松川地熱地帯における硫黄化合物の含有量と硫黄同位体組成

THE ABUNDANCE AND SULFUR ISOTOPE COMPOSITION OF SULFUR COMPOUNDS IN THE MATSUKAWA GEOTHERMAL AREA

清 榎 保 弘 (Yasuhiro Kiyosu)*

The abundance and sulfur isotope composition were investigated for sulfur compounds in the Matsukawa geothermal well 8.

Pyrite is present in concentrations ranging from 1.14 to 12.9% by weight, and is abundant at depths of 300-600 m. Anhydrite occurs mainly below 600 m zone and its content is mostly below 1%.

The hydrothermal pyrite sulfur has $\delta^{34}\text{S}$ values ranging from -6.8 to -2.1 permil. Pyrite is slightly enriched in the heavy isotope with depths between 500 and 600 m. The sulfur isotopic composition of anhydrite ranges from +14.9 to 21.2 permil except two samples. Deep anhydrite have heavier isotope compositions.

At temperatures between 250 and 350°C, the observed isotopic fractionation among pyrite, hydrogen sulfide and anhydrite agrees with equilibrium fractionation factors, suggesting that there was establishment of isotopic equilibrium between sulfates and sulfides. Hydrogen sulfide-anhydrite pairs from deep zone show both isotopic and chemical equilibrium giving isotope temperatures in good agreement with measured well temperatures (260°C).

1. はじめに

地熱地帯の変質帯には黄鉄鉱と硬石膏等の硫黄化合物が分布し、地下から放出されるガスや熱水中には硫化水素や硫酸が存在することは良く知られている。そして異なる硫黄化合物の同位体分別を利用して地下温度を推定したり、それらの物質の起源を明らかにするために硫黄同位体の研究が行なわれている。熱水卓越系であるワイラケイ地熱地帯において熱水中の H_2S と SO_4^{2-} 間の硫黄同位体分別を利用して地下温度の推定が試みられたが、両者は同位体的に非平衡であることが報告されている (Kusakabe, 1974)。本邦の典型的な蒸気卓越系である松川地熱地帯について、中井 (1968) は 1000 m 以深の変質帯中の黄鉄鉱と硬石膏間の硫黄同位体分別を用いて地下温度を約 300°C と推定した。しかしながら、試料数が少ないことや上部にむかって地温変化がどのようになっているのか不明な点がある。一方、地熱地帯の 1 つの利点は熱水鉱床では鉱液が残っていないのに対し、硫化物や硫酸塩鉱物だけでなく共存するガスや熱水中の硫黄化合物の同位体組成から地下での熱水と鉱物間の化学平衡や同位体平衡が検討出来ることである。本研究

では 1000 m より浅いカオリナイト帯を中心とした変質帯中の黄鉄鉱と硬石膏の含有量と硫黄同位体の変化を検討した。そして硫化水素の同位体組成をもとに両鉱物との平衡成立の有無を調べた。さらに硫化水素-硫酸同位体温度計を用いて求めた温度を実測温度分布と比較した。

2. 松川地熱地帯の地質概略

岩手県盛岡市北西約 26 km に位置する松川地熱地帯では掘削井をもとに現在地熱発電所 (出力 2.2 万 kw) が稼働している。

本地域の地質については中村・角 (1961) 角 (1966, 1968) 等の報告がある。これらの報告によれば、基盤岩類である砂岩・シルト岩・凝灰岩を主体とする中新世の山津田層を整合に被覆して下部は石英安山岩質、上部は安山岩質の中新世もしくは下部鮮新世と考えられる玉川溶結凝灰岩類が分布し、さらにこれを不整合におおって第四紀の火山岩類が分布する。変質帯は地表および地下 900 m までの範囲にわたって緑泥石帯からモンモリロナイト帯、カオリナイト帯、明ばん石帯の順に累帯配列が見られる。蒸気卓越系であるから現在の掘削井からは蒸

* 名古屋大学理学部地球科学教室

(昭和 55 年 3 月 29 日受理)

気のみ放出している、熱水の化学成分の資料は少ない。しかしながら、初期の開発井については中村・角 (1961) の報告がある。それによると熱水は pH 3~4 の弱酸性で Cl に乏しい、いわゆる Na_2SO_4 型である。

3. 試料および実験方法

試料を採集した 8 号井の地質柱状図を図 1 に示す。8 号井の試錐コアから黄鉄鉱と硬石こうを含む岩石試料を 22 ケ採集した。深さ 300 から 900 m の部分から下部では 10 m おきに、上部では 20~30 m の間隔で試料をえら

Fig. 1 Diagram showing the stratigraphic sequence of well 8 Matsukawa.

1. Detritus 2. Porphyritic andesite 3. Non-porphyritic andesite 4. Lapilli tuff. 5. Dacitic tuff 6. Dacitic lapilli tuff 7. Alternation of dacitic tuff and fine tuff. 8. Shale and tuff. x Sampling point

んだ。この試錐コアの粘土鉱物を研究した丸茂 (私信) によると、300~600 m にカオリナイトが主に分布し、600 m より深くなるとパイロフィライト、イライト、クロライトが分布している。岩石粉末試料の一部について X 線回折計を用いて黄鉄鉱と硬石こうの同定を行なった。

硬石こうの溶解度を考慮の上、3~4 g の岩石粉末試料から硬石こうを希塩酸で抽出した。この抽出溶液をもとに硫酸バリウムとして重量法で硬石こう含有量を求めた。硫酸塩鉱物は硬石こう以外に明ばん石等も存在するかもしれないので、いくつかの試料について抽出液のカルシウムをキレート滴定によって求めた。図 2 は抽出されたカルシウムと硫酸濃度の関係を示す。両者には相関が見られるので試料中の硫酸塩鉱物は大部分硬石こうと思われる。硬石こうを抽出した岩石試料の黄鉄鉱は硝酸酸性臭素水で硫酸に酸化し硫酸バリウムとして求めた。黄鉄鉱や硬石こうの標準試料を用いて岩石からの回収率を検討したところ 95% 以上であった。

硫黄同位体比測定のために硫酸バリウムはグラファイトにより 1000°C で還元し、最終的に硫化銀にした。この硫化銀を約 800°C で Cu_2O と反応させ SO_2 として、その同位体比を質量分析計で測定した。硫黄同位体比は、標準物質であるトロイライト (C.D.T) に対する相対濃度として、つぎのように表現する。

$$\delta^{34}\text{S}(\%) = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{試料}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{C.D.T}}} - 1 \right] \times 10^3$$

Fig. 2 Plot of the SO_4^{2-} concentration vs. Ca^{2+} for the extract from the Matukawa core samples.

4. 結果および考察

4-1 硫黄化合物の含有量

図 3 A, B は深さによる黄鉄鉱と硬石こうの量的変化

Fig. 3 (A) Abundance of pyrite with depth in the Matsukawa well. Broken line indicates the measured well temperature. (B) Abundance of anhydrite with depth in the Matsukawa well. Broken line indicates the measured well temperature.

を示す。変質岩における黄鉄鉱のSとしての含有量は1.14から12.9%とかなり変動する。黄鉄鉱は下部から上部へと一般的に含有量は増加するが560mで最高値を示す。黄鉄鉱はカオリナイトを含む変質帯に濃縮している。600mより深いパイロフィライト、イライト、モンモリロナイトが認められる変質帯では黄鉄鉱の量は減少する傾向にあり変動も比較的少ない。一方、硬石こうは逆に600m以深に多く含まれるがSとしての含有量は1%前後である。カオリナイトが存在する上部においては硬石こうの量は著しく減少する。一般にS含有量が1%以下である火成岩にくらべ松川熱水変質岩には、かなりSが硫化物と硫酸塩鉱物として濃縮している。

硫黄化合物の含有量を実測温度と比較すると500m付近の温度低下を除くと深部にむかって235から260°Cと温度の増加が見られる。なお、この実測温度は8号井にデータがないので隣接する24号井のものをを用いた。この図から温度が高いと黄鉄鉱の含有量は減少するが硬

石こうは増加する傾向が見られる。硬石こうの溶解度は温度が上昇すると小さくなるから下部ほど硬石こうが存在するものと思われる。黄鉄鉱の含有量は温度の変化以上に変動しているから、温度以外に硫黄蒸気圧や酸素分圧の変化が関係していると考えられる。もちろん、それ以外に鉄やカルシウムの活動度も関係する。600mを境いにして異なる変質帯中に存在する黄鉄鉱の生成条件が異なっていたかどうかを明らかにするため硫黄同位体以外に黄鉄鉱に含まれるニッケルやコバルト等の微量成分についても今後検討する必要がある。

4-2. 硫黄化合物の硫黄同位体組成

黄鉄鉱と硬石こうの硫黄同位体組成を深さに対しプロットしたのが図4である。黄鉄鉱の同位体組成は-6.8から-2.1‰であるが、その大部分は-4‰前後である。深さによる同位体組成の変化は明確でないが500~700mでやや重く、それ以外では軽くなっている。720~750m付近の部分の黄鉄鉱の同位体組成が軽いのは、

Fig. 4 Distribution of sulfur isotope composition in pyrite and anhydrite with depth. Open and closed circles represent pyrite and anhydrite, respectively.

硬石こうとの同位体交換によるためである。同位体組成に変化があまり見られないことは、この鉱物の生成条件がほぼ一定であったことを示している。松川地熱地帯の黄鉄鉱の同位体組成は一般に $\delta^{34}\text{S} > 0$ である東北日本の第3紀中新世の熱水性硫化物に比べて軽い。これは生成条件や硫黄の起源の違いに起因する。山形県板谷カオリン鉱床に伴う黄鉄鉱の硫黄同位体を研究した富樫等 (1978) によれば、板谷層中の中新世の変質作用に伴う黄鉄鉱は 0‰ より重い。一般に第四紀火山活動によって生成した硫黄や硫化鉄鉱床の硫黄同位体組成は軽いとされている (Sakai, 1957)。したがって松川地熱地帯の黄鉄鉱は第四紀火山活動によるものと考えられる。

硬石こうの同位体組成は -3.6 から $+21.0\text{‰}$ であり、 -3.6 と $+3.4\text{‰}$ の2試料を除くと $+15\text{‰}$ より重い。同位体組成は大部分 $+17$ から $+20\text{‰}$ に集中する。下部ほど同位体組成が重くなる傾向にある。一般に硫化物が酸化されて硫酸塩になる場合、同位体効果がほとんどないために生成した硫酸塩の同位体組成は始めの硫化物のそれに等しい。したがって -3.6‰ の硫酸物の試料は黄鉄鉱の酸化したものであり、 $+3.4\text{‰}$ の試料は重い同位体の硫酸塩に黄鉄鉱の酸化によって生じた軽い硫酸が混入したものと考えられる。重い同位体組成の石こうは、すべて石英安山岩質凝灰岩に存在するのにに対し、 -3.6‰ の試料は安山岩であり、 $+3.4\text{‰}$ のそれは凝灰岩が粗粒および細粒の互層から成っていて岩石的にも異なっ

ている。それぞれの生成条件の違いを反映している。 $+20\text{‰}$ 前後の硬石こうは現在の海水硫酸に等しい。しかし値が変動しているから黄鉄鉱との同位体交換によって、このような値を生じたのであって海水起源ではないと考えられる。

4-3. 硫化物と硫酸塩間の同位体分別と平衡温度

硫化物と硫酸塩鉱物間の同位体分別 (α) は次のように表わされる。

$$\alpha_{\text{sulfate-sulfide}} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sulfate}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sulfide}}} = \frac{1 + \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}}{10^3}}{1 + \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}}}{10^3}}$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{sulfate-sulfide}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{sulfide}}$$

図5は黄鉄鉱と硬石こう間の同位体分別を深さに対しプロットしたものである。深さによって同位体分別は、かなり変動しており400から700mにおいて 20‰ 前後であるのに対し700m以深になると同位体分別は増加する。特に800m付近では $24 \sim 26\text{‰}$ と最大である。もし平衡が成立していると温度が高いほど同位体分別は小さいから800m付近が最も低い同位体温度を示すことになる。温度こう配はあまりないが実測温度は下部ほど高くなっているから明らかに同位体温度とは逆である。しか

Fig. 5 Variation of fractionation factor between pyrite and anhydrite with depth.
Broken line indicates the measured well temperatures

Fig. 6 Plot of pyrite-anhydrite isotope fractionation factors vs. fractionation factors between anhydrite and hydrogen sulfide.

し上部は交換平衡が成立していないことも考えられるので現在地下より放出されている硫化水素の同位体組成をもとに、これと黄鉄鉱および硬石こう間の同位体分別を検討してみる。硫化水素の同位体組成は -4.4‰ であるので、これから黄鉄鉱と硬石こう間の同位体分別を硫化水素と硬石こう間のそれに対してプロットしたのが図6である。図中の温度スケールは Sakai (1968) の理論値と Robinson (1973) の実験値を用いて求めたものである。もし黄鉄鉱と硬石こうが硫化水素とある温度で同位体平衡にあれば、それぞれの同位体分別係数はこの温度スケールにのりはずである。同位体分別係数は少し散在するが 250 から 350°C で黄鉄鉱と硬石こうは硫化水素

と同位体平衡にあると思われる。黄鉄鉱と硬石こうの同位体分別による温度が少し高いが、もし温度スケールが正しいとすれば黄鉄鉱と硬石こうの同位体分別が示す過去の生成温度は、現在の硫化水素と硬石こうの示すそれよりも高かったことになる。あるいは硬石こうと黄鉄鉱に対する硫化水素の交換速度のちがいを反映していて黄鉄鉱と硬石こうの同位体分別には一部非平衡なものを含んでいるのかもしれない。

深さ 400 から 900m の間における同位体温度分布について Robinson (1973) の H_2S と HSO_4^- 同位体分別の実験式を用いて検討した。図7は実測温度と同位体温度の深さによる変化をプロットしたものである。硫酸の同位体としては熱水中の HSO_4^- や SO_4^{2-} を利用すべきであるが、この地熱地帯は蒸気卓越系であるから 8 号井では熱水を採集することが不可能である。すでに黄鉄鉱と硬石こうおよび硫化水素の同位体交換平衡を検討したので硬石こうの同位体を用いた。Robinson (1973) の H_2S と HSO_4^- 同位体温度計は $10^3 \ln \alpha_{\text{HSO}_4^- - \text{H}_2\text{S}} = 5.07 (10^3/T^2) + 6.33$ と表わされる。ここでは HSO_4^- の値として硬石こうの同位体を用いる。硬石こうのような硫酸塩鉱物と HSO_4^- や SO_4^{2-} 間の同位体分別は熱水温度では無視出来るほど小さいから硬石こうの同位体組成は硫酸のそれにはほぼ等しい。計算によって求めた同位体温度は少し変動しているが 600m より深いと 240 から 270°C である。特に 800m 付近は実測温度の 260°C にほぼ一致する。600m より浅い部分は同位体温度が実測温度より高くなっている。この部分は黄鉄鉱と硬石こうの間の同位体分別も小さい。このようなのは 600m 以深にも見られる。現在、地下に存在する硫化水素の同位体組成が部分的に異なっていて、軽ければ実測温度と一致す

Fig. 7 Variation of the isotope temperatures and the measured temperatures with depth.

Closed circles indicates the estimated isotope temperatures from hydrogen sulfide and anhydrite pairs.

Broken line indicates the measured well temperatures.

る。このことを確かめるには硫化水素の同位体組成変化を連続観測してみる必要がある。しかしながら、井戸の上下で部分的に同位体組成が異なることは、地下で大部分ガスとして存在する硫化水素を考えるとありえないと思う。したがって同位体的に非平衡なのかもしれない。

5. ま と め

(1) 黄鉄鉱は下部にゆくほど減少するが硬石こうは増加する。

(2) 黄鉄鉱の同位体組成は -5 から -2% である。深さによる変化は明確でないが 500 から 600m 付近で若干重くなる。

(3) 硬石こうの同位体組成は $+20\%$ 前後を示す。黄鉄鉱より変動している、下部に重い同位体をもつのが存在する。

(4) 黄鉄鉱と硬石こうおよび硫化水素間の同位体分別を検討してみると 250 から 350°C で、それらが同位体交換平衡にある。硫化水素と硬石こう間の同位体分別を用いて求められた同位体温度は下部で 240 から 270°C になり実測温度 260°C とほぼ一致する。

謝 辞

分析試料の採取に関し、名古屋大学理学部中井信之教授の御協力を頂いた。貴重な試料は日本重化学工業株式

会社地熱事業本部より提供頂いた。これらの方々に深く謝意を表する。

引用文献

- Kusakabe, M. (1974) Sulphur isotopic variations in nature. 10. Oxygen and sulphur isotope study of Wairakei geothermal well discharges. *New Zealand J. Sci.*, **17**, 183-192.
- 中村久由, 角 清愛 (1961) 岩手県松川地熱地帯の温泉地質学的研究. 地調月報, **12**, 73-84.
- 中井信之 (1968) 地熱井坑底の状態の地球化学的推定. 地熱, **17**, 45-52.
- Robinson, B.W. (1973) Sulfur isotope equilibrium during sulfur hydrolysis at high temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **18**, 443-450.
- Sakai, H. (1957) Fractionation of sulfur isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 150-169.
- Sakai, H. (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.*, **2**, 29-49.
- 角 清愛 (1966) 岩手県松川地熱地帯における岩石の熱水変質. 鉱山地質, **16**, 261-271.
- 角 清愛 (1968) 松川地熱地帯における岩石変質の構造規制と生成順序, 特にワイラケイとの比較. 地熱, **17**, 80-92.
- 富樫幸雄, 佐々木昭, 寺島 滋 (1978) 山形県板谷カリオン鉱床に伴う黄鉄鉱の硫黄同位体組成と微量成分. 岩鉱, **73**, 217-230.