Oslo, Mat-Natur., Kl. No. 10 (1922); 岩崎岩次: "火山の化学", p.214-217 (1948)
- 8) P. Eskola: Mineralog. Petrolog. Mitt., 42, 455 (1932)
- 9) V. Munther, W. Dansgaard: Medd. Dansk. Geol. Foren., 12, 159(1951); K. Rankama, "Isotope Geology", p.206 (1956)

- 10) 岩崎岩次：伊豆大島火山の地球化学的研究，*地学雑誌*，**60**，140-143 (1951)；岩崎岩次，桂敬，下島光，小沢竹二郎，樽谷俊和，佐藤京子：伊豆大島火山の地球化学的研究，*火山*，**3**，70-79 (1958)
- 11) J.M. Bird 編集：“Plate Tectonics”，2nd Ed. (1980)；特集「日本列島とプレートの沈み込み」，*科学*，**51**，469-523 (1981)；河野長：“プレートテクトニクス”，*地球科学入門*(1986) (岩波書店)；玉木賢策：海底拡大のテクトニクス，*科学*，**57**，276-286 (1987)；杉村新：プレート運動の話，*温泉科学*，**41**，187-208 (1991)
- 12) A.I. Day, E.S. Shepherd: Water and volcanic activity, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **24**, 573 (1913)
- 13) A. Brun: “Recherches sur l’Exhalaison Volcanique” (1911)；岩崎岩次：“火山の化学”，p.8-22 (1948)
- 14) 岩崎岩次：本邦温泉の主化学成分の分布，*日化誌*，**56**，252-262，1427-1439 (1935)；岩崎岩次：*温泉科学*，**2**，1-14 (1942)
- 15) E. T. Allen, A. L. Day: “Hot Springs of Yellowstone National Park” (1935)
- 16) 坪井誠太郎，菅原健，小穴進也：島根県浜田市長浜の含霞石玄武岩中の包蔵水，*科学*，**14**，102 (1944)；K. Sugawara, S. Oana, Y. Koyama: Chemistry of the aqueous inclusion in nepheline basalt from Nagahama, Hamada-Si, Simane Prefecture (I) (II), *Proc. Imp. Acad.*, Tokyo, **20**, 721-724 (1944)；*Proc. Japan Acad.*, **25**, 103-106 (1949)；菅原健：Magmatic Water, National report on Hydrology, Japan. International Association of Hydrology (I.A.H.), Brussels Assembly, August 1951, 18-19 (1951)
- 17) N.L. Bowen: *Am. J. Sci.*, **33**, 551 (1912)；N.L. Bowen: “The Evolution of the Igneous Rocks” (1928)；V.M. Goldschmidt: “Geochemie” (*Handwörterbuch der Naturwissenschaften*), 887 (1933)
- 18) I. Iwasaki, T. Ozawa, M. Yoshida, T. Katsura, B. Iwasaki, M. Kamada: Differentiation of magmatic emanation, *Bull. Volcanologique*, **27**, 79-80 (1963年の講演要旨)(1964)；*Bull. Tokyo Inst. Technology*, **74**, 1-57 (1966)；I. Iwasaki, T. Ozawa, M. Yoshida: Differentiation of volcanic emanation around the boiling point of water in geothermal regions in Japan, *Bull. Volcanologique*, **29**, 517-528 (1966)
- 19) 国分信英，岩崎岩次：佐賀県伊万里町付近の火山岩中のマグマ水について，*地球化学討論会講演要旨集*(京都)(1950)；I. Iwasaki, N. Kokubu, T. Katsura: Residual magmatic water in cavities of trachyandesitic basalt in Imari District, Saga prefecture, Japan, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 379-387 (1956)
- 20) N. Kokubu, Y. Sameshima, S. Watanabe: 福岡市今津山の玄武岩中の残留マグマ水の地球化学的研究，*地球化学討論会講演要旨*(東京)(1955)；N. Kokubu, S. Watanabe, Y. Ide: Liquid inclusions in the amygdaloidal cavities of olivine basalt from Imazu, Hukuoka City, Japan, *Memoirs Dept. of Chemistry, Faculty Sci., Kyushu Univ.*, Ser. C. **2**, 151-160 (1957)
- 21) 岩崎岩次，桂敬，樽谷俊和，小沢竹二郎，吉田稔，岩崎文嗣，平山光衛，鎌田政明：*Geochemical studies on Tamagawa Hot Spring, “Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs”* ed. by Prof. E. Minami, p.7-72 (1963)；岩崎岩次：玉川温泉の地球化学的研究，*温泉科学*，**30**，104-117 (1979)
- 22) I. Iwasaki, T. Ozawa, M. Yoshida, T. Katsura, B. Iwasaki, M. Kamada: Volcanic Gases in Japan, *Bull. Tokyo Inst. Technology*, No.47, 1-54 (1962)
- 23) 岩崎岩次：マグマ発散物の分化現象と火山発散物，*火山II*，**10**，238-245 (1965)



- 24) 岩崎岩次, 吉田 稔, 牧野一郎, 米原範伸: マグマ発散物から火山昇華物生成の模型実験, 火山II, **9**, 1-8 (1964)
- 25) 福富孝治: 地下水起源の温泉の温度, 北大地球物理学研究報告, **13**, 53-70 (1965); 福富孝治: 温泉の熱エネルギーとその起源, 温泉科学, **29**, 88-102 (1978)
- 26) 湯原浩三: 箱根火山の噴気活動とその熱源について, 火山II, **13** (2), 74-83 (1968)
- 27) 山下幸三郎: “温泉の成因” シンポジウム講演要旨集(札幌)(1970)
- 28) 野満隆治, 池田亮二郎, 瀬野錦蔵: 地球物理, **2**, 97 (1938)
- 29) C. A. Bradley, H. C. Urey: Phys. Rev., **40**, 889 (1932)
- 30) 森田徳義: 日化誌, **56**, 1291 (1935); **57**, 173 (1936); N. Morita, T. Titani: Bull. Chem. Soc. Japan, **11**, 403 (1936)
- 31) H. C. Urey, L. J. Greiff: J. Am. Chem. Soc., **57**, 321 (1935); A. Webster, M. H. Wall, H. C. Urey: J. Chem. Phys., **3**, 129 (1935)
- 32) T. Yoshida, N. Morita, H. Tamiya, H. Nakayama, H. Hugishige: Acta. Phytochem., **13**, 11 (1942)
- 33) 岩崎岩次: 大気中の遊離酸素, 科学知識, **26**, 12-16 (1946); 岩崎岩次: “地球科学概説”, 236-241 (1953)
- 34) M. Dole, R. L. Slobod: J. Am. Chem. Soc., **62**, 47 (1940); T. Kashida, S. Kawaguchi: Atomic weight of oxygen in natural minerals. 1. Carbonate. Scient. Collected Papers. Osaka Univ., Sec. C. Chemistry No. 5, 1943-1949 (1949); 日本化学会, 地球化学討論会要旨(九州帝国大学, 1944年)(戦争のため中止)
- 35) P. Baertschi: Nature, **166**, 122 (1950); T. Kashida: Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 189 (1956); T. Kashida, T. Ao: 窯業協会誌, **64**, 12 (1956)
- 36) 松葉谷治: 地熱水の同位体地球化学, 地熱エネルギー, **10** (2), 124 (1985)
- 37) M. Harada, T. Titani: Bull. Chem. Soc. Japan, **10**, 206, 263 (1935); K. Okabe, T. Titani: Bull. Chem. Soc. Japan, **12**, 11 (1937)
- 38) 柴田雄次, 野口喜三雄, 金子 修: 日化誌, **58**, 1013 (1937); Y. Shibata, K. Noguchi, K. Tada, O. Kaneko: Bestimmung des Schwerwassergehaltes von den in der Nähe des Vulkans Asama befindlichen Quellwasser, Bull. Chem. Soc. Japan. **14**, 28-33 (1942)
- 39) 小穴進也: Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 314 (1942); 小穴進也: 天然水における重水の分布, 化学の研究, 第3集(無機化学編), 70-90 (1948); 小穴進也: J. Earth Sci. Nagoya Univ., **1**, 42 (1953)
- 40) S. Epstein, T. Mayeda: Variation of  $^{18}\text{O}$  content of waters from natural sources, Geochim. Cosmochim. Acta, **4**, 213-224 (1953)
- 41) H. Craig: Isotopic variations in meteoric waters, Science, **133**, 1702 (1961)
- 42) H. Craig: Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, Science, **133**, 1833 (1961)
- 43) 千谷利三, 堀部純男, 小早川美津子: 天然水中の同位体存在度の測定, 質量分析, No. 9, 32 (1957), No. 10, 40 (1958); 小早川美津子: 主として温泉水の重水素濃度, 日化誌, **81**, 1682-1687 (1960)
- 44) N. Kokubu, T. Mayeda, H. C. Urey: Deuterium content of minerals, rocks and liquid inclusion from rocks, Geochim. Cosmochim. Acta, **21**, 247-256 (1961)
- 45) G. Sigvaldason, G. Elisson: Geochim. Cosmochim. Acta, **32**, 797 (1968); B. Arnason, Th.

- Sigurgeirsson: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **32**, 807(1968)
- 46) H. Craig: The Isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas, Nuclear geology on geothermal areas, Spoleto 1963, ed. E. Tongiorgi. [Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare Pisa], p.17-53 (1963)
- 47) D.E. White: Thermal and mineral waters of the United States. -Brief review of possible origins XXIII. International Geological Congress, **19**, 269-286 (1969); D.E. White: Thermal waters of volcanic origin. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **68**, 1637,1659 (1957); D.E. White: "Magmatic Water", 講演, 日本地球化学会ニュース, **34**, 2(松尾禎士抄訳)(1966); D.E. White: "温泉の熱と水の起源"(中村久由), *地学雑誌*, **75**, 56 (1966)
- 48) 日下部実, 蔦木泰宏, 吉田 稔: 本邦火山ガス凝縮水の酸素および酸素同位体比, *地球化学*, **11**, 14-23 (1977)
- 49) 松葉谷治, 越中 浩, 小室昭一: 秋田県の温泉の同位体地球化学的調査報告, 秋田大学鉱山学部地下資源研究施設報告, No.48, 11-24 (1983); 松葉谷治: 水素および酸素同位体比からみた温泉水の起源, *温泉科学*, **31**, 47-56 (1981)
- 50) V.M. Goldschmidt: *Naturwissenschaften*, **20**, 947 (1932)
- 51) I.U.W. Noddack: *Herkunftsuntersuchungen, Angew. Chem.*, **47**, 637 (1937)
- 52) 岩崎岩次: 物質の出所来歴の化学的調査法, *化学実験学*, 第一部, 第12巻, *地球化学*, p.26-28 (1941); 岩崎岩次: "地球化学概説", 147-149 (1953); 岩崎岩次: 地熱資源探査における化学的方法の適応性の検討, *地熱*, No.17, 37-44 (1968)
- 53) 岩崎岩次: 伊豆大島火山の溶岩の化学組成, *日化誌*, **56**, 1511-1522 (1936)
- 54) 岩崎岩次, 桂 敬: The difference of chemical composition between Japanese and Manchurian volcanic rocks, *Proc. 8th Pacific Sci. Congress of Pacific Sci. Assoc.* (1953), Vol, II *Geology and Geophysics*, 208-213 (1956)
- 55) 岩崎岩次, 桂 敬: 火山岩中の所謂磁鉄鉱(磁石に引かれる造岩鉱物)の化学組成とその母岩の岩漿の時期, *九州鉱山学会誌*, **18**, 197-203, 256-259, 291-295 (1950); 岩崎岩次: いわゆる磁鉄鉱法について, 日本火山学会講演(1965年5月3日); 岩崎岩次, 青柳隆二: 関東地方に堆積する火山灰中の強磁性鉄鉱物, 第四紀学会講演(1967年2月5日); 青柳隆二: 強磁性鉄鉱物中の微量成分によるテフラの同定法, *地球科学*, **40**, 192-204 (1986)
- 56) 岩崎岩次, 渡辺得之助, 安藤良一: 本邦産鉄物のX線による研究(1)所謂"繊維重鉛鉄", *日化誌*, **61**, 719-725 (1940)
- 57) 一國雅巳: 試料の分析値からその起源物質を探索するには-元素比, 同位体比の利用-, *ぶんせき*, **1993-1**, 38-43 (1993)