

博士論文
Thesis for Degree of Doctor of Science

下北半島の地熱系が泥質岩の有機物と岩石鉱物に与える
変質に関する研究

上田 広和

Study on the alteration processes of geothermal systems on the
organic matter and rock/mineral composition of mudstones in
the Shimokita Peninsula, Japan

Hirokazu UEDA

島根大学大学院自然科学研究科自然環境システム科学専攻
Science of Natural Environment Systems Course, Graduate School of Natural Science and
Technology, Shimane University

2025 年 9 月
September 2025

目 次

Abstract	I
第 1 章 緒言	1
1.1 研究史	
1.2 研究目的	
第 2 章 研究地域の地質および地熱資源	5
2.1 青森県下北半島北部地熱地域の地質	5
2.1.1 広域地質概要	
2.1.2 調査地域の地質	
2.2 地熱資源	33
2.2.1 地熱探査概要	
2.2.2 変質帯	
2.2.3 温泉地化学	
2.2.4 地熱貯留構造	
第 3 章 試料および分析方法	51
3.1 岩石試料	51
3.1.1 採取位置	
3.1.2 有機・無機地化学分析のための処理	
3.1.3 岩石顕微鏡観察のための処理	
3.2 温泉沈殿物試料	56
3.2.1 採取位置および試料の性状	
3.2.2 分析試料の処理	

3.3 土壤ガス試料.....	59
3.3.1 採取方法	
3.3.2 採取位置	
3.4 分析方法.....	63
3.4.1 CHNS 元素分析	
3.4.2 ロックエバル分析	
3.4.3 GC/MS 分析	
3.4.4 密度測定	
3.4.5 X 線回折分析 (XRD 分析)	
3.4.6 蛍光 X 線分析 (XRF 分析)	
3.4.7 偏光顕微鏡観察	
3.4.8 走査型電子顕微鏡観察 (SEM 観察)	
3.4.9 岩石試料の加熱実験	
3.4.10 Py-GC/MS 分析	
第 4 章 分析結果.....	68
4.1 有機地化学分析結果.....	68
4.1.1 TOC, TN, TS 濃度	
4.1.2 炭化水素ポテンシャル (Rock Eval 分析)	
4.1.3 GC/MS 分析結果 (飽和炭化水素)	
4.1.4 GC/MS 分析結果 (芳香族炭化水素)	
4.1.5 有機分子を使った古環境・古地温指標の傾向	
4.2 物性分析結果.....	98
4.2.1 乾燥密度	
4.2.2 岩石の真密度	
4.2.3 岩石の孔隙率	
4.3 無機地化学・鉱物分析結果.....	99
4.3.1 無機元素組成	
4.3.2 鉱物組成	
4.4 岩石試料の微視観察結果.....	110
4.4.1 偏光顕微鏡観察	
4.4.2 走査型電子顕微鏡観察	

4.5	岩石試料の加熱実験.....	119
4.6	土壌ガス分析結果.....	124
4.6.1	CO ₂ , H ₂ S 濃度	
4.6.2	有機ガス組成	
第5章	考察.....	132
5.1	連続変質泥岩露頭における熱水変質による有機・無機地化学組成の変化	132
5.1.1	熱水のタイプと被熱温度	
5.1.2	熱水変質における炭化水素の挙動	
5.2	下北半島新第三系薬研層泥岩の岩石組成と有機物に与えた変質作用	145
5.2.1	薬研層下部泥岩での被熱温度分布	
5.2.2	熱水変質による有機物濃度・組成とイオン濃度の変化	
5.2.3	岩石性状・鉱物組成の変化	
5.2.4	変質した泥岩から見た下北半島燧岳の地熱系モデル	
5.2.5	室内加熱実験における酸性熱水下での炭化水素挙動	
5.3	熱水沈殿物中の有機物組成と起源.....	159
5.3.1	温泉沈殿物の有機・無機組成上の特徴	
5.3.2	温泉沈殿物中有機物の起源	
5.4	土壌有機ガスによる地熱流体経路の抽出.....	163
5.4.1	土壌有機ガスの起源	
5.4.2	地熱資源探査への適用性	
第6章	結論.....	167
謝 辞	169
引用文献	170

Abstract

There have been few studies on hydrothermal alteration of mudstones and organic materials, and the alteration process has not been clarified, because hydrothermally altered mudstones are rarely exposed in most of geothermal areas due to thick coverage of lava and pyroclastic products. The northern region of the Shimokita Peninsula, Aomori Prefecture, is a representative geothermal area in the northeast Japan and is also rich in organic-rich mudstone as a hydrothermal reservoir, making it a very suitable area for revealing the alteration process of organic matter in mudstone. At the northeastern foot of Mt. Hiuchidake, a Quaternary volcano in the Shimokita Peninsula, siliceous mudstones of the middle to upper Miocene Yagen Formation, which have been hydrothermally altered, are locally exposed. In this study, firstly the alteration process in the “Altered Continuous Outcrop” was investigated in detail using organic geochemistry, inorganic geochemistry, and mineralogy. Secondly this study clarified the alteration process of rock minerals and organic matter with different alteration degrees by comparison with the analysis results of the “National Road Outcrop” and the “Oakagawa Outcrop” which are at the same stratigraphic level but have different alteration degrees. In addition, organic compositions in hydrothermal sediments nearby hot springs and organic molecular in soil gas are investigated for verification of the alteration process in geothermal field.

In the “Altered Continuous Outcrop” the mudstone showed continuous change from black to white color. Total organic carbon (TOC) concentrations varied from 0.00% to 0.46%, depending on the rock color, and were higher in black and lower in gray to white, showing a negative correlation with SiO_2 concentration. This indicates that TOC concentrations are strongly dependent on silicification due to hydrothermal alteration. The *n*-alkanes showed a peculiar phenomenon in which the odd carbon predominance (CPI) value increased to 2.8 as the alteration progressed and the TOC concentration decreased. This may be due to the fact that at the higher temperature of hydrothermal alteration the strong pyrolysis of organic matter in the mudstone could occur, and short-chain gaseous hydrocarbons were mainly formed and dissipated, leaving the long-chain *n*-alkanes of their original compositions.

The T_{\max} values of the “Altered Continuous Outcrop” were abnormally low, suggesting that the asphaltene component was extracted into the hot water and moved to the vicinity and precipitated. The TOC concentrations showed a clear tendency to decrease from 2.8% to 0.0% closer to Mt. Hiuchidake. The decrease in hydrocarbon content was particularly pronounced. The “National Road Outcrop” are excellent petroleum source rocks with $HI=400\text{mg/gTOC}$, suggesting that the siliceous mudstone of the Onnagawa Formation in Akita Prefecture was possibly continuous to the Pacific Ocean or there was an isolated basin on the side of the Pacific Ocean with high primary productivity during the middle to late Miocene. The C/N and C/S ratios varied more with closer to Mt. Hiuchidake, suggesting pyrolysis of organic matter, decomposition of amino groups, formation of asphaltenes, and dissolution of sedimentary pyrite and re-precipitation of elemental sulfur. Hydrothermal flow could promote hydrocarbon migration. The temperatures heated by hydrothermal fluids were estimated to be 100-110 °C at the “National Road Outcrop”, 200-240 °C at the “Oakagawa Outcrop” and 150-250 °C at the “Continuous Alteration Outcrop”. The results of heating experiments for verification of the alteration process on mudstone suggested in the study area, showed that acidic hydrothermal fluids at temperatures lower than 100 °C did little to decompose the organic matter in the mudstone in a short period of time and composition change of free hydrocarbons. The “Oakagawa Outcrop” corresponds to the opal-CT/quartz transition zone and has a high porosity. In the “Altered Continuous Outcrop”, SiO_2 concentrations correlate with porosity, and rock density increases with silicification. Based on the mineral composition, the “Altered Continuous Outcrop” was altered by sulfuric acid hydrothermal fluids, and the contribution of volcanic volatiles is high. On the other hand, the “Oakagawa Outcrop” is altered by heated groundwater and is a weakly acidic to neutral hydrothermal alteration. The hydrothermal sediments precipitated from the hot spring water shows influences of algal blooms and bacterial activity in organic compositions, but the *n*-alkane distribution implies hydrothermal properties in geothermal reservoir.

Organic gases in soil are considered of origins from in-situ organic matter included in soil, which

are not related to hydrothermal alteration of mudstone. However, compositions of *n*-alkanes in soil gas can be possibly a powerful indicator for geothermal exploration if available to be detected well.

第1章 緒言

1.1 研究史

地熱地帯では周辺の泥質岩が熱水によって変質を受ける．泥岩中の有機物は高い温度によって熱分解等を被り，粘土鉱物は相変化する．熱水が堆積物中の有機物に及ぼす影響は，これまで石油地質学の分野で研究が進められてきており，Simoneit et al.(1988)や Simoneit (1993) などによって熱水系における有機物の分子構造変化，炭化水素類の発生・移動や未熟成有機物との混合などが取りまとめられている．日本では，Yamanaka et al.(1999, 2000)が鹿児島湾の若尊（わかみこ）カルデラの底泥堆積物を分析し，海底火山の熱水活動による被熱で特徴付けられる脂肪族炭化水素，多環芳香族炭化水素やバイオマーカーの組成変化を報告している．石油鉱床においても，新潟県グリーンタフ層準において熱水変質作用が石油鉱床形成に寄与した事例があり（関口ほか, 1984；山田・内田, 1997），12Ma 頃の玄武岩質の海底火山活動によりグリーンタフ火山岩類と，根源岩となる七谷層/下部寺泊層が熱水変質を受け，貯留層となるグリーンタフ火山岩類の孔隙率を増加させると共に，根源岩をカタジェネシス段階まで加熱したとされている．これら先行研究の多くは海盆に埋積した泥質堆積物が堆積初期に海底下の熱水活動や火山岩の貫入を受けたことを前提としている．

陸域の地熱地帯では，堆積岩に熱水変質が作用し，断裂を主とした熱水循環経路により複雑な地熱系が存在する．第四紀火山近傍に位置する陸上の地熱地帯では，地表の大部分が火山岩類に覆われることが多く，有機物を含む泥質岩層の地表分布は極めて限られるため，陸域の熱水変質による堆積岩中の有機物組成の変化を系統的に研究した事例はほとんどない（例えば，Matsumoto and Watanuki, 1992；井上ほか, 2009, 2012，などの温泉沈殿物を対象とした研究に限られる）．一方で，地熱地域では噴気ガス中に水蒸気，火山性ガス（ CO_2 ， H_2S など）と共にメタン（ CH_4 ）ガスを主とした炭化水素ガス（通常は C_4 までの n -アルカン，稀に C_{10} まで検出）が微量成分として含まれることが古くから知られており，その起源について，①岩石中有機物の熱分解生成物起源説，②フィッシャー・トロプシュ反応などによる無機生成起源説の二つの仮説が挙げられ，1960 年代以降，国内外で論争になっていた．地熱地帯における炭化水素の研究は，蒸気ガス中炭化水素の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体比や成分比が中心であった．Gunter and Musgrave (1971) や Gunter (1978) では，炭化水素成分比が地熱地点ごとに大きく異なり，地熱井で測定した地下温度と，フィッシャー・トロプシュ反応の平衡係数から計算される温度とで無視できない誤差があることから無機起源説に疑問を呈している．Welhan (1988) は，世界各地の噴気中 CH_4 の安

定同位体比を整理し、熱水中の炭化水素起源を考察している。Fig. 1-1 に各文献で掲載されている地熱蒸気中メタンの炭素安定同位体比を示す。東太平洋の中央海嶺上に位置する East Pacific Rise (EPR) 21° N 地点では $\delta^{13}\text{C}$ は -15~-18‰ の高い値になっているが、堆積物の被覆がほとんどなく、火山噴出物以外に有機物の供給がほとんどないとみなされるため、検出されるメタンは無機起源であることが期待された。一方で地熱地帯のメタンは、どの地点であっても $\delta^{13}\text{C}$ が -25‰ より小さく、石炭や堆積岩中ケロジェンの取り得る範囲 (-31~-25‰) となっている (Welhan and Graig, 1982)。 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体比は①岩石中有機物の熱分解生成物起源説を支持する結果となっている。一方で、無機起源説でメタンが生成すると仮定すれば、ガス成分を定量することで平衡係数を求めることができ、地下温度の推定ができることから、有機起源炭化水素の寄与は認めつつも、無機起源説を地熱探査指標の論拠とする研究は根強くある (明野, 1978 ; Kiyosu et al. 1992 など)。

1980 年代初頭に、石油資源分野において貯留層になり得る地下の潜在断層を抽出する地化学探査手法としてフィンガープリント法が米国コロラド鉱山大学で開発された (Klusman and Voorhees, 1983)。これは、①活性炭による土壤中滞留ガスの採取、②質量分析計による多成分のガス分析、③多変量解析による異常ガス発散地点の抽出を骨子としている。この探査技術は活断層調査や地熱探査にも応用され、1980 年代~1990 年代前半にかけて日本各地で適用が試みられた (東原ほか, 1988 ; 柴田ほか, 1990 ; 野田ほか 1992 など)。この結果、異常ガス発散域は地下の高温域に対応し、異常を示すガス成分の多くは有機分子であることが判明したが (東原・福田, 1992)、地下深部から有機ガスが発生するメカニズムが十分に解明されたとはいえない。

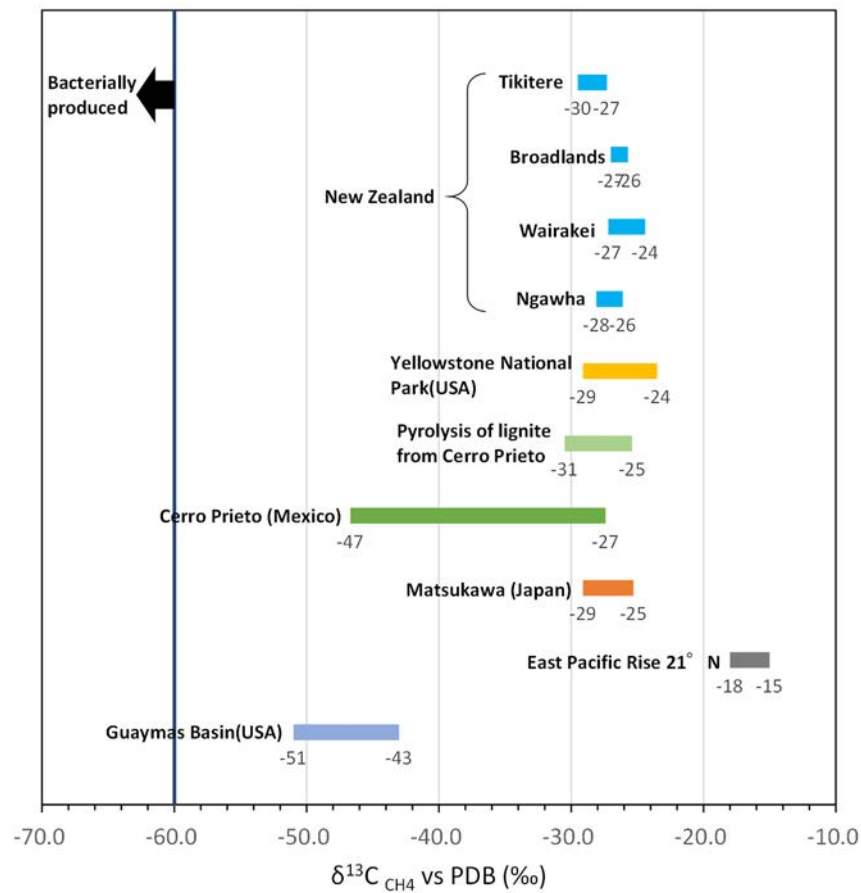


Fig. 1-1 Stable carbon isotopic composition of methane in brine, at geothermal areas. These data are referred from Welhan (1988) for Guaymas basin and East Pacific Rise 21° N, Kiyosu et al. (1992) for Matsukawa, Des Marais et al. (1988) for Cerro Prieto, Gunter and Musgrave (1971) for Yellowstone National Park, and Lyon and Hulston (1983) for geothermal areas in New Zealand. The threshold of methane bacterially produced (< -60‰) is referred from Schoell (1980).

1.2 研究目的

陸域の地熱地域では、熱水中や土壌ガス中に地下深部からの炭化水素成分が普遍的に含まれている。これらの炭化水素の起源は、地下岩石中の有機物と考えられているが、無機成因説は今なお残る。地熱地域中の炭化水素成分は、フィンガープリント法のように、地熱貯留層を特定する探査指標としての活用が期待されるが、地熱系における有機物の起源、熱分解、移動過程、および周辺の岩石・鉱物相との関係は十分に明らかになっていない。本研究では、地熱地域に新第三系の泥質岩が厚く分布し、泥質岩が地熱貯留層の一部をなすことが分かっている青森県下北半島北部域を研究対象にし、地熱系における系統的な有機物変化を論じる上で、以下の3つの項目を明らかにすることを目的とした。ただし、本研究は①を主体とし、②と③は①の検証という位置付けで進めた。

- ① 熱水変質作用が泥質岩のケロジェン-炭化水素組成および岩石・鉱物相に及ぼす影響
- ② 泥質岩を地熱貯留層とする熱水沈殿物の有機地球化学的特徴
- ③ 地熱地域における土壌有機ガスの起源

第2章 研究地域の地質および地熱資源

本研究では、熱水変質作用を受けた泥質岩が地表および地下で広範に分布することが先行研究から分かっている青森県下北半島の下風呂温泉郷周辺を調査地域とし、(1) 新第三系泥質岩の岩石試料採取、(2) 温泉湧出源における熱水沈殿物の採取、および(3) 土壌有機ガスの採取を行い、各種分析に供した。上記(1)では、①下風呂温泉郷に近い大赤川・小赤川、②薬研温泉郷の大畑川支流釜ノ沢、③佐井村磯谷地区にて地質踏査を行った (Fig. 2-1)。①、②の地域は中～上部中新統薬研層を、③の地域は下部中新統金八沢層（佐井層）を対象とした。

2.1 青森県下北半島北部地熱地域の地質

2.1.1 広域地質概要

本州北端に位置する青森県下北半島下風呂温泉地域（風間浦村東部）には、第四紀火山であるひうちだけ燧岳（標高 781m）があり、北東麓では下風呂温泉、南麓には薬研温泉を湧出するなど、周辺は有望な地熱資源を形成している。本地域における地熱資源調査は、全国地熱基礎調査（地質調査所, 1976）、地熱開発精密調査（日本地熱資源開発促進センター, 1977）、地熱開発促進調査（新エネルギー総合開発機構, 1986）がなされており、特に地熱開発促進調査における複数の地熱調査井と物理探査によって、地下深部の地質層序および構造の一端が明らかになっている。地表地質調査は、上村・斎藤（1957）による野外調査が端緒であるが、その後の 1970～1980 年代の地熱資源調査でも上村・斎藤（1957）の調査成果が概ね踏襲されている。Fig. 2-2 に既往地質調査および地質層序研究の内容を整理統合した本研究地域周辺の地質層序と地質構造発達史の概略をまとめる。以下に、本研究地域の地質層序について概説する。

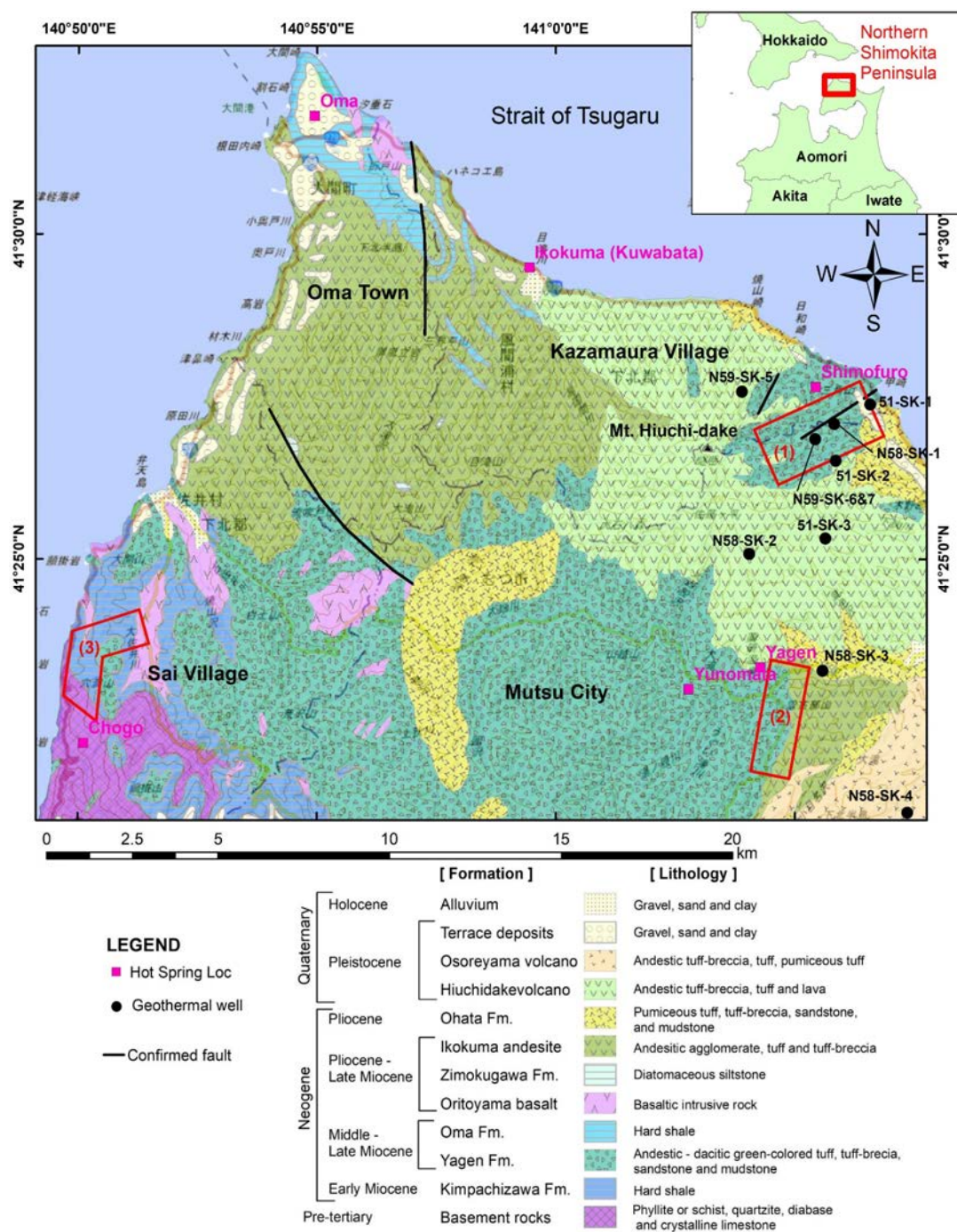


Fig. 2-1 Regional geological map in the northern Shimokita Peninsula. The red square indicates the area of geological survey in this study, (1) Oakagawa-Koakagawa area, (2) Kamanozawa area, and (3) Isotani area in Sai Village. The background map is referred from a tile basemap provided by Geospatial Information Authority of Japan (GSI, 2022). Geological distributions and fault locations are referred from the “Seamless Digital Geological Map of Japan V2 S = 1:200,000” (GSJ, AIST, 2022). Names of geological formations are referred from Uemura and Saito (1957), Uemura (1962) and Uemura (1975).

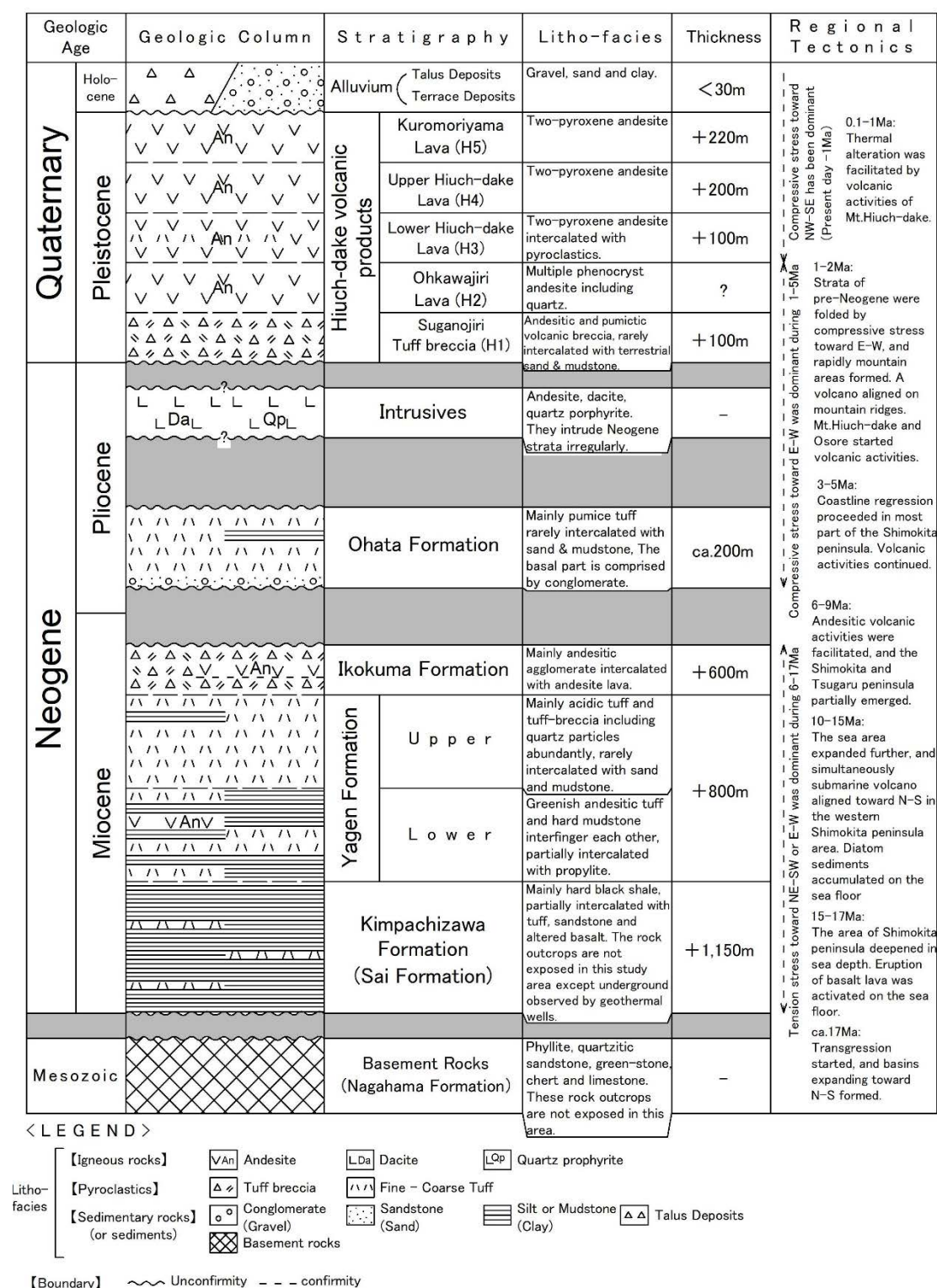


Fig. 2-2 Schematic columnar stratigraphy around the study area, comprehensively edited based on Uemura and Saito (1957), Uemura (1962), Tada and Takahashi (1972), NEDO (1986), and Suzaki and Minoura (1992).

(1) 基盤岩類

本研究地域で過去に掘られた地熱調査井は未到達であるが、物理探査の結果から地下深部で先第三系基盤岩類の分布が推定されている（新エネルギー総合開発機構, 1986）。基盤岩類は、下北半島北東端部の尻屋崎、半島西部川内川上流の峡谷、同西部福浦・長後海岸付近に露頭が分布する、片理の発達した千枚岩、硬砂岩、石灰岩、緑色岩類、チャートを中心とするジュラ系付加体堆積岩類である長浜層（上村, 1962）に相当すると考えられている（新エネルギー総合開発機構, 1986）。

(2) 金八沢層

命名は鈴木・桑野（1962）である。本層は、むつ市宇宿野部川上流の金八沢を模式地とする。下北半島西岸の佐井村に分布する本層は、佐井層と呼ばれている（上村, 1962）。本層は新第三系の最下位層で、主に黒色の珪質頁岩からなり、局所的に暗緑色玄武岩の岩床、岩脈および枕状溶岩を挟む。示準化石の報告はないが、鈴木・桑野(1962)では本層で稀に有孔虫化石を含むこと、*Makiyama, Cyclammina, Martinottiella* といった化石の産出を報告しており、半深海～深海の堆積環境であったと考えられている。本層では生層序や放射年代測定の研究事例は少ないが、日本海開裂後、グリーンタフ変動が本格化する以前の 15～17Ma の地層と考えられている（須崎・箕浦, 1992）。

(3) 薬研層

命名は上村・斎藤（1957）である。本層は、むつ市薬研温泉郷周辺の大畑川および釜ノ沢などを模式地とする。本調査地域の地表に露出する主な地層である。模式地では層厚 800m 以上が見込まれている。上村(1962)では同層を下位から大畑川緑色凝灰岩層、釜ノ沢凝灰岩砂岩頁岩層、湯ノ股石英安山岩質凝灰岩層の 3 部層に分けているが、新エネルギー総合開発機構(1986)では凝灰岩と指交関係をなす泥岩卓越層を下部層、凝灰岩卓越層を上部層に再定義している。下部層の泥岩は黒～黒灰色の珪質泥岩であり、珪藻土由来とされている（多田・高橋, 1972）。一方で、第四紀以降の熱水変質作用により二次的に珪化し、白色化した泥岩露頭もしばしば認められる。泥岩と指交関係にある凝灰岩は、緑化した軽石質細粒凝灰岩を主体とするが、場所によっては火山礫凝灰岩、凝灰角礫岩に漸移する。また変質した安山岩を挟むことがある。上村(1975)では薬研層は秋田県男鹿半島の女川階～船川階に相当するとしており、地層年代は概ね 10～15Ma と考えられている。

(4) 易国間層

命名は上村・斎藤（1957）である。本層の模式地はむつ市大畑町である。本層は黒色の安山岩質集塊岩を主体とする。下位の薬研層とは不整合で接し、地層年代は

概ね 10Ma 頃と推測されている (多田・高橋, 1972).

(5) 大畑層

命名は上村・斎藤 (1957) である. 本層の模式地は風間浦村易国間川付近である. 粗粒な石英粒と暗緑色輝石を含有するデイサイト質軽石凝灰岩を主とし, 局所的に泥岩, 砂岩, 礫岩を挟在する. 本研究地域では基底礫により下位の薬研層と不整合で接するため, 薬研層が陸化した後の地層であることは確実である. 地層年代は, 軽石中の斜長石を用いた K-Ar 放射年代測定により 2.6~3.0Ma とされている (戸田ほか, 2011).

(6) 燧岳火山噴出物

上村・斎藤(1957)では, 燧岳の噴火による火山岩類を下位から菅ノ尻凝灰角礫岩 (H1), 大川尻溶岩(H2), 下部燧岳溶岩(H3), 上部燧岳溶岩 (H4), 黒森山溶岩(H5)に分類している. このうち黒森山溶岩は側火山の溶岩ドームである. 各溶岩は両輝石安山岩~角閃石デイサイトであり, 大畑層堆積後の第四紀以降に噴出した. 梅田・古澤(2004)での K-Ar 放射年代測定では, H4 相当で 0.59 ± 0.05 Ma, H5 相当で 0.50 ± 0.08 Ma という年代値が得られている. 燧岳火山はフィッシュ・トラック (FT) 年代測定および K-Ar 放射年代測定から, 1.2Ma 頃から噴火活動を開始し, 0.5Ma 頃に黒森山溶岩を噴出するまでの前期~中期更新世に噴火活動したとされている (梅田・檀原, 2008).

(7) 貫入岩類

風間浦村甲崎から下風呂にかけての岩礁をなす海岸敷で, デイサイトからなる貫入岩体の露頭が広がる. これ以外にも本研究地域大赤川・小赤川中~下流域の林道沿いには安山岩~デイサイト質の貫入岩体がしばしば出現する. 新エネルギー総合開発機構(1986)の地熱調査井でも頻繁に貫入岩が出現することから, 地下では縦横無尽に貫入岩が基盤岩類と新第三系を貫いていると考えられる. 地表露頭の岩石やボーリングコアを使った K-Ar 放射年代測定では 1.7~5.9Ma の幅広い年代値が得られている (新エネルギー総合開発機構, 1986). 上村・斎藤(1957)は大畑層を貫く安山岩が見られる一方で, 燧岳火山噴出物への貫入が見られないと述べており, 貫入岩は燧岳が噴火を開始する約 1.2Ma までには活動を終息したと考えられている.

2.1.2 調査地域の地質

(1) 大赤川・小赤川地域

調査地域周辺の地質図を Fig. 2-3 に示す. 燧岳の北東麓は大赤川と小赤川に開析

された侵食カルデラとなっており、新第三系が窓状に露出する。大赤川・小赤川上流～中流域は薬研層下部層が、下流域では大畑層が分布する。大赤川および小赤川では、それぞれの河川沿いに林道が整備されており、本調査では甲平地区を通過して大赤川左岸に位置する甲平ルート、大赤川右岸に位置する大赤川ルート、小赤川左岸に位置する小赤川ルートにおいて地質踏査を行った (Fig. 2-4)。

甲平ルートでは、始点となる国道 279 号線との合流付近のヘアピンカーブにおいて幅約 30m の珪質泥岩が露出する (露頭番号 091613 ; Fig. 2-5)。露頭表層は風化により褐色化するが、土壌化はほとんど進んでおらず、岩石はハンマーで容易に割れない程度には硬質である。地層は北東走向で約 60°南東傾斜である。この露頭近傍では北東走向の明瞭なリニアメントが分布し、既往地質図 (上村・斎藤, 1957 ; 産総研地質調査総合センター, 2022) では断層が通過するとされており、断層運動により地層が傾動したと判断される。甲平集落より西方の大赤川左岸の林道では、凝灰岩が散在的に露出するが、堆積岩の挟在は認められない。凝灰岩露頭は程度に差があるものの、すべて熱水変質を受けて粘土化し、岩組織が不鮮明になっていた。林道の末端に位置する露頭では (露頭番号 091810 ; Fig. 2-6)、硫化水素臭が認識でき、露頭周囲に植生の繁茂はなかった。

大赤川ルートでは、小赤川ルートとの分岐点付近の大赤川右岸河岸に温泉が湧出し、地元地権者によって簡易な入浴施設が設けられている。新エネルギー総合開発機構 (1986) では「大赤川温泉」と名付けられており、本研究でもこれを踏襲する。大赤川温泉の対岸に、高さ最大 30m 程度の泥岩の大露頭が露出する (露頭番号 091604 ; Fig. 2-7)。露頭の大部分は軟質な暗灰色～黒色泥岩で構成され、層厚 1m 以下の細粒凝灰岩層を複数枚挟在する。見掛け上、泥岩に脱色などの熱水変質の痕跡は見当たらないが、河岸の湧水箇所では、黄白色の硫黄鉱物が沈着していた。大露頭の上流端では、地層走向傾斜が N63E/25° N であったのに対し、下流の露頭では N3W～N9E/15～24° E であり、地層の傾斜方向が反転する。大露頭の中心付近に北東-南西走向の背斜軸があり、地層は緩く褶曲している。大赤川温泉は概ね背斜軸上に位置する。林道沿いでは泥岩層の上位に凝灰岩が整合に重なり、これより西方では小～中程度の熱水変質を受けた火山礫凝灰岩および凝灰角礫岩が主に露出する。

小赤川ルートでは、国道 279 号線から約 3.2 km の林道沿いに、黒色部と白色部、黒色から白色への漸移部が混交した泥岩のみで構成される露頭が見られる。この露頭は約 150m の長さでほぼ連続して道路法面と素掘りの側溝内に露出する (Fig. 2-8, Fig. 2-9)。この連続露頭は「連続変質露頭」と命名された (Ueda and Sampei, 2024)。連続変質露頭の西部、林道のヘアピンカーブ付近に未変質のデイサイト露頭が約 10m 幅で露出する。これは薬研層を貫く貫入岩であるが、連続変質露頭との地質境界は土砂に覆われるため地表からは確認できない。連続変質露頭では、東端か

ら約 10m は白色を呈し、約 3m の幅で明灰色～灰色に漸移して暗灰色～黒色部が約 30m 続く。黒色部は途中約 3m の漸移部を挟む。漸移部を跨いだ黒色部の西側約 5m は、扁平状の細片に割れ易いことから、断層破碎帯と判断される。断層ガウジを伴わないため、変位量は小さいと考えられる。これより西側では約 10m の漸移部を経て、白色部が 100m 近く連続する。黒色部では岩石中に黄鉄鉱の微小結晶が散在して見られる。白色部では岩石表面の鉄錆（水酸化鉄）以外に鉱物の析出は認められないが、層理面沿いに黄色半透明鉱物（自然硫黄）が脈状に見られる。岩石は黒色部、白色部、漸移部いずれも緻密であり、特に白色部はハンマーの打撃で火花が散るほど硬質である。岩相の色調に関わらず、断層破碎帯以外で層理は明瞭である。層理面傾斜は 10～26°の緩傾斜であり、黒色部で傾斜方向が南西から南東に漸移的に変化することから、黒色部を中心に緩やかなドーム構造をなしていると推定されている（Ueda and Sampei, 2024）。

本調査地域では、地熱開発精密調査および地熱開発促進調査において 51-SK-1 号（深度 500m）、51-SK-2 号（深度 700m）、N58-SK-1 号（深度 1,510m）、N59-SK-6 号（深度 1,702m）、N59-SK-7 号※（深度 400m）（※N59-SK-6 号の近傍で、環境調査井として掘削）の 5 坑の地熱坑井が掘られ、地下地質状況が判明している（中川, 1979；新エネルギー総合開発機構, 1986）。本研究での地質踏査成果を合わせて作成した地質断面図を Fig.2-10～2-13 に示す。地層の最下位は、下部中新統金八沢層の硬質頁岩が極めて厚く堆積しており、地熱調査井 N58-SK-1 号では 1,150m 以上の厚さを確認している。いずれの地熱調査井でも金八沢層を貫入するデイサイトが確認されており、地下では複雑な貫入岩のネットワークを形成していることが想定される。金八沢層の上位は、中部中新統薬研層下部層が整合に重なる。薬研層下部層の主体はデイサイト質凝灰岩類で、泥岩層が最大層厚 150m 程度で挟在する。薬研層の泥岩層は大赤川温泉付近で最も厚く、北西方向で薄くなり、凝灰岩類とは指交関係になっていると想定される。

断層に近接する甲平ルート（露頭番号 091613）を除き、大赤川ルートや小赤川ルートに露出する泥岩層は傾斜 30° 以下であり、著しい地層変形は露頭上では見られない。一方、地下では、51-SK-1 号井のように深度 170m で金八沢層に到達する坑井もあれば、51-SK-2 号井のように深度 700m でも金八沢層に到達しない坑井もある。地表露頭での地層走向/傾斜では、坑井で確認された地質層序の繋がりには説明できないため、地層は断層によって変位しているとするのが妥当である。実際に、地表では NE-SW, NNW-SSE 走向のリニアメントが見られ、断層の存在が示唆される。地表露頭分布と坑井での地質状況を総合して、下風呂温泉側の北西域では金八沢層が高まり、南東方向では階段状に地層が落ち込むことが想定される（Fig. 2-10～Fig. 2-13）。

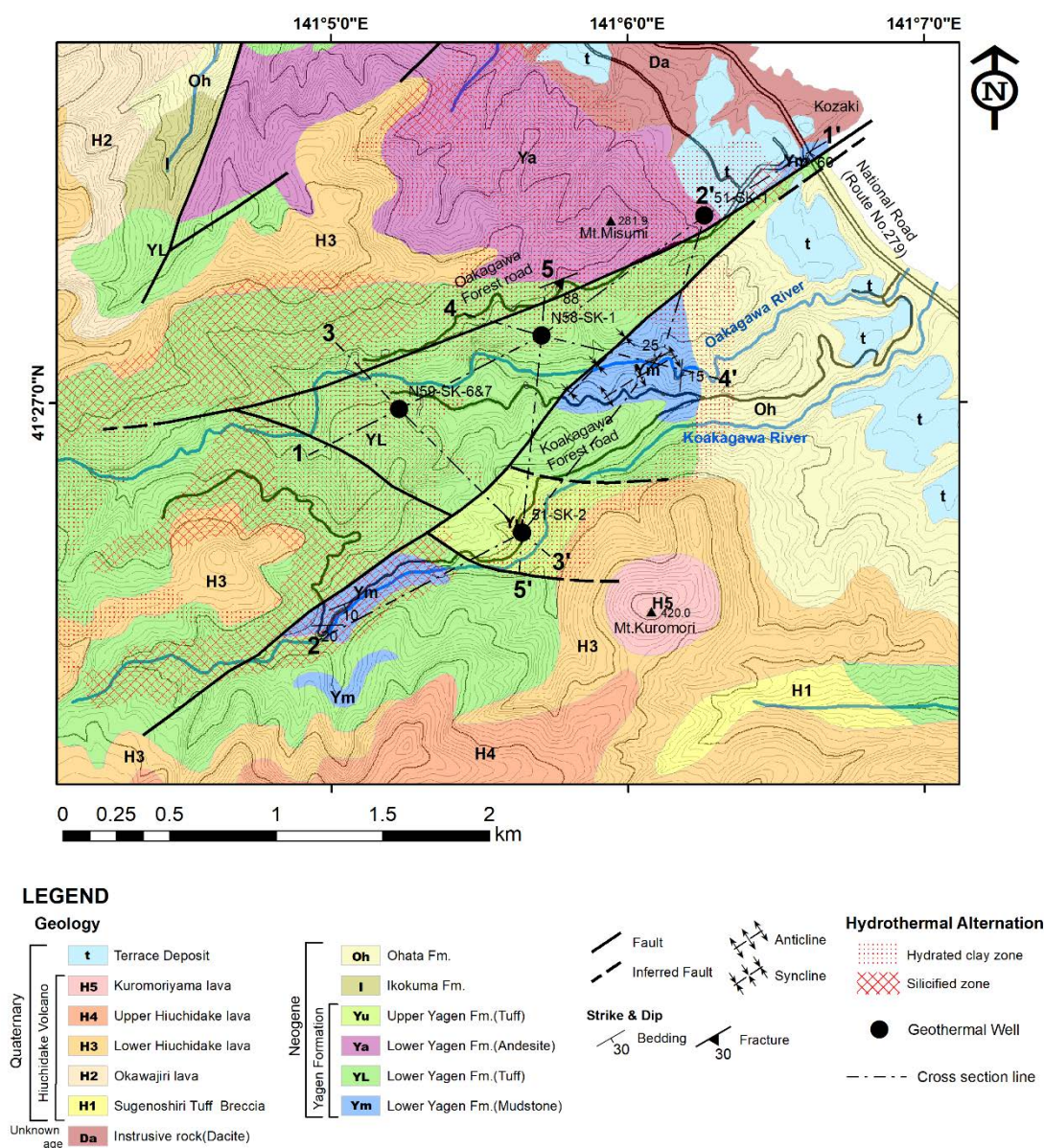


Fig. 2-3 Geological map around the Oakagawa-Koakagawa survey area. The distributions of formations and tectonic features are partially re-arranged from Uemura and Saito (1957), on the basis of geological survey in the study. The distributions of hydrothermal alteration zones and locations of geothermal wells are referred from NEDO (1986).

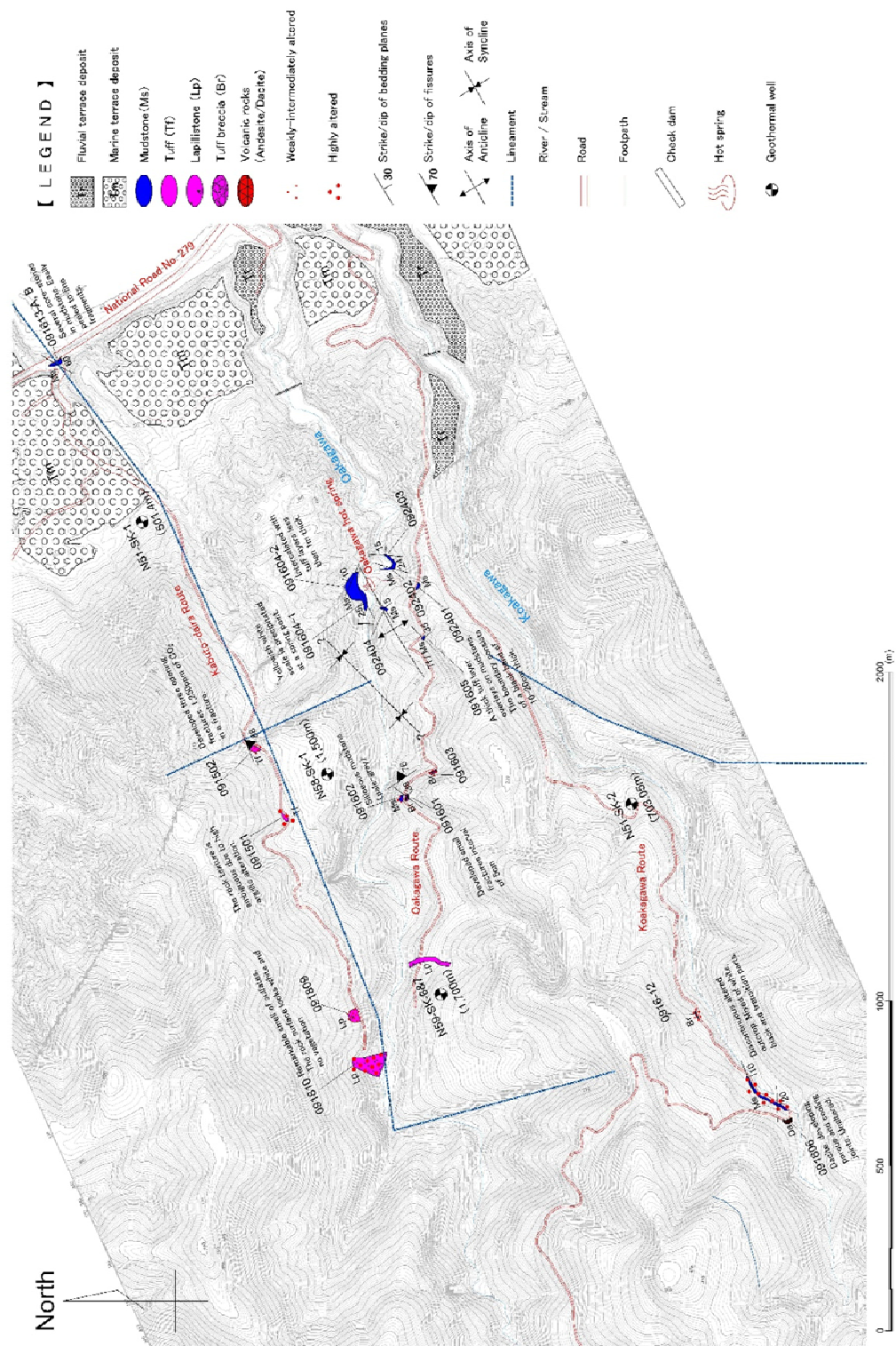


Fig. 2-4 Route map of the Lower Yagen Formation, Aoakagawa-Koakagawa area.
Locations of geothermal wells are referred from NEDO (1986).



Fig. 2-5 Outcrop photos of siliceous mudstone at No.091613 from Lower Yagen Formation. (a) Overview of No.091613 outcrop, view toward northwest. (b) A corestone adjacent to sampling locality of 0916-13B (Ueda and Sampei, 2025).



Fig. 2-6 Outcrop photo of lapilli tuff showing advanced argillic alteration at No.091810 from Lower Yagen Formation.

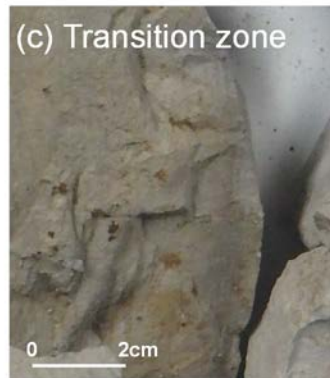


Fig. 2-7 Outcrop photos of a large outcrop (No.091604) nearby the Oakagawa hot spring, Lower Yagen Formation (Ueda and Sampei, 2025). (a) Overview of the outcrop from the hot spring facility. (b) Impregnation of sulfide minerals around spring at locality of No.091604-1.

(a) The western part of ③ altered continuous outcrop



No.091801-1



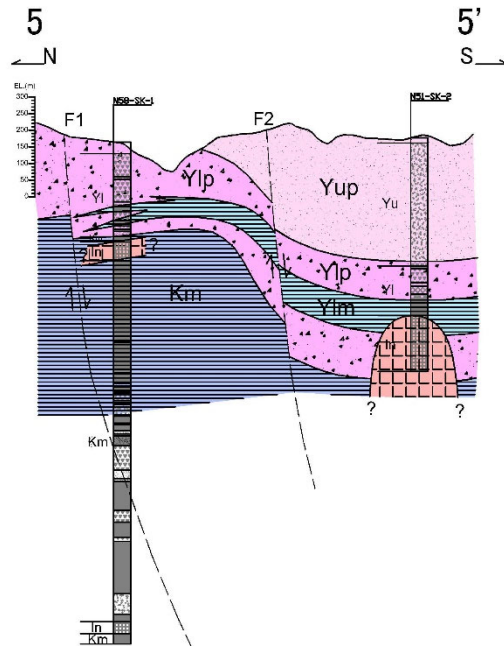
No.092102



No.091608-2

Fig. 2-9 Outcrop photos of altered continuous outcrop and representative rock pieces of mudstone on each (b) the white zone, (c) transition zone and (d) black zone. These photos are cited from Ueda and Sampei (2025)

Section 5



【 LEGEND 】

<Geologic Division>

- Pleistocene Terrace deposit
- Pleistocene - Pliocene Intrusive rock
- Middle Miocene Yagen Fm. Pyroclastic rocks (Upper)
- Mudstone (Lower)
- Lower Miocene Kimpachizawa Fm. Pyroclastic rocks (Lower)
- Hard shale



Fault

<Lithofacies (outcrop/geothermal well)>

- Mudstone (Ms)
- Sandstone (Ss)
- Tuff (Tf)
- Lapillistone/Tuff breccia (Lp/Br)
- Andesite (An)
- Dacite (Da)
- Alternation of sand and mudstone (Ss/Ms Alt)
- Alternation of tuff and mudstone (Tf/Ms Alt)

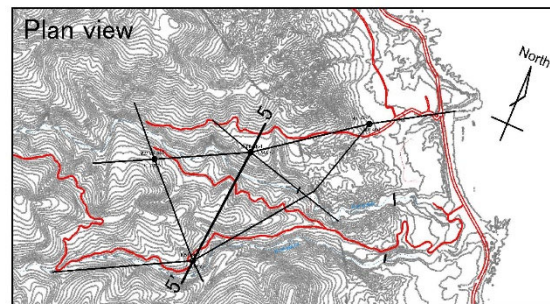


Fig. 2-13 Geological cross section on 5-5' in Aokagawa-koagawa area. Lithofacies and geologic divisions on well logs are referred from Nakagawa (1979) and NEDO (1986).

(2) 大畑川支流釜ノ沢

燧岳南麓に位置する薬研温泉郷周辺は中～上部中新統薬研層の模式地となっており、薬研層から恐山に至る県道4号線（むつ恐山公園大畑線）は、縮尺1:50,000地質図幅「大畑」（上村・斎藤, 1957）によると、薬研層下部層から上部層の分布域を通過する。本調査は、大畑川支流釜ノ沢沿線においてルート地質踏査を実施した（Fig. 2-14）。

調査範囲南部の釜ノ沢では、淡緑灰色火山礫凝灰岩の全面露頭が河道では見られる。河川を跨ぐ県道の橋梁下の露頭では、斜交葉理をなす凝灰質粗粒砂～細礫径の礫岩層が10～20 cm程度挟在する（露頭番号091702）。河道の連続露頭では概ね火山礫凝灰岩が見られるが、県道山側で散在的に見られる露頭では、凝灰角礫岩のような巨礫を伴う岩相が局所的に見られ、凝灰岩層の深度方向、および水平方向における粒度変化は著しいと考えられる。含有礫は黒色、暗灰色、深緑を呈する安山岩である。調査範囲釜ノ沢中流域では、層理の発達が見られる凝灰質砂岩層が河畔に露出する（露頭番号091707；Fig. 2-15）。砂岩層の分布範囲は水平距離にして約160mで、下流で軽石を含む火山礫凝灰岩に覆われる。これより下流は主として火山礫凝灰岩が露出し、下流の砂防堰堤付近まで、河道ではほぼ全面露頭をなす。調査地域北部の火山礫凝灰岩は、基質部は白～緑灰色で、径1 mm内外の石英粒が豊富に見られる。礫は軽石のほか、黒色～深緑色の安山岩礫が多く見られ、また孔隙も多いため、露頭は斑状で、全体的には薄く緑色を呈する。基質の色調や鉱物組成から、デイサイト質である（露頭番号091715；Fig. 2-16）。砂防堤より下流では、河床は砂礫で覆われ、露頭は見られない。県道法面では、凝灰岩露頭（露頭番号091714）より約280m下流に安山岩が露出する。岩体中に柱状節理の発達が顕著である（露頭番号091717；Fig. 2-17）。安山岩の表面は褐色化し、岩石内部は白濁化した斜長石が肉眼で認められる。

Fig. 2-18 に、ルート地質踏査に基づく地質柱状図を示す。釜ノ沢の地層は、礫岩および砂岩が僅かに挟在するのみで、大部分は火山礫凝灰岩で構成される。下部の礫岩層では斜交葉理が見られ、浅い水深の水成層であることが分かる。凝灰質砂岩より上位の凝灰岩では溶結構造が見られ、最上位の安山岩は柱状節理の発達が顕著である。安山岩の噴出時期には、ほぼ完全に陸化したものと考えられる。この安山岩に対して、既往調査ではK-Ar放射年代測定がなされ、4.3～5.9Maの年代値が得られている（通商産業省資源エネルギー庁, 1998）。それより下位の凝灰岩類は堆積岩類を除いて緑色変質化しており、中期中新世以降のグリーンタフ層準に相当する地層である。凝灰岩類と安山岩との地質境界は露頭では確認できなかったが、両者には無視できない時代間隙があったものとして、不整合関係とした。釜ノ沢下流に露出する安山岩は、薬研層上位の易国間層に属する可能性がある。釜ノ沢では泥岩

層を一切挟まず，大赤川・小赤川地域との層序対比は困難であるが，上位ほど陸化する岩相変化が認められるため，主として薬研層上部に相当すると考えられる．

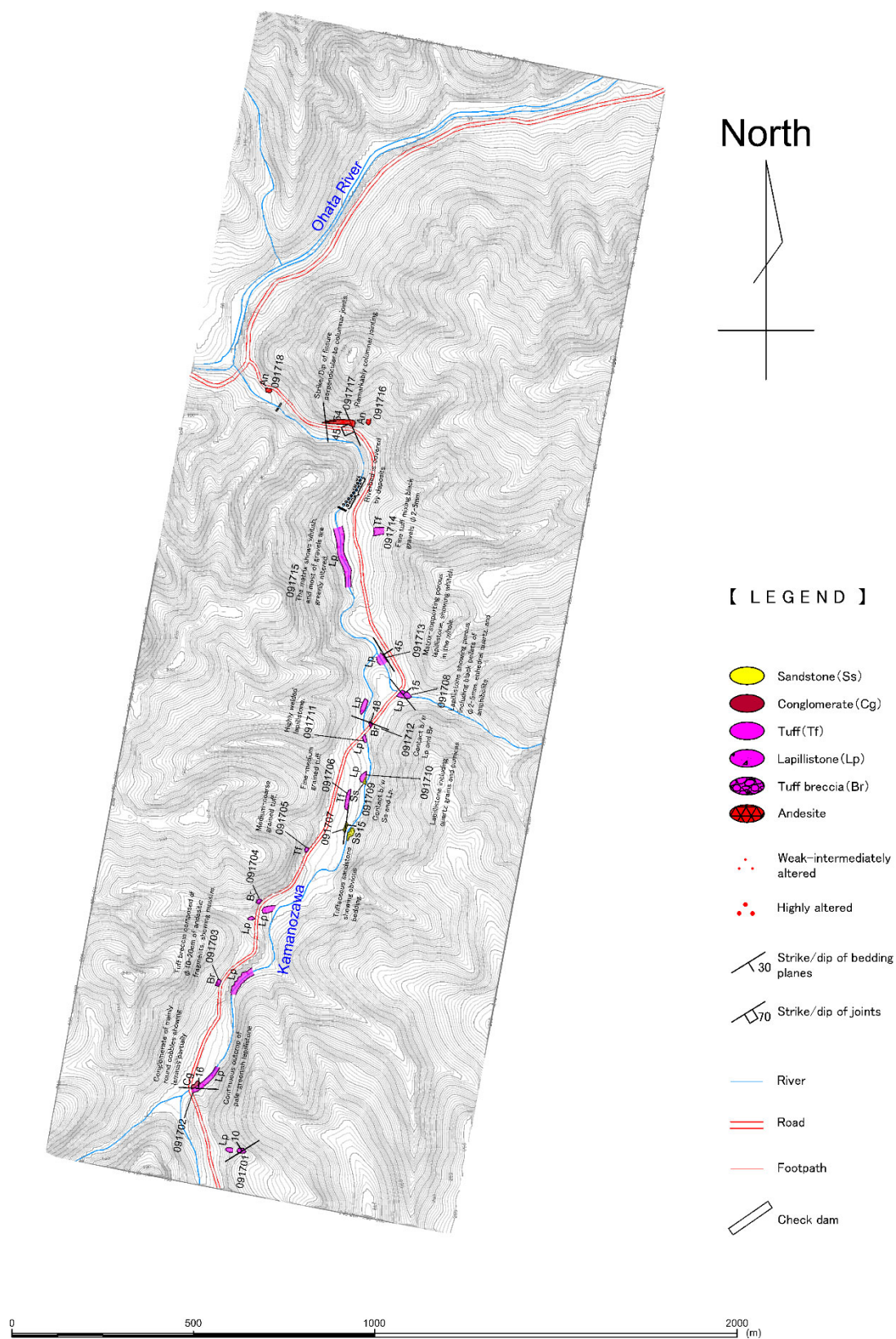


Fig. 2-14 Route map of Yagen Formation, in Kamanozawa area



Fig. 2-15 Outcrop photo of tuffaceous sandstone at the locality of No. 0917107

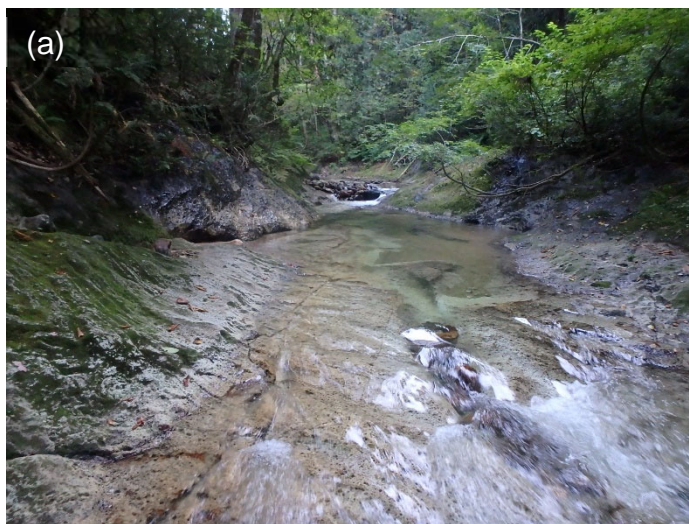


Fig. 2-16 Outcrop photos of greenish lapillistone at the locality of No. 091715. (a) overall of outcrop, view toward upstream. (b) enlarged rock texture.



Fig. 2-17 Outcrop photo of andesite developing remarkably columnar joints, at the locality of No. 091717.

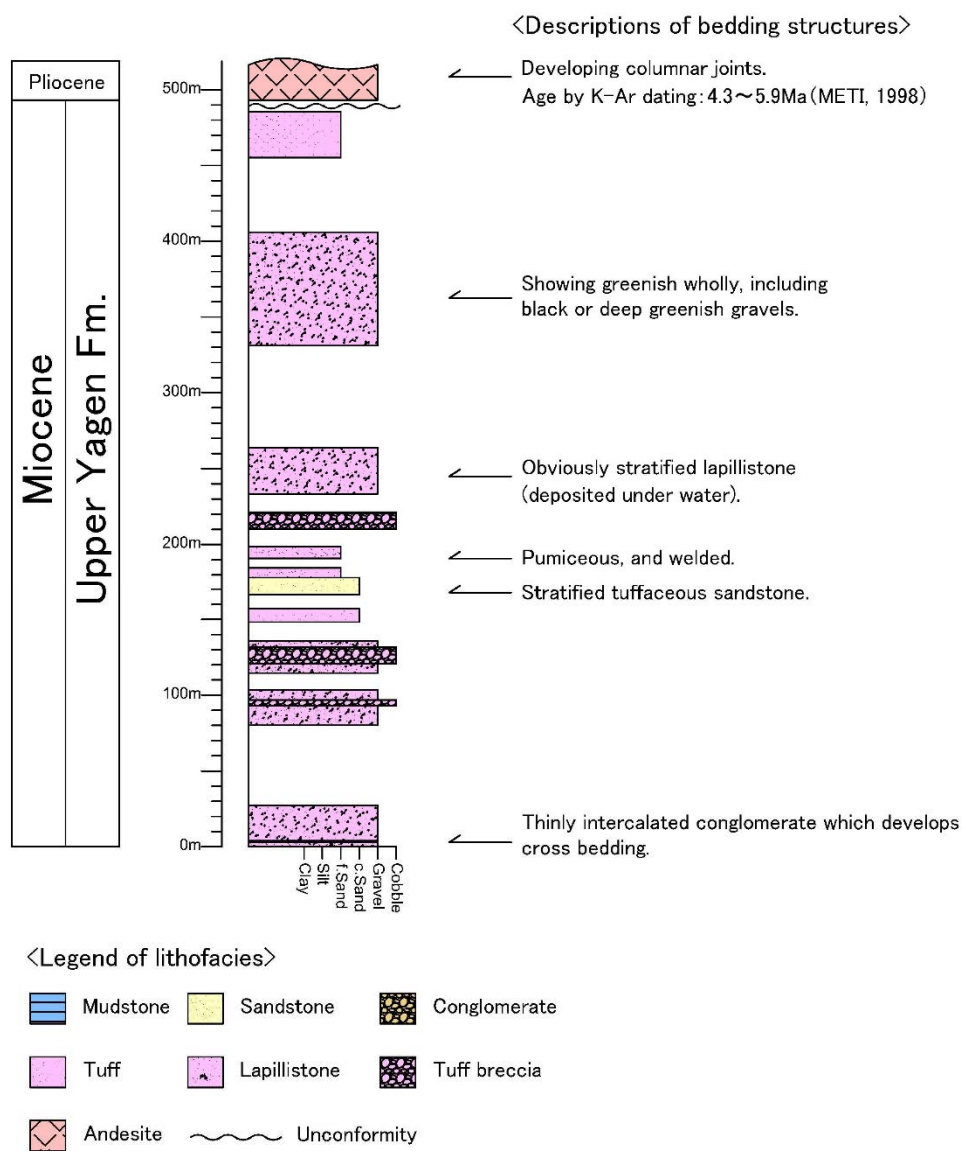


Fig. 2-18 Geological column of Yagen Formation, in Kamanozawa area

(3) 佐井村磯谷地区

大赤川・小赤川地域の地下に出現する下部中新統金八沢層の層序対比のために、金八沢層に相当する佐井層（上村, 1962）が広く分布する佐井村磯谷地区を地質踏査した（Fig. 2-19）.

地表踏査は、国道 338 号線から分岐する林道、および沢沿いにて行った．調査地域西端の海岸線は砂浜の発達乏しい岩礁となっている．大部分は絶壁をなしており、露頭へのアクセスが難しいが、北西端の磯谷漁港付近（露頭番号 092002 ; Fig. 2-20）において流紋岩を、南西端の岬（露頭番号 091901）において結晶片岩を確認した（Fig. 2-21）．結晶片岩は、片理面間隔は 1 cm 以下であるが密着しており、極めて緻密である．石英脈の発達が認められる．上村（1962）は、結晶片岩類を長浜層と呼び、下北半島の基盤岩を構成するとしている．結晶片岩からなる岬の東方を流れる沢では、結晶片岩を不整合に覆う不淘汰礫岩、泥岩と続くが、これらの堆積岩は薄く、泥岩層の上位は自破碎溶岩と考えられる暗灰～深緑色玄武岩基質の凝灰角礫岩が被覆する（露頭番号 091906 ; Fig. 2-22）．高標高部では凝灰角礫岩から塊状の玄武岩へと変化する．玄武岩は優黒色で、散在的に輝石の斑晶が見られる．発泡跡はほとんど見られない（露頭番号 091905 ; Fig. 2-23）．調査地域中央部の林道では、露頭の露出が悪く、地層が確認できるのは東部の僅かな地点に留まる．露頭は風化が著しいが、流紋岩であった．林道沿いに散在する転石も岩相を確認したところ、すべて流紋岩であった．

調査地域南部の断面線 A-A' の地質想定断面図を Fig. 2-24 に示す．結晶片岩類を基盤として、基底の不淘汰礫岩、泥岩と続き、堆積岩の上位を自破碎状の玄武岩、塊状玄武岩が連なる．標高での位置関係では、上位に流紋岩が位置するが、玄武岩との関係は調査地域では確認できなかった．本調査地域内での金八沢層は、大部分が玄武岩と流紋岩で構成され、泥岩は層厚 30m にも満たない．

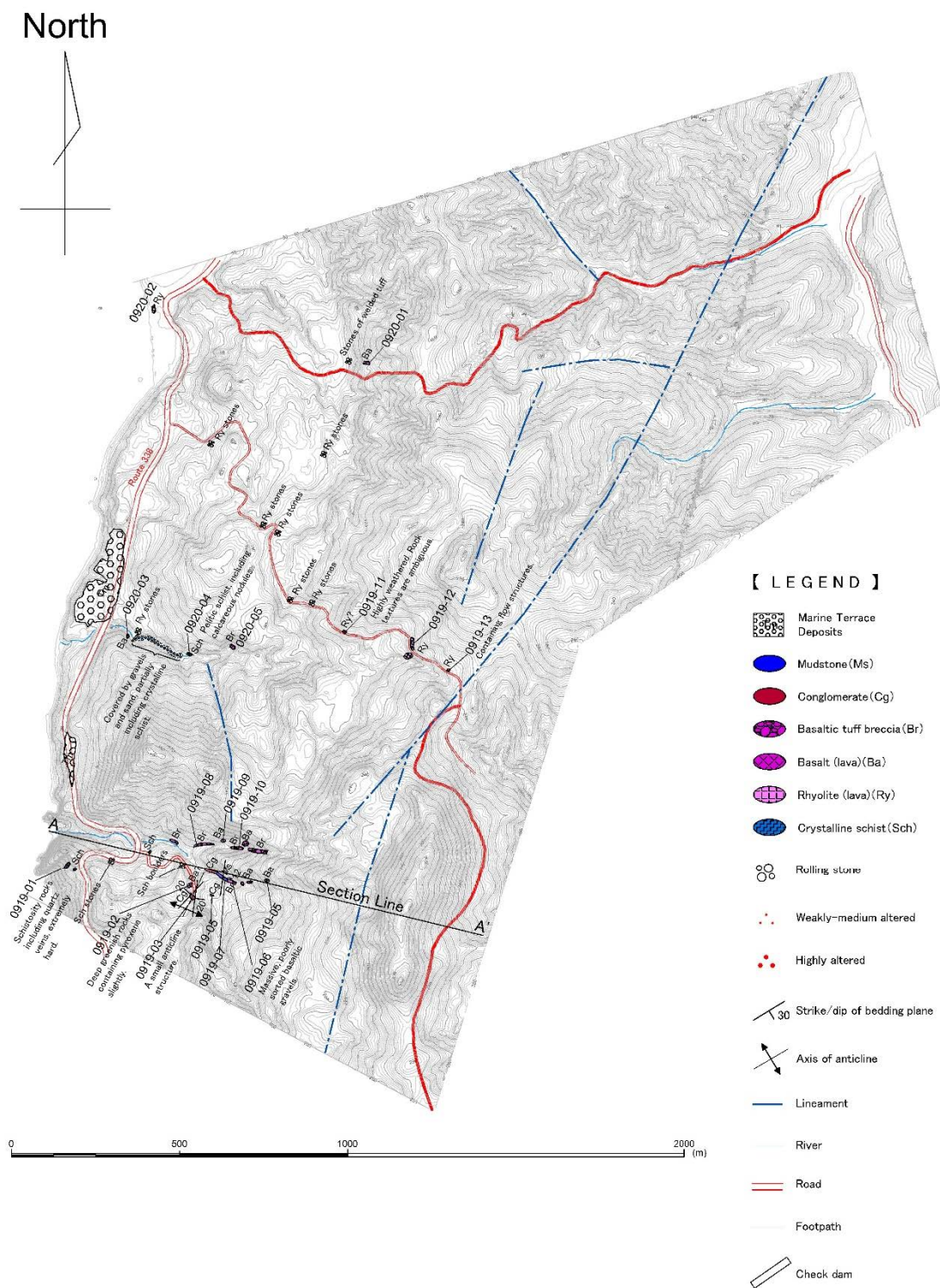


Fig. 2-19 Route map of Kimpachizawa (Sai) Formation, in Isotani area, Sai village.



Fig. 2-20 Outcrop photo of rhyolite at locality of No.092002.



Fig. 2-21 Outcrop photo of crystalline schist at locality of No.091901.



Fig. 2-22 Outcrop photo of autobrecciated basalt at locality of No.091906.



Fig. 2-23 Outcrop photo of massive basalt at locality of No.091905.

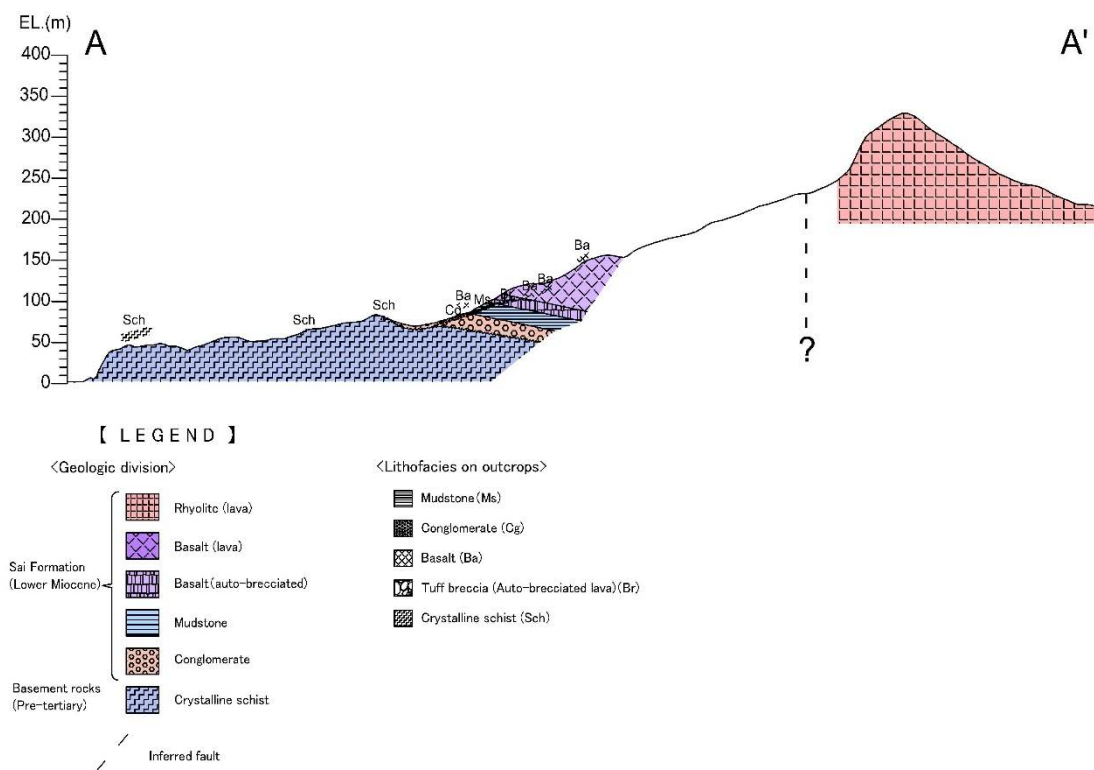


Fig. 2-24 Geological cross section on A-A' in Isotani area, Sai village

2.2 地熱資源

2.2.1 地熱探査概要

青森県下北半島には、第四紀に活動した火山として、恐山（活動時期；0.8Ma以降）^{脚注}、燧岳（1.2～0.5Ma）、^{おほう}於法岳（1.6～1.3Ma）^{脚注}、^{のだい}野平カルデラ（1.9Ma前後）^{脚注}、大畑カルデラ（3.0～1.85Ma）^{脚注}が挙げられ、このうち恐山は現在でも噴気活動が続き、燧岳の周辺では下風呂温泉、薬研温泉、奥薬研（湯ノ又）温泉が位置し、下北半島北部が活発な地熱地域であることが分かる。下風呂温泉郷から薬研、恐山を含めた地域は、昭和50年（1975年）の全国地熱基礎調査において放熱量調査、地温調査（1m深および10m深）、変質帯調査が行われた（地質調査所、1976）。その後の昭和51年に下風呂～薬研に調査対象域を絞って地熱開発精密調査が行われ、この中で構造試錐調査（51-SK-1～3号）、電気探査（4測線；総延長21km）、植生概査、噴出蒸気・熱水調査が行われた（日本地熱資源開発促進センター、1977）。1980年に設立された新エネルギー総合開発機構（現・国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構）による地熱開発促進調査が1983～1986年の期間に実施され、土壌地化学調査（水銀・二酸化炭素ガス、1m深地温；260地点）、流体地化学調査（温泉水の湧出量、化学成分、同位体分析）、電気探査（15測線；総延長128km）、電磁探査（AFMT法；70地点）、構造試錐調査（N58-SK-1～4号、N59-SK-5～7号；合計7坑）、噴出還元試験（噴気井：N59-SK-6号、還元井：N59-SK-7号）、噴気試験前後の環境影響調査が行われた（新エネルギー総合開発機構、1986）。民間の企業調査は、全国地熱基礎調査・地熱開発精密調査の前後で小規模に行われたほか、2012年度より始まった地熱資源開発調査事業費助成金制度を活用した地熱探査活動が、下風呂温泉郷周辺において2013～2021年の期間に行われている（エネルギー・金属鉱物資源機構, 2024）。

公的機関による地熱調査の成果は公開され、調査データを活用して全国地熱ポテンシャルマップが整備されている（産総研地質調査総合センター、2009）。Fig.2-25に下北半島北部域における活動度指数の分布を示す。活動度指数（Activity Index：AI）とは、Hayashi et al. (1981)が提唱した地熱資源量を評価するための簡便な指標で、深度と温度の2軸グラフ上に坑井の最高温度をプロットし、標準的な地温勾配（3°C/100m）と地下における水の沸騰曲線に囲まれた範囲を5等分したA～Eの領域から地熱開発可能性評価を行う。

A：AI=80～100. 高温の噴気や熱水噴出が周辺にあり、地熱発電所が古くから立地

^{脚注} 噴火活動年代は、第四紀火山岩体・貫入岩体データベース（西来ほか、2012）を参照した。

している.

B : AI=60~80. 深度 3,500m 以内で, 商業ベースに乗る地熱発電が可能.

C : AI=40~60. 発電に適する温度に到達するには深い井戸掘削が必要. 深度 3,500m 以内では地下温度が 270°C まで到達しない.

D : AI=20~40. フラッシュ式発電での運転は見込めない.

E : AI=0~20. 地下温度が低く, 地熱発電には基本的に適さない.

Fig.2-25 の活動度指数マップは, 坑井での温度測定データだけでなく, シリカ温度計など流体地化学分析による地下熱水温度の推定値も用いている. 活動度指数が最も高いのは, 燧岳北東部, 下風呂温泉よりやや西側の範囲で, AI=70~80 である. AI 最大域から概ね同心円状に活動度は低下し, 大赤川・小赤川地域で AI=40~60, 薬研温泉郷付近の釜ノ沢地域では AI=20~30 まで低下する. 佐井村では更に低く, 磯谷地域では AI=0~10 である.

坑井での温度実測から, 最も活動度が高い坑井は N59-SK-6 号井であり, AI=65.3 である. この坑井では坑底付近 (深度 1,700m) の温度回復試験において推定平衡温度 232.2°C が得られており, 噴出還元試験を行った結果, 蒸気量 3.1~3.3 ton/hrs, 熱水量 9.8~14.8 ton/hrs の噴出誘導に成功している (新エネルギー総合開発機構, 1986). 一方で, 試験中に配管設備の損傷が顕著になり, 約 1 ヶ月間で噴出還元試験を中止している. 噴出井のケーシングパイプは腐食し, 肉厚が薄くなり, 深度によっては破れている箇所もあった. 噴出流体に混じって黄鉄鉱を含む黒色粉末が熱水槽中に沈殿していた. X 線回析分析の結果, 黒色粉末は黄鉄鉱と硫黄を主成分とすることが判明しており, 配管に損傷を与えた原因としては, 凝縮ガス (主として CO₂) によるキャビテーション, および硫黄鉱物の微粒子の存在, 噴出流体が弱酸性であったことが摩耗・腐食に強く関与したと考えられている (新エネルギー総合開発機構, 1986).

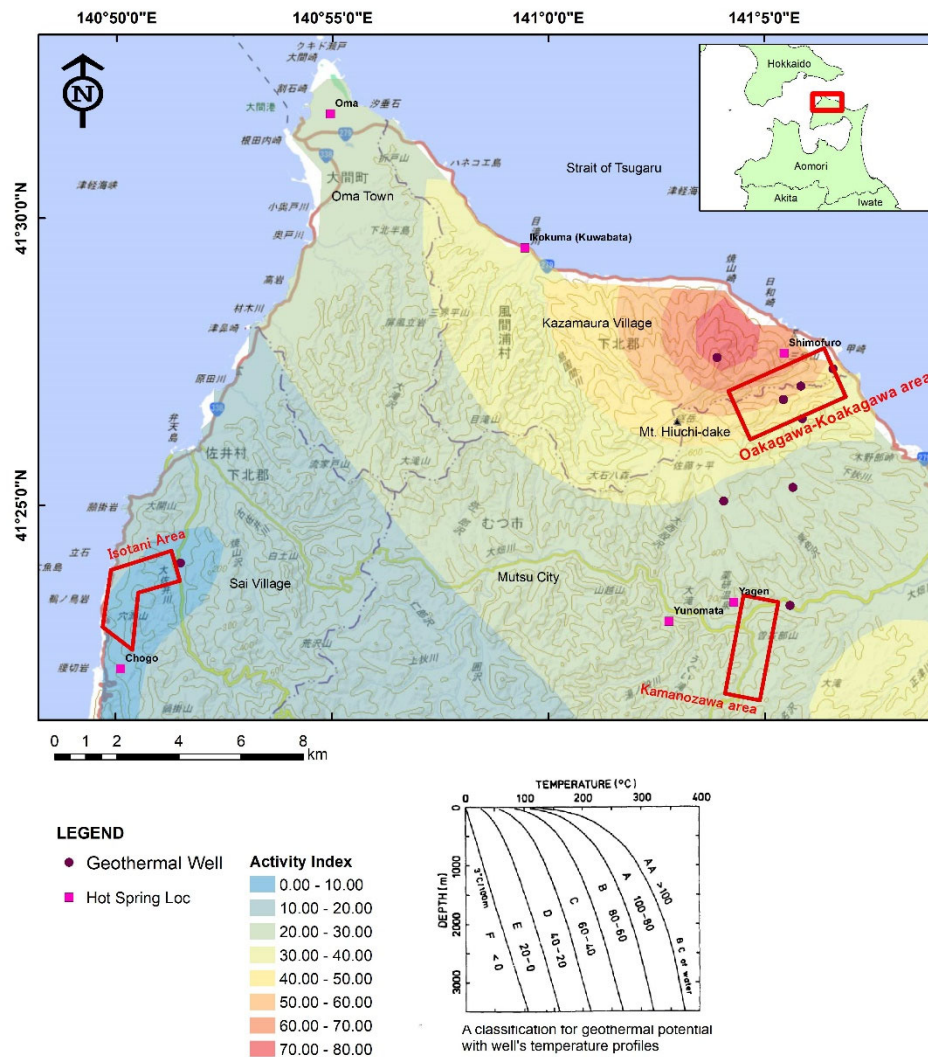


Fig. 2-25 Distribution map of activity indices of geothermal potential in the northern Shimokita Peninsula. The map is drawn based on 'Geothermal Potential Map in Japan'(GSJ, AIST, 2009). The classification diagram for activity index is referred from Hayashi, et al.(1981).

2.2.2 変質帯

下北半島北部で地表に認められる変質帯としては、恐山菩提寺周辺の東西 1.3 km, 南北 0.6 km の範囲と、大赤川・小赤川流域の半径約 1 km のリング状の範囲がある。いずれの変質帯でも石英、クリストバライト、トリディマイト等の珪酸塩鉱物と明礬石を主とする珪化帯を中心に、カオリン、スメクタイトおよび混合層粘土を主とする粘土化帯が外縁を取り巻くとされている（中川, 1979）。

大赤川・小赤川流域では、上村・斎藤（1957）において熱水変質に関する最初の言及があり、概略的な変質帯分布が地質図と共に描かれた。より体系的な調査は、地質調査所（1976）と、それに続く新エネルギー総合開発機構（1986）にて行われ、変質帯を構成する鉱物種や地下での分布が明らかになっている。近年では、富山ほか（2007）がルート地質踏査による詳細な変質帯調査と、赤外反射スペクトル測定による変質分帯、熱ルミネッセンス法（TL 法）年代測定および流体包有物均質化温度測定を行って、変質帯の形成史や熱履歴を検討した。Fig. 2-26 に既往調査を整理して作成した大赤川・小赤川地域の変質帯分布を示す。大赤川・小赤川地域では中部中新統薬研層において熱水変質が顕著であり、第四系燧岳火山岩類には変質がほとんど及んでいない。薬研層は白色粘土化もしくは珪化作用を受けた露頭が頻繁に認められ、燧岳に近い大赤川上流域では、硫化鉱物の鉱染と共に原岩が識別し得ないほど高度な変質を受けている露頭が見られる（上村・斎藤, 1956）。変質露頭では、X 線回折分析や赤外反射スペクトル測定によりスメクタイト、カオリナイト、明礬石、パイロフィライトといった粘土鉱物が検出され、小赤川・大赤川上流域において明礬石と石英を主とする珪化帯が、下流域ではカオリナイト帯およびスメクタイト帯が帯状に分布する（新エネルギー総合開発機構, 1986；富山ほか, 2007）。富山ほか（2007）は、本調査地域を含む燧岳火山地域において変質年代が $88 \pm 18 \text{ ka}$ ~ $615 \pm 197 \text{ ka}$ の範囲にあること、変質帯を形成した熱水の温度は、 $126.5 \sim 242.0^\circ\text{C}$ であったことを示し、上流域の珪化変質帯に向うに従い変質年代が新しくなる傾向になること、熱水活動の終焉時期が $70 \sim 90 \text{ ka}$ であること、最高温度が $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度に達したことをまとめている。

坑井の変質帯は、変質鉱物の組み合わせにより、Ⅰ帯：クリストバライト・モンモリロナイト（スメクタイト）、Ⅱ帯：クリストバライト・モンモリロナイト・斜ブチロ沸石、Ⅲ帯：石英・カオリナイト、Ⅳ帯：石英・パイロフィライト、Ⅴ帯：石英・セリサイト（イライト）、Ⅵ帯：石英・緑泥石・セリサイト・輝沸石、Ⅶ帯：石英・緑泥石（+緑泥石/スメクタイト混合層）、Ⅷ帯：石英・緑泥石・セリサイト・曹長石の 8 帯に分帯された（新エネルギー総合開発機構, 1986）（Fig. 2-27）。地表で見られる変質帯は、Ⅰ帯、Ⅲ帯およびⅣ帯を主とし、酸性熱水変質を特徴付ける変質累帯である。これら以外は中性～アルカリ性熱水を特徴付ける変質帯で、続

成作用でも形成する．大赤川・小赤川地域で掘削された坑井では，51-SK-2 号井と N58-SK-1 号井において 400m 以上のⅢ帯を形成するものの，最深部ではいずれもⅧ帯になる．地熱ポテンシャルの高い N59-SK-6 号井では，Ⅲ帯は極わずかな分布に留まり，主として浅部よりⅠ帯，Ⅶ帯，Ⅷ帯の順に分帯し，中性熱水の特徴付ける変質になっている．地表に分布する酸性熱水変質帯は，過去の熱水性状を反映する一方で，現在の地下で形成されている地熱系は，中性熱水が主体であると解される．

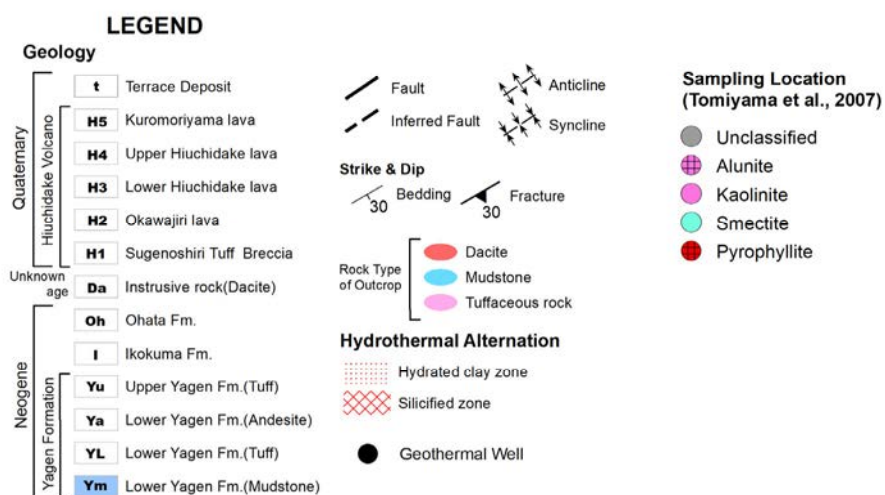
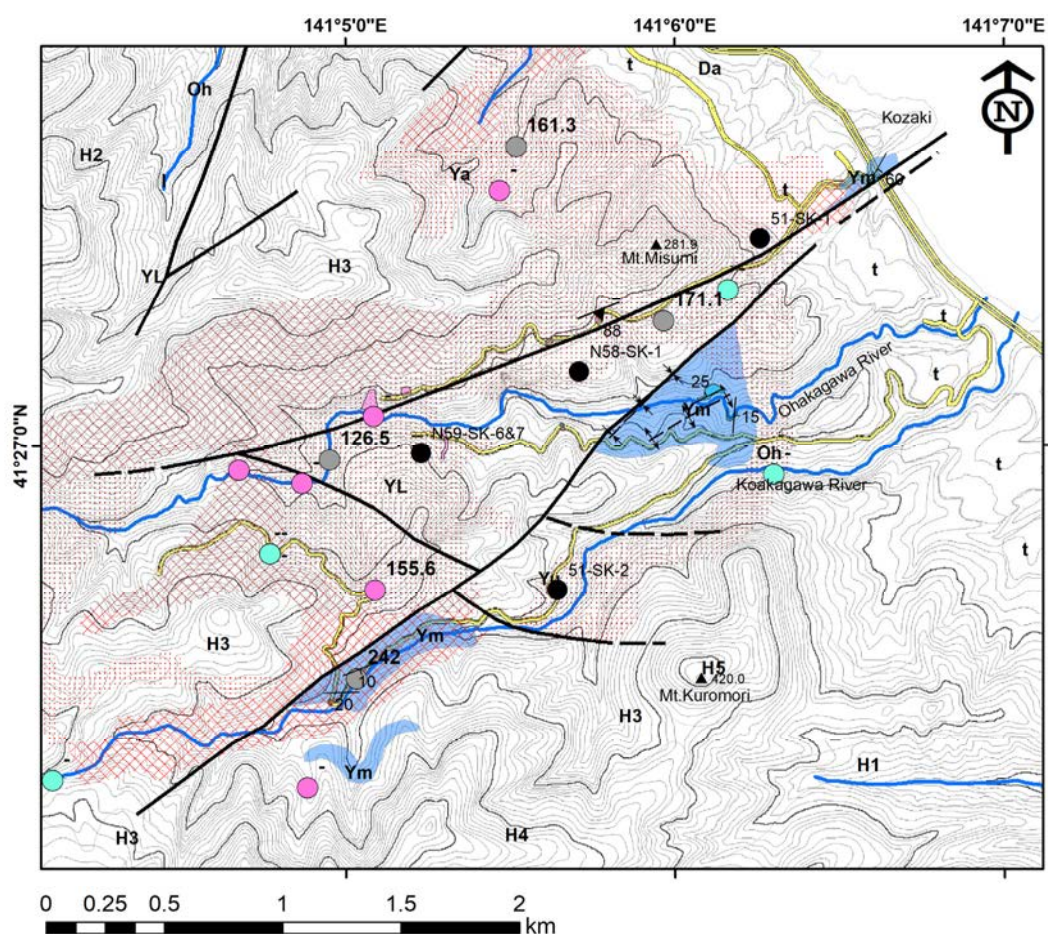


Fig. 2-26 Distribution map of alteration zones in Oakagawa-Koakagawa area. The distribution of alteration zones is compiled from Uemura and Saito (1957). Sampling locations and identified representative minerals are referred from Tomiyama et al.(2007). The numbers of bold font beside sampling locations are homogenization temperature of fluid inclusions.

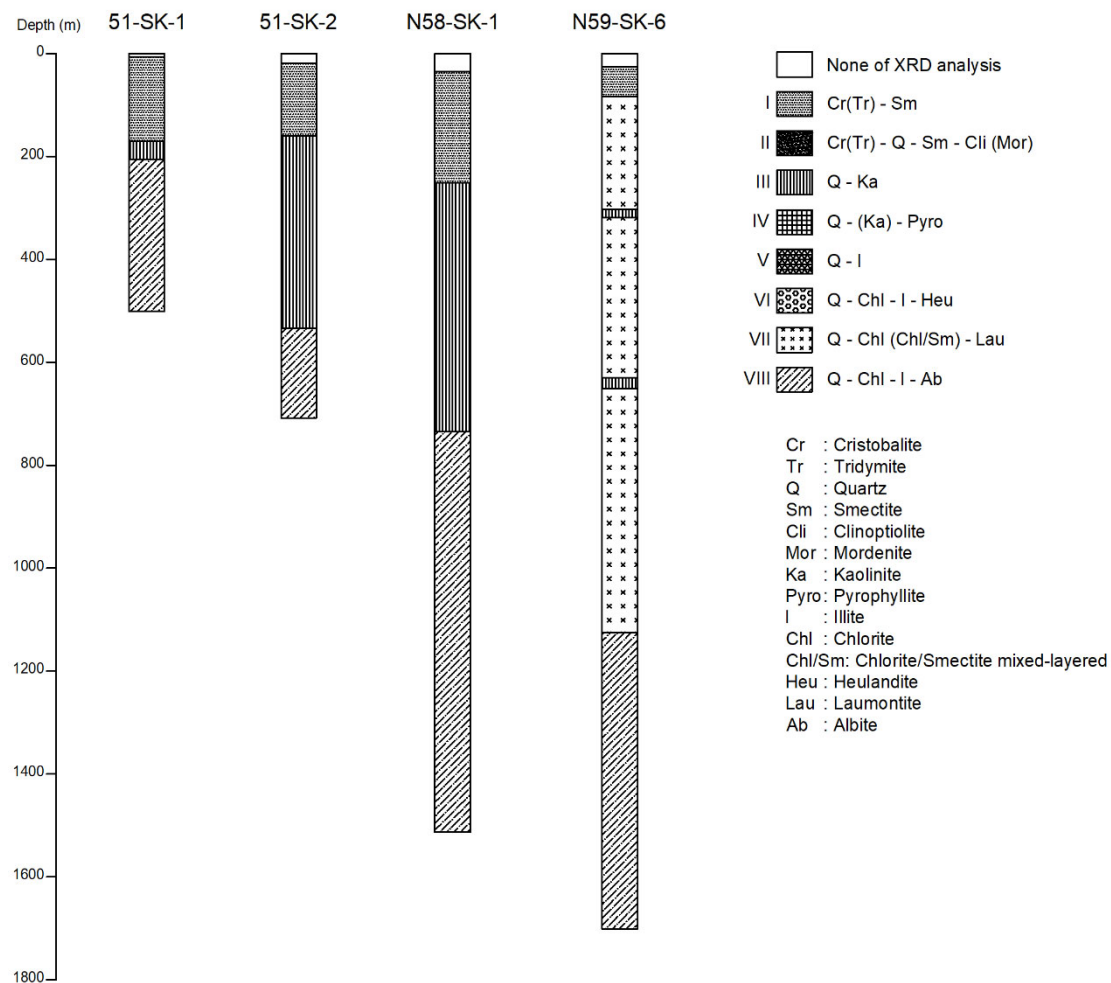


Fig. 2-27 Distribution of alteration zones underground each geothermal well in Oakagawa-Koakagawa area, compiled from NEDO (1986).

2.2.3 温泉地化学

下北半島北部で自然湧出する温泉は、下風呂、薬研、奥薬研および恐山にある。1976年に実施した地熱開発精密調査によれば、下風呂の大湯源泉は $\text{pH}=2$ 程度で強酸性であるが、同じ下風呂でも新湯源泉は中性 ($\text{pH}=7.0$) であり、近隣にも関わらず泉質が大きく異なる。薬研温泉は $\text{pH}=7.1\sim 8.1$ で概ね中性、奥薬研では $\text{pH}=8.5$ で弱アルカリ性、恐山では $\text{pH}=5.1\sim 8.1$ で弱酸～弱アルカリ性を示す。下風呂温泉以外は概ね中性の温泉が多いとされる（日本地熱資源開発促進センター, 1977）。

新エネルギー総合開発機構（1986）の地熱開発促進調査では、下北半島北部における自然湧泉（一部動力揚湯）の基本泉質（温度、 pH 、電気伝導度）、溶存イオン濃度、同位体分析を行い、温泉水のタイプ分類や起源の推定を試みている。本研究では、下風呂温泉に限り、調査時点での最新の泉質分析結果（青森県薬剤師会衛生検査センター, 2005；2012；2015）を引用し、新エネルギー総合開発機構（1986）で公開されている大赤川温泉、薬研温泉、奥薬研温泉、恐山の湧出泉および N59-SK-6 号井の噴出試験で得られた熱水の分析結果を用いてトリリニアダイアグラム、スティフダイアグラム、安定同位体比（ δD , $\delta^{18}\text{O}$ ）ダイアグラムを作成し、下北半島北部の各温泉と坑井噴出流体の特徴、熱水の起源について概説する。

(1) 温度, pH , 電気伝導度

環境省（2014）の温泉分類に基づけば、泉温が 25°C 未満を冷泉、 $25\sim 34^{\circ}\text{C}$ 未満を低温泉、 $34\sim 42^{\circ}\text{C}$ 未満を温泉、 42°C 以上を高温泉としており、大赤川温泉を除いたすべての温泉は高温泉である（Fig. 2-28a）。N59-SK-6 号井の熱水は沸騰状態であるが、それ以外の自然湧出泉で沸騰泉はない。下風呂温泉の新湯と、恐山の薬師の湯は 80°C に近く、自然湧出泉の中では最も高い。

液性の分類（環境省, 2014）では、 pH 3 未満は酸性泉、 pH 3~6 未満は弱酸性泉、 pH 6~7.5 未満は中性泉、 pH 7.5~8.5 未満は弱アルカリ性泉、 pH 8.5 以上はアルカリ性泉である。下風呂温泉大湯と恐山薬師の湯は pH 2.2, 2.1 で酸性泉、下風呂温泉の新湯、海浜地、大赤川温泉、恐山鬼石は pH 6 を僅かに下回るものがあるものの、概ね中性泉の範囲内である（Fig. 2-28b）。薬研温泉および奥薬研温泉は一部を除いて pH 8 を超えており、弱アルカリ泉である。N59-SK-6 号井の熱水は pH 4.4 で弱酸性である。新エネルギー総合開発機構（1986）によると、N59-SK-6 号井熱水のこの分析値は噴出開始 5 日後の採水であり、これより 1 週間後に採水した熱水の pH は 5.9 であった。坑井内ケーシング管と熱水が反応し、中性化が進んだことが示唆される。

電気伝導度（EC）は、下風呂温泉で $568\sim 733\text{mS/m}$ 、大赤川温泉で 564mS/m であり、環境省（2014）によれば鉱泉と呼べる値である（Fig. 2-28c）。恐山は薬師の湯で

185mS/m, 鬼石で 990mS/m で差が大きい。薬研および奥薬研温泉はいずれも 1,000mS/m 以上の電気伝導度を示すが、後述する溶存イオン濃度と一致しておらず、新エネルギー総合開発機構 (1986)での EC 分析記録は誤植である可能性がある。

(2) 溶存イオン濃度によるタイプ分類

Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ($+\text{CO}_3$) を端点するトリリニアダイアグラムを Fig. 2-29 に示す。大赤川温泉のみ例外的に Na^+ , SO_4^{2-} に乏しく, Ca^{2+} , HCO_3^- に富む傾向がある。恐山鬼石では, HCO_3^- にやや富むが, Ca^{2+} に乏しい代わりに Na^+ ($+\text{K}^+$) に富む。これ以外の温泉は概ね Ca^{2+} と Na^+ を, SO_4^{2-} と Cl^- を端点に持つ。このうち Ca^{2+} , SO_4^{2-} に富む温泉は薬研・奥薬研温泉が, Na^+ , Cl^- に富む温泉として下風呂温泉, 恐山薬師の湯, N59-SK-6 号井熱水が該当する。特に N59-SK-6 号井熱水は概ね Na^+ , Cl^- の端点に位置し, NaCl を主成分とすることが分かる。Cl-SO₄-HCO₃ 三角ダイアグラムでは, 大赤川温泉と恐山鬼石を除いて Cl^- , SO_4^{2-} を端点する軸上にプロットされる。地熱水の分類に用いられる主要溶存陰イオンの分類 (Ellis et al., 1977) によれば, 薬研温泉・奥薬研温泉は SO₄ 型, 下風呂温泉と恐山薬師の湯は Cl-SO₄ 型に分類される。N59-SK-6 号井熱水は Cl 型で, 熱水と岩石が高温下で十分反応が進んだ深部熱水とみなせる。SO₄ 型は, 多くの温泉水の場合, 蒸気中の H₂S が酸化されて硫酸化した温泉水に相当するとされる。Cl-SO₄ 型は成因として様々な考え方ができ, ①深部熱水 (Cl 型) と SO₄ 型の混合, ②深部熱水中の揮発性硫化物 (SO₂, H₂S) が酸化されて SO₄²⁻ を生成, ③深部熱水が硫黄を含有する岩石と反応, ④火山性ガスに含まれる HCl, SO₂, H₂S が天水と混合した場合, が挙げられる。噴気活動が続いている恐山では, 成因④の可能性もある。燧岳地下を熱源とする下風呂温泉では成因④以外の①～③はいずれも可能性がある。

主要溶存イオン 6 成分 (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) のモル当量濃度 (meq/l) を示したスティフダイアグラムから, N59-SK-6 号井熱水において溶存イオン量が最も多く, Na^+ , Cl^- が卓越する“じょうご型”のプロットとなる (Fig. 2-30)。Cl-SO₄ 型に分類される下風呂温泉, 恐山薬師においても“じょうご型”である。薬研温泉と奥薬研温泉は溶存イオン量が他の温泉地に比べて 1 桁以上小さい。大赤川温泉と恐山鬼石は, Ca^{2+} と Na^+ がそれぞれ突出した濃度となっているが, 対となる陰イオン濃度での卓越は見られない。

(3) 水素・酸素同位体比

温泉水の安定同位体比 (δD , $\delta^{18}\text{O}$) を分析することで, 熱水の起源, 混合程度, 熱水の“熟成度”を評価することが可能である。世界中の様々な地点での地表水 (天水) の δD , $\delta^{18}\text{O}$ は, 数値が一致しなくとも, 概ね同一直線上にプロットさ

れ、これは天水ラインと呼ばれている (Craig, 1963). 岩石と水が十分長い時間において接触すると、珪酸塩と水との間で同位体交換が生じ、選択的に水側に ^{18}O が残留する. 水素でも同位体交換は生じるが、酸素ほど大きくないため、安定同位体比 (δD , $\delta^{18}\text{O}$) ダイアグラム上では $\delta^{18}\text{O}$ が大きくなるように横方向にシフトする. これは酸素同位体シフトなどと呼ばれ、天水から深部熱水までの進化度を評価する際の重要な現象である (Craig, 1963 ; Giggenbach, 1992 など). Giggenbach (1992)は、深部熱水が天水とマグマ起源流体との混合であることを前提に、マグマ流体の取得る δD , $\delta^{18}\text{O}$ と天水ライン上の任意 δD , $\delta^{18}\text{O}$ を端点として、島弧型地熱水におけるマグマ流体の寄与度を酸素同位体シフトから評価することを試みている.

Fig. 2-31 では、N59-SK-6 号井熱水以外の温泉水は概ね天水ライン付近にプロットされる. N59-SK-6 号井熱水は $\delta^{18}\text{O}$ が 0 に近く、天水ラインから右に大きくずれている. Giggenbach (1992)などによれば、地熱発電のターゲットとなる熱水は $\delta^{18}\text{O}$ が 0 以上になることは通常ないので、N59-SK-6 号井熱水は典型的な深部熱水とみなせる. 大畑川の δD , $\delta^{18}\text{O}$ を本研究地域での地表水代表値とし、N59-SK-6 号井熱水を端点にとった直線を引けば、この直線付近に位置する下風呂温泉新湯、恐山薬師の湯・鬼石は深部熱水と地表水の混合割合を示すと解される. この考えに基づけば、深部熱水の寄与比率は下風呂温泉新湯と恐山薬師の湯において約 20~30%、恐山鬼石で約 10%である. Craig (1963) の天水ラインを大畑川の δD , $\delta^{18}\text{O}$ を通るように平行移動して、この直線を暫定的に下北半島北部における天水ラインとすると、薬研温泉および奥薬研温泉の δD , $\delta^{18}\text{O}$ はすべてこの直線上にプロットされる. 溶存イオン濃度も考慮すると、薬研温泉は主に地下での滞留時間が短い水であり、深部熱水から分離した蒸気によって、比較的浅部で浅層地下水が加熱される状況が考えられる. 大赤川温泉は、大畑川の δD , $\delta^{18}\text{O}$ を基準とした天水ラインから、約 1‰の酸素同位体シフトが見られる. 薬研・奥薬研温泉より地下での滞留時間は長い、 HCO_3 型温泉水であり、下風呂温泉や恐山の天然泉よりは深部熱水の寄与が小さいと評価される.

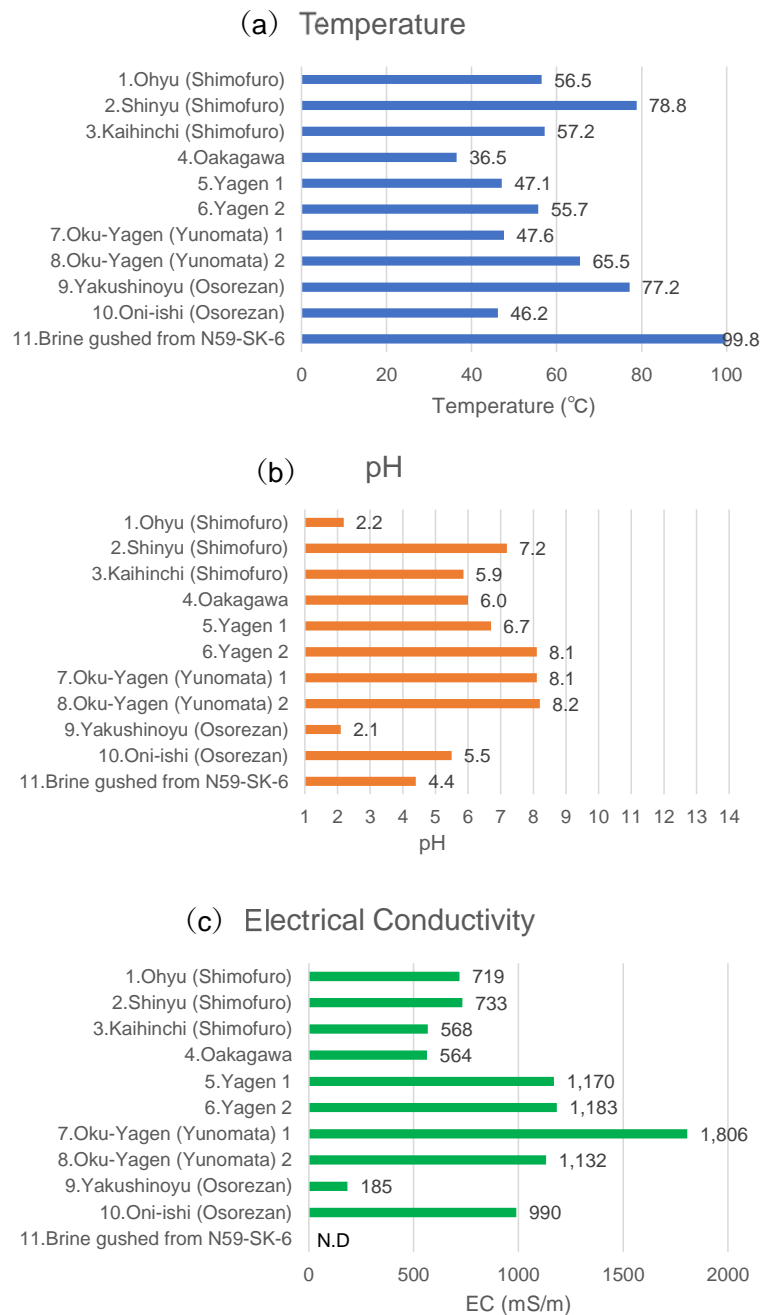
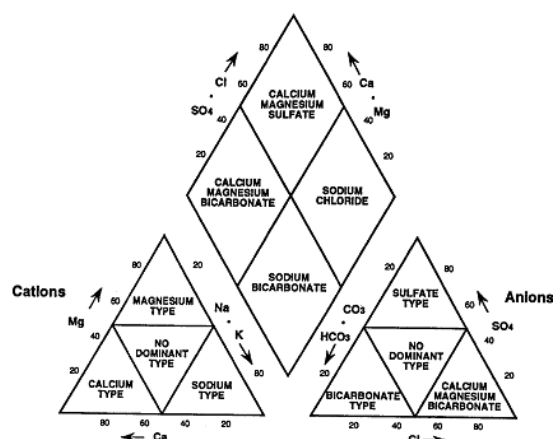
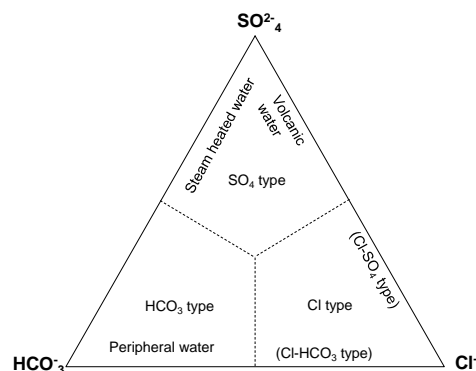


Fig. 2-28 Temperature, pH and Electrical Conductivity (EC) of hotsprings in the northern Shimokita peninsula. The data of locations No.1-3 are referred from Health Inspection Center of Pharmacists Association, Aomori Pref.(2005, 2012 and 2015). The data of locations No.4-11 are referred from NEDO (1986).



Interpretation of water quality by Piper diagram
(Piper, 1944)



Classification for geothermal fluid by anions
(Ellis et al., 1977)

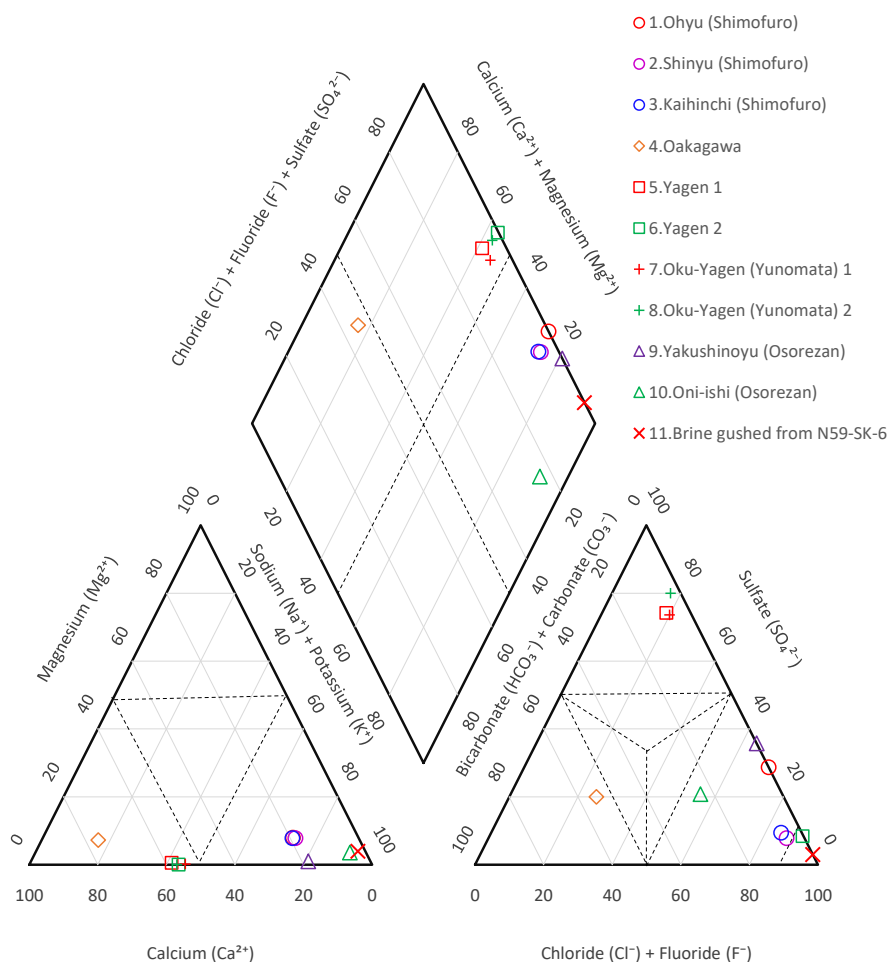


Fig. 2-29 Tri-linear diagram of hotspots in the northern Shimokita peninsula. The data of locations No.1-3 are referred from Health Inspection Center of Pharmacists Association, Aomori Pref.(2005, 2012 and 2015). The data of locations No.4-11 are referred from NEDO (1986).

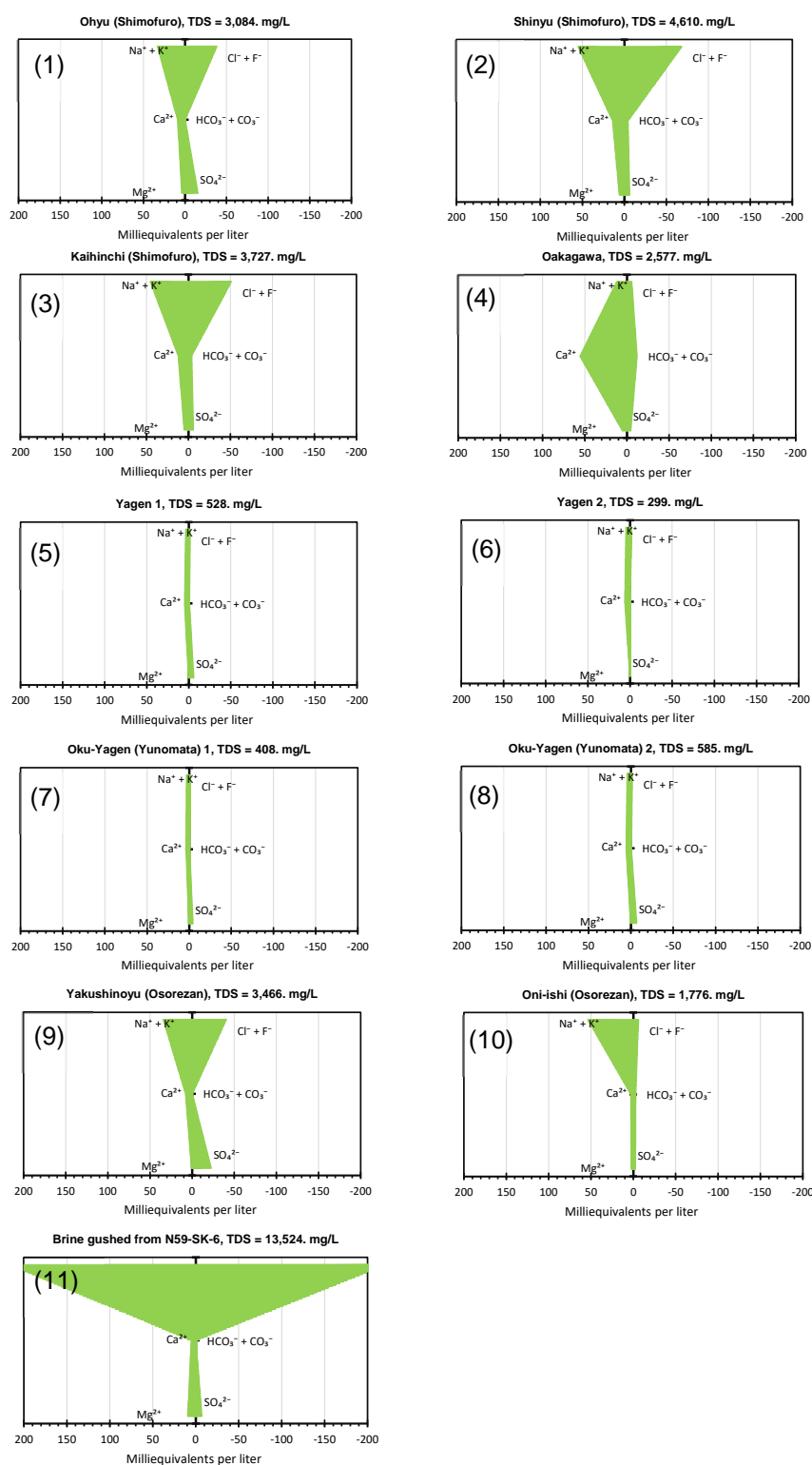


Fig. 2-30 Stiff diagrams of hot springs in the northern Shimokita peninsula. Values of TDS (total dissolved solids) are calculated from the amounts of ionic concentrations. The data of locations No.1-3 are referred from Health Inspection Center of Pharmacists Association, Aomori Pref.(2005, 2012 and 2015). The data of locations No.4-11 are referred from NEDO (1986).

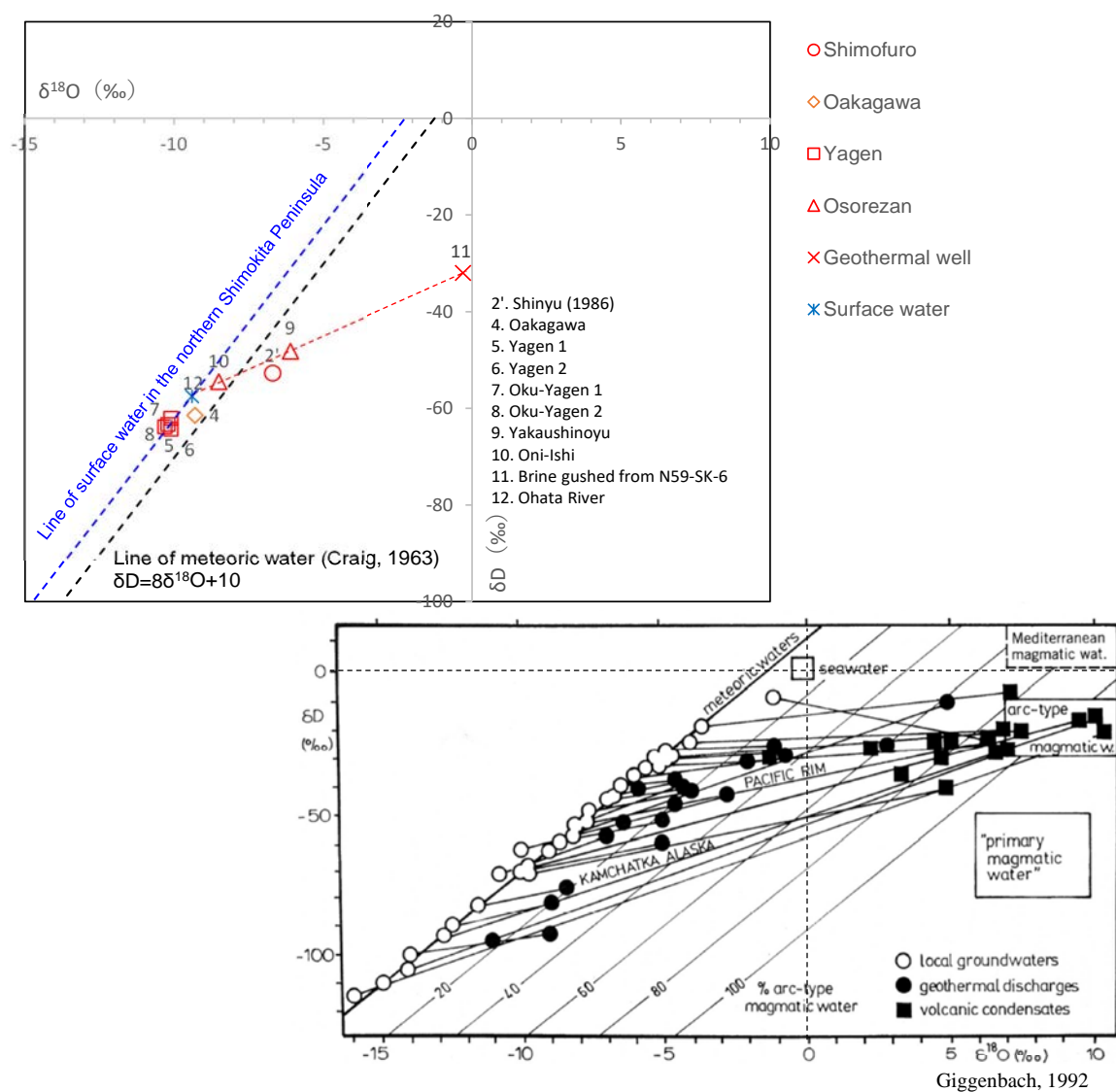


Fig. 2-31 Relationship between hydrogen and oxygen isotope (2H and ^{18}O) ratios of hotsprings in the northern Shimokita peninsula. The all data are referred from NEDO (1986).

2.2.4 地熱貯留構造

下北半島北部地域の地質は、付加体堆積物と考えられる先第三系を基盤岩とし、これを下部中新統金八沢層、中～上部中新統薬研層、上部中新統易国間層、鮮新統～下部更新統大畑層、第四系火山岩類（燧岳、恐山火山噴出物）が被覆する。1970年代、1980年代に行われた各種物理探査と合計10孔の坑井掘削の結果、NE-SW系およびNW-SE系断層によって、概ね下風呂温泉郷付近を頂上として基盤岩が北から南に向かって階段状に落ち込む地質構造をなしている（新エネルギー総合開発機構、1986）。新第三系は、金八沢層や薬研層において安山岩～デイサイト岩脈が複雑に貫入し、大赤川・小赤川流域では、これら新第三系は著しく変質を受けている。基盤岩を切る断層が主に熱水流体の貯留域（地熱貯留層）をなしていると考えられるが、N59-SK-6号井では深部貫入岩体の破碎帯が熱水噴出源となっており（新エネルギー総合開発機構、1986）、地熱貯留層は断層と貫入岩体を組み合わせた非常に複雑な形態であると考えられる。

温度構造は、海拔-500mを基準としたときにN58-SK-1号井で150.3℃、N59-SK-6号井で156.3℃であり、地温勾配は22.7℃/100m、23.5℃/100mと非常に高い（新エネルギー総合開発機構、1986）。一方、燧岳北麓で掘削したN59-SK-5号井では海拔-500m地点の温度が86.4℃、地温勾配は8.4℃/100m、小赤川林道で掘削した51-SK-2号井は113.0℃、地温勾配は16.0℃/100m、薬研温泉に近いN58-SK-3号井は55.0℃、10.7℃/100mであり、大赤川～下風呂温泉で地温の高まりがあつて、それから南北に離れるほど地温が低下する傾向が明瞭に認められる。地熱開発促進調査では、地化学温度計が温泉水に適用され、地熱貯留層の温度推定が行われている（新エネルギー総合開発機構、1986）。下風呂温泉の新湯源泉では、水-岩石間のNa, Kのイオン交換反応を考慮したNa-K温度計（Fournier and Truesdell, 1973）において210～234℃であったことから、高温域の北限を下風呂温泉付近にして、NE-SW系断裂帯に分布が規制されると想定されている（新エネルギー総合開発機構、1986）。坑井コアの熱伝導率測定より得られた海拔-500mの熱流量（HFU: $10^{-6}\text{cal/cm}^2/\text{s}$ = 41.84mW/m^2 ）は、下風呂温泉～大赤川付近において12～13HFUで最も高く、北部ではN59-SK-5号井地点まで2.81HFUまで急激に低下する（Fig. 2-32）。南部では、N58-SK-2号井地点で2.68HFUまで低下した後、薬研温泉付近では4～5HFUまで緩やかに熱流量が増加し、恐山まで熱流量が再び上昇傾向になる。

温泉や噴出還元試験時に採取した熱水の溶存イオン分析から、N59-SK-6号井熱水はCl型、下風呂温泉と恐山薬師の湯はCl-SO₄型、薬研・奥薬研温泉はSO₄型、大赤川温泉はHCO₃型に分類される。このうちN59-SK-6号井熱水は酸素同位体シフトが十分進み、深部熱水である。下風呂温泉は、新湯源泉において酸素同位体シフトが+3‰程度進んでおり、深部熱水の寄与が認められる。下風呂温泉のうち、新湯と

海浜地源泉は概ね中性である一方、大湯源泉は pH 2.2 の強酸性である。これは地下浅部で H_2S が酸化され H_2SO_4 になったためと考えられ、硫化物の起源としては複数考えられるが、坑井コアでは黄鉄鉱の鉱染が著しいことから、岩石中の硫化鉱物と反応した可能性が高いとされている（新エネルギー総合開発機構, 1986）。薬研・奥薬研温泉は溶存イオン濃度が他の温泉よりも大幅に低く、 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ は天水ライン上に乗る。このため十分帯水した温泉水とは考えられない。薬研・奥薬研温泉は、深部熱水から分離した水蒸気に加熱された浅層地下水と考えられる。大赤川温泉は、酸素同位体シフトが僅かに認められ、溶存イオン濃度から言っても地下での滞留時間は薬研・奥薬研温泉に比べて長いと判断される。しかし Ca^{2+} に富む一方で、 Na^+ 、 Cl^- は乏しく、深部熱水の寄与は乏しい。このため、深部熱水とは隔離した温泉帯水層を起源とすることが考えられる。温泉の加熱機構としては、深部の地熱貯留層を覆う不透水帯（キャップロック：スメクタイト帯）を經由して、地熱貯留層の熱が伝導熱として温泉帯水層を加熱していると想定される。

下風呂地域の地熱系は Fig. 2-33 に示すように、新エネルギー総合開発機構（1986）によってまとめられている。下風呂～大赤川付近は基盤岩が最も高く、未確認ではあるが、燧岳のマグマ溜りが最も近いと考えられる。基盤岩の高まりに対応して熱流量は高いが、基盤岩が南北方向に落ち込むと共に熱流量も低下する。加えて燧岳の頂上付近、および南北域は涵養域になっており、天水が流入すること、地下の温度低下を促す要因になっている。断層を通じて地下深部に移動した天水は、マグマ溜りの熱伝導によって加熱され、比重が小さくなって上昇に転じる。断層沿いに上昇した熱水は、長い時間をかけて変質帯からなるキャップロックを形成し、現在の地熱貯留層を形成した。地熱貯留層から漏れ出た深部熱水は浅層地下水と混合して下風呂地域において温泉が湧出した。大赤川温泉では、断層によるみずみちがキャップロックによりほぼ完全に遮水され、深部熱水の供給は途絶えたが、キャップロックを隔てて地熱貯留層の熱が伝導して、地下水を温めた結果、温泉帯水層が形成されたと推定される。下風呂と薬研温泉は、地熱貯留層が別個のものと考えられるが、薬研温泉の地下では深部熱水から分離した蒸気が地下浅部まで供給される地質構造があり、蒸気に接した浅層地下水が温められて、地表に湧出していると考えられる。

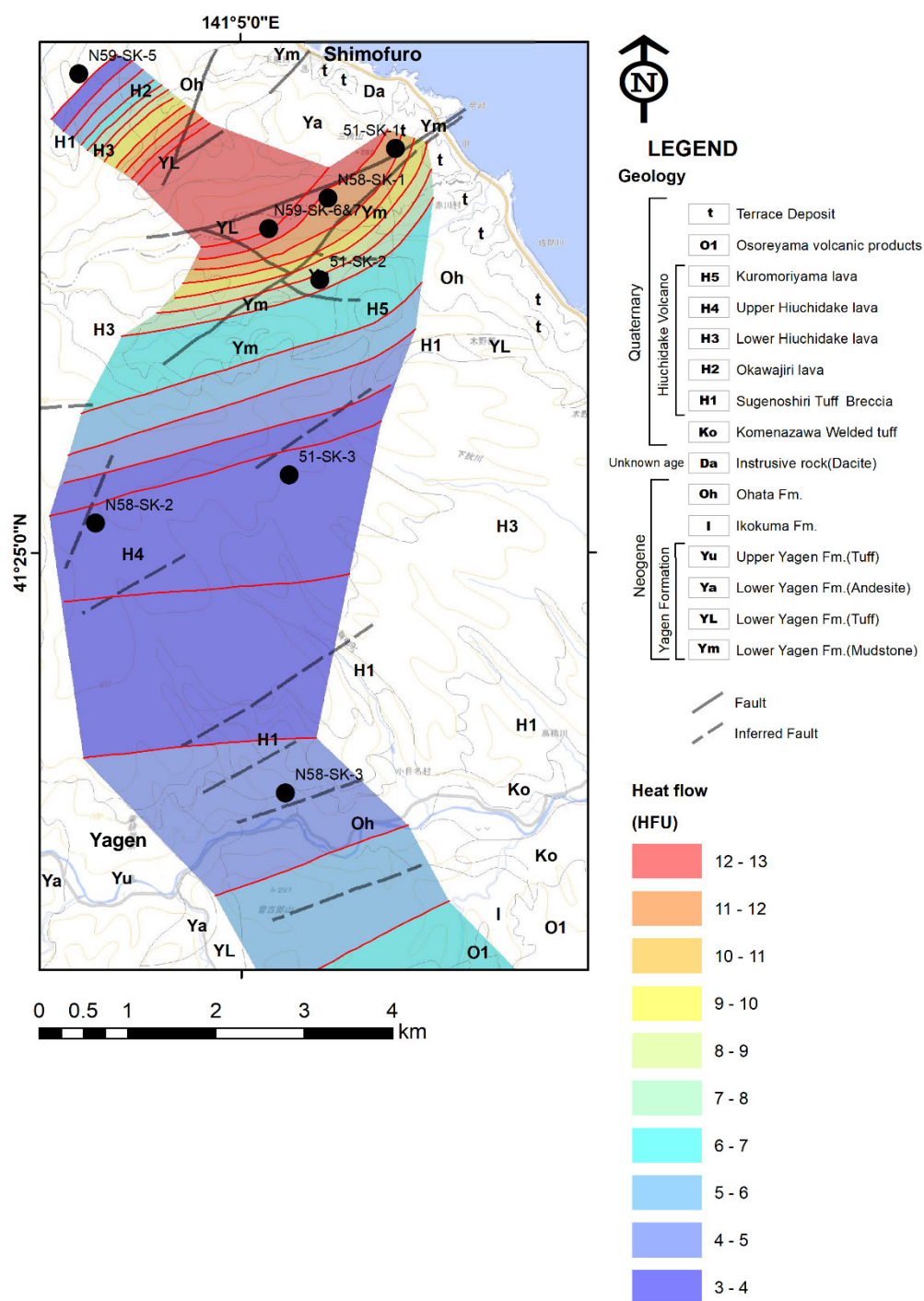


Fig. 2-32 Distribution of heat flow at m.s.l.—500m around Shimofuro and Yagen area. Compiled and modified from NEDO (1986).

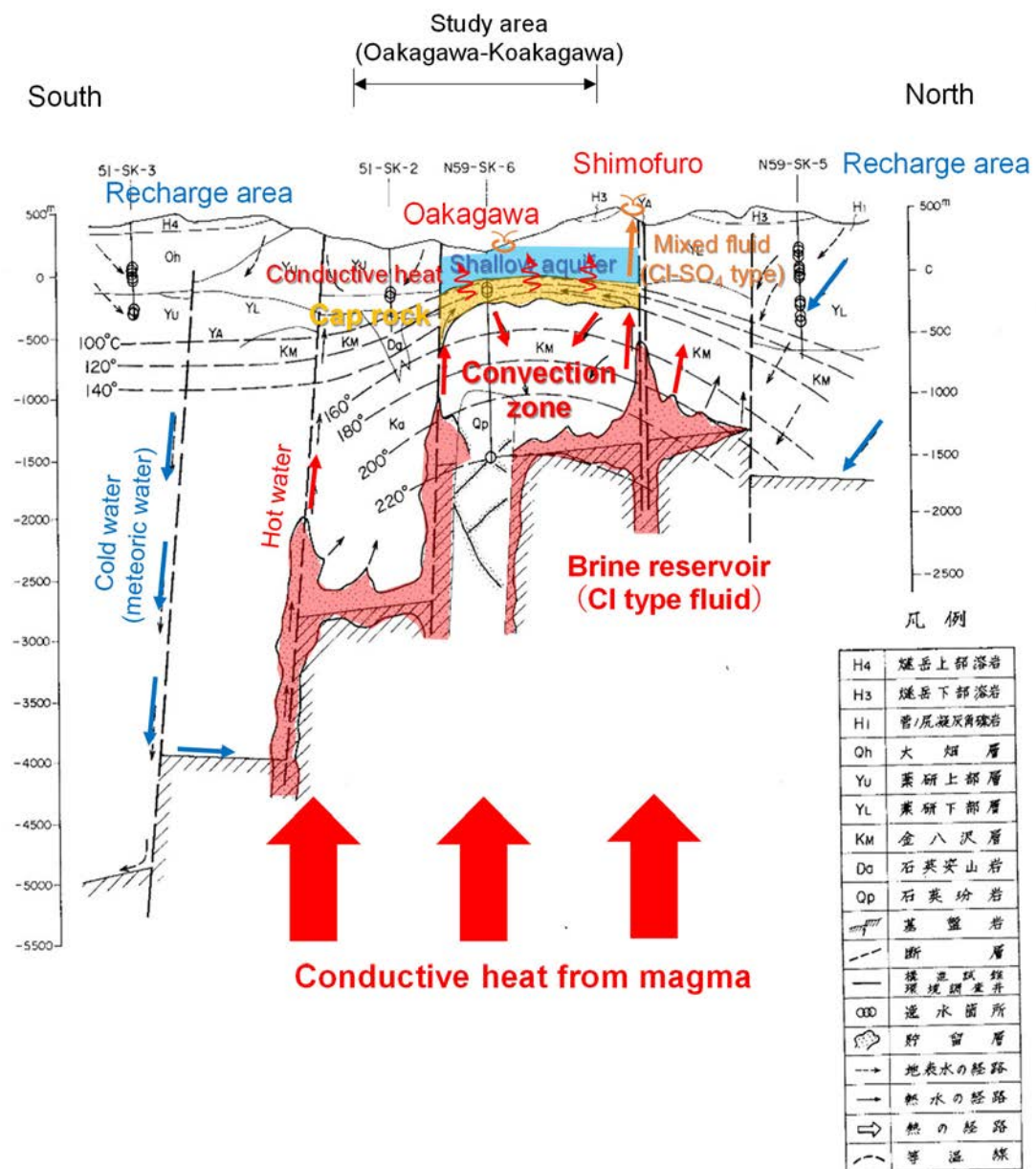


Fig. 2-33 Conceptual geothermal structure model in Shimofuro area. Modified from NEDO (1986).

第3章 試料および分析方法

3.1 岩石試料

3.1.1 採取位置

本研究でルート地質踏査を実施した①大赤川・小赤川，②大畑川支流釜ノ沢，③佐井村磯谷地区のうち，採取した岩石試料を処理し，各種分析に供したのは①大赤川・小赤川地域の泥質岩試料と一部の凝灰岩試料である．大赤川・小赤川地域では，泥質岩はすべて薬研層下部層に属するが，地表分布は離散的であり，熱水変質程度の差から，岩相の違いも顕著である．このため本研究では検討および議論の便宜上，大赤川・小赤川地域の泥質岩を，“国道沿い露頭”，“大赤川露頭”，“連続変質露頭”にグルーピングする（Fig. 3-1）．

国道沿い露頭は，露頭番号 091613 の珪質泥岩露頭において約 20m 離れた位置で 2 箇所から岩石試料を採取した．露頭北側の採取地点を‘091613-A’，南側の採取地点を‘091613-B’とする．

大赤川露頭では，大赤川温泉の対岸に露出する泥岩の大露頭を中心に，下流の河床露頭および大赤川右岸林道の露頭において合計 8 箇所の泥岩試料を採取した（Fig. 3-2）．

連続変質露頭では，連続露頭の西方にデイサイト露頭があり，Ueda and Sampei (2024)においてデイサイト露頭と連続露頭の推定境界位置を起点（=0m）に，デイサイト露頭を中心とした同心円半径を距離呈に設定している．連続変質露頭では，白色～黒色までの連続的な色調の変化が見られ，Ueda and Sampei (2024)では西側から W1, T1, B1, T2, B2, T3, W2 の 7 つに分帯した（Fig. 2-8）．各帯の岩相上の特徴は以下の通りである（Ueda and Sampei, 2024）．

W1: 泥岩は完全に脱色して白色である．鉍脈や鉍物の析出は見られない．露頭幅は約 11m である．

T1: 泥岩は明灰色～灰色を呈し，W1 から B1 までの漸移帯である．露頭幅は約 4m である．

B1: 泥岩は暗灰～黒色を呈する．露頭幅は約 20m である．

T2: 泥岩は明灰色～灰色を呈し，B1 と B2 に挟まれる．露頭幅は約 4m である．

B2: 泥岩は暗灰色～黒色を呈する．全体的に破碎を受けており，地層走向と無関

係な面沿いに扁平状で径 1 cm 程度の小岩片が配列する。断層粘土は介在していない。岩片表面に 1 mm 以下の黄鉄鉱が析出する。断層幅は約 2m, 露頭幅は約 6m である。

T3: 泥岩は明灰色～灰色を呈し, B2 から W2 までの漸移帯である。露頭幅は約 8m である。

W2: 泥岩は脱色して白色を呈する。表面は水酸化鉄被膜のために褐色化する。層理面に沿って半透明黄色脈（自然硫黄）が一部で見られる。露頭幅は、沢で途中途切れるものの、約 114m である。

サンプリングは、W1～T3 での区間は 1～3m 間隔で行い、W2 では T3 との境界から 5m 以内では 1～2m 間隔で、それより東側は 15～50m 間隔とした。連続変質露頭では合計 29 箇所 で泥岩試料を採取した。

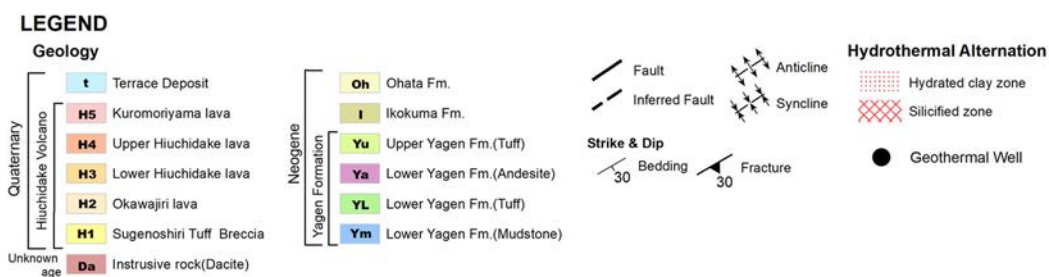
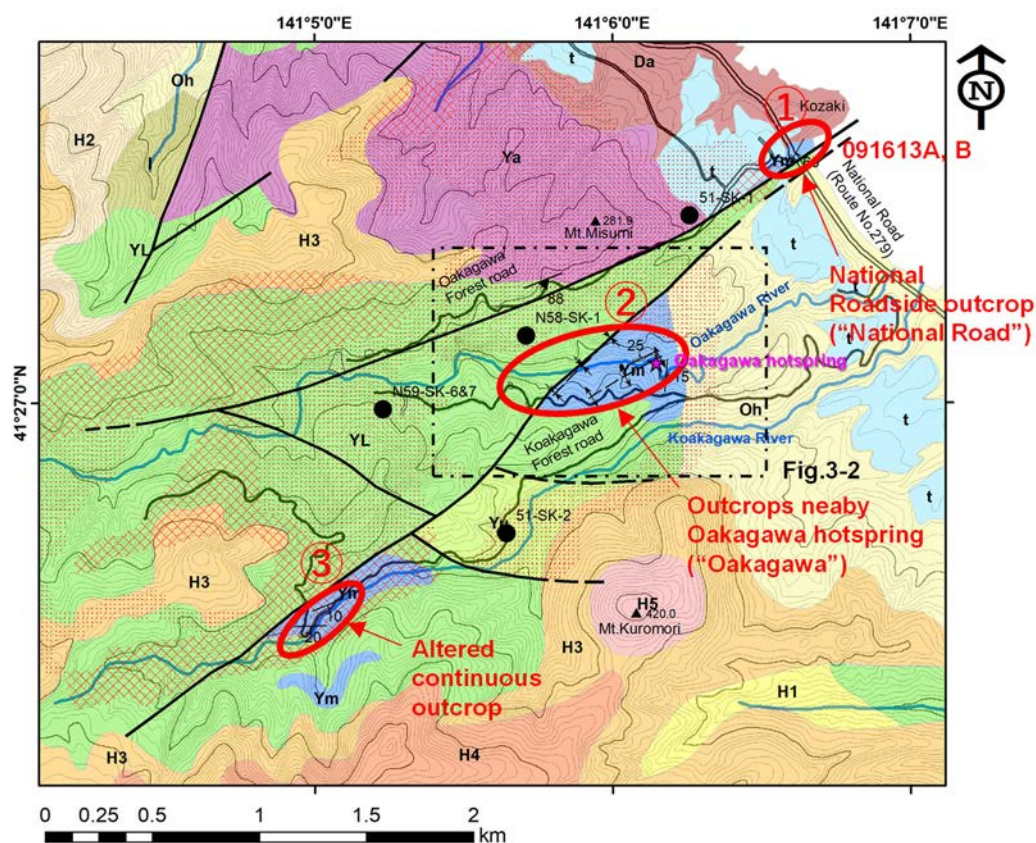


Fig. 3-1 Three localities of mudstone outcrops named 'National Road', 'Oakagawa' and 'Altered continuous outcrop'. The base map is cited from the regional geological map in Fig. 2-3.

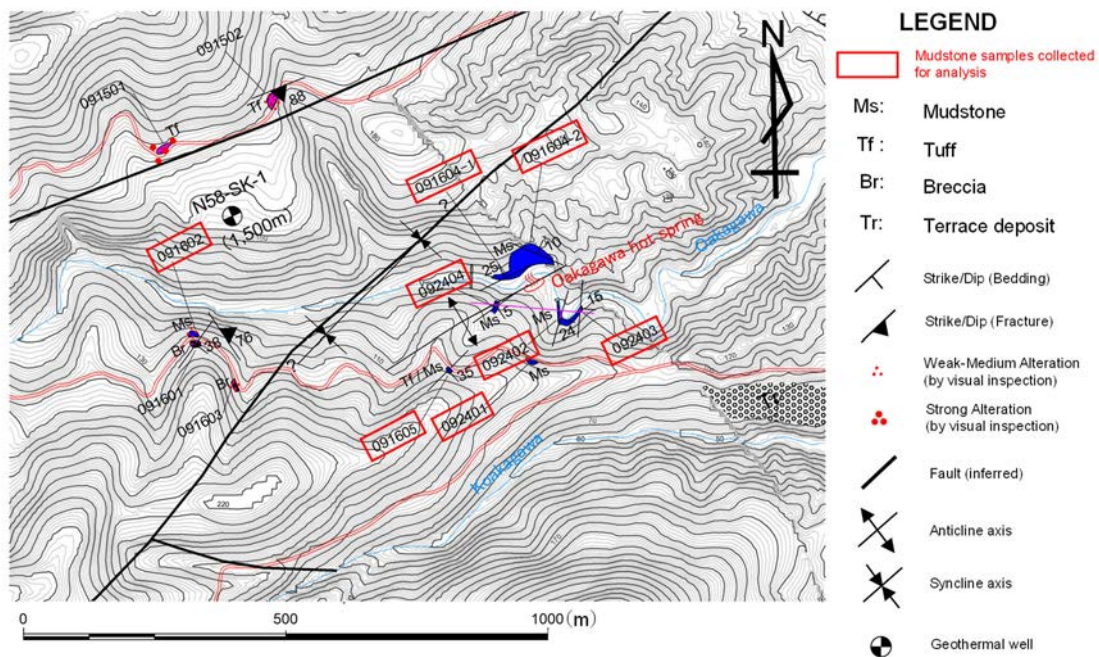


Fig. 3-2 Sampling localities of mudstone around the Oakagawa hot spring. Enlarged view of Fig. 2-4.

3.1.2 有機・無機地化学分析のための処理

(1) 粉末化処理

現地で採取した泥岩試料は、風化部を取り除いた後、実験室内で自然乾燥させ、岩石試料の一部をジョークラッシャー、自動メノウ乳鉢でシルトサイズ以下の粉末試料とした。X線回析分析を行う試料は、粉末試料をメノウ乳鉢で粒径 $5\mu\text{m}$ 以下になるまで摩滅した。

(2) 有機物抽出処理

炭化水素量がある程度見込める試料を選定して、粉末試料約 30～50g を、ジクロロメタン+メタノール (9/1 v/v) 混合溶媒により 72 時間のソックスレー抽出を行った。抽出の際には、元素態イオウを除去するための銅粒を溶媒中に投入した。抽出した溶液はロータリエバポレーターで濃縮し、抽出成分をシリカゲル薄層プレート（メルク製シリカゲル 60 PF254, 20×20cm, 厚さ 1mm）上でヘキサンを用いて展開、UV ランプ（波長：254nm および 366nm）下でのシンチレーションにより、飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素類、アスファルテンを同定し分画した。分画後のシリカゲルに付着した飽和炭化水素類、芳香族炭化水素類の炭化水素をヘキサンで抽出し、GC/MS 分析試料とした。

3.1.3 岩石顕微鏡観察のための処理

(1) 岩石薄片作成

岩石試料を、ダイヤモンドカッターを用いて薄片作成に適した寸法（約 30 mm × 20 mm × 5 mm）に切断し、切断した試料片の一面を研磨し平滑に整えたのち、熱可塑性接着剤を用いてスライドガラスに接着した。カッターでの整形が難しい細片状の岩石試料は、スライドガラスの寸法を超えない浅底の容器に極力隙間なく試料を詰めてエポキシ樹脂で硬化した後に研磨、スライドガラスへの接著作業を行った。精密カッターで試料片の厚さを 1 mm 程度にした後、回転機式研磨台にて #80, #240, #400, #800 の砥粒の順に厚さ 0.1 mm 以下まで粗研磨した。仕上げ研磨として #1,000, #3,000 研磨材で試料片の厚さを約 $30\mu\text{m}$ まで薄くした。岩石薄片にバルサムを塗布し、反射防止用のカバーガラスを被せて観察用薄片試料とした。

(2) SEM 観察のための岩石試料整形

岩石試料を、一辺 1cm 以下になるように精密カッターで立方体に整形した。切粉が岩石孔隙を埋めることを避けるために、整形試料は 30ml の蒸留水に浸した状態で超音波洗浄機（ヴェルヴォクリータ製 VS-02RD 型, 30kHz, 200W）で 60 分間洗浄した。洗浄は蒸留水を入れ替えて 5 回繰り返した。洗浄後、試料を乾燥機にて 70°C20 時間で乾燥した。

3.2 温泉沈殿物試料

3.2.1 採取位置および試料の性状

本研究で用いた温泉沈殿物試料は、2018年9月16日に大赤川温泉、同年9月21日に下風呂温泉郷新湯源泉（2号泉）、大湯源泉（1号泉）、同年9月22日に海浜地2号泉の揚湯を一時貯留する湯溜槽から採取した（Fig. 3-3）。採取地の温泉水は、原位置にて泉温を水銀温度計で測定し、Hanna製ポータブル水質テスターHI98130を用いてpH、電気伝導率を測定した。また、源泉水面上5cm以内において北川式ガス検知器（光明理化学工業社製）を用いて蒸気中の二酸化炭素濃度と硫化水素濃度を測定した。

温泉沈殿物の性状は、新湯および大湯源泉では黄白色を呈し、湯溜槽の底では表層はシルト粒度以下の細粒分で厚さは概ね1cm程度、それより下層では、周辺の岩石由来となる1mm内外の砂粒子主体になっていた。海浜地2号泉は深さ数m程度の浅井戸内からポンプ揚湯して、温泉旅館「つる屋さつき荘」に配湯されている。旅館敷地内に沈砂のための湯溜槽があり、この底部の堆積物を採取した。海浜地2号泉の堆積物は、硫化鉱物と思われる黄色部分が見られるものの、大部分は黒色を呈する。砂粒子の混入はなく、細粒分主体である。大赤川温泉では、屋根部分が倒壊し、湯槽が野外に剥き出しの状態であった。湯槽の底部は水深が腕の届く範囲より深かったため実態は不明である。湯槽の縁では、表面に黄白色の沈殿物が厚さ数mm程度薄く被覆すると共に、暗緑色の藻類がほぼ一面に付着していた。

沈殿物試料の採取は、ポリ柄杓で湯ごと採取し、500mlの耐熱広口ポリ瓶に入れて厳重に密封した。大赤川温泉は沈殿物の厚さが薄く、また採取に当たって藻類の混入が避けられなかったため、藻類ごと沈殿物を剥ぎ取るように採取した。

3.2.2 分析試料の処理

採取した試料を室内にて温泉水ごと10メスシリンダーに移し、蓋をして十分に攪拌した。混濁した状態でプラスチックトレーに砂粒子が極力入り込まないように注意しながら細粒分のみを移した。移し変えたプラスチックトレーをドラフト内に入れ、試料を常温下で乾燥した。大赤川温泉の試料は沈殿物が非常に少なかったため、採取試料に蒸留水を加えて三回沈殿物の抽出作業を行った。以後、沈殿物試料を、①新湯試料、②大湯試料、③海浜地試料、④大赤川試料と呼称する。

乾燥させた沈殿物試料は、粉末化の手順を踏まず細粒分を直接分析に供した。このため成分の不均質性を考慮して三箇所から分取して分析に供した（Fig. 3-4）。大赤川試料は粒度の細かい部分とやや粗い部分があったため、四か所から分取した。

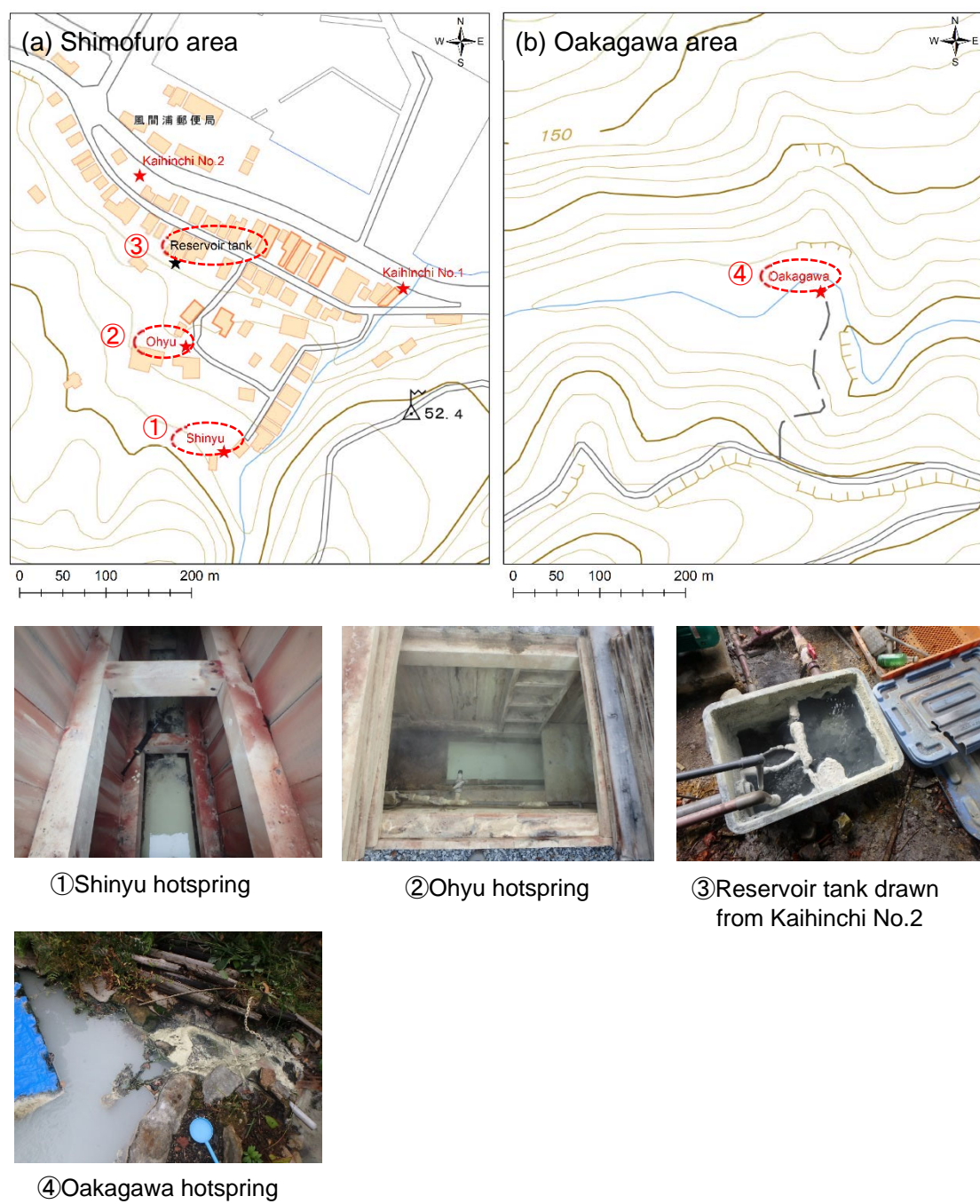


Fig. 3-3 Localities of sampling hydrothermal sediment from hotspots in Shimofuro and Oakagawa area.

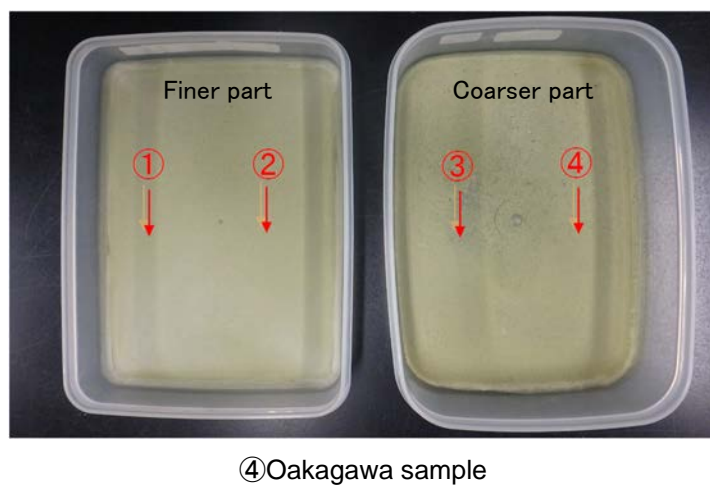
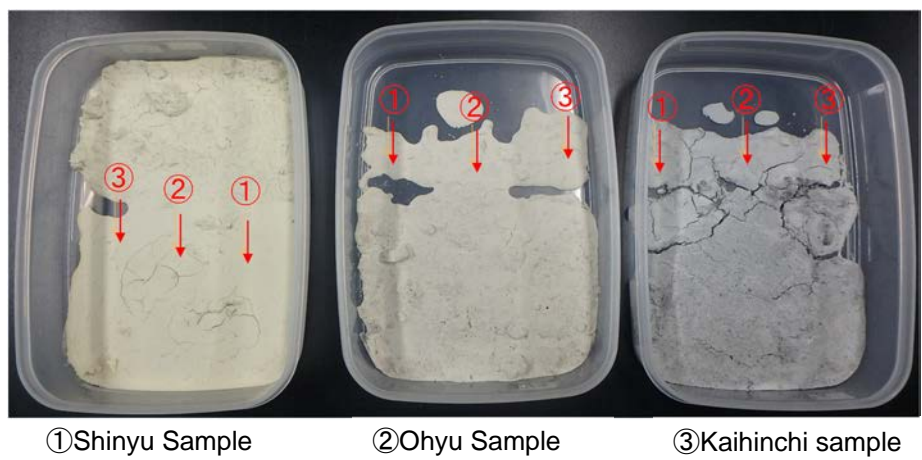


Fig. 3-4 Extracted samples of hydrothermal sediment and sample localities for analysis.

3.3 土壤有機ガス試料

3.3.1 採取方法

本研究での土壤有機ガスの採取には、野田ほか（1992）らに準じて、活性炭を用いる方法を採用する。サンプラーは柴田科学製パッシブガスサンプラーを採用した。本サンプラーは粒状活性炭を内部に充填し、PTFE チューブ面の細孔を通してガスを捕集する仕組みとなっている（Fig. 3-5A）。ガス捕集地点では、ハンドオーガーで深度約 50cm、直径 10 cm 程度の小孔を設けた。ステンレスワイヤーでスタンドを作り、先端にパッシブガスサンプラーを結わえ付け、サンプラーが天水に直接接することがないように径 3 cm のガラス管で覆ったものを小孔内に固定した。その後、孔内に土砂が流入しないようにガラス管直上に硬質塩ビ蓋を設置して、掘削土を埋め戻した（Fig. 3-5B）。設置して約 3 週間後にサンプラーを回収した。

3.3.2 採取位置

(1) 予備採取

本研究対象である下風呂および大赤川・小赤川地域での土壤有機ガス試料採取に先立ち、有機ガス捕集方法の有効性を検証する目的で、兵庫県神戸市東灘区および芦屋市内にて予備的に土壤有機ガス試料採取を実施した。予備採取地点は地熱地帯ではないが、土壤ガス地化学探査法であるフィンガープリント法は、伏在する活断層調査にも有効とされている（柴田ほか, 1990）。本研究では、今泉ほか（2018）の「活断層詳細デジタルマップ新編」において断層の位置が分かっている五助橋断層を対象にした。ガス試料採取位置は、丸山ほか（1997）などの既往調査で断層露頭の子細が分かっている地点 2 箇所を選定し、バックグラウンドとして沖積層の堆積が厚いと判断される 1 地点にて土壤有機ガスの採取を行った（Fig. 3-6）。ガス捕集期間は、2018 年 5 月 5 日～5 月 26 日の三週間である。

(2) 地熱地域における土壤有機ガス採取

下北半島北部で地熱兆候が顕著な下風呂温泉郷および大赤川・小赤川流域の 20 地点にて土壤有機ガスの採取を行った（Fig. 3-7）。サンプラーを埋設する前に、北川式ガス検知管で二酸化炭素濃度と硫化水素濃度を測定した。ガス捕集期間は、2018 年 9 月 22 日～10 月 14 日の三週間である。

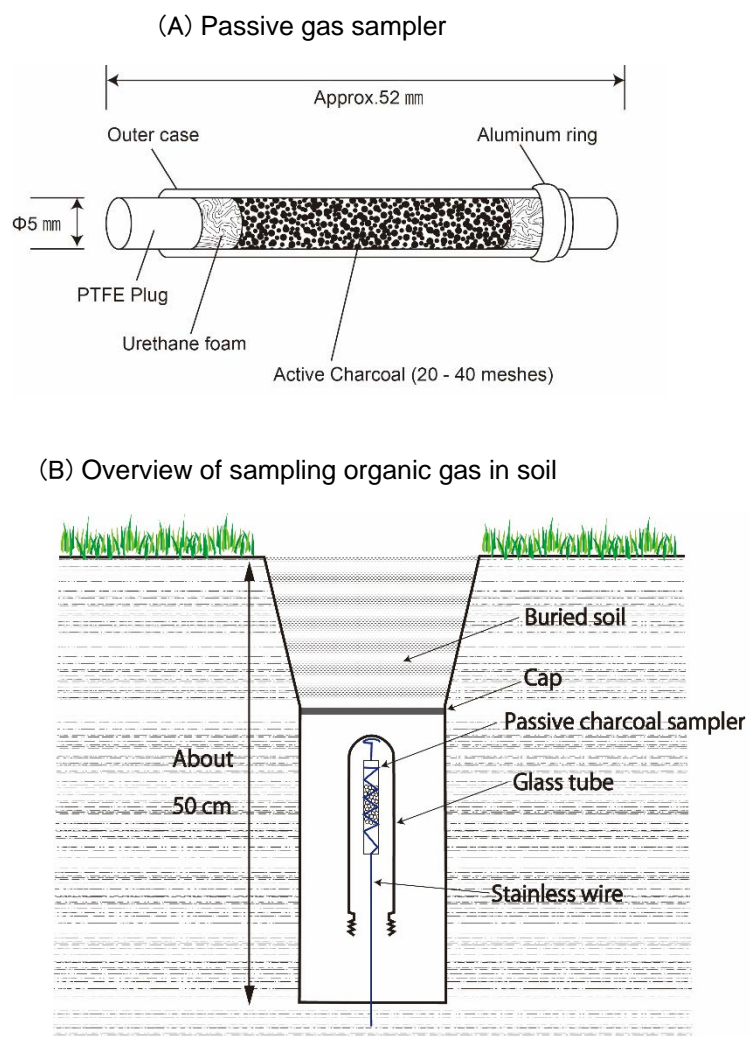
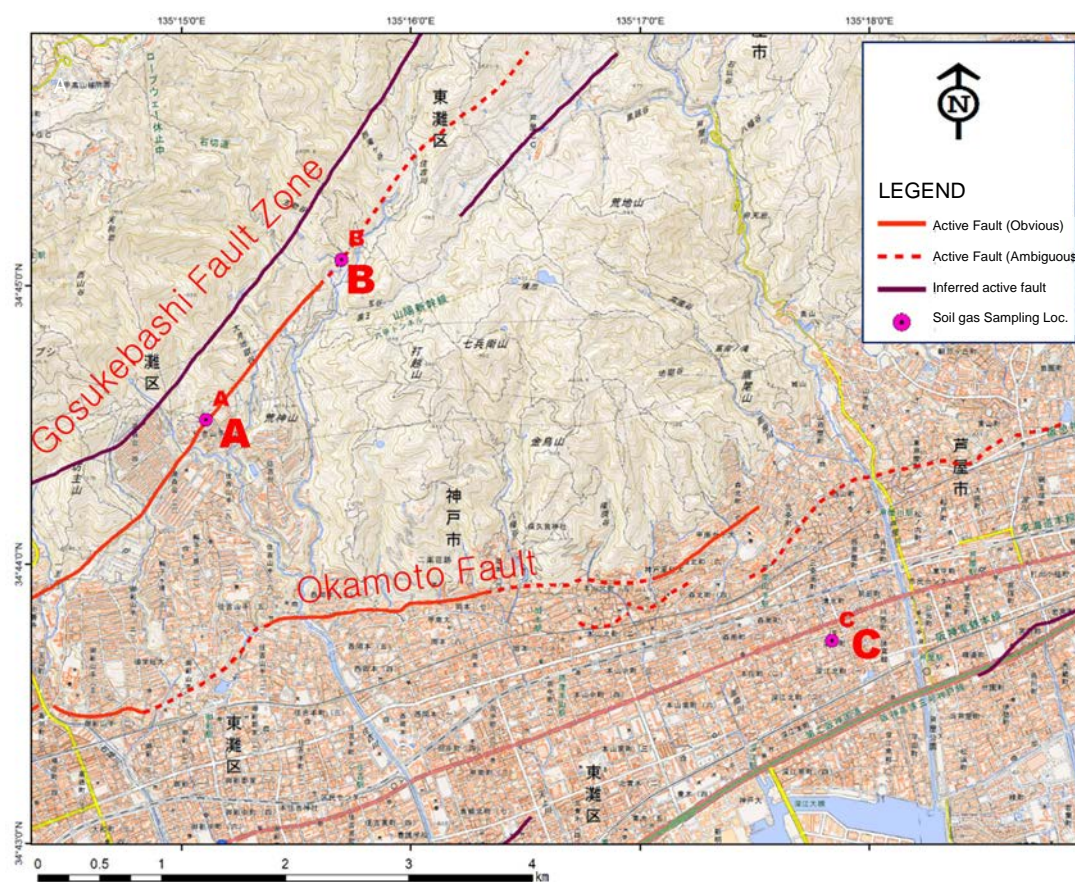
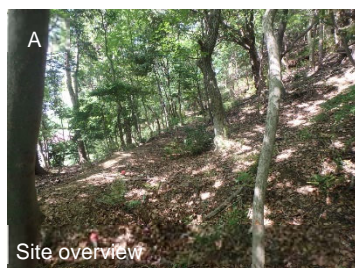


Fig. 3-5 Methodology of sampling setup for organic soil gases.



Location A



Location B



Location C

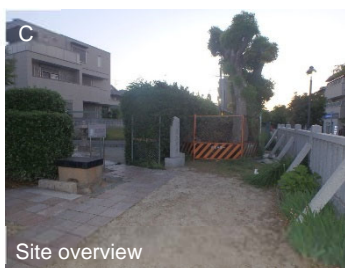


Fig. 3-6 Locations of sampling organic soil gases and site photos on the preliminary gas collecting survey.

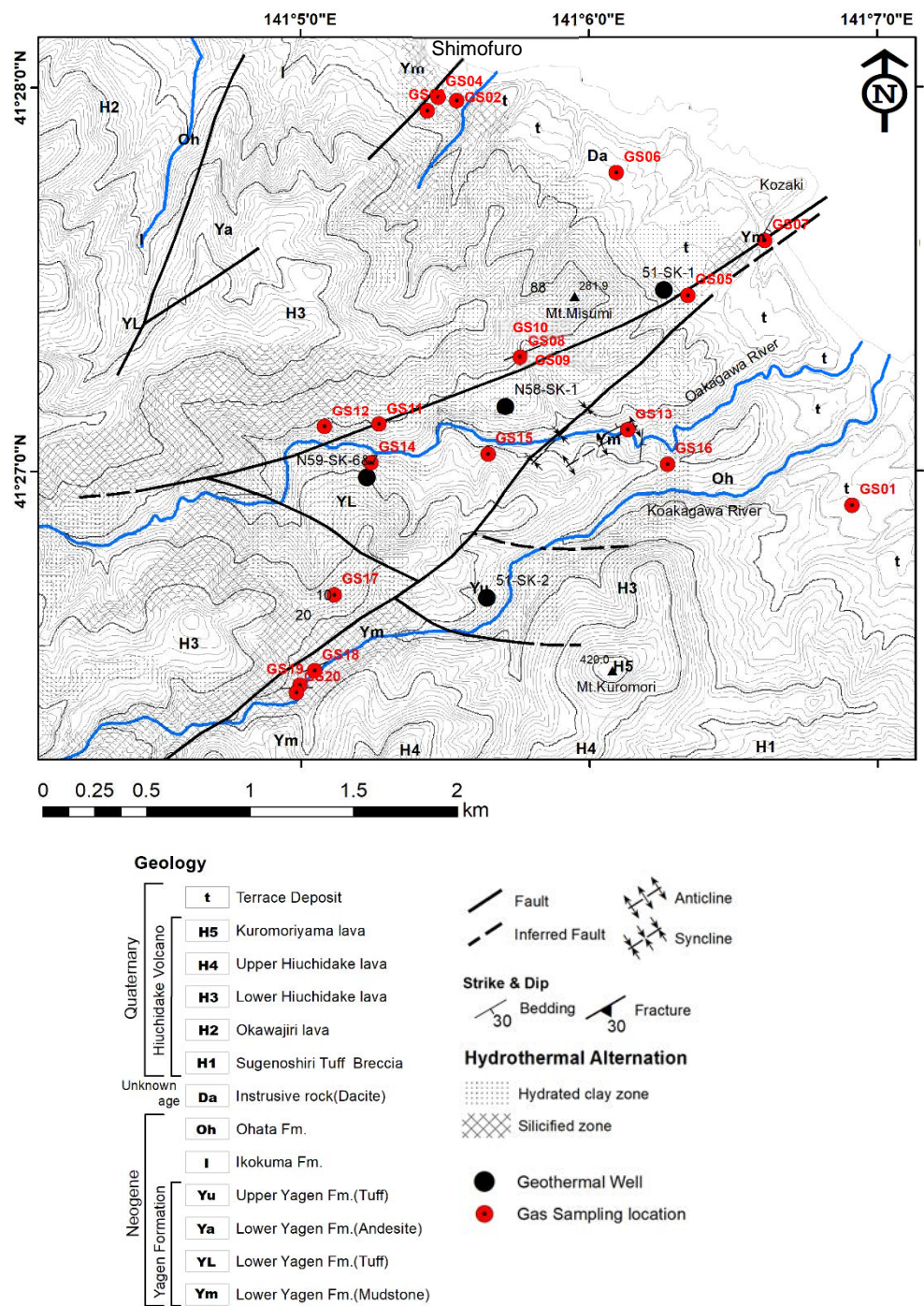


Fig. 3-7 Locations of sampling organic soil gases in Shimofuro and Oakagawa-Koakagawa area.

3.4 分析方法

3.4.1 CHNS 元素分析

粉末試料を銀製ホイルカップに入れて約 10 mg 秤量し、1mol/l の塩酸を加えて炭酸塩炭素を完全に除去した。110°C で約 1 時間乾燥した後、錫製ホイルカップで包んで試料を密封した。処理した試料を、FISONS 製 EA1108 に投入して、全有機炭素濃度 (TOC : %)、全窒素濃度 (TN : %)、全硫黄濃度 (TS : %) を定量した。検量線は BBOT 標準試料 (2,5-bis-(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)-thiophene, 分子式 : $C_{26}H_{26}N_2O_2S$) 5 点を用いて作成した。分析精度は $\pm 0.03\%$ で、検出限界は TOC と TS が 0.01%, TN が 0.001% である。

3.4.2 ロックエバル分析

粉末試料約 100 mg を秤量し、VINCI 製熱分解装置ロックエバル 6 型を用いて熱分解により発生する炭化水素を定量した。試料は窒素気流中において 300°C で 3 分間定温加熱され、その後、毎分 25°C の昇温で 650°C まで加熱した。300°C の定温加熱で発生した遊離炭化水素を S1(mg/g)、300~650°C でケロジェンの熱分解により発生した炭化水素を S2(mg/g) としてそれぞれ定量した。また S2 がピークとなる加熱温度 T_{max} を記録した。定量化のための標準試料には、IFP16000 (S1=0.14mg/g, S2=12.43mg/g, $T_{max}=416^{\circ}\text{C}$) を使用した。使用機器の分析精度は相対誤差で 0.025 (Behar et al., 2001)、検出限界は S1, S2 で 0.01 mg/g である。

分析結果から、S2 と CNS 分析で得た TOC(%) との比をとった水素指数 (Hydrogen Index (HI) : mg/gTOC) を、また全炭化水素 (S1+S2) における S1 の量比であるオイル生成指数 (Production Index (PI)) をそれぞれ算出した。

3.4.3 GC/MS 分析

粉末試料から抽出した炭化水素試料をヘキサン溶媒 100 μl で希釈し、島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 QP2010 型に導入して成分を分析した。ガスクロマトグラフ (GC) 部で使用したキャピラリーカラムは、J&W Scientific 社 30m \times 0.025 mm i.d. (液相:DB-5, 25 μm) で、G1 級ヘリウムをキャリアガスとして 40°C から 300°C まで 8°C/min で昇温した。質量分析計 (MS) の試料注入口温度は 300°C、質量分析計のイオン化電圧は 70eV に設定した。分析は全スキャンモード ($m/z=50\sim 850$) と、バックグラウンド低減のために選択イオンモード (SIM) の 2 つのモードで行った。

炭化水素の同定は、保持時間および Peter and Moldowan (1993) に示される標準的な GC チャートと比較することで行った。文献との比較だけでは化合物の同定が困難

な GC チャート上のピークは、質量スペクトルデータベースプログラムを搭載した GCMS solution (島津製作所製)での検索結果を参考にした。

3.4.4 密度測定

辺長 1~2 cm の岩石片試料を用いて、アルキメデスの原理に基づき密度を測定した。測定機器はエー・アンド・デイ社製比重測定キット AD-1653 である。試料は絶乾状態で内部空気を水に置換せずに秤量するため、測定値は試料内の空気を含む見かけの乾燥密度 (g/cm^3) である。これとは別に、岩石の真密度を比重瓶法 (日本工業規格, 2009) にて測定した。使用した比重瓶は容量 10ml のゲーリュサック形である。比重瓶に投入した岩石試料は、ジョークラッシャーで一次破碎した径 0.074~1 mm 前後の岩石片を用いた。都合により完全な粉末化試料を用いなかったため真の値よりも極僅かに小さい真密度となっている可能性がある。

測定で得られた乾燥密度と真密度から、日本工業規格 (2020) に基づく以下の式より孔隙率を算出した。

$$e = \rho_s / \rho_d - 1 \quad (1)$$

$$n = e / (e + 1) \times 100 \quad (2)$$

ここで, e: 孔隙比

n: 孔隙率 (%)

ρ_s : 真密度(g/cm^3)

ρ_d : 乾燥密度(g/cm^3)

3.4.5 X 線回折分析 (XRD 分析)

粒径 5 μm 以下に摩滅させた粉末試料から、ミクロスパーテル一杯分の粉末を分取して蒸留水を加えて懸濁液にした。加水したときにダマ状になる試料は、分散剤を少量加えた。懸濁液は岩石薄片用のスライドガラスに塗布して自然乾燥した。スライドガラスをリガク製 X 線回折装置 RINT 1997 に導入し、試料塗布面に X 線を照射することで X 線回折チャートを得た。使用した X 線管球は Cu, 管電圧 30kV, 管電流 20mA である。走査範囲は 2~70°(2 θ $\text{CuK}\alpha$), 走査速度は 2°/min である。最小走査間隔は 0.02°である。散乱スリットは 0.15°, 受光スリットは 0.6°である。

得られた X 線回折パターンは、粉末回折データ解析ソフトウェアである Match!3 (Crystal Impact) に読み込み、国際回折データセンター (ICDD) が公開するデータベースに照合して鉱物同定を行った。5~7°および 12~13° (2 θ $\text{CuK}\alpha$) に反射ピーク

が見られる試料は、スメクタイトおよびカオリン鉱物の同定のためにエチレングリコール処理、塩酸処理を追加に行って反射ピークの変化を確認した。

X線回折分析で同定された鉱物は、試料間での比較を可能にするため、次式で定義される石英指数（Quartz Index：QI）（林, 1979）を用いた。

$$QI = I_m/I_q \times 100 \quad (3)$$

ここで、 I_m : 試料中のある鉱物の最強 X 線強度(cps)

I_q : 試料と同じ条件下で測定した純粋な石英の最強 X 線強度(cps)

3.4.6 蛍光 X 線分析（XRF 分析）

粉末試料を内径 1.5cm、厚さ 3mm のアルミ製リング内に山盛にし、油圧ジャッキで加圧成型した。圧密したリングを専用ステンレスホルダーに設置し、分析中の試料飛散を防ぐために X 線照射面に厚さ 12 μ m のマイラーフィルムを被せて、開口径 1cm の穴あき蓋で固定した。分析は波長分散型蛍光 X 線分析装置であるリガク製 ZSX Primus II を使用した。X 線管は Rh（管電圧 4kW）、X 線照射スポット径は 0.5mm である。分析によって元素 Be～U の X 線スペクトルが得られるが、マイラーフィルム通過時の X 線減衰などによる影響で軽元素の検出は困難であり、本分析で検出可能な原子番号の最も低い元素は Na である。各元素の X 線スペクトルから、ファンダメンタルパラメータ法（FP 法）（Boer, 1989 ; Kawai et al., 2019）により検出された元素を定量化した。分析結果の高精度化のために、産総研地質調査総合センターの岩石標準粉末試料 6 試料（JA-3, JB-2, JG-1a, JG-3, JGb-1, JR-1）についても分析を行い、検量線を作成して分析結果を補正した。標準試料の各元素含有量（wt.%）は、Imai et al.(1995)を参照した。

3.4.7 偏光顕微鏡観察

岩石薄片の観察には、メイジテクノ製透過型偏光顕微鏡 MT-94 を使用し、通常光および交差ニコル光の条件下で岩石組織の観察を行った。接眼レンズは 40 倍から 400 倍までを適宜使用し、構成鉱物の形態や光学的性質（干渉色、複屈折、消光方向、色彩など）を確認した。

3.4.8 走査型電子顕微鏡観察（SEM 観察）

立方体に整形した岩石試料は、SEM 観察時における試料表面での帯電（チャージアップ）を極力防ぐために、観察に先立ちスパッタリング処理を行った。整形試料を日立製作所製 E102 イオンスパッタ装置に導入して装置チャンバー内を真空状態にした後、アルゴンガスを導入、約 30 秒間プラズマ状態にし、試料表面に白金膜を蒸

着した。イオン電流は 15mA である。

SEM 観察には、日本電子製電解放出型走査電子顕微鏡 JSM-7000F を使用した。電子銃の加速電圧は 15kV、エミッション電流は 136 μ A である。観察は、ドリフトやチャージアップによる観察像の乱れが比較的軽微である拡大率 40~10,000 倍の範囲で行った。

3.4.9 岩石試料の加熱実験

100°C程度の酸性熱水下における泥質岩中有機物の挙動を考察するために、室内にて加熱実験を行った。

熱水変質の影響が低く、かつ TOC 濃度が高い 091613-B の岩石試料 130g を分取し、鉄乳鉢で粗粉碎した後、自動メノウ乳鉢で 4 時間粉末化および均質化を行った。2, 4, 6, 8 日間加熱のための試料については 25cc ポリエチレン容器に約 2g を分取し、1M-HCl 水溶液を 15cc 加えシリコンゴムパッキンを上蓋内側につけて密閉した。加えた 1M-HCl 水溶液の量は液の熱膨張と水蒸気圧を考慮した量とした。10 日間加熱分については 50cc ポリエチレン容器に約 9g を分取し 1M-HCl 水溶液を加えた。これらの試料を密閉型恒温水槽に入れ沸点手前の 95°C で一定とした。正確な温度は試料容器を取り出す際に熱電対電子温度計で測定した。加熱後の試料は、常温まで冷却した後に、蒸留水を加え攪拌して静置し、上澄み液のみを注意深くデカンテーションによって除き、これを数回行って試料を中性化した。試料を乾燥させた後に、再度メノウ乳鉢で粉末化および均質化して、CHNS 元素分析およびロックエバル分析に供した。

3.4.10 Py-GC/MS 分析

土壌ガスの成分分析には、島津製作所製の熱分解装置 (PY2020D) 付 GC/MS 分析装置 (GC 部 : GC-17A, MS 部 : QP5050A) を用いた。

調査地域で回収したパッシングガスサンプラーから、活性炭粒を取り出し、これをステンレスカップ (ϕ 4mm, 長さ 8mm) に溢れない程度に入れた。次に、ステンレスカップを熱分解装置に導入して 300°C で 2 分間加熱、活性炭から土壌ガスを放出し、GC/MS 分析装置へ導入した。GC 部で使用したキャピラリーカラムはジーエルサイエンス社製 TC-BOND Q^{脚注} (30m \times 0.53 mm i.d), キャリアガスは G1 級ヘリウムである。GC 部は 40°C から 10°C/min で 250°C まで昇温した。MS 部のイオン源温度は 250°C, 質量分析計のイオン化電圧は 70eV に設定した。分析は全スキャンモード

脚注 使用中、不具合が生じたため、地熱地域土壌ガス試料の分析では J&W Scientific 社のカラムに交換。仕様は 3.4.3 章 GC/MS 分析の記載内容同様。

($m/z=16\sim 240$) で行った.

検出ガス成分は, GCMS solution (島津製作所製)での検索結果を参考に決定した.

第4章 分析結果

4.1 有機地化学分析結果

4.1.1 TOC, TN, TS 濃度

(1) 岩石試料

Table 4-1 と Table 4-2 に国道沿い露頭，大赤川露頭および連続変質露頭の全有機炭素濃度（TOC；％），全窒素濃度（TN；％），全硫黄濃度（TS；％）の分析結果と C/N 比および C/S 比をそれぞれ示す．また三露頭の分析結果比較を Fig. 4-1a～c に示す．国道沿い露頭では，TOC が平均で 2.49％（2.46～2.51％）である．日本の泥岩の TOC の最頻値は約 0.45％であり（三瓶ほか，2000），0.5～0.7％を超える泥岩は炭化水素生成能力が高いと言われている（稲葉，1992；Peters and Moldowan, 1993 など）．大赤川露頭は TOC：0.26～1.32％と露頭によって値のバラつきがあり，平均は 0.76％である．連続変質露頭は TOC：0.00～0.46％の範囲にあり平均 0.15％である．TOC は国道沿い露頭，大赤川露頭，連続変質露頭の順に低くなる傾向が明瞭である．TN は TOC より 1 桁低い値となるが，概ね TOC と同様の傾向を示す（Fig. 4-1b）．

連続変質露頭では，TOC は岩相色調との対応が非常に良好な結果となっている（Fig. 4-2a）．原点から 10m までの白色区間（W1）では TOC が 0.000～0.060％と極めて低い値であり，露頭東側の白色部区間（W2）では，すべての試料で TOC＝0.00％を示す．漸移部では TOC が 0.2％以下であるものの，黒色部に近づくほど高くなる傾向が明瞭である．黒色部（B1, B2）では，T1, T3 から離れるに従って TOC が増加する傾向が見られる．TOC の最大値は 0.46％で，B1, B2 間の漸移部（T2）で TOC が低下するものの，漸移部（T1, T2, T3），黒色部（B1, B2）を合わせた約 45m の露頭区間において，釣鐘状の TOC 分布が見られる．TS は，露頭東縁の白色部において 0.86％であるが，黒色部に近い区間では TS＝0.00％である．漸移部では局部的に 2.0％を超える部分があるが，0.1％を下回る試料が多い（Fig. 4-2c）．黒色部では TS 最大 4.23％となるが，漸移部 T2 との境界付近で最も高く，T2 境界から離れるに従って指数関数的に TS は減少する．TS は TOC との相関が不良であり，TS の分布が泥岩本来の堆積性黄鉄鉱を反映していないことは明白である．露頭白色部では元素態硫黄の濃集が見られることから，熱水が泥岩からの脱硫を促し，特定箇所に硫黄成分を濃集させたと判断される．

TS を三露頭で比較すると（Fig. 4-1c），平均値は国道沿い露頭で 0.58％，大赤川露頭で 0.51％，連続変質露頭で 0.68％と，大きな差はない．しかし大赤川露頭では TS

の範囲が 0.00～1.88%，連続変質露頭においては 0.00～4.23%と，燧岳に近づくほどバラつきが大きくなる。

(2) 温泉沈殿物試料

原位置で分析した源泉の水質，蒸気中の CO₂ 濃度，H₂S 濃度および沈殿物試料の TOC，TN，TS の分析結果と C/N 比および C/S 比を Table 4-4 に示す。

新湯源泉と大湯源泉の pH は，それぞれ 2.24 と 2.31 であり，いずれも強酸性を示し，海浜地 2 号泉と大赤川温泉は pH 5.50，5.91 で，弱酸性～中性である．新湯の既往泉質分析結果（青森県薬剤師会衛生検査センター，2015）は中性（pH=7.19）であるが，これは複数の源泉からの混合湯の分析値であるため，中性化された泉質を示しているものと考えられる．泉温は新湯源泉で 44.5℃，大湯源泉で 53.7℃，海浜地 2 号泉で 50.3℃である．大赤川温泉は 34.5℃で下風呂温泉よりも 10℃以上低い．電気伝導度は新湯源泉，大湯源泉，海浜地 2 号泉で大差なく，それぞれ 533，618，606mS/m である．大赤川温泉は 185mS/m で，下風呂温泉より低い。

蒸気的气体成分分析では，大湯源泉で CO₂ 濃度が検出上限を超える 2,000ppm を記録し，新湯源泉（1,230ppm）や海浜地 2 号泉（1,840ppm）よりも抜き出て高い．なお，各源泉地周辺の大気 CO₂ 濃度は，新湯および大湯源泉付近で 550ppm，海浜地 2 号泉で 550ppm，大赤川温泉で 600ppm であった．H₂S 濃度は大湯源泉，海浜地 2 号泉，新湯源泉の順に高く，大湯源泉と海浜地 2 号泉はそれぞれ 300ppm，250ppm で大差ないが，新湯源泉では 50ppm であり，明確に低い．大赤川温泉では周辺に硫化水素臭はするものの，H₂S 濃度は検知管の検出限界に近い 3ppm ほどしかない。

温泉沈殿物の TOC，TN，TS の分析結果では，TOC において新湯試料が平均 1.19%で下風呂温泉の中では最も高い．大湯試料はサンプル間のバラつきが他よりも大きい，平均 TOC は 0.56%で海浜地試料の平均 TOC 0.50%と大差ない．大赤川試料は TOC が飛びぬけて高く，平均 TOC 8.98%である．TN は，新湯試料平均 0.12%，大湯試料平均 0.04%，海浜地試料平均 0.07%，大赤川温泉平均 1.77%であり，C/N 比では，新湯試料平均 10.01，大湯試料平均 15.36，海浜地試料 6.81，大赤川温泉 5.07 である．新湯および大湯試料では窒素に乏しい傾向が見られる．TS はいずれの試料においても 20%を超えている。

4.1.2 炭化水素ポテンシャル（Rock Eval 分析）

(1) 三露頭の比較

Table 4-1，Table 4-3 に国道沿い露頭，大赤川露頭および連続変質露頭の S1，S2，T_{max}，PI，HI の分析結果を示す。

ケロジェン結合態の炭化水素量を示す S2 は、国道沿い露頭で平均 10.18mg/g の高い値を示す。一方で、大赤川露頭と連続変質露頭では、検出限界に近い低い値であり、平均値はそれぞれ 0.08mg/g, 0.03mg/g である (Fig. 4-1d)。単位有機炭素あたりのケロジェン結合態炭化水素量 HI は、国道沿い露頭で平均 409mg/gTOC, 大赤川露頭で平均 21mg/gTOC, 連続変質露頭で 51mg/gTOC である (Fig. 4-1e)。連続変質露頭では、大部分が 10mg/gTOC 以下の低い値であるが、一部で 100mg/gTOC を上回る試料が存在する (HI 最大値は 357)。

遊離炭化水素量である S1 と S2 との比をとった PI ($S1/(S1+S2)$) は、連続変質露頭でバラつきがあるが、平均 0.56 であり、他二露頭より高く、大赤川露頭 (平均 0.36)、国道沿い露頭 (平均 0.03) の順に低下する (Fig. 4-1f)。PI は通常ケロジェンの熱分解指標として用いられる。熟成作用の進行と共に岩石中のケロジェン (S2) は分解し、遊離炭化水素 (S1) に転化するため、熟成度が高いほど PI は高くなる。ただし S1 は逸散し易いため、初生の有機物からの転化量をすべて保持していることはあり得ず、熱分解が高度に進んだとしても、PI 値の上限は概ね 60%以下とされている (田口, 1998)。TOC が最も高い国道沿い露頭での S1 (平均 0.36mg/g) に比べて、連続変質露頭 (平均 S1 : 0.03mg/g) では 1/10 に満たないことから、熱分解により炭化水素が枯渇状態にあることが分かる。

S2 発生ピーク温度である T_{max} (°C) は、熟成度指標として用いられており、石油生成帯との対比が古くから行われている。ケロジェン型によって閾値の変動はあるが、概ね $T_{max}=435\sim445^{\circ}\text{C}$ 以上で石油生成帯に、 $T_{max}=450\sim470^{\circ}\text{C}$ 以上で湿性ガス+コンデンセート帯に相当するとされている (Espitalie and Bordenave, 1993)。連続変質露頭において T_{max} は、平均値 357°C で最も低く、試料数の約 4 分の 3 が見かけ上未熟成帯に当たる 400°C 以下を示す (Fig. 4-1g)。大赤川露頭では T_{max} の変動幅が大きく、最大で 606°C を示す試料があるものの、平均は 383°C である。国道沿い露頭では平均 T_{max} は 428°C で、概ね初期熟成帯に相当する。 T_{max} は平均値に着目すると、国道沿い露頭、大赤川露頭、連続変質露頭の順に高く、PI の傾向と相反する。

(2) 連続変質露頭での傾向

連続変質露頭では S1, S2 共に 0.1mg/g を下回る非常に低い値であるが、露頭内で分布に傾向が見られる (Fig. 4-2d)。露頭西部の漸移帯 T1 において S1+S2 が最大 0.17mg/g となる一方、黒色部では漸移部から離れるにつれて低下傾向となり、TOC が相対的に高い B2 において最低値となる。従って TOC と S1, S2 は負の相関となっており。漸移部 (T1, T2, T3) において炭化水素量が相対的に高い傾向となる。熟成度指標となる T_{max} , および PI は弱いながらも TOC と正の相関が見られ (Fig. 4-2e, f), 熱水変質の影響が相対的に小さいと考えられる黒色部において有機物熟成

が進んでいるという傾向になっている。

Table 4-1 CNS elemental, Rock-Eval pyrolysis and physical properties data for National road and Oakagawa outcrop.
The data are cited from Ueda and Sampei (2025).

Sample No.	Location	TOC (%)	TN (%)	TS (%)	C/N (ratio)	C/S (ratio)	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	T _{max} (°C)	PI (ratio)	HI (mg/gTOC)	Dry density (g/cm ³)	True density (g/cm ³)	Porosity (vol.%)
091613-A	National road	2.51	0.21	0.65	12.10	3.85	0.29	9.99	428	0.03	397	1.98	2.34	15.32
091613-B	National road	2.46	0.19	0.50	12.64	4.96	0.43	10.36	428	0.04	420	2.02	2.37	14.87
091602	Oakagawa	0.26	0.02	0.00	12.77	-	0.09	0.33	434	0.22	127	1.25	2.24	44.38
091604-1	Oakagawa	0.98	0.06	0.85	16.34	1.16	0.04	0.03	400	0.53	3	1.63	2.55	36.12
091604-2	Oakagawa	0.64	0.03	0.09	24.32	7.25	0.01	0.03	606	0.25	5	1.68	2.58	34.93
091605	Oakagawa	0.45	0.05	0.14	8.37	3.12	0.10	0.08	300	0.57	17	1.65	2.59	36.28
092401	Oakagawa	0.84	0.07	0.45	12.78	1.89	0.02	0.04	326	0.32	5	1.73	2.59	33.44
092402	Oakagawa	0.74	0.07	1.88	10.03	0.39	0.01	0.02	325	0.33	3	1.62	2.56	36.79
092403	Oakagawa	0.86	0.06	0.60	14.27	1.42	0.03	0.05	320	0.40	6	1.58	2.56	38.29
092404	Oakagawa	1.32	0.15	0.08	8.96	17.55	0.02	0.05	356	0.29	4	1.72	2.52	31.92

Table 4-2 Data of CNS elemental analysis in the altered continuous outcrop. The data are cited from Ueda and Sampei (2024).

Sample No.	Distance (m)	Alteration Zone	TOC (wt.%)	TN (wt.%)	TS (wt.%)	C/N (ratio)	C/S (ratio)
091607	24.4	W1	0.06	N.D.	N.D.	-	-
092101	30.9	W1	0.02	N.D.	0.01	-	1.94
091801-1	32.7	W1	N.D.	N.D.	0.02	-	-
091801-2	33.9	W1	0.03	N.D.	0.01	-	3.47
092102	35.3	T1	0.18	N.D.	0.01	-	13.56
091608-1	36.4	T1	0.01	N.D.	0.01	-	0.90
091802	38.2	B1	0.09	N.D.	0.53	-	0.18
092103	39.8	B1	0.17	N.D.	0.51	-	0.34
091608-2	41.3	B1	0.31	N.D.	0.72	-	0.42
092104	43.8	B1	0.22	N.D.	0.15	-	1.44
092105	46.5	B1	0.41	0.004	0.60	111.89	0.68
091608-3	49.7	B1	0.33	0.005	1.02	67.14	0.32
092106	53.5	B1	0.46	0.008	1.65	57.93	0.28
091803	56.7	B1	0.37	0.005	3.73	67.95	0.10
091608-4	58.7	T2	0.13	N.D.	0.13	-	0.98
092107	60.4	T2	0.04	N.D.	0.02	-	1.68
091804	61.7	B2	0.34	0.002	4.23	141.95	0.08
092108	63.7	B2	0.36	0.006	1.63	62.13	0.22
091608-5	65.7	B2	0.22	0.007	0.09	32.77	2.34
091805	67.6	T3	0.28	0.008	0.06	33.09	4.36
091806	70.8	T3	0.09	N.D.	0.15	-	0.63
092109	72.6	T3	0.08	N.D.	0.67	-	0.12
091609	73.5	T3	0.04	N.D.	2.47	-	0.02
092110	74.9	T3	N.D.	N.D.	0.01	-	-
091807	76.6	W2	N.D.	N.D.	0.01	-	-
092111	79.4	W2	N.D.	N.D.	0.01	-	-
091610	94.9	W2	N.D.	N.D.	0.02	-	-
091808	142.6	W2	N.D.	0.002	0.50	-	-
091611	160.6	W2	N.D.	0.013	0.86	-	-

N.D: Not detected.

Table 4-3 Data of Rock-Eval pyrolysis and physical properties in the altered continuous outcrop. The data are cited from Ueda and Sampei (2024).

Sample No.	Distance (m)	Alteration Zone	S1 (mg/g)	S2 (mg/g)	T _{max} (°C)	PI (ratio)	HI (mg/gTOC)	Dry density (g/cm ³)	True density (g/cm ³)	Porosity (vol.%)
091607	24.4	W1	0.02	0.03	336	0.36	52	2.34	2.62	11.0
092101	30.9	W1	0.03	0.06	329	0.34	357	2.20	2.52	12.7
091801-1	32.7	W1	-	-	-	-	-	2.35	2.48	5.3
091801-2	33.9	W1	0.04	0.06	309	0.38	242	2.22	2.49	10.8
092102	35.3	T1	-	-	-	-	-	2.10	2.57	18.0
091608-1	36.4	T1	-	-	-	-	-	2.08	2.56	18.6
091802	38.2	B1	0.08	0.09	349	0.49	93	2.09	2.60	19.6
092103	39.8	B1	0.03	0.06	323	0.36	36	1.93	2.60	25.9
091608-2	41.3	B1	0.03	0.04	303	0.43	12	2.09	2.51	16.7
092104	43.8	B1	0.04	0.06	316	0.41	27	2.02	2.48	18.6
092105	46.5	B1	0.06	0.02	358	0.75	5	2.04	2.58	21.0
091608-3	49.7	B1	0.03	0.01	395	0.73	4	1.94	2.55	23.9
092106	53.5	B1	0.03	0.02	365	0.63	3	2.02	2.53	20.2
091803	56.7	B1	0.03	0.01	441	0.72	3	1.89	2.52	24.9
091608-4	58.7	T2	0.06	0.03	305	0.65	25	-	2.56	-
092107	60.4	T2	-	-	-	-	-	1.96	-	-
091804	61.7	B2	0.02	0.00	440	0.83	1	2.04	2.41	15.3
092108	63.7	B2	0.01	0.00	434	0.73	1	2.08	2.49	16.6
091608-5	65.7	B2	0.02	0.03	470	0.44	12	2.16	2.43	11.1
091805	67.6	T3	0.03	0.01	305	0.65	5	2.19	2.52	13.1
091806	70.8	T3	0.03	0.03	334	0.51	32	2.24	2.45	8.7
092109	72.6	T3	0.04	0.04	314	0.46	53	2.02	2.62	23.0
091609	73.5	T3	0.02	0.00	362	0.81	11	2.13	2.54	15.9
092110	74.9	T3	-	-	-	-	-	2.25	2.57	12.5
091807	76.6	W2	-	-	-	-	-	2.11	2.56	17.7
092111	79.4	W2	-	-	-	-	-	2.19	2.55	14.2
091610	94.9	W2	-	-	-	-	-	2.07	2.31	10.4
091808	142.6	W2	-	-	-	-	-	2.01	2.59	22.6
091611	160.6	W2	-	-	-	-	-	2.02	2.37	14.7

Table 4-4 Liquid qualities of hotspots, CO₂ and H₂S in vapor of hotspots and CNS elemental data of hydrothermal sediments collected in Shimofuro and Oakagawa hotspots.

Sample No.	Geothermal Fluid			Vapor		Hydrothermal sediment				
	Temp. (°C)	pH (-)	EC (mS/m)	CO ₂ (ppm)	H ₂ S (ppm)	TOC (%)	TN (%)	TS (%)	C/N (ratio)	C/S (ratio)
Shinyu-1	44.5	2.24	533	1,230	50	1.09	0.11	26.81	9.63	0.004
Shinyu-2						1.25	0.13	28.37	9.63	0.005
Shinyu-3						1.22	0.11	29.73	10.77	0.004
Average						1.19	0.12	28.30	10.01	0.004
Stdev						0.08	0.01	1.46	0.66	0.000
Ohyu-1	53.7	2.31	618	> 2,000	300	0.62	0.05	19.72	12.70	0.002
Ohyu-2						0.71	0.06	27.08	12.61	0.002
Ohyu-3						0.35	0.02	15.10	20.78	0.001
Average						0.56	0.04	20.63	15.36	0.002
Stdev						0.19	0.02	6.05	4.69	0.001
Kaihinchi-1	50.3	5.50	606	1,840	250	0.57	0.07	27.66	7.75	0.003
Kaihinchi-2						0.45	0.07	25.12	6.69	0.003
Kaihinchi-3						0.49	0.08	17.88	5.99	0.005
Average						0.50	0.07	23.55	6.81	0.003
Stdev						0.06	0.01	5.07	0.88	0.001
Oakagawa-1	34.5	5.91	185	1,000	3	9.48	1.82	27.08	5.20	0.067
Oakagawa-2						8.62	1.75	27.06	4.93	0.065
Oakagawa-3						8.88	1.74	27.44	5.11	0.063
Oakagawa-4						8.95	1.77	25.35	5.06	0.070
Average						8.98	1.77	26.73	5.07	0.066
Stdev						0.36	0.04	0.94	0.11	0.003

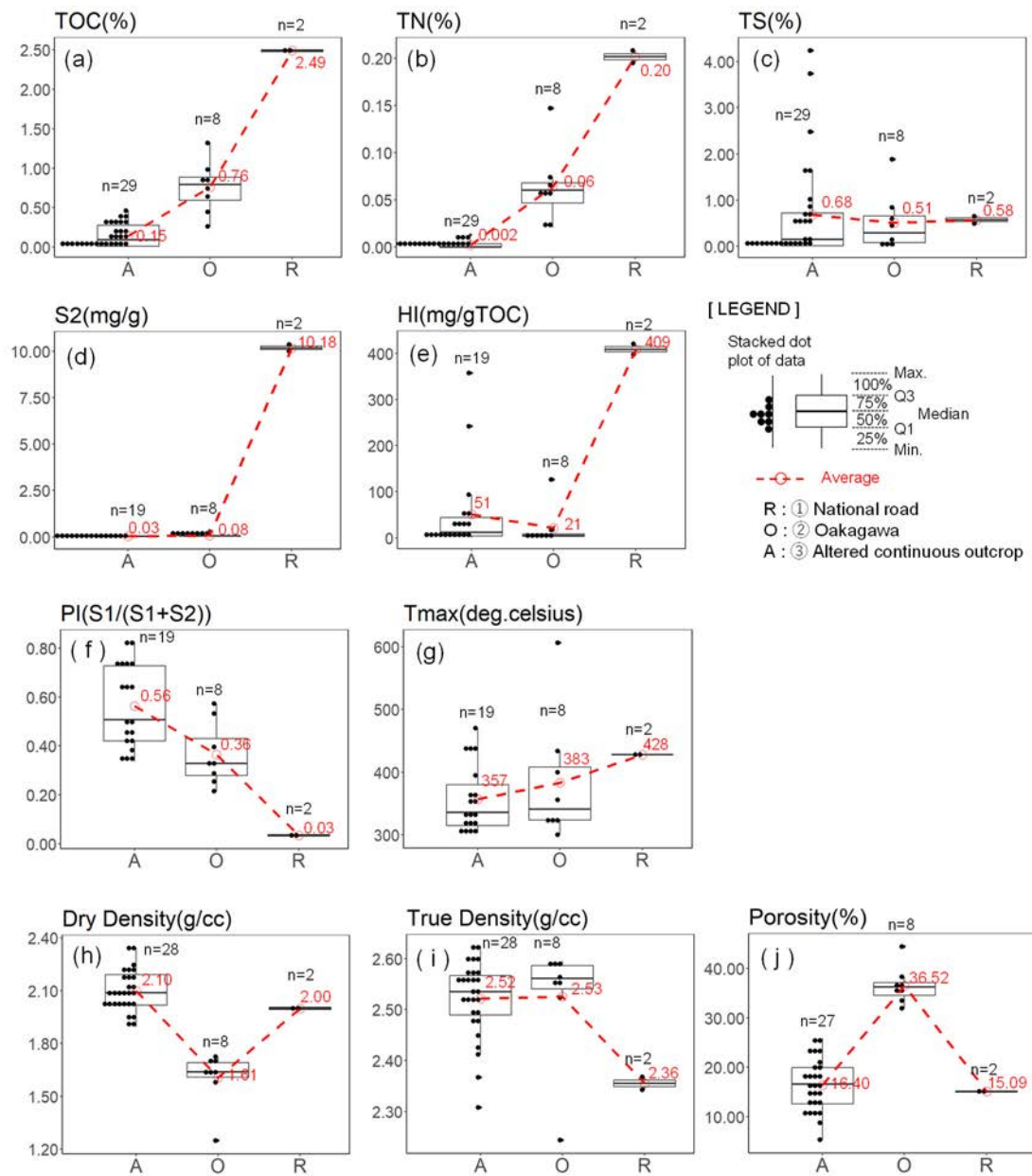


Fig. 4-1 Statistical plots on three outcrops for CNS elemental, Rock-Eval pyrolysis and physical properties. All diagrams are cited from Ueda and Sampei (2025).

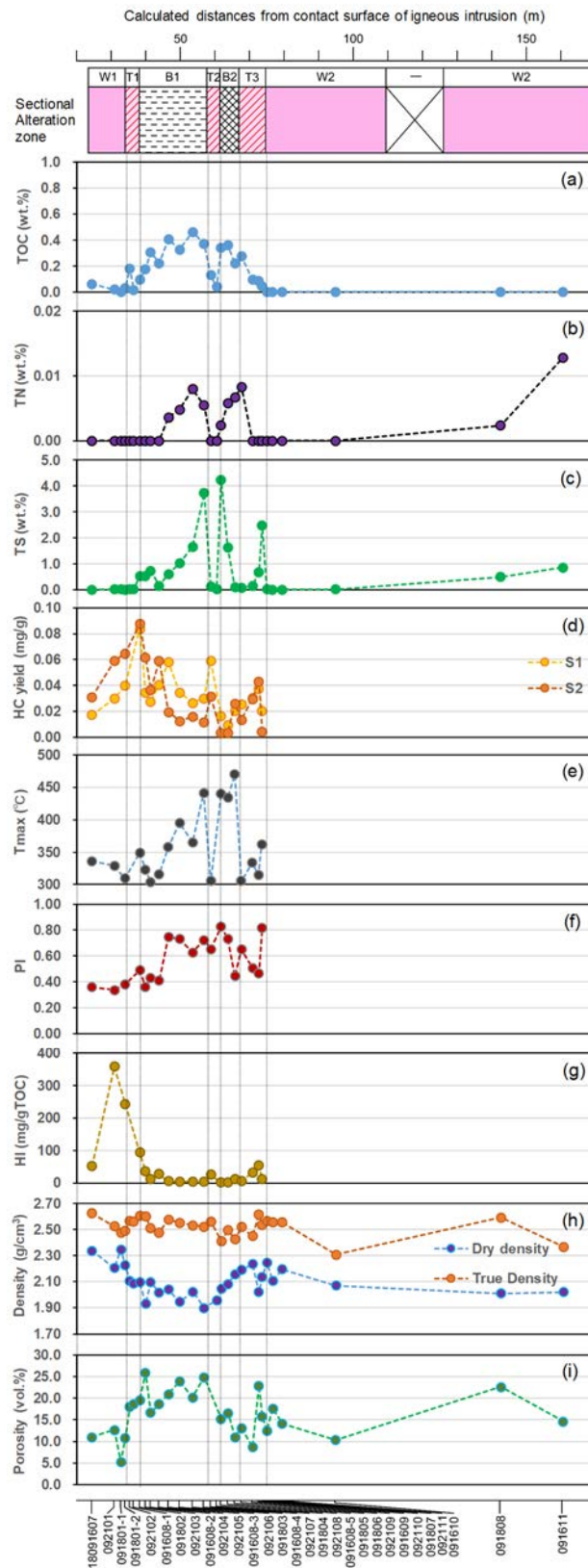


Fig. 4-2 Sectional plots of CNS elemental, Rock-Eval pyrolysis and physical properties in the altered continuous outcrop (Ueda and Sampei, 2024)

4.1.3 GC/MS 分析結果（飽和炭化水素）

(1) 岩石試料

i) *n*-アルカン

Fig. 4-3 および Fig. 4-4 に国道沿い露頭と大赤川露頭、連続変質露頭の $m/z=57$ における代表的なマスプロットを示す。 $m/z=57$ は主として鎖状飽和炭化水素を特徴付けるマススペクトルである。本研究における GC/MS 分析では厳密な定量分析は困難であるが、ピーク強度の値から有機分子含有量の大きな比較は可能である。TOC や S2 が最も高い国道沿い露頭試料（露頭番号 091613-A）において *n*-アルカンのピーク強度が大赤川露頭や連続変質露頭に比べて 2 桁以上大きい。大赤川露頭と連続変質露頭の比較では、両者ともピーク強度が総じて低いが、連続変質露頭では一部ピーク強度が突出して高い試料が存在する。

国道沿い露頭では $C_{16} \sim C_{35}$ までの *n*-アルカンが検出され、*n*-アルカンの分布は炭素数 21~22 付近をピークとして、ほぼ左右対称の山なりのピーク強度分布となる。分岐アルカンは C_{20} より低分子側で目立って検出され、クロロフィル由来とされるプリスタン（Pristane : Pr）やフィタン（Phytane : Ph）が明瞭に検出されている。大赤川露頭および連続変質露頭では、*n*-アルカンの強度分布パターンが試料によって大きく異なるが、概ね共通して短鎖 *n*-アルカンが乏しく、大赤川露頭では C_{18} より低分子で、連続変質露頭では C_{19} より低分子で極端な強度の低下が見られる。また $C_{19} \sim C_{30}$ 間において UCM（Unresolved complex mixture）と呼ばれるベースライン（バックグラウンド）の高まりが見られ、この中で *n*-アルカン以外のピークが小刻みに見られる試料が多いが、これらのピークは分岐アルカンや非環状イソプレノイドおよびシクロアルカン類と関係があると考えられる。

連続変質露頭では、すべての試料ではないが、 C_{29} と C_{31} ピークの卓越が認められる。大赤川露頭の試料では、 C_{30} より長鎖の *n*-アルカンは乏しいが、 $C_{27} \sim C_{31}$ のみに着目すると、 C_{29} と C_{31} のピークが優勢となっている。

国道沿い露頭および大赤川露頭では、 C_{35} より長鎖の *n*-アルカンは検出されないが、連続変質露頭では最大 C_{40} の長鎖 *n*-アルカンが検出され、 C_{35} 以上の長鎖 *n*-アルカンが検出される試料が複数ある。

ii) ステラン

Fig. 4-5 および Fig. 4-6 に国道沿い露頭と大赤川露頭、連続変質露頭の $m/z=217$ における代表的なマスプロットを示す。 $m/z=217$ は主としてステロイド化合物を特徴付けるマススペクトルである。国道沿い露頭の試料では、十分なピーク強度でステランが検出されるが、大赤川露頭と連続変質露頭の試料では、一部を除いて

SIM モードでの分析であってもバックグラウンドとほとんど変わらない強度でしか検出されない。

iii) ホパン

Fig. 4-7 および Fig. 4-8 に国道沿い露頭と大赤川露頭，連続変質露頭の $m/z=191$ における代表的なマスキロマトグラムを示す。 $m/z=191$ は主としてホパノイド化合物を特徴付けるマススペクトルである。ステラン ($m/z=217$) 同様に国道沿い露頭の試料では，十分なピーク強度でホパンが検出され，大赤川露頭・連続変質露頭でピーク強度が大幅に低下する傾向になるが，主要な有機分子のピークは認識でき，ステランほど分解・逸散が進んでいない。

(2) 温泉沈殿物試料

i) *n*-アルカン

Fig. 4-9 に温泉沈殿物試料の $m/z=57$ におけるマスキロマトグラムを示す。ピーク強度は全体的に低い，いずれの試料でも $C_{17} \sim C_{31}$ までの *n*-アルカンが検出される。*n*-アルカン以外にも顕著なピークがいくつも見られるが，ピーク強度が全体的に低いため，マススペクトルから有機分子の決定は困難であった。*n*-アルカンの組成は，いずれの試料も C_{19} をピークにするが， C_{17} ではピーク強度が急減し，それより短鎖の *n*-アルカンは検出されない。このため *n*-アルカンの分布は高分子側に尾を引くような非対称分布となる。 $C_{17} \sim C_{22}$ まではピーク強度に奇数または偶数優位性はないが， C_{23} 以降では奇数優位性が見られる。大湯試料では C_{29} と C_{31} のピークが明確に高い。

ii) ステラン

Fig. 4-10 に温泉沈殿物試料の $m/z=217$ におけるマスキロマトグラムを示す。明瞭なピークはいずれの試料も検出されなかった。

iii) ホパン

Fig. 4-11 に温泉沈殿物試料の $m/z=191$ におけるマスキロマトグラムを示す。新湯および大湯試料では SIM モードにおいてピークが検出され，11 種類のホパノイド化合物を同定できた。海浜地試料は 3 種類しか検出されなかった。岩石試料にも見られる $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -ホパンが検出される一方で， C_{30} ホパン骨格の一部に二重結合を有するホペンが検出される。

4.1.4 GC/MS 分析結果（芳香族炭化水素）

(1) 岩石試料

大赤川露頭の試料では、芳香族炭化水素は多種類の化合物ピークが検出される (Fig. 4-12)。21 の有意と判断されるピークのうち 8 種類の化合物を同定した。国道沿い露頭の試料では検出されない化合物として、四員環を持つピレン (Pyrene : $C_{16}H_{12}$) およびメチルピレン、クリセン (Chrysene : $C_{18}H_{12}$) といった多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons : PAHs) と、チオフェン環を持つジベンゾチオフェン (Dibenzothiophene : $C_{12}H_8S$)、ベンゾナフトチオフェン (Benzonaphthothiophene : $C_{16}H_{10}S$)、ベンゾフルオランテン (Benzofluoranthene : $C_{20}H_{12}S$) などが大赤川露頭の試料では検出される。このうち PAHs は現世堆積物でも検出され、山火事や化石燃料の燃焼で生成することが知られている (Wakeham et al. 1980 ; Hossain et al. 2013 ; Sampei et al., 2019)。

連続変質露頭では、元素態硫黄のピークが検出されるのみで、芳香族炭化水素は一切検出されなかった。

(2) 温泉沈殿物資料

薄層クロマトグラフィーにおいて、いずれの試料においても芳香族炭化水素を示すシンチレーションが全く認められなかったため、GC/MS 分析は実施していない。

4.1.5 有機分子を使った古環境・古地温指標の傾向

岩石試料および温泉沈殿物試料から抽出した飽和脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素から、有機物の熟成度および堆積環境の評価を行った。検討に用いた各有機分子指標の数値を Table 4-5 に示す。以下に岩石試料と温泉沈殿物試料における各有機分子指標の傾向を概説する。

(1) CPI

脂肪族炭化水素の中で、 n -アルカンが堆積岩、現世堆積物のいずれにも検出される天然で最も普遍的な有機物化合物である。通常、現世堆積物では炭素番号が奇数の n -アルカンが優勢であるが、熟成の進行によって奇数優位性は徐々に失われる

(Bray and Evans, 1961 ; Welte and Ebhardt, 1968)。以下の式で表される炭素優位性指標 (CPI : Carbon Preference Index) は、奇数優位性が失われると低下し、十分に熟成の進んだ原油や堆積岩中の炭化水素では 1 に近い値を示す。

$$CPI = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right) \quad (\text{Tegelaar et al., 1989}) \quad (4)$$

一方、初生の有機物起源や堆積環境によっても CPI は変化することが指摘されており (Tissot and Welte, 1984 ; 佐々木, 1987), 石油探査における原油と根源岩との対比には有用な指標ではあるが, 厳密な熟成度を示す指標ではない。

三露頭の岩石試料においては, CPI は連続変質露頭で変動幅が大きく, 1.12~2.80 の値を取り, 平均値は 1.76 である (Fig. 4-14a). 大赤川露頭では CPI=1.44~2.06, 平均値は 1.71 で, 平均的には連続変質露頭と大赤川露頭は等しい値となる。国道沿い露頭では 1 試料のみであるが, CPI=1.13 で連続変質露頭や大赤川露頭より低い。連続変質露頭では, 露頭西側の漸移部 T1 と黒色部 B1 の境界付近において最大 2.80 で, TOC が最も高くなる T2 境界付近まで明瞭な減少傾向を示して 1 に近づく (Fig. 4-16a). 連続変質露頭における TOC と CPI には負の相関が見られる。

温泉沈殿物試料では, 新湯試料 : 2.89, 大湯試料 : 4.89, 海浜地試料 : 1.93 でバラつきが大きい, いずれの試料も CPI が概ね 2 以上で奇数優位性を示す。

(2) ACL

n-アルカンの分布パターンは熟成度だけではなく, 起源有機物によっても影響を受ける。海生のバクテリア, 植物プランクトンは表層堆積物であっても *n*-アルカンの奇数優位性が乏しく, C₂₅ 付近でピークを持つ分布パターンになることが知られている (Volkman et al., 1983 ; 佐々木, 1987)。C₂₇ 以上の奇数炭素数の長鎖 *n*-アルカンは陸上高等植物由来とされている (Simoneit, 1977 ; Poynter and Eglinton, 1990)。*n*-アルカンによる起源指標としては平均鎖長指標である ACL (Average Chain Length) が有用であり, 本研究では短鎖 *n*-アルカンまで拡張した以下の式で算出した。

$$ACL = \sum_{n=15}^{33} nC_n / \sum_{n=15}^{33} C_n \quad (\text{Poynter and Eglinton, 1990}) \quad (5)$$

ACL は陸源有機物の寄与が大きいと高くなる傾向になるが, 同じ陸上植物であっても草本類と樹木の葉脂質では *n*-アルカンの鎖長が前者の方が長く, 気候条件によっても ACL に違いが生じることが指摘されている (Poynter et al., 1989 ; Poynter and Eglinton, 1990)。

岩石試料では, 連続変質露頭で 22.35~29.09 (平均 25.06), 大赤川露頭で 21.07~26.24 (平均 23.38), 国道沿い露頭で 22.14 であり, 連続変質露頭と大赤川露頭でのバラつきが大きいものの, 平均値では連続変質露頭, 大赤川, 国道沿い露頭の順に大きい (Fig. 4-14b)。連続変質露頭では, TOC が最も高い地点 (露頭番号 092106) で ACL が突出して高く, 黒色部 B1 と漸移部 T2 付近で ACL が高い傾向が見られる (Fig. 4-16b)。

温泉沈殿物試料では、ACL が 20.60~22.45 (平均 21.64) で、岩石試料より小さい。

(3) Pr/Ph

堆積岩中有機物に *n*-アルカンと共に普遍的に存在するプリスタン (Pr) とフィタン (Ph) は主にクロロフィル-a, バクテリオクロロフィル-a, b のフィチル基にそれぞれ由来しており、堆積環境がより酸化的であればプリスタンに、より還元的であればフィタンが優勢となる (Didyk et al.,1978)。Pr/Ph<1 が還元的環境、1<で酸化的環境と言われているが、さらに詳細には、3.0<で陸源有機物の供給がある酸化的環境、0.8>で高塩分環境か炭酸塩の堆積環境と言われている (Peter et al.,2005)。

国道沿い露頭では、Pr/Ph=0.79 で 1 を下回る。大赤川露頭では Pr が極端に低いか、検出されない試料があり、Pr/Ph は極めて低い値である。連続変質露頭では Pr, Ph とともに検出されなかった。大赤川露頭および連続変質露頭では、熱分解が高度に進んだ結果、Pr もしくは Ph が消失したと考えられ、環境指標としての適用は困難である。

温泉沈殿物試料では、Pr のピークが極端に低いため、Pr/Ph は 0.13~0.18 の低い値を取る。*n*-アルカンの分布パターンは、Pr が隣接する C₁₇ から急減しており (Fig. 4-9)、熱分解によって Pr/Ph が歪められていると考えられる。

(4) ステラン C₂₇-C₂₈-C₂₉ 三成分比

堆積物中に見られるステランは真核生物の膜脂質を構成するステロールに由来し、その組成は起源生物によって異なっている (Huang and Meinschein,1979)。有機物が熟成してもステランは堆積時の組成からほとんど変化しないことから (Peters et al.,2005)、C₂₇-C₂₈-C₂₉ の三角ダイアグラムは堆積環境を評価するのに有効である。陸上高等植物では C₂₉ ステロールが大部分を占めるため、陸源有機物の影響が大きい場合、三角ダイアグラム上のプロットは C₂₉ 側に偏る。植物プランクトンでは C₂₉ ステロールに乏しく、C₂₇ の割合が高いため海洋性環境である場合、三角ダイアグラム上では C₂₇ 側にプロットが偏る傾向を示す (Huang and Meinschein,1979)。

大赤川露頭と連続変質露頭は、ステランのピーク強度が全般的に低いため、誤差が大きいと判断される。三露頭の全体的な傾向としては概ね C₂₉ がやや低くなる領域にプロットされるが、端成分への偏りは見られない (Fig. 4-15)。三露頭で起源有機物の構成にそれほど大きな差はなく、似たような堆積環境であったことが伺える。

(5) ステラン・ホパンの立体異性化比

ステラン (C_{29}) とホモホパン (C_{32}) は堆積岩中に普遍的に検出されることから、有機熟成度指標のバイオマーカーとして古くから活用されている。ステランおよびホモホパンの炭素 20 位, 22 位をそれぞれ不斉炭素として、有機物の熟成とともに立体異性化反応 (エピ化) が進行する。堆積初期ではすべてのステロイドないしホパノイドは 20R 体であるが、熟成によって 20S 体へと変化する。S/(S+R) 比の平衡値は、 C_{29} ステランで約 0.54, C_{32} ホモホパンで 0.61 とされる (Mackenzie and Mckenzie, 1983 ; 三瓶, 2021)。エピ化はアレニウスの式に従って進行するが、ステランとホモホパンでは活性化エネルギー (E : kJ/mol) と頻度因子 (前指数因子, A : s^{-1}) が異なることを利用して、ステランおよびホパンのエピ化に基づくカイネティックパラメータから被熱温度履歴を復元することが可能である (Suzuki, 1984 ; 鈴木, 1987 ; 三瓶・鈴木, 2005)。

C_{32} ホモホパンの S/(S+R) は、連続変質露頭で平均 0.57, 大赤川露頭で平均 0.56, 国道沿い露頭で 0.59 である (Fig. 4-14d)。連続変質露頭や大赤川露頭ではホパンのピーク強度が国道沿い露頭試料の 1/100 以下であることから、熱分解を受けて逸散が進んでいる状況と考えられ、三露頭のいずれの試料も平衡に到達していると判断される。

C_{29} ステランの S/(S+R) は、連続変質露頭で平均 0.43, 大赤川露頭で平均 0.51, 国道沿い露頭で 0.44 であり (Fig. 4-14c), 連続変質露頭において最も低く、公表されている平衡値 (≈ 0.54) まで到達していない。連続変質露頭と大赤川露頭では、ステランのピーク強度が検出限界に近いぐらい低く、熱分解による逸散が進んでいるため、エピ化が平衡に到達していないとは考えにくい。三瓶 (2021) は最大古地温と C_{29} ステランの S/(S+R) の平衡値の関係について化学熱力学的計算により検証しており、ギブスエネルギー (ΔG_r) が一定の条件では、温度が上昇するほど平衡値が 0.5 に近づくことを示している。連続変質露頭や大赤川露頭では、被熱温度条件の違いにより平衡値が従来公表されている値よりも低いと考えられ、主として堆積盆地で検証された S/(S+R) による熟成度の尺度に必ずしも当てはまらないと判断される。

(6) Ts/ (Ts+Tm)

18 α -22,29,30-trisnorneohopane (Ts) と 17 α -22,29,30-trisnorhopane (Tm) は、ホパノイドで最も単純な構造を持つ有機分子で、堆積岩中には普遍的に存在する。熱分解に対して Tm に比べ Ts が安定であるために、熟成とともに Ts/ (Ts+Tm) は増大する。この熟成度指標は未熟成帯からコンデンセート帯の幅広い温度領域に適用でき、低変成度領域の地質温度計として広く使われるビトリナイト反射率 (%Ro) と

の対応は、上限値付近となる $Ts/(Ts+Tm) \approx 1$ において概ね 1.4%Ro とされる (Peters et al., 2005). 一方で、堆積環境と起源有機物の影響を受けるとされており (Moldowan et al., 1986 ; Waseda and Nishita, 1998), 本指標単独で厳密な熟成度を決定することは難しい.

三露頭での比較では、連続変質露頭と大赤川露頭では、平均がそれぞれ 0.56, 0.54 で近い値であるが、国道沿い露頭では 0.12 であり、明確な差がある (Fig. 4-14e). 連続変質露頭では $Ts/(Ts+Tm)$ に変動があるものの、変質区分との明確な対応は見られない (Fig. 4-16d).

温泉沈殿物試料では、Ts, Tm とともに検出されるのは大湯試料のみである. $Ts/(Ts+Tm)$ は 0.53 で、岩石試料の連続変質露頭や大赤川露頭の試料と概ね同様の値となる.

(7) MPI3

堆積岩中の代表的な芳香族炭化水素であり、高熟成帯でも安定に存在するメチルフェナントレン (MP) には 1-, 2-, 3-, 4-, 9-メチルの異性体が存在し、有機物熟成の進行とともにメチル基シフトが生じる. 1-MP, 4-MP, 9-MP (いずれも α 位) は 2-MP, 3-MP (いずれも β 位) に比べて熱に不安定であることから、高い温度条件下でメチル基 α 位は β 位に転換する (Radke, 1987). この反応による熟成度指標は MPI3 として以下の式で表される.

$$MPI3 = \frac{2MP + 3MP}{1MP + 4MP + 9MP} \quad (\text{Radke, 1987}) \quad (6)$$

Sampei et al. (1994) および三瓶ほか (2004) によれば、堆積盆地の緩やかな増温と貫入熱による急激な増温では MPI3 の傾向は異なるが、前者は $MPI3 \approx 2$ においてビトリナイト反射率は概ね 1.3~1.5%Ro であり、これより熟成度が増大しても MPI3 はほぼ一定となり、過熟成領域 ($>1.9Ro$) では減少に転じる.

芳香族炭化水素が検出された大赤川露頭では、3.86~12.43 (平均 7.59) の高い値となる. 国道沿い露頭では 0.81 であり、大赤川露頭と国道沿い露頭で大きな差がある (Fig. 4-14f). 連続変質露頭と温泉沈殿物試料では芳香族炭化水素が一切検出されないため、MPI3 による熟成度評価はできなかった.

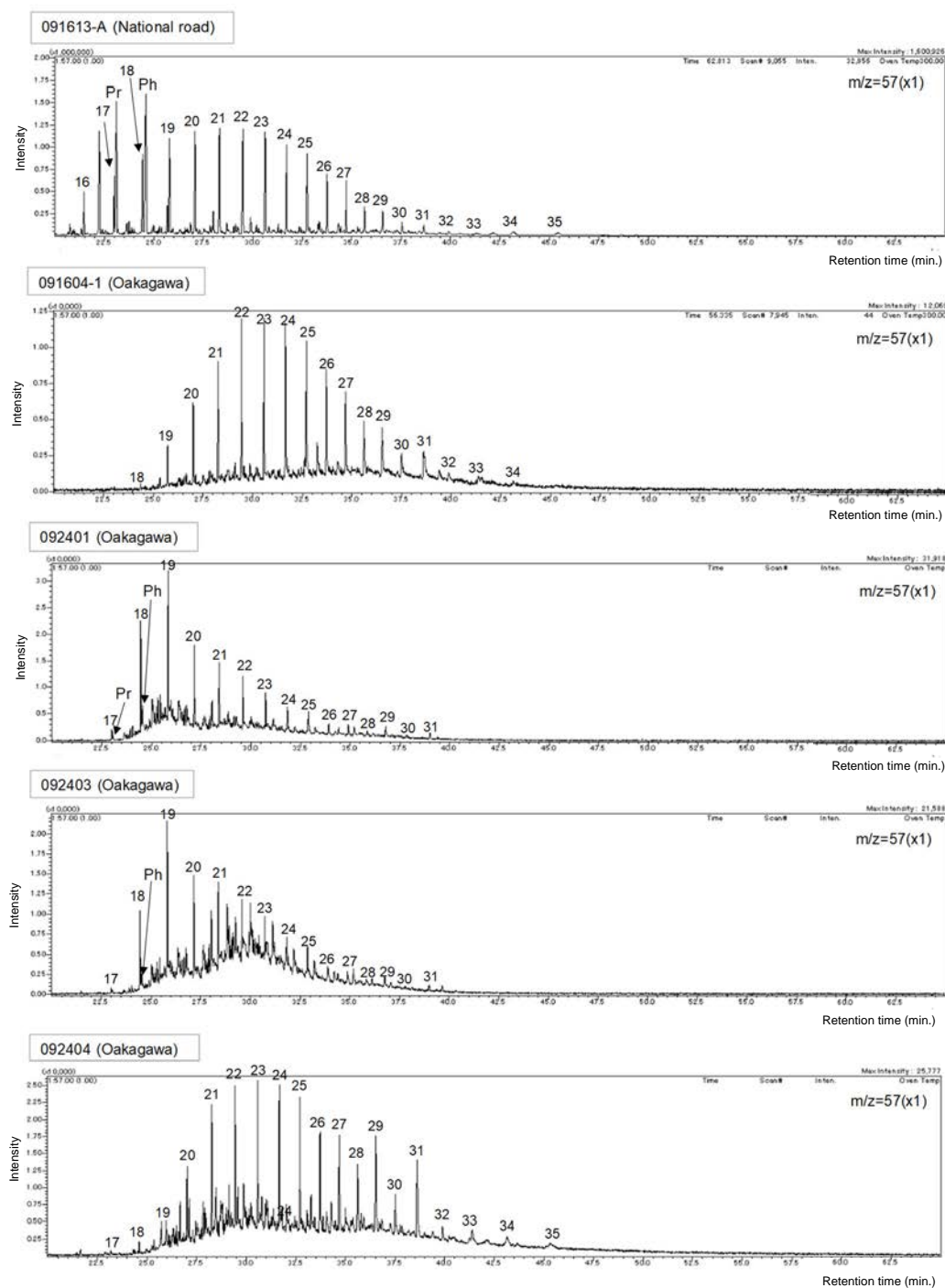


Fig. 4-3 Mass chromatograms of EIC ($m/z=57$) of representative extracted hydrocarbons on outcrops of National road and Oakagawa. Number symbols are carbon number of *n*-alkane. Pr: Pristane, Ph: Phytane. Additional data are incorporated into Ueda and Sampei (2025).

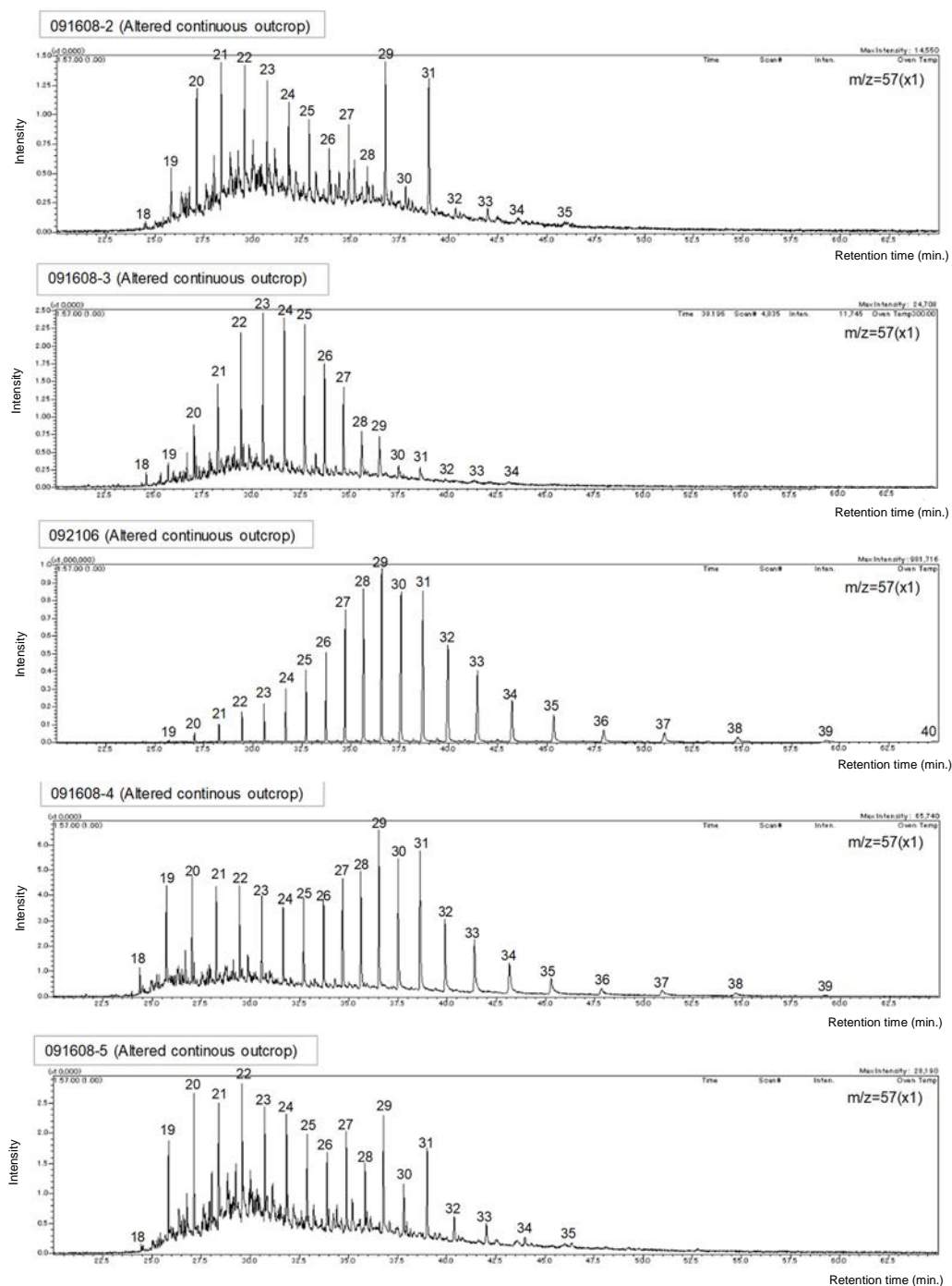


Fig. 4-4 Mass chromatograms of EIC ($m/z=57$) of representative extracted hydrocarbons on Altered continuous outcrop. Number symbols are carbon number of n -alkane. Additional data are incorporated into Ueda and Sampei (2024).

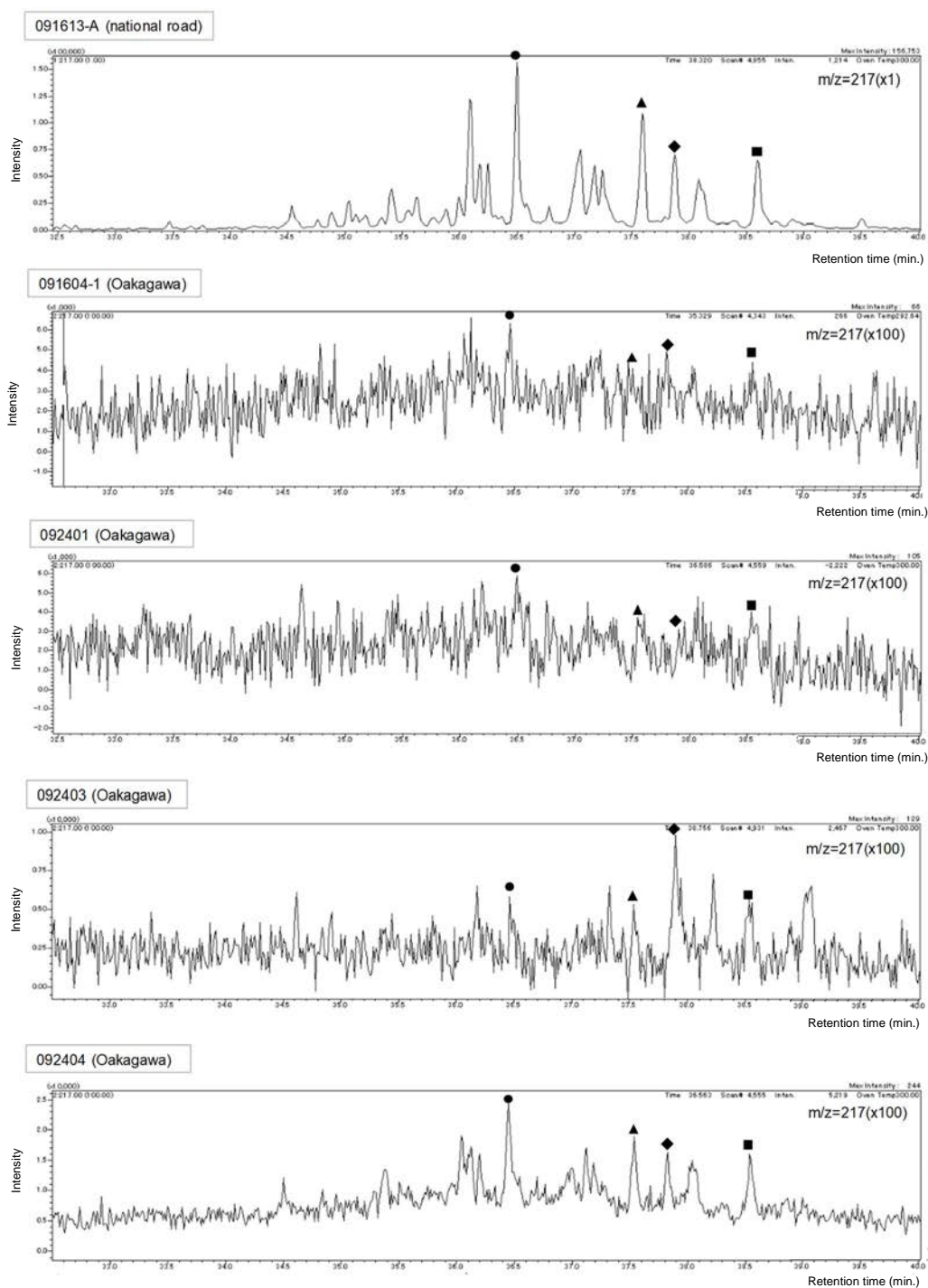


Fig. 4-5 Mass chromatograms of EIC ($m/z=217$) of representative extracted hydrocarbons on outcrops of National road and Oakagawa. ●: $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -24-cholestane 20R (Sterane C27), ▲: $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -24-methylcholestane 20R (Sterane C28), ◆: $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -24-ethylcholestane 20S (Sterane C29 20S), and ■: Sterane C29 20R.

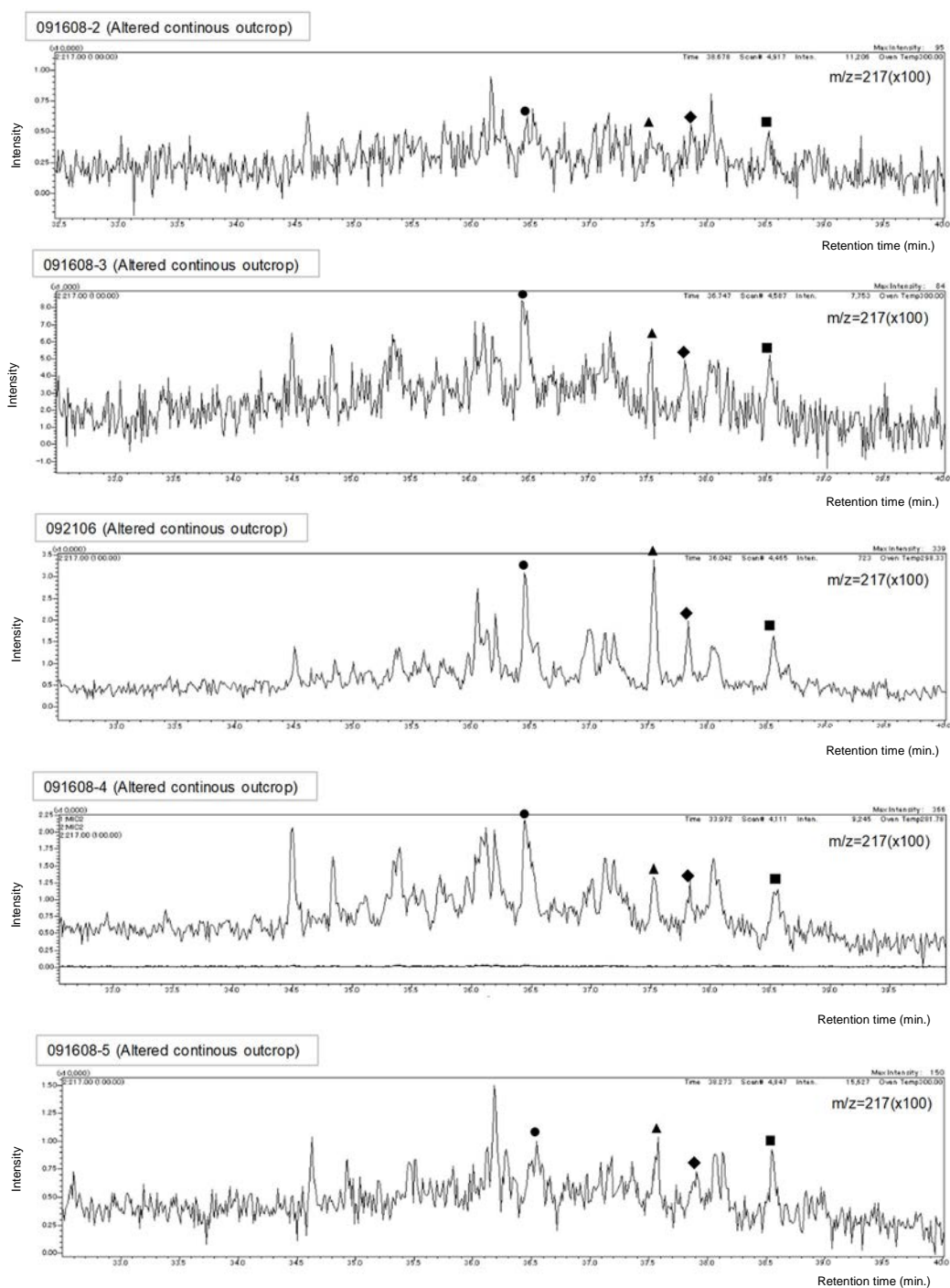


Fig. 4-6 Mass chromatograms of EIC ($m/z=217$) of representative extracted hydrocarbons on Altered continuous outcrop. ●: $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ (H)-24-cholestane 20R (Sterane C27), ▲: $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ (H)-24-methylcholestane 20R (Sterane C28), ◆: $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ (H)-24-ethylcholestane 20S (Sterane C29 20S), and ■: Sterane C29 20R. Additional data are incorporated into Ueda and Sampei (2024).

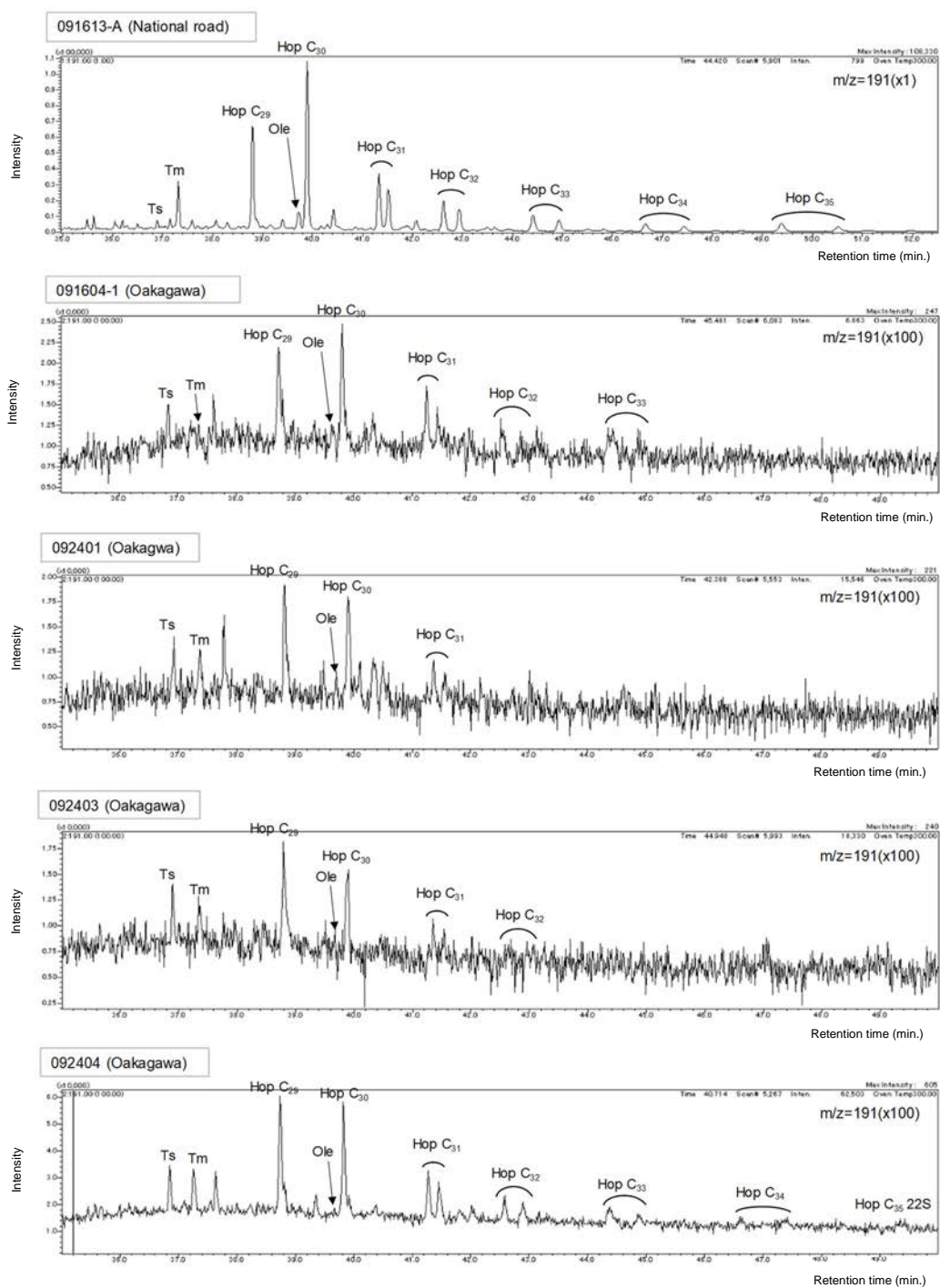


Fig. 4-7 Mass chromatograms of EIC ($m/z=191$) of representative extracted hydrocarbons on outcrops of National road and Oakagawa. Ts: $18\alpha(H),22,29,30$ -trisorneohopane, Tm: $17\alpha(H)-22,29,30$ -trisnorhopane, Ole: Oleanane, Hop: $17\alpha,21\beta$ (H)-hopanes.

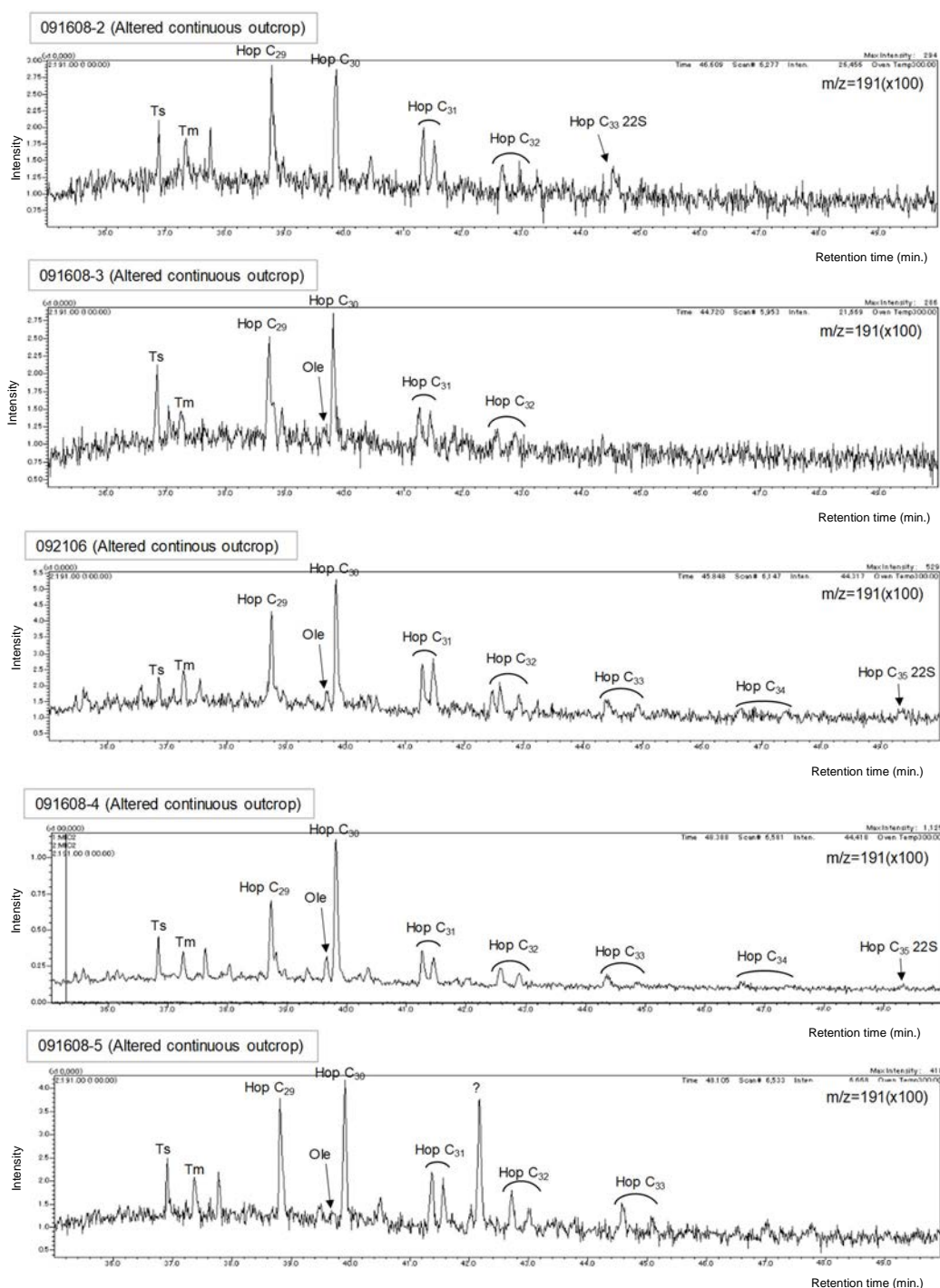


Fig. 4-8 Mass chromatograms of EIC ($m/z=191$) of representative extracted hydrocarbons on Altered continuous outcrop. Ts: $18\alpha(H), 22, 29, 30$ -trisorneohopane, Tm: $17\alpha(H)-22, 29, 30$ -trisnorhopane, Ole: Oleanane, Hop: $17\alpha, 21\beta(H)$ -hopanes. Additional data are incorporated into Ueda and Sampei (2024).

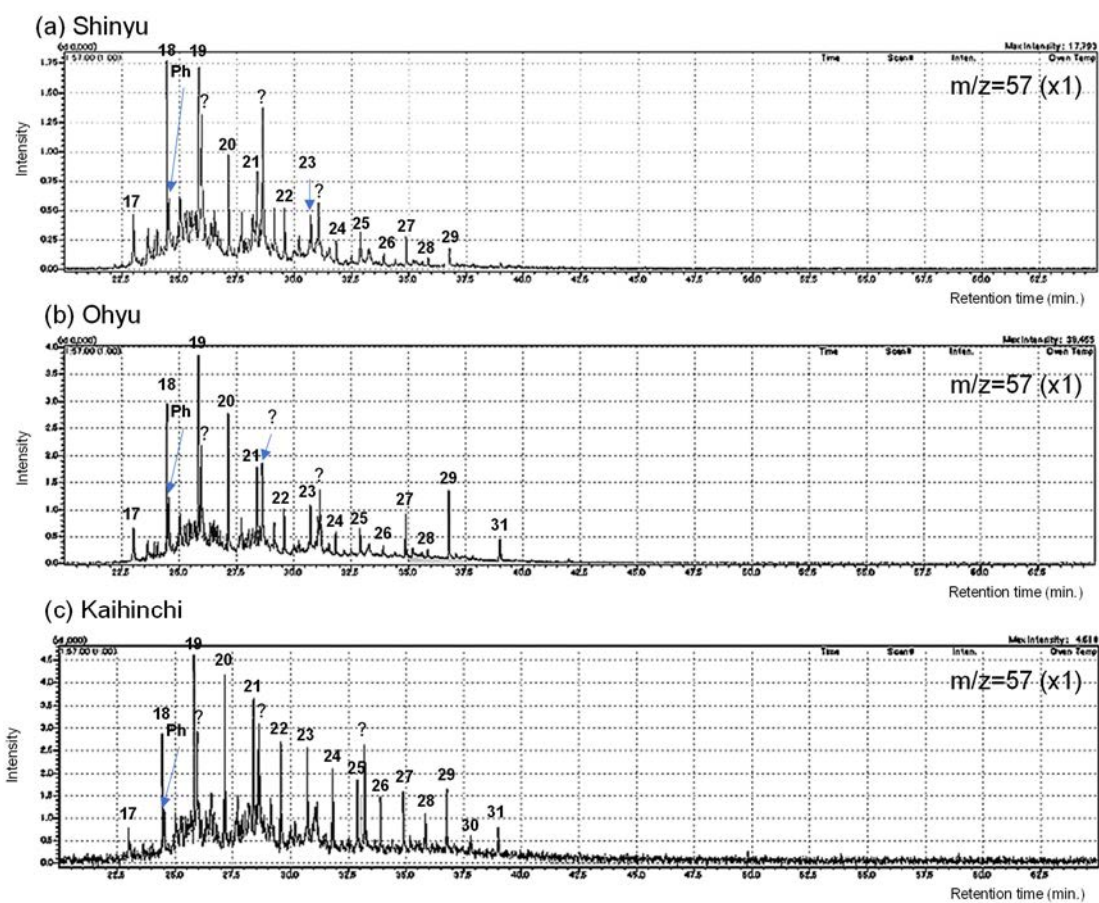


Fig. 4-9 Mass chromatograms of EIC ($m/z=57$) of extracted hydrocarbons from hydrothermal sediments. Number symbols are carbon number of *n*-alkane. Ph: Phytane.

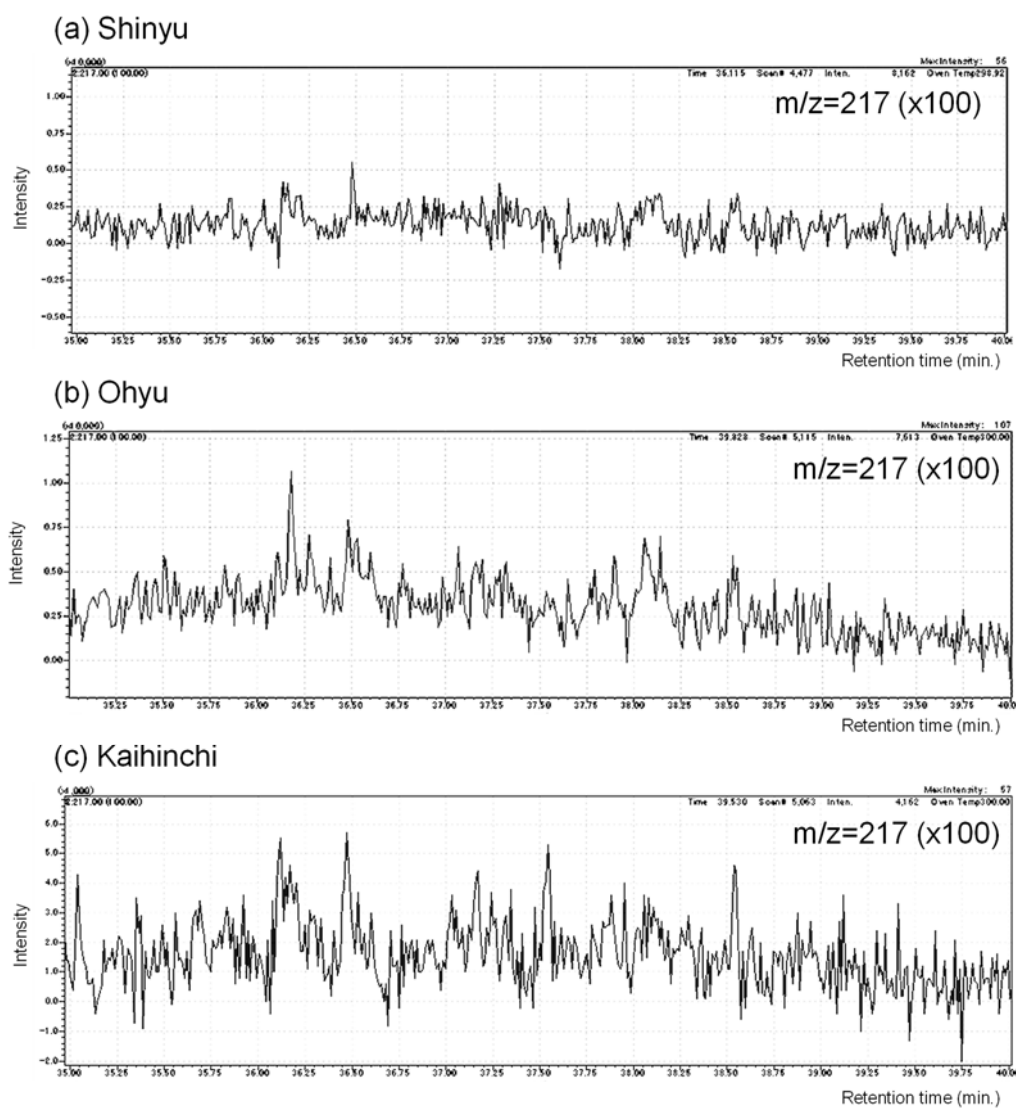


Fig. 4-10 Mass chromatograms of EIC ($m/z=217$) of representative hydrocarbons from hydrothermal sediments.

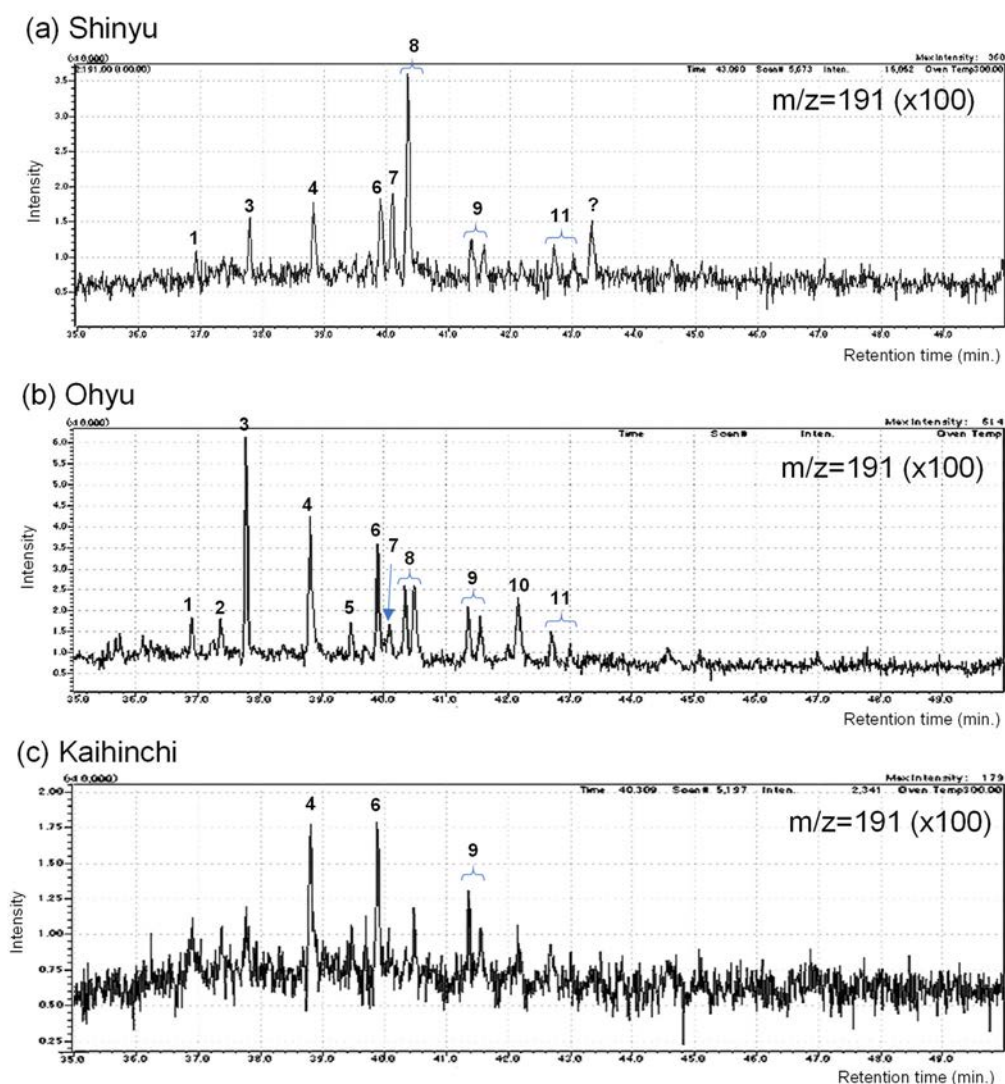


Fig. 4-11 Mass chromatograms of EIC ($m/z=191$) of representative hydrocarbons from hydrothermal sediments. Number symbols mean; 1: $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopane (Ts), 2: $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopane (Tm), 3: $17\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopane, 4: $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -30-norhopane(C29), 5: Hop-17(21)-ene, 6: $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopane(C30), 7: Neohop-13(18)-ene, 8: C30:1 Hopene, 9: $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -30-Homohopane(22S, 22R), 10: $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -Hopane, and 11: $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -30,31-Bishomohopane(22S, 22R).

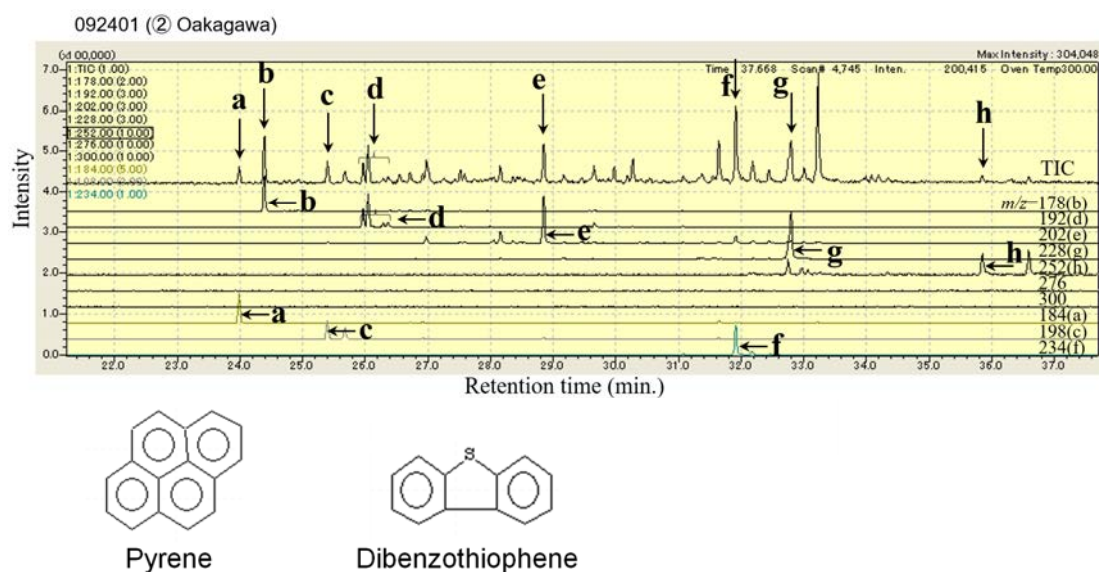


Fig. 4-12 TIC(total ion current) chromatogram and mass chromatogram for phenanthrene ($m/z = 178$: b), methylphenanthrene ($m/z = 192$: d), pyrene ($m/z = 202$: e), chrysene/triphenylene ($m/z = 228$: g), benzo[fluoranthene] ($m/z = 252$: h), dibenzothiophene ($m/z = 184$: a), methyl dibenzothiophene ($m/z = 198$: c) and benzonaphthothiophene ($m/z = 234$: f) of aromatic hydrocarbon fraction of the sample from No.092401 (Oakagawa outcrop). The figure is cited from Ueda and Sampei (2025).

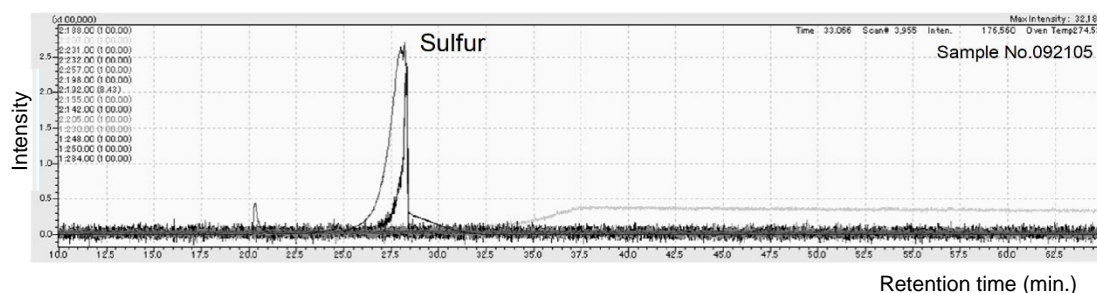


Fig. 4-13 Mass chromatograms of EIC (aromatic hydrocarbons) of an extracted hydrocarbon fraction of the sample from No.092105 (Altered continuous outcrop). The figure is cited from Ueda and Sampei (2024).

Table 4-5 Molecular indicators of *n*-alkanes, biomarkers and aromatic hydrocarbons for samples of mudstones and hydrothermal sediments. The data of mudstone samples are cited from Ueda and Sampei (2024), Ueda and Sampei (2025).

Sample No.	Location	Alkanes			Sterane				Triterpane		Aromatics
		CPI	ACL	Pr/Ph	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₂₉ 20S / (% C ₂₇ -C ₂₉ <i>aaa</i> 20R) (20S+20R)	C ₃₂ 22S / (22S+22R)	Ts / (Ts+Tm)	MP13
091613A	National road	1.13	22.14	0.79	42.7	33.9	23.4	0.44	0.58	0.12	0.81
091604-1	Oakagawa	1.61	25.03	N.D	41.2	24.5	34.3	0.49	0.58	0.62	N.D
092401	Oakagawa	1.71	21.07	0.06	37.1	29.4	33.4	0.43	N.D	0.53	6.48
092403	Oakagawa	2.06	21.18	0.14	22.7	38.5	38.8	0.69	0.58	0.54	12.43
092404	Oakagawa	1.44	26.24	N.D	38.0	32.9	29.0	0.41	0.53	0.47	3.86
[Altered continuous outcrop]											
091802	B1	1.93	23.24	N.D	49.1*	17.5*	33.4*	0.47*	0.61	0.64	N.D
092103	B1	2.56	25.27	N.D	38.4	39.8	21.9	0.50	0.53	0.39	N.D
091608-2	B1	2.80	24.76	N.D	37.2*	30.5*	32.3*	0.42*	0.64*	0.56	N.D
092104	B1	2.22	25.23	N.D	31.5*	33.7*	34.8*	0.51*	0.55	0.48	N.D
092105	B1	1.82	23.76	N.D	36.2*	26.3*	37.5*	0.46*	0.56	0.49	N.D
091608-3	B1	1.33	24.72	N.D	48.4*	21.9*	29.7*	0.40*	0.50*	0.73	N.D
092106	B1	1.14	29.09	N.D	37.9	42.8	19.3	0.46	0.61	0.42	N.D
091803	B1	1.69	22.35	N.D	31.1*	28.2*	40.7*	0.34*	0.51	0.68	N.D
091608-4	T2	1.17	27.11	N.D	47.2	22.6	30.2	0.41	0.53	0.53	N.D
092107	T2	2.26	25.34	N.D	46.3*	23.9*	29.8*	0.46*	0.59	0.63	N.D
091804	B2	1.12	24.45	N.D	34.7*	29.1*	36.2*	0.47*	0.65	0.69	N.D
092108	B2	1.47	23.70	N.D	43.0*	26.9*	30.1*	0.38*	0.56	0.54	N.D
091608-5	B2	1.62	25.28	N.D	26.1*	36.0*	37.9*	0.37*	0.58	0.57	N.D
091805	T3	1.44	26.47	N.D	46.2*	22.0*	31.8*	0.41*	0.54*	0.53	N.D
[Hydrothermal sediment]											
Shinyu		2.89	20.60	0.18	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Ohyu		4.89	21.88	0.13	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.53	N.D
Kaihinchi		1.93	22.45	0.16	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

N.D: Not detected.

* : It is doubted to large error due to very low detected peak close to back ground level.

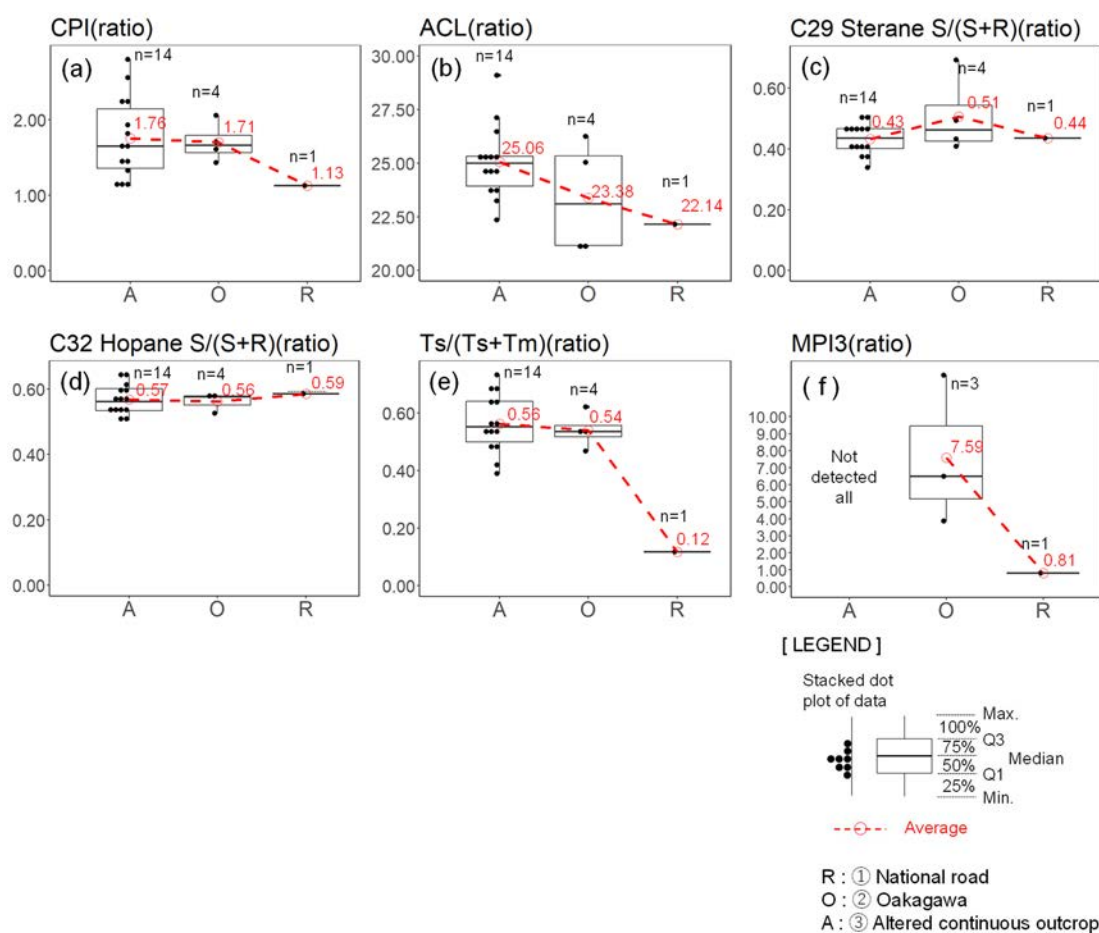


Fig. 4-14 Statistical plots on three outcrops for molecular indicators. All diagrams are cited from Ueda and Sampei (2025).

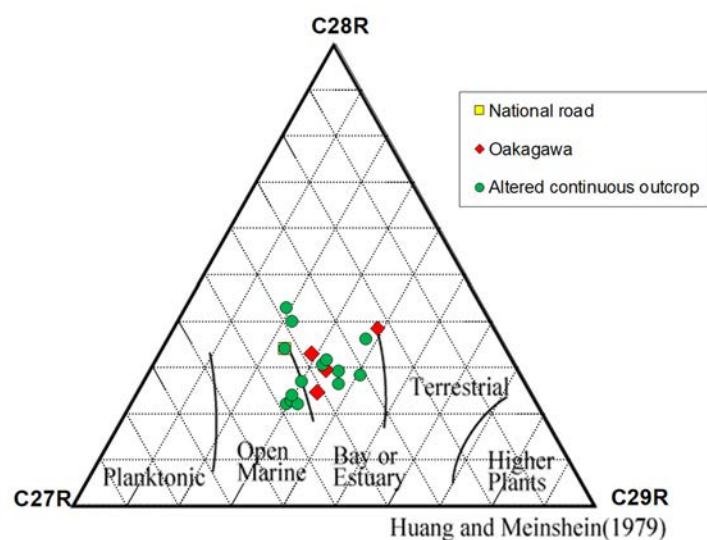


Fig. 4-15 Ternary diagram of C₂₇-C₂₈-C₂₉ steranes for three outcrops.

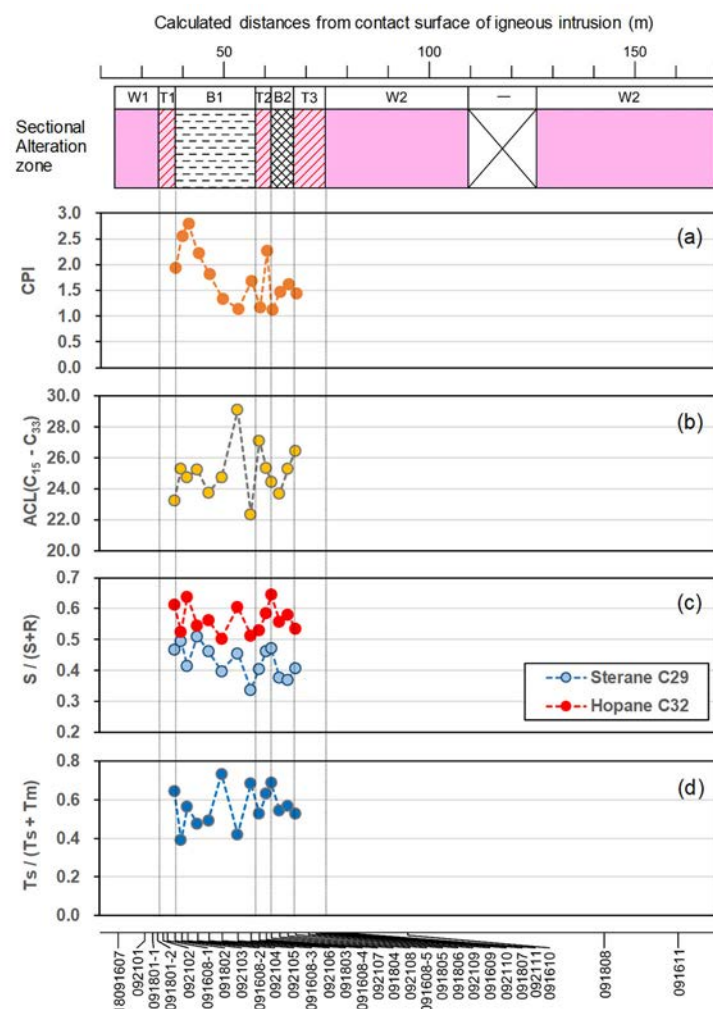


Fig. 4-16 Sectional plots of molecular indicators in the altered continuous outcrop (Ueda and Sampei, 2024)

4.2 物性分析結果

Table 4-1, Table 4-3 に国道沿い露頭，大赤川露頭および連続変質露頭の乾燥密度，岩石の真密度，孔隙率の分析結果を示す．三露頭の分析結果比較を Fig. 4-1h~j に，連続変質露頭内の傾向を Fig. 4-2h, i に示す．

4.2.1 乾燥密度

連続変質露頭で平均 2.10g/cm^3 ，国道沿い露頭で平均 2.00g/cm^3 であるが，大赤川露頭では平均 1.61g/cm^3 で 1.80g/cm^3 を上回る試料はなく，1 試料（露頭番号 091602）は 1.25g/cm^3 という極端に低い値を示している（Fig. 4-1h）．

連続変質露頭では，乾燥密度は $1.90\sim 2.35\text{ g/cm}^3$ の範囲であるが，TOC と負の相関が明瞭であり，黒色部の TOC ピーク付近で最小となる(Fig. 4-2h)．白色部では，W1 において乾燥密度が最も高いが，東部の W2 では漸移部（T3）境界付近で高くなるものの，境界から離れるほど乾燥密度は緩やかに低下する傾向となる．

4.2.2 岩石の真密度

試料によってそれほど大きなバラつきはなく，連続変質露頭では 2.52g/cm^3 ，大赤川露頭で 2.53g/cm^3 ，国道沿い露頭で 2.36g/cm^3 である（Fig. 4-1i）．国道沿い露頭でやや低い．

連続変質露頭では $2.31\sim 2.63\text{ g/cm}^3$ の範囲であり，乾燥密度ほど傾向が明確ではない（Fig. 4-2h）．

4.2.3 岩石の孔隙率

連続変質露頭で $5.3\sim 25.9\%$ と変動幅が大きく，平均は 16.4% である．国道沿い露頭では，平均 15.1% で，連続変質露頭と国道沿い露頭では孔隙率において概ね等しい値になるのに対して，大赤川露頭は平均 36.52% であり，他の二露頭に比べて明らかに高い（Fig. 4-1j）．

連続変質露頭では，乾燥密度ほど明瞭ではないが，孔隙率に TOC との正の相関が読み取れる（Fig. 4-2i）．孔隙率は $5.30\sim 25.86\%$ の範囲となり，黒色部（B1, B2）の両端漸移帯（T1, T2）で孔隙率が低く，緻密な岩石であるが，黒色部では概ね 20% を超える高い間隙率であり，多孔質であることが伺える．

4.3 無機地化学・鉱物分析結果

4.3.1 無機元素組成

XRF 分析で得られた主要 10 元素と微量元素量を，国道沿い露頭・大赤川露頭の泥岩試料について Table 4-6 に，連続変質露頭の泥岩試料について Table 4-7 に，温泉沈殿物試料について Table 4-8 に整理する。

(1) 岩石試料

主要 10 元素における三露頭の比較を Fig. 4-17 に示す。いずれの露頭も SiO_2 含有率は 80 wt.% を超える高い値を示す。連続変質露頭では 100wt.% に肉薄する極めて高い値の試料が見られる。測定した 10 元素のうち，Na は一切検出されていないが

(Fig. 4-17h)，軽元素である Na はマイラーフィルムによる X 線減衰の影響を受けやすく，別途分析した標準試料では，3wt.% 未満では検出されなかった。このため Na でのみ言えば，分析で検出されなかったことは，含有量が分析装置の検出限界以下を必ずしも意味するわけではない。

主要 10 元素のうち，連続変質露頭，大赤川露頭，国道沿い露頭の順で明確な減少傾向を示すものは， SiO_2 のみであった (Fig. 4-17a)。逆に増加傾向を示すものは， TiO_2 ， Al_2O_3 ， MgO ， K_2O であった。ほとんど変化ないか，微増である元素は， CaO ， P_2O_5 であった。これら 2 元素はいずれの露頭で 1wt.% 未満であるため，変質を受ける前から既に乏しかったものと考えられる。含有量が最大 3wt.% 程度で比較的多い $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ ^{脚注} は，連続変質露頭と大赤川露頭でバラつきが大きく，一部の試料で国道沿い露頭を上回る。

連続変質露頭では， SiO_2 と岩石色調には非常に良い対応関係が見られ，白色部および漸移部では概ね 90wt.% を超える (Fig. 4-18)。黑色部では，B1-T1 の境界から東に離れるにつれて逐次的な SiO_2 の減少が見られる。連続変質露頭東側白色部 W2 では，黑色部に近い西側の試料では SiO_2 含有率が 90wt.% を超えるが，露頭の東縁辺部では白色に関わらず SiO_2 含有率の低下が見られる。 Al_2O_3 ， $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ ， K_2O は岩石色調との対応が良好で，白色部，漸移部，黑色部の順での含有率増加傾向が明瞭である。ただし $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ は含有率が最大となるのは漸移部 T3 内であり，B1 東端部がピークとなる Al_2O_3 ， K_2O とは傾向が若干異なる。 TiO_2 は検出される試料は限られ，B1 東端部で若干高いものの，試料間で大きな差はない。 MgO は検出される試料は少ないが，B1 東端部で最も含有率が高い。 CaO ， P_2O_5 は漸移部 T2 内で最も高

脚注 岩石中の鉄は 2 価 (FeO) と 3 価 (Fe_2O_3) の酸化物として存在するが，XRF 分析だけでは両者を厳密に区分することはできない。本研究では全鉄 (Total Fe) 含有率のみを議論するため，鉄酸化物を $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ として扱う。

いが、 P_2O_5 は1試料のみ飛びぬけて高い値となっている。大局的な傾向としては、珪化が強い（高 SiO_2 含有率）ほど SiO_2 以外の元素は減少するが、 $T-Fe_2O_3$ 、 CaO 、 P_2O_5 のように最大含有量となる位置が Al_2O_3 、 MgO 、 K_2O と一致するとは限らない。熱水によって特定箇所に元素が選択的に濃集する状況が伺える。

微量元素では、三露頭でNi、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Y、Zr、Moの9元素が検出される。このうちY（イットリウム）は国道沿い露頭のみを検出される。連続変質露頭でのみ検出される元素として、Cu（銅）、Zn（亜鉛）、As（ヒ素）が挙げられる。Zr（ジルコニウム）は三露頭で普遍的に検出され、国道沿い露頭、大赤川露頭、連続変質露頭の順に含有率が高い。連続変質露頭では、岩石色調とZr含有率との間で明確な相関はない。

(2) 温泉沈殿物試料

Table 4-8 に温泉沈殿物試料の元素組成を示す。Table 4-8 では掲載していないが、いずれの温泉沈殿物試料で含有量が多いのは硫黄（S）で、20～30%を占める

（Table 4-1）。硫黄を足しても、合計値は100wt.%に及ばない。残りの組成はNa以下の軽元素であると思われるが、詳細は不明である。硫黄を除くXRF分析で検出された元素の中で、含有量が最大のものは SiO_2 、次いで Al_2O_3 、 $T-Fe_2O_3$ と続く。海浜地試料のみ例外で、 $T-Fe_2O_3$ が3.33wt.%あり、 SiO_2 に次いで多い。また海浜地試料では、岩石試料でも検出されなかったMnOが唯一検出される。

微量元素では、新湯と大湯試料でZrが検出されるが、海浜地試料では検出されない。Zr以外ではAsのみが検出され、岩石試料と比べて1桁以上含有量が多い。最大は新湯試料の3,987ppmである。なお、新湯、大湯、海浜地源泉の泉質分析結果では、いずれの源泉もヒ素濃度は1.0mg/kg（≒1ppm）未満であることを補足しておく

（青森県薬剤師会衛生検査センター, 2005 ; 2012 ; 2015）。温泉沈殿物試料中のAsは、元素態硫黄に混じって、雄黄（ As_2S_3 ）や鶏冠石（ As_4S_4 ）のような鉱物結晶として堆積物中に沈殿していると考えられる。

Table 4-6 Chemical composition of mudstone samples in National road and Oakagawa Outcrops. All data are cited from Ueda and Sampei (2025).

Sample No.	National Road		Oakagawa					
	091613A	091613B	091602	091605	092401	092402	092403	092404
Major elements (wt.%)								
SiO ₂	79.07	83.78	93.50	93.78	85.56	81.92	89.35	85.61
TiO ₂	0.49	0.42						
Al ₂ O ₃	13.10	8.84	3.90	3.02	7.82	8.12	4.75	7.49
T-Fe ₂ O ₃	1.01	0.92	0.80	0.75	1.06	2.77	1.67	3.21
MnO								
MgO	0.96	1.14	0.54	0.60	0.70	1.72	0.62	1.01
CaO	0.03	0.12	0.11	0.08	0.04	0.04	0.07	0.18
Na ₂ O								
K ₂ O	1.77	1.66	0.59	0.70	1.79	0.94	0.71	1.08
P ₂ O ₅	0.05	0.05	0.01	0.00	0.04	0.03	0.03	0.01
Total	96.5	96.9	99.4	98.9	97.0	95.5	97.2	98.6
Trace elements (ppm)								
Ni							198	
Cu								
Zn								
As								
Rb	94			56				61
Sr	168	142						
Y	22	76						
Zr	192	177	76	74	147	88	99	126
Mo						44	22	

Table 4-7 Chemical composition of mudstone samples in Altered continuous outcrop. All data are cited from Ueda and Sampei (2024).

Sample No.	091607	092101	091801-1	091608-1	091802	092103	092104	092105	091608-3	092106	091803	091608-4	091804	092108	091805	091807	092111	091610	091808	091611
Major elements (wt.%)																				
SiO ₂	98.55	99.18	99.04	98.64	95.17	90.97	92.92	90.10	90.85	84.53	79.01	97.22	78.69	86.21	89.13	99.21	98.65	98.73	92.83	91.45
TiO ₂	0.30				0.30					0.46		0.39					0.36			
Al ₂ O ₃	0.45	0.41	0.52	0.57	1.33	4.11	4.16	4.26	3.31	6.65	4.84	1.05	3.94	4.03	4.83	0.46	0.48	0.48	3.97	4.33
T-Fe ₂ O ₃	0.39	0.19	0.18	0.49	0.52	0.53	0.55	0.99	1.19	1.93	2.19	0.26	2.41	2.15	3.20	0.16	0.21	0.39	0.57	0.94
MnO																				
MgO										0.96			0.49	0.47	0.36				0.36	
CaO	0.02	0.04	0.04	0.01	0.08	0.07	0.10	0.08	0.08	0.03	0.29	0.05	0.03	0.05	0.16	0.01	0.05	0.04	0.03	0.04
Na ₂ O																				
K ₂ O					0.20	0.82	0.71	0.91	0.60	1.32	1.06	0.14	0.77	0.91	0.85				0.43	0.86
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.05	0.08	0.09	0.03	0.01	0.69	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06
Total	99.7	99.8	99.8	99.7	97.6	96.6	98.5	96.4	96.0	95.9	88.1	99.1	86.3	93.9	98.6	99.8	99.7	99.6	98.2	97.7
Trace elements (ppm)																				
Ni																	18			
Cu				14																19
Zn																				
As	19			13					18	18	20		37	31	20		11	20		
Rb																				
Sr											6									
Y																				
Zr	11	7		7	7	13	7	8	8	13	14	12	9	8	10		10	15	6	
Mo	7			8				13	7											

Table 4-8 Chemical composition of hydrothermal sediments.

Sample No.	Shinyu-1	Ohyu-1	Kaihinchii-1
Major elements (wt.%)			
SiO ₂	8.11	20.71	5.59
TiO ₂			
Al ₂ O ₃	0.14	0.31	0.53
T-Fe ₂ O ₃	0.16	0.72	3.33
MnO			0.11
MgO			
CaO	0.04	0.06	0.19
Na ₂ O			
K ₂ O		0.06	0.06
P ₂ O ₅	0.00	0.01	0.02
<i>Total</i>	8.4	21.9	9.8
Trace elements (ppm)			
Ni			
Cu			
Zn			
As	3,987	631	464
Rb			
Sr			
Y			
Zr	44	49	
Mo			

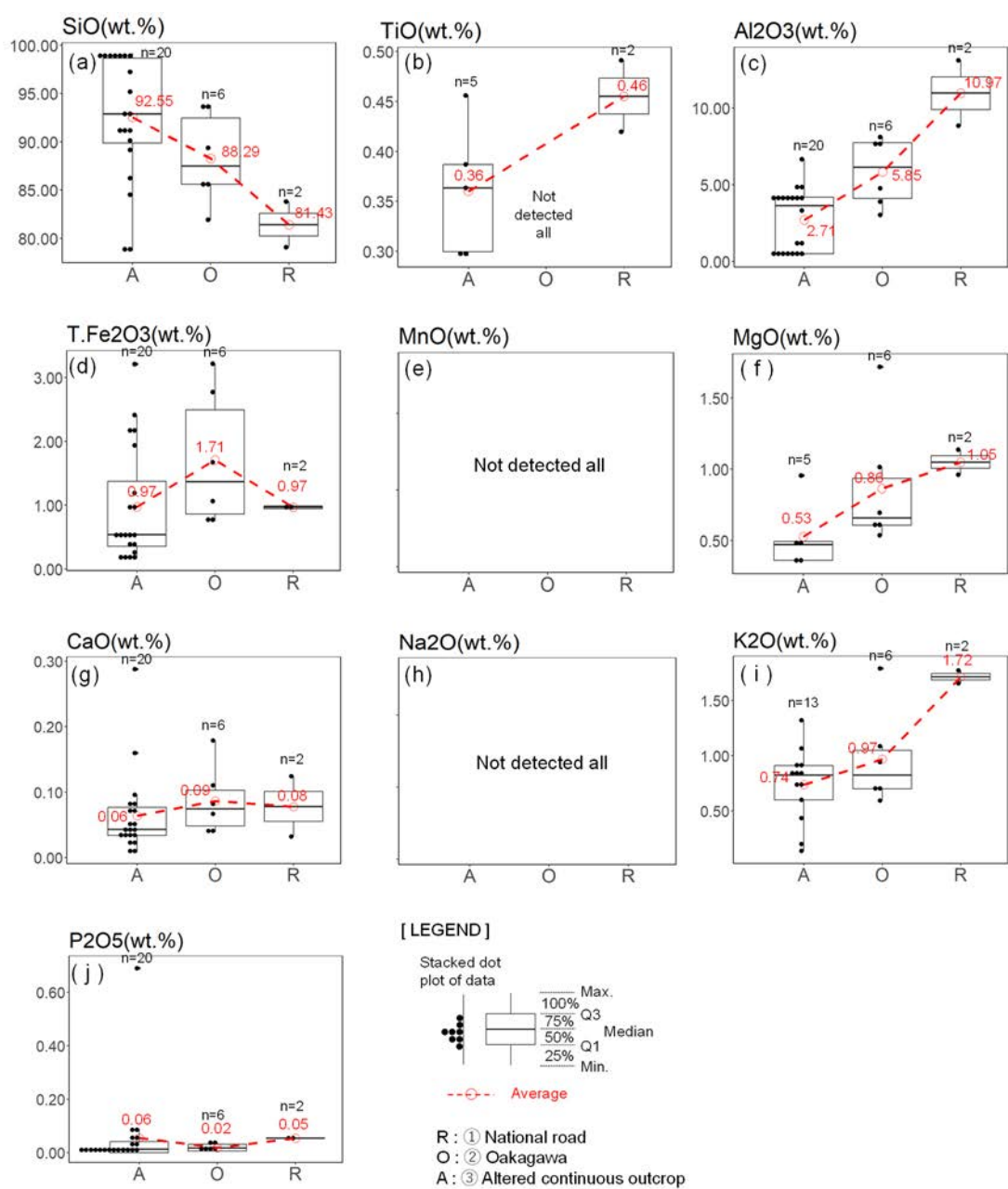


Fig. 4-17 Statistical plots on three outcrops for major element compositions of mudstone. ‘(a)’ diagram is cited from Ueda and Sampei (2025).

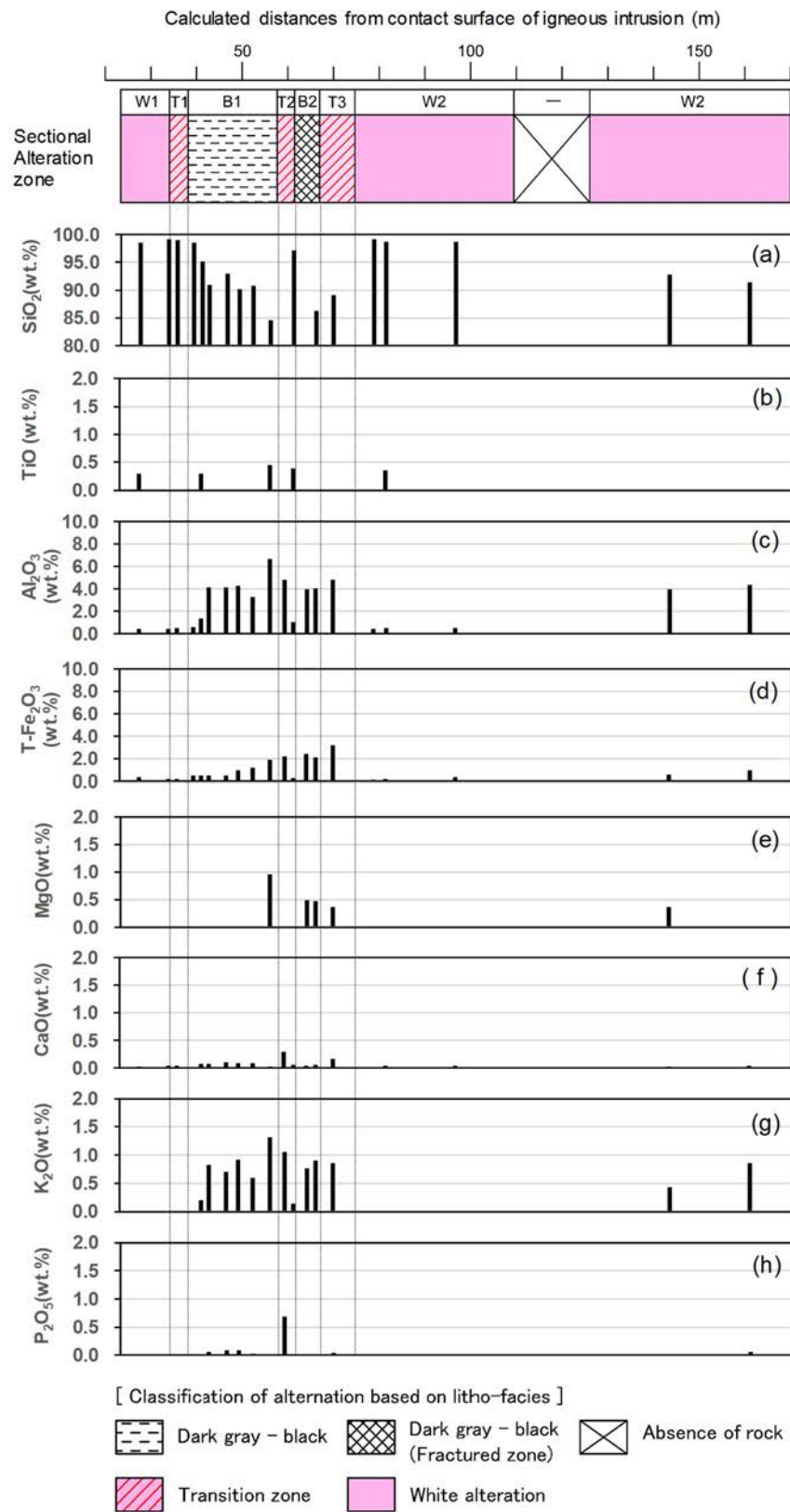


Fig. 4-18 Sectional plots of major element compositions in the altered continuous outcrop.

4.3.2 鉱物組成

(1) 岩石試料

Fig. 4-19 に国道沿い露頭，大赤川露頭，連続変質露頭試料の代表的な X 線回析パターンを示す．また，同定した鉱物と石英指数で表した量比を Table 4-9 に整理する．

三露頭共通して石英の卓越したピークが認められる．多くの試料で石英の石英指数は 50%QI を超えているが，大赤川露頭の露頭番号 091602 では 10.9%QI 程度で，代わりにオパール CT が 52.4%QI 検出される．連続変質露頭では石英指数が 100%QI に近い試料がいくつか存在する．式(3)より，石英の石英指数は実質的な石英の含有率とみなせる．連続変質露頭の一部はほぼ純粋な石英となっている．ただし，堆積構造は残すことから，構成鉱物が石英に置換したものになっている．石英以外の鉱物は，オパール CT を除いてすべて 5%QI 未満である．三露頭に共通してカオリン鉱物（主としてカオリナイト）が検出される．国道沿い露頭では，石英以外はカオリン鉱物しか検出されなかった．大赤川露頭では，大露頭対岸の林道法面（露頭番号 091605）にて石英が 28.5%QI と低い一方でカオリン鉱物やスメクタイトが検出される．大露頭近傍では石英以外にイライトが検出される．

連続変質露頭では，国道沿い露頭や大赤川露頭では見られない明礬石や黄鉄鉱が検出される．連続変質露頭では，石英の石英指数の変化と，石英以外の鉱物の出現は，岩石の色調と明瞭に対応する（Fig. 4-21）．石英は，白色部と漸移部で概ね 90%QI を超えるが，黒色部では 80%QI を下回る．明礬石は黒色部 B1 の漸移部境界付近に検出され，イライトや黄鉄鉱とは共存しない．黄鉄鉱は B2 のみに検出される．黄鉄鉱は肉眼で微細結晶が見られた．X 線回析分析による鉱物構成から，連続変質露頭内では岩相変化に対応する鉱物累帯が形成されていることが確認でき，白色部～漸移部は石英帯（珪化帯）に，漸移部～黒色部は明礬石帯に，黒色部中心部はイライト帯に分帯できる．

(2) 温泉沈殿物試料

温泉沈殿物試料の X 線回析パターンを Fig. 4-20 に示す．いずれの試料も元素態硫黄のピークが卓越する．海浜地試料は元素態硫黄以外の鉱物は検出されないが，新湯試料では石英が，大湯試料ではオパール CT と石英のピークが僅かに認められる．温泉沈殿物試料中のケイ酸塩鉱物は，温泉からの沈殿物というよりも，湯溜槽底部に堆積している砂層の鉱物構成を反映しているものと考えられる．

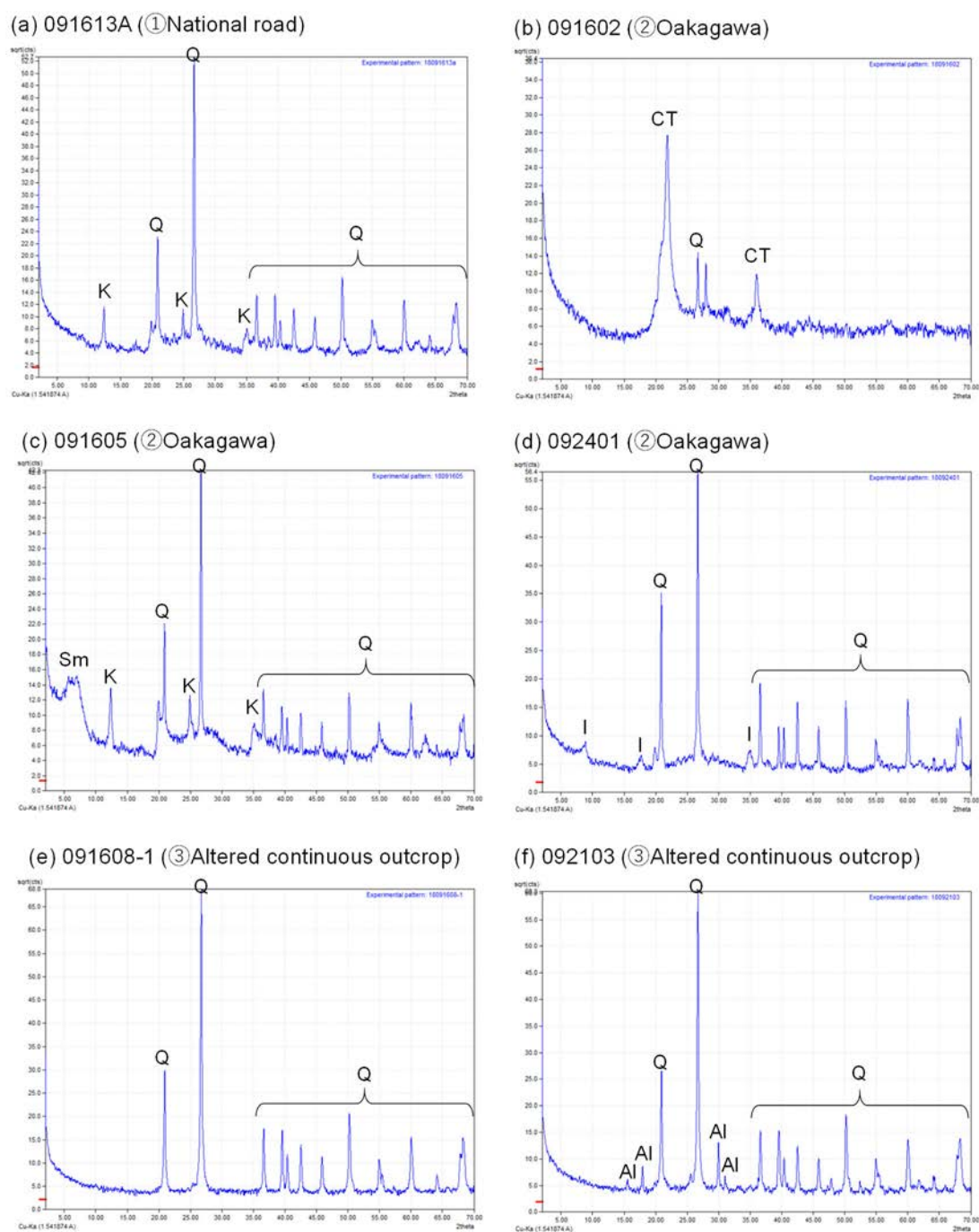


Fig. 4-19 X-ray diffraction patterns of representative mudstone samples as untreated, each location. Al: Alunite, CT: Opal CT, I: Illite, K: Kaolin minerals, Q: Quartz, Sm: Smectite. All diagrams are cited from Ueda and Sampei (2025).

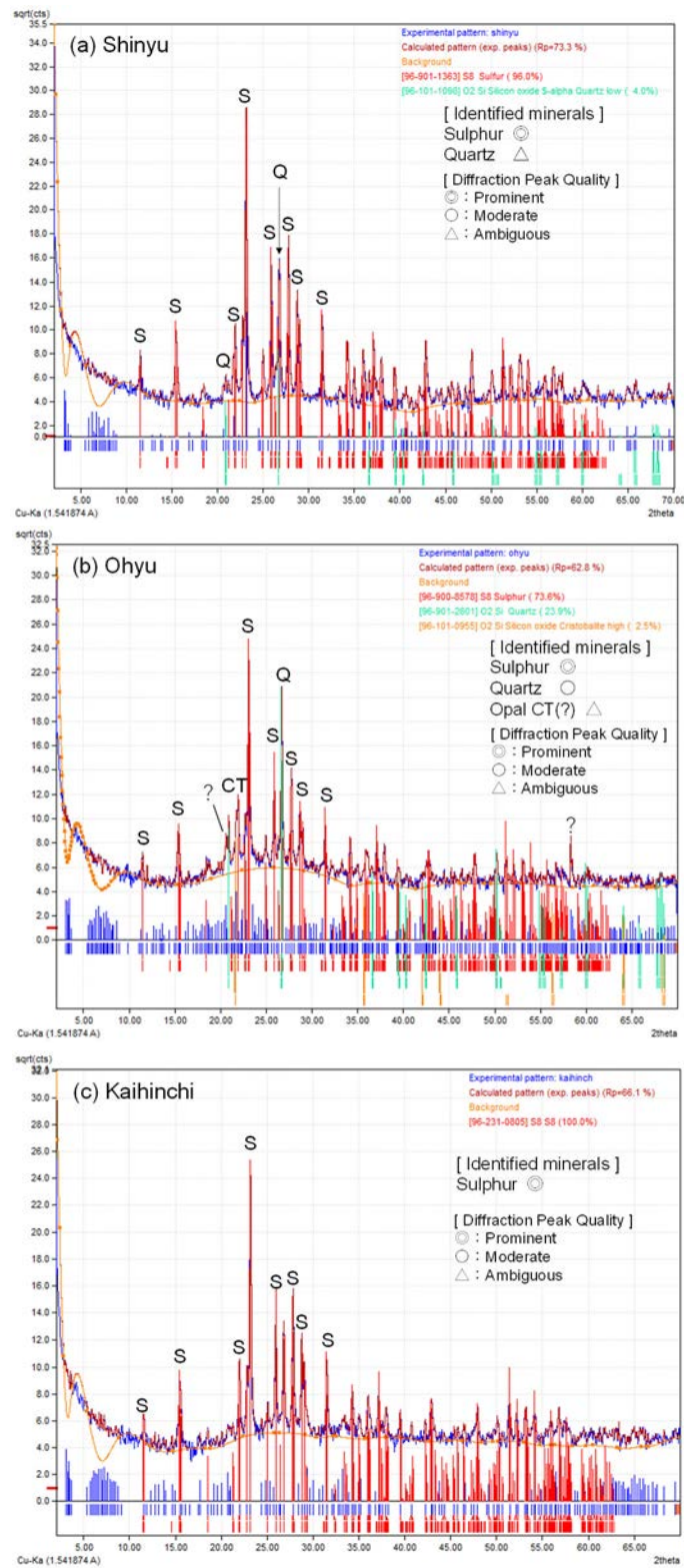


Fig. 4-20 X-ray diffraction patterns of hydrothermal sediment samples as untreated. CT: Opal CT, Q: Quartz, S: Sulphur.

Table 4-9 Mineral assemblage of mudstone samples based on Quartz Index (%QI), edited from XRD data of Ueda and Sampei (2024), and Ueda and Sampei (2025).

Sample No.	Location	Acid alteration					Neutral pH alteration							
		Silicate		Aluminosilicate			Other		Phyllosilicate					
		Opal-CT	Quartz	Halloysite	Kaolin minerals	Pyrophyllite	Alunite	Pyrite	Smectite	Mixed layer I/Sm	Illite	Chlorite	Actinolite	Calcite
091613A	National road		58.5		2.39									
091602	Oakagawa													
091604-1	Oakagawa	52.4	10.9											
091605	Oakagawa		92.5											
092401	Oakagawa		28.5		2.54				2.27					
092403	Oakagawa		50.7										0.78	
092403	Oakagawa		86.0										0.48	
092404	Oakagawa		81.1										0.70	
091607	Altered continuous outcrop													
091608-1	Altered continuous outcrop		94.1											
091608-1	Altered continuous outcrop		99.9											
091608-2	Altered continuous outcrop		82.5				1.93							
091608-3	Altered continuous outcrop		85.6											
091608-4	Altered continuous outcrop		92.3											
091608-5	Altered continuous outcrop		66.8					0.41					0.49	
091610	Altered continuous outcrop		95.3										0.30	
091611	Altered continuous outcrop		76.0											
091801-2	Altered continuous outcrop		88.1											
091802	Altered continuous outcrop		88.0				1.03							
091803	Altered continuous outcrop		74.4				1.72							
091804	Altered continuous outcrop		72.4											
091805	Altered continuous outcrop		64.0										0.76	
092101	Altered continuous outcrop		98.5											
092102	Altered continuous outcrop		95.1											
092103	Altered continuous outcrop		74.8				3.11							
092104	Altered continuous outcrop		82.6											
092105	Altered continuous outcrop		75.0											
092106	Altered continuous outcrop		60.1										0.38	
092107	Altered continuous outcrop		91.4											
092108	Altered continuous outcrop		62.2					0.97					0.44	
092109	Altered continuous outcrop		84.3		0.77		2.71							

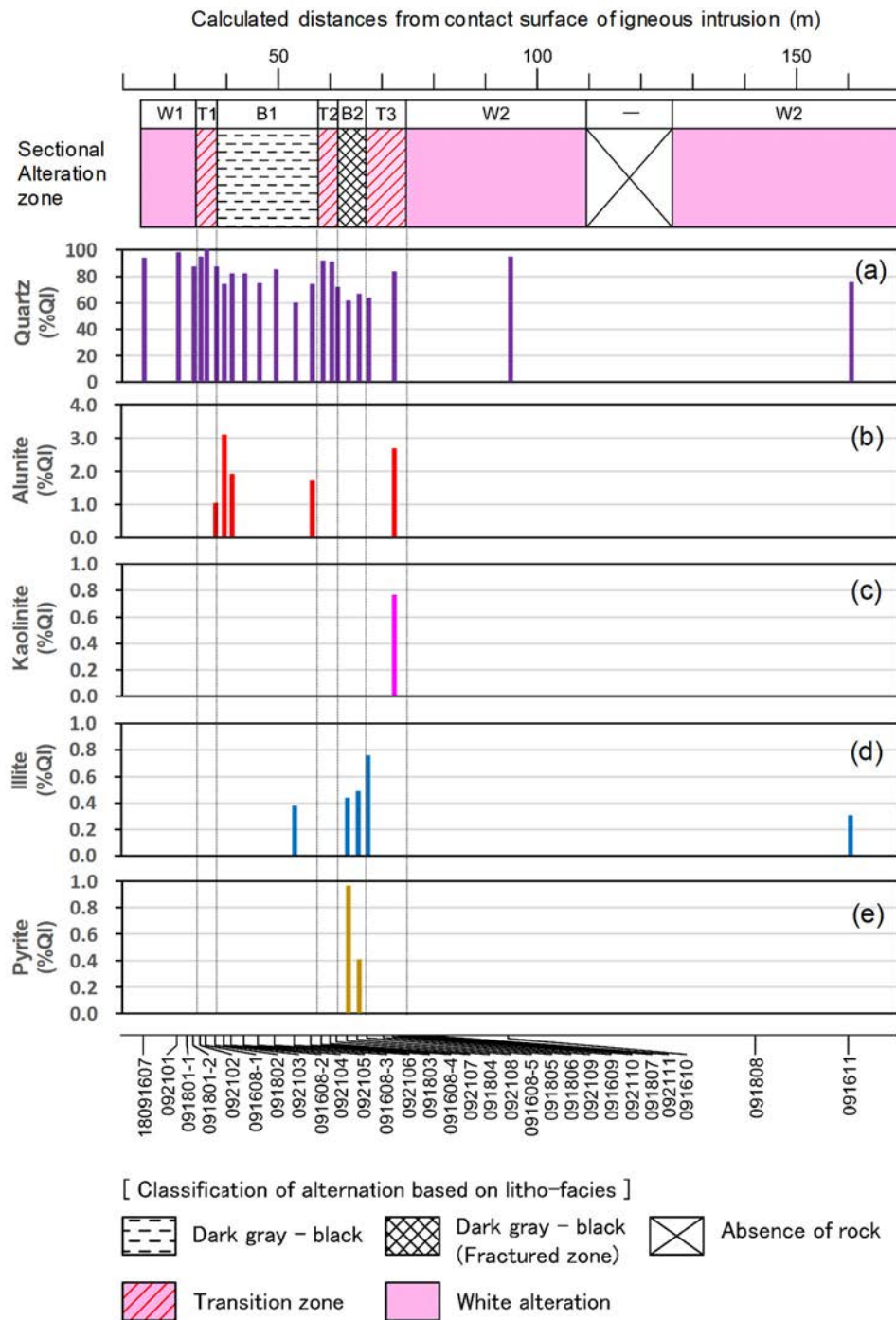


Fig. 4-21 Sectional plots of Quartz Indices of minerals identified in the altered continuous outcrop (Ueda and Sampei, 2024)

4.4 岩石試料の微視観察結果

4.4.1 偏光顕微鏡観察

Fig. 4-22～Fig. 4-25 に国道沿い露頭，大赤川露頭，連続変質露頭（黒色部・白色部）の偏光顕微鏡による観察結果（単ニコル，直交ニコル）を示す．

国道沿い露頭試料（露頭番号 091613-B）では，0.02～0.1 mm 径の他形石英粒子が疎らに見られる．基質部は全体的には黄褐色を呈し，隠微晶質な粒子（大部分は石英と思われる）と輪郭不明瞭な霞状の部分で構成される．砂粒子（0.074～0.5 mm 程度）は全体の 10% を超えない程度に存在する．多くは石英だが，直交ニコルで不透明なものが少なからず存在する．本試料は SiO_2 が 80wt.% を超え，石英構成割合が 50% 以上であることから，珪藻土起源の珪質泥岩であることは確実であるが，珪藻外殻は一切認められない．堆積構造（葉理や砂粒子のインブリケーションなど）は鏡下では認識できない．

大赤川露頭試料（露頭番号 092404）では，堆積構造が明瞭で，0.5～1.0 mm の葉理の発達を確認できる．石英粒子らしい鉱物が見られるものの，干渉色の変化ははっきりしない．基質部はやや赤みを帯びた暗褐色で，0.1～0.3 mm 程度の孔隙が散在的に見られる．本試料も 091613-B 同様に珪質泥岩であるが，珪藻外殻は認められなかった．

連続変質露頭では黒色部（露頭番号 092106）と白色部（露頭番号 091610）の二種類で観察を行った．黒色部では，最大 0.1 mm 程度の他形石英が疎らに見られる．石英以外に干渉色を示す鉱物は見られない．不定形の不透明黒色粒子が頻繁に見られる．堆積構造は，鏡下で色調の縞状模様や，黒色粒子の伸長および定向配列などで認識できる．珪藻外殻は認められなかった．

連続変質露頭の白色部では，鏡下で干渉色を示す鉱物粒はなく，単ニコルとクロスニコルで見た目の違いはあまりない．全体的に霞がかったすりガラス状である．円形の孔隙が散在的に見られる．堆積構造は色調の違いによる縞模様が岩石切断面では明瞭に見られるが，鏡下でははっきりしない．

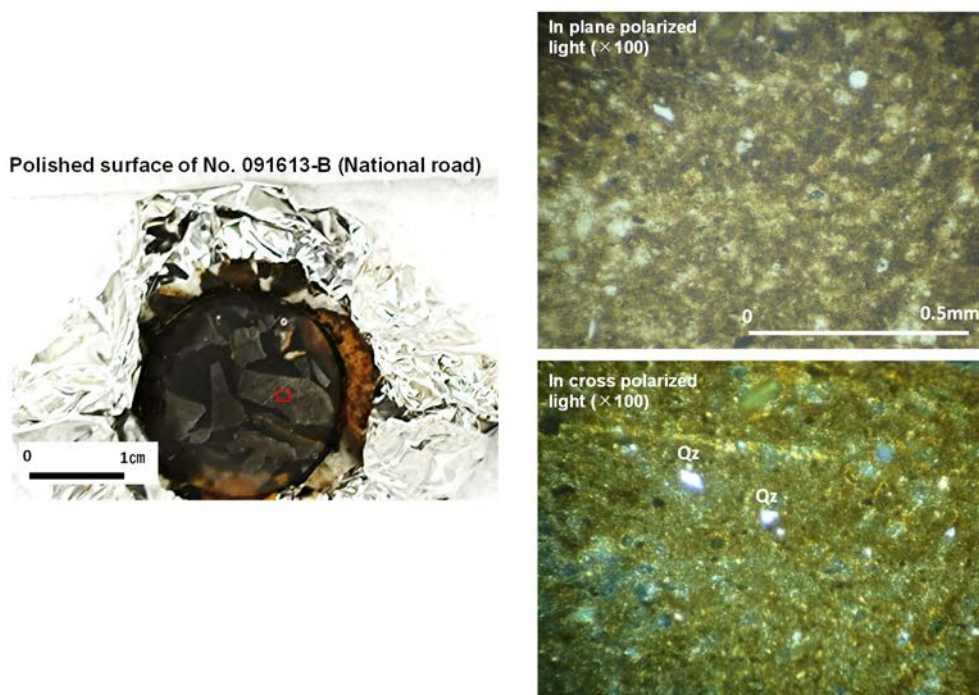


Fig. 4-22 Observations of the thin section by polarized optical microscope with a mudstone sample of 091613-B (National road outcrop). Qz: Quartz.

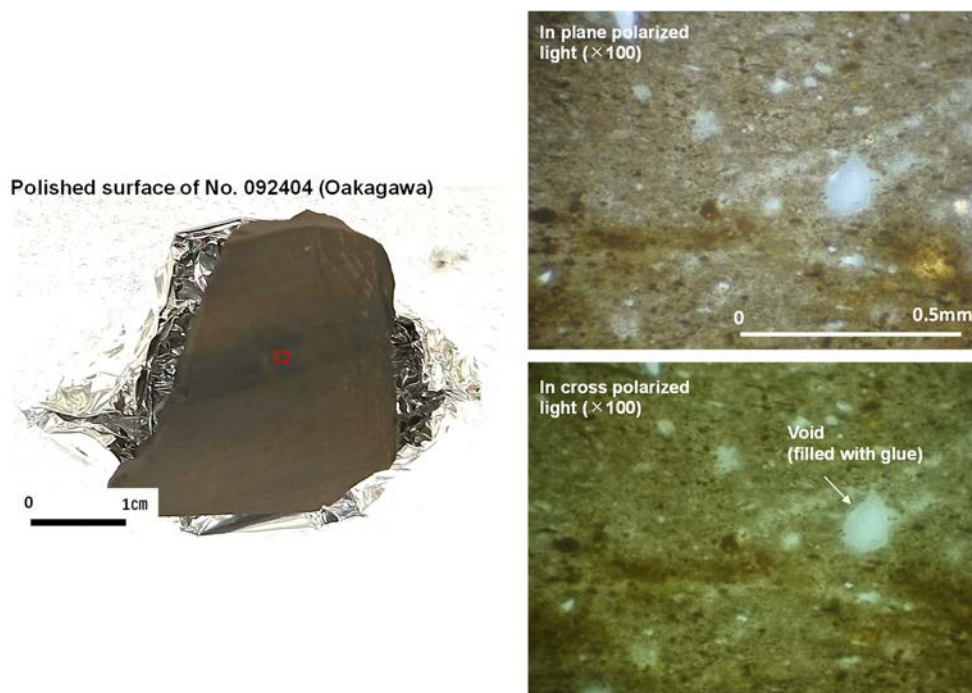


Fig. 4-23 Observations of the thin section by polarized optical microscope with a mudstone sample of 092404 (Oakagawa outcrop).

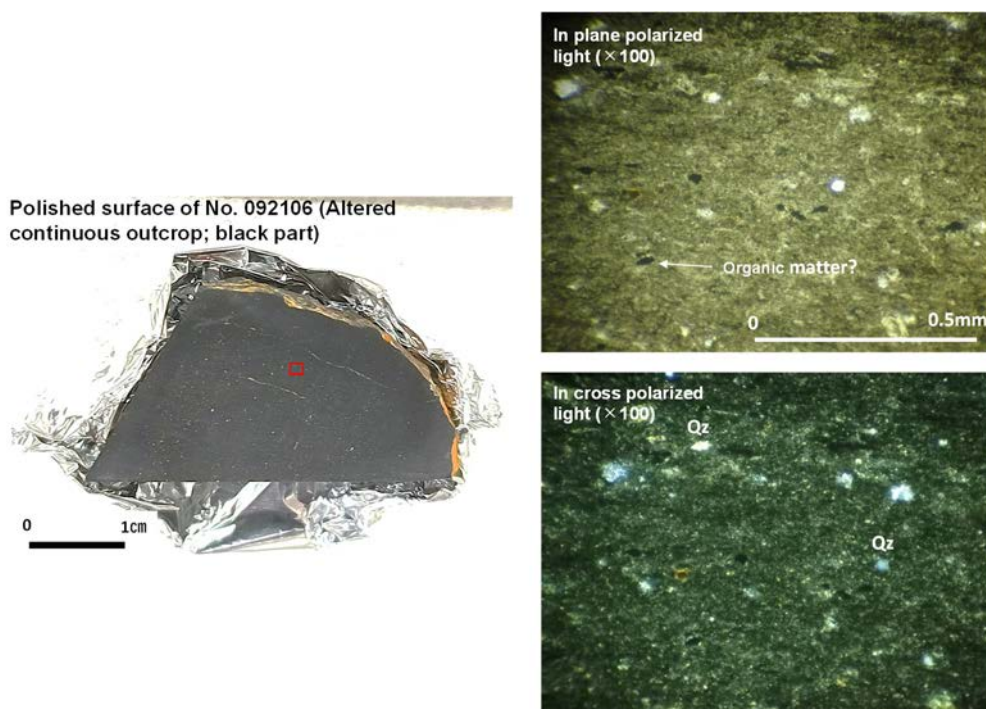


Fig. 4-24 Observations of the thin section by polarized optical microscope with a mudstone sample of 092106 (Altered continuous outcrop; black part).

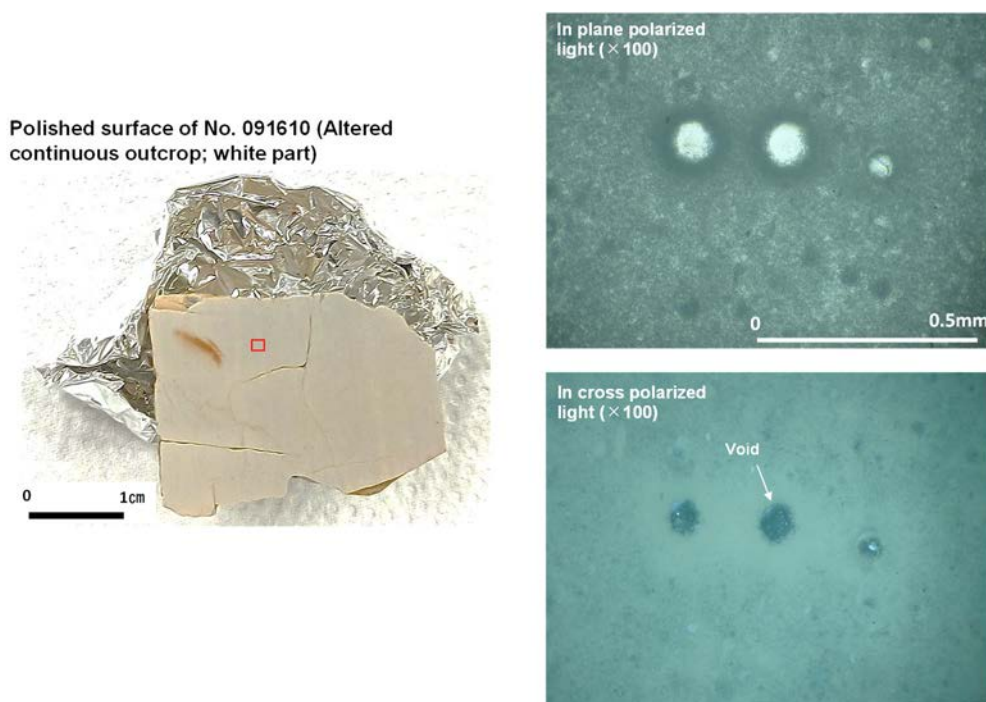


Fig. 4-25 Observations of the thin section by polarized optical microscope with a mudstone sample of 091610 (Altered continuous outcrop; white part).

4.4.2 走査型電子顕微鏡観察

国道沿い露頭の試料では、長径 1~3 μm のサイコロ状~粒状の半自形~他形石英粒子が構成鉱物の大部分を占め、これらの石英粒子間をシート状の鉱物（層状ケイ酸塩鉱物）が充填している様子が見られた（Fig. 4-26b）。稀に径 100 μm 前後の孔隙が見られる（Fig. 4-26a, c）。これを拡大すると、孔隙内に更に径 30 μm 前後の 2 箇所の孔隙が見られた。立体的に不規則な形状で孔隙が発達しており、熱水による溶蝕の痕跡である可能性がある。この孔隙の近隣に周囲より暗い部分があるので拡大すると、石英らしき粒子がゲル状物質に取り込まれている様子が観察された（Fig. 4-26d）。ゲル状物質は 10,000 倍に拡大しても組織は判然としなかった。鏡下観察だけ正確な同定は困難であるが、本試料は $\text{TOC}=2.46\%$ 、 $\text{S2}=10.36 \text{ mg/g}$ と炭化水素量に富むことから、ケロジェンである可能性がある。

大赤川露頭の試料では、全体的には径 100 μm 前後の目立った孔隙は見られなかった（Fig. 4-27a）。基質部を拡大すると、大部分の粒子は 3 μm 前後であり、六角形の形状が確認できるものがある（Fig. 4-27b）。本試料は XRD 分析の結果、石英が過半数を占めるため（81.1% QI ），鏡下で確認される粒子の大部分は石英と判断される。散在的にシート状鉱物がそれら石英粒子の間を充填している。国道沿い露頭の試料に比べると、粒度が若干粗く淘汰度は良好で、粒子間で 10 μm 前後の間隙が普遍的に認められる。このため国道沿い露頭に比べると、見掛け上の密実性は低い。暗部斑点が稀に見られ（Fig. 4-27c），これを 10,000 倍拡大すると、シート状鉱物結晶が花卉構造をなす様子が観察された。XRD 分析ではイライトが検出されているが、雲母族特有の層状結晶構造とは異なるため、XRD 分析では同定されなかった別種の鉱物の可能性がある。

連続変質露頭の黒色部泥岩試料では、径 100 μm を超える不規則形状の孔隙が頻繁に見られる（Fig. 4-28a,c）。基質部では径 1~3 μm の他形石英粒子を径 1 μm 以下の微細鉱物とシート状鉱物が充填する様子が観察される（Fig. 4-28b）。微細な鉱物が大半を占め、拡大率 10,000 倍であっても鉱物粒子を個別に認識できない場合が多い（Fig. 4-28d）。緻密であるが、径 3~10 μm の虫食い状の孔隙がしばしば見られる。基質は微細な石英粒子とシート状鉱物で緻密な組織となっているが、1 μm から 100 μm 以上まで、様々なオーダーの孔隙が見られる。

連続変質露頭の白色部泥岩試料は、1 μm 前後の微細粒子を主体にする。シート状鉱物は全く見られない。XRD および XRF 分析の結果から、構成粒子はすべて石英である。微細粒子からなる部分は緻密で孔隙はほとんどない。径 50 μm 程度の間隙が散在的に見られるが、内部で長径 5~10 μm の六角柱を示す半自形~自形石英が密集して見られる（Fig. 4-29b）。ほぼ円形の径 200 μm の孔隙が見られたため、これを

拡大すると、内部に規則正しい径 $1\mu\text{m}$ 程度の孔隙の配置が見られ (Fig. 4-29c), 形態的な特徴から珪藻化石と判断される. これを更に拡大すると、短柱状六角錐の自形石英によって化石が構成される様子が観察され (Fig. 4-29d), 珪藻骨格を残したまま石英に置換されている様子が見て取れる.

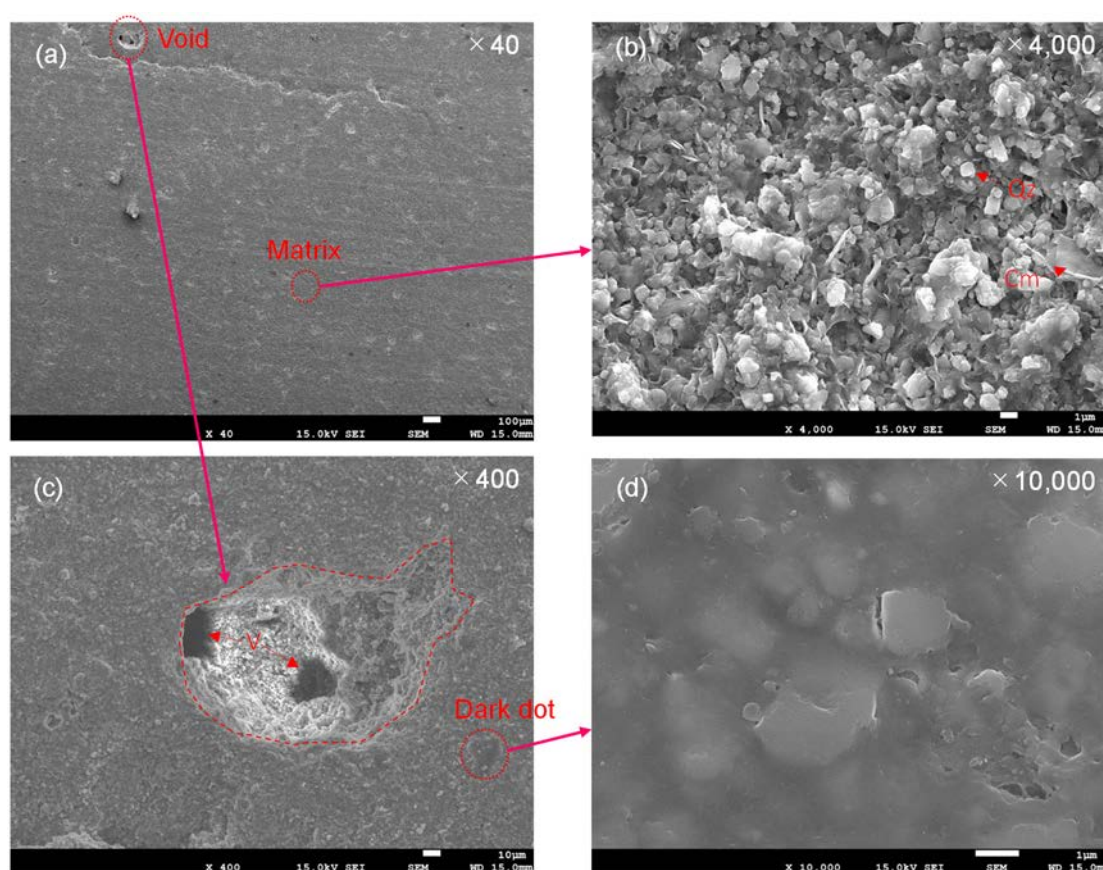


Fig. 4-26 SEM photomicrographs of the mudstone sample at No.091613-B (National road). The image of (b) is cited from Ueda and Sampei (2025). The salient analysis results are; TOC=2.46%, S2=10.36mg/g, Porosity=14.87%, SiO₂=83.78wt.%, mineral assemblage as 091613-A: quartz (58.5%QI), kaolin minerals (2.39%QI). Symbols in images are; Qz: quartz, Cm: clay mineral (unclassified), V: void.

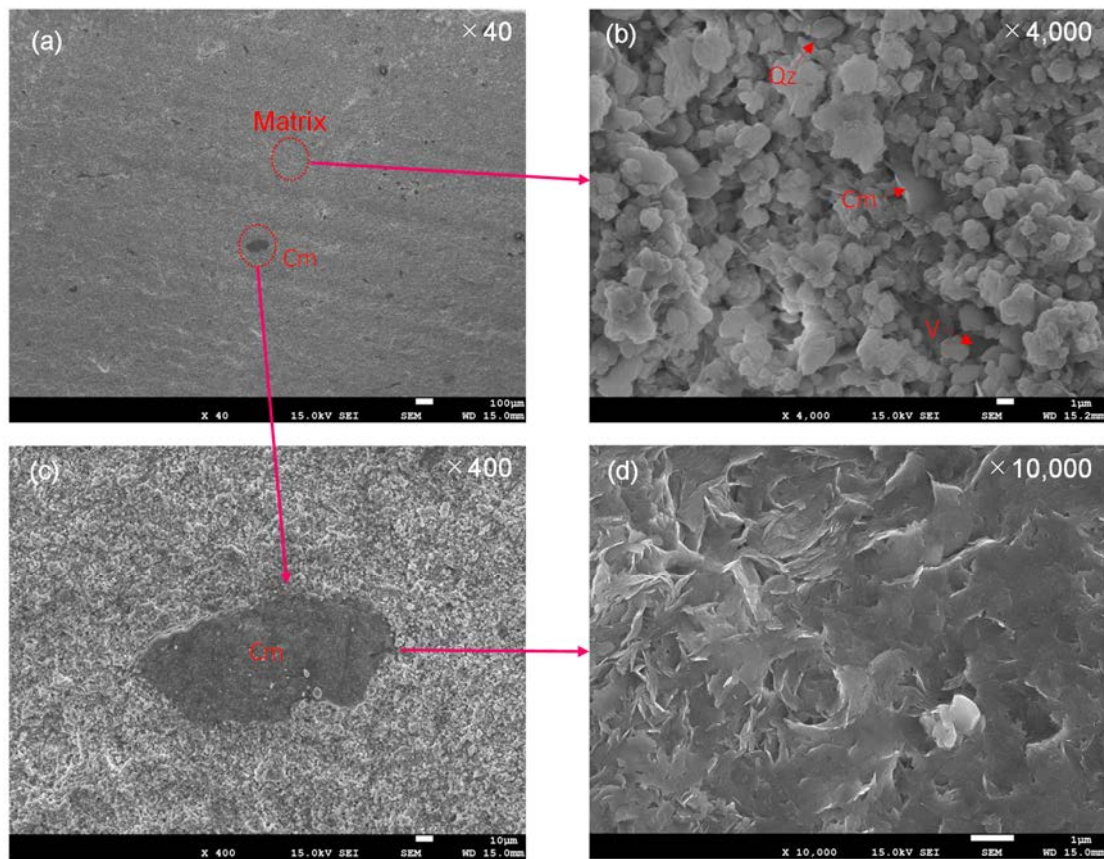


Fig. 4-27 SEM photomicrographs of the mudstone sample at No.092404 (Oakagawa). The image of (b) is cited from Ueda and Sampei (2025). The salient analysis results are; TOC=1.32%, S2=0.05mg/g, Porosity=31.92%, SiO₂=85.61wt.%, mineral assemblage: quartz (81.1%QI), illite (0.70%QI). Symbols in images are; Qz: quartz, Cm: clay mineral (unclassified), V: void.

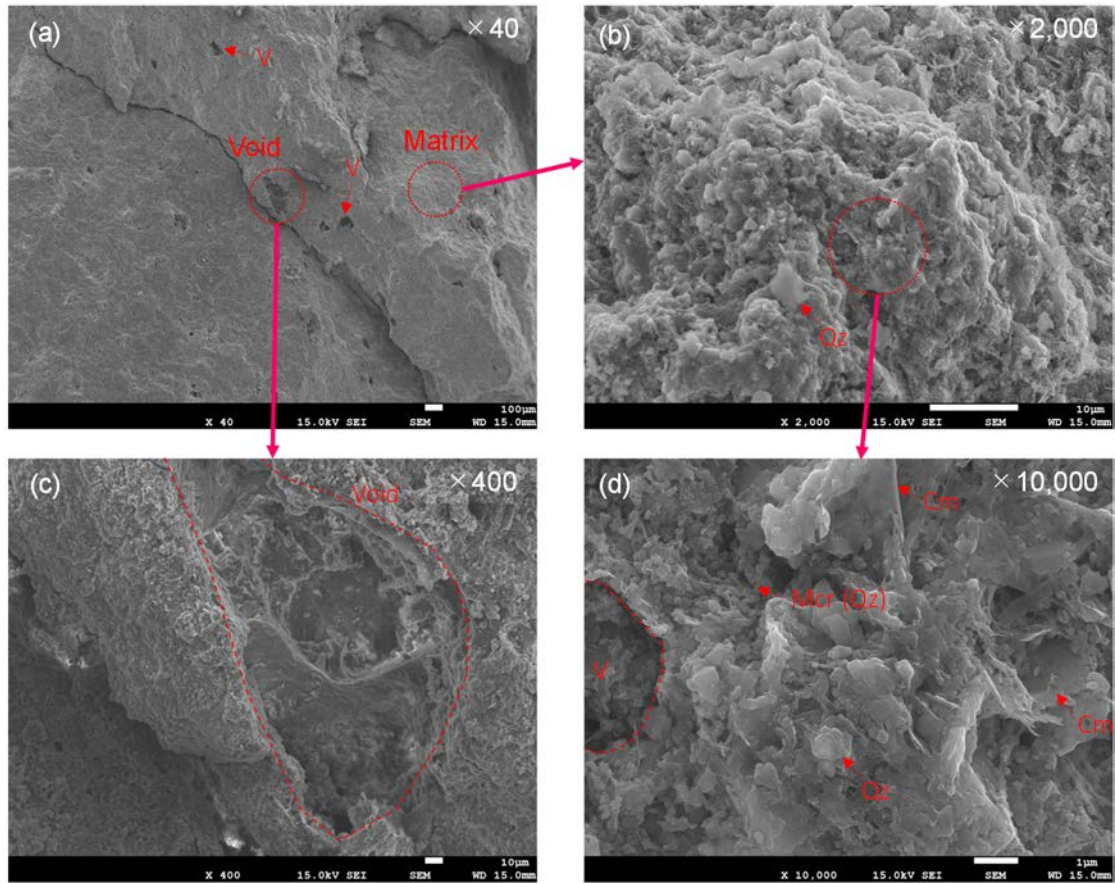


Fig. 4-28 SEM photomicrographs of the mudstone sample at No.092106 (Altered continuous outcrop; black part). The image of (b) is cited from Ueda and Sampei (2025). The salient analysis results are; TOC=0.46%, S2=not detected, Porosity=20.24%, SiO₂=84.53wt.%, mineral assemblage: quartz (60.1% QI), illite (0.38% QI). Symbols in images are; Qz: quartz, Cm: clay mineral (unclassified), V: void, Mcr: Microcrystalline.

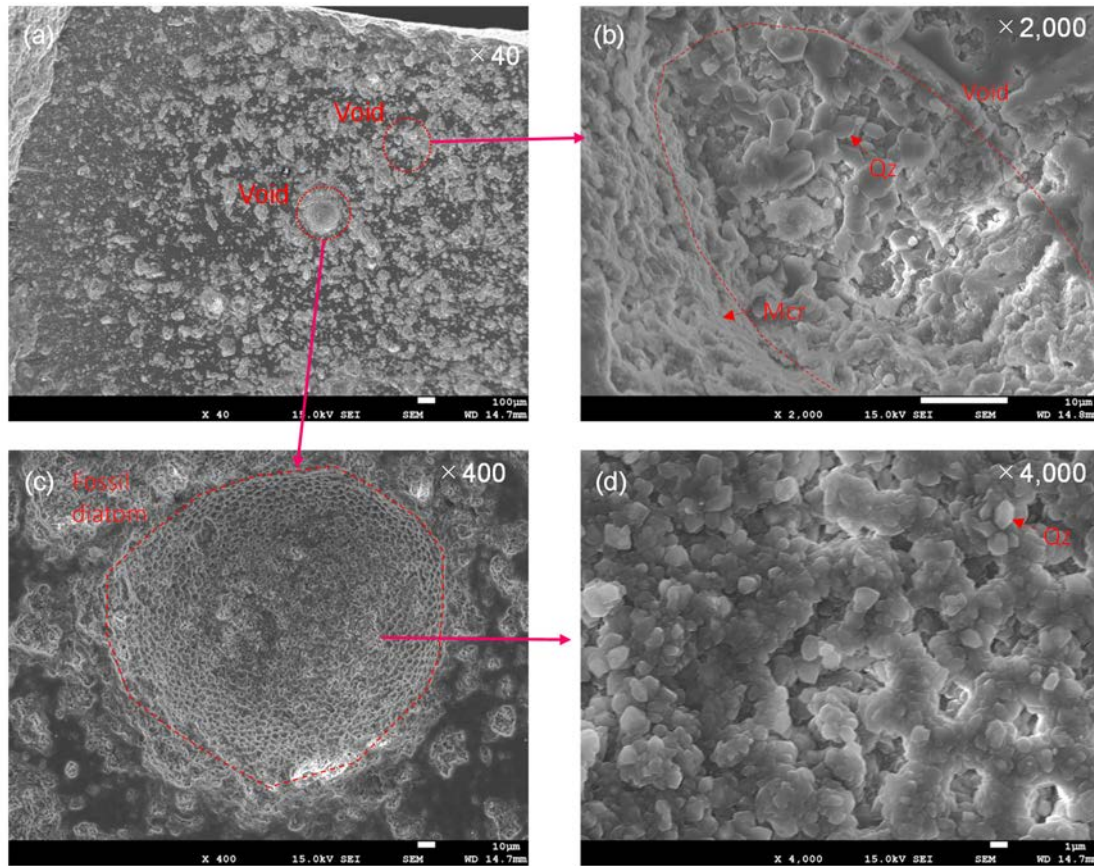


Fig. 4-29 SEM photomicrographs of the mudstone sample at No.091801-1 (Altered continuous outcrop; white part). The image of (b) is cited from Ueda and Sampei (2025). The salient analysis results are; TOC=0.00%, S2=no data, Porosity=5.30%, SiO₂=99.04wt.%, mineral assemblage as 091608-1: quartz (99.9% QI). Symbols in images are; Qz: quartz, V: void, Mcr: Microcrystalline.

4.5 岩石試料の加熱実験

Table 4-10 に加熱実験前後における分析結果を、Fig. 4-30 に加熱日数ごとの CHNS 元素分析およびロックエバル分析で得られるパラメータの変化率を示す。以下に、常圧沸点付近の強酸性水における各パラメータの変化傾向を以下にまとめる。

(1) 重量

一貫して減少傾向となる (Fig. 4-30a)。加熱 6 日後と 8 日後の減少量が大きい、近似的には 2 日以降は 0.5%/日で減少する。二日目で 7.5%減量し、その後緩やかな減少傾向になることから、試料を強酸性水に投入し、95℃に到達した直後の反応が最も大きいと考えられる。試料の TOC は 2.60~3.30%の範囲であり、試料の全重量の変化量は TOC の変化量より 2 桁以上大きいため、反応の大部分は無機物で生じている。

(2) TOC

10 日間の加熱期間では減少することなく、増加する (Fig. 4-30b)。最も変化率が大きいのは加熱 4 日後で、ほぼ倍増する。6 日以降の増加量は低くなる。Table 4-11 および Fig. 4-31 に絶対量での加熱前後の変化を示すが、加熱後に TOC が増加する傾向は変わらない。試料は概ね密閉状態で加熱しているため、有機炭素の新たな付加は考えられない。加熱実験によって有機炭素量は変わらないか、分解による減少しかあり得ない。よって加熱による TOC の増加は、無機物の構成変化などに伴う見掛けの変化であると考えられる。

(3) TH

CHNS 元素分析は乾燥試料をバルクで分析するため、全水素元素量の多くは有機物の官能基や、粘土鉱物などの水酸化基に含まれており、これらを厳密に区別することは困難である。このため通常の分析では用いないが、本加熱実験では検証に用いた。

TH は TOC と概ね同様の傾向を示し、加熱 4 日後に加熱前より 43.8%増加するが、6 日以降では増加量は低下し、8 日以降は元より減少する (Fig. 4-30c)。

(4) TN

一般的に続成作用において窒素がアンモニウムイオンなどとして粘土鉱物の結晶層間に取り込まれるものは僅かにあるが、分析で得られる TN は有機物中の窒素を示す。TN は加熱二日後に 13.0%減少した後は、僅かに減少傾向になる (Fig. 4-30d)。絶対量での変化は、含有比率での変化量より大きく、減少傾向が明瞭であ

る (Table 4 10, Fig. 4-31).

(5) TS

TS は 2 日後に 35.7%減量し, 4 日後は 42.0%減量するが, 6, 8 日後は減少率がやや高くなる (Fig. 4-30e). 10 日後の減少率 40.0%で 2 日後と概ね同じなので, 硫黄の酸性水中の反応は概ね 4 日間で収束すると考えられる.

(6) S1

加熱による S1 の変化は, TOC と概ね一致し, 加熱 4 日後で最も増加するが, 加熱前の 4 倍以上に増加する (Fig. 4-30f). 傾向は同じであるものの, TOC を大幅に上回る変化率であるため, 加熱により実際に生成した可能性が高い.

(7) S2

S2 の変化は, 10 日間の加熱でいずれも増加するが, TOC や S1 のように加熱 4 日後に増加率は最大にはならず, 6 日後に最大となる (Fig. 4-30g). このとき, 元の S2 量に対して 137.4%の増加となっており, S1 ほどではないが, TOC を大幅に上回る変化率になっている.

(8) 水素指数 (Hydrogen Index)

水素指数 (HI) は S2/TOC で算出され, 有機炭素 1g 当たりに占めるケロジェン量を表す指標であり, 有機炭素の質的な評価を行うために利用される. 加熱後 2 日後では, HI の変化はほとんどないが, 4 日後では 37%減少する (Fig. 4-30h). これは TOC が 4 日後に最大になるのに対して, S2 の最大増加は 6 日後であることに起因する. 6 日後以降 HI は増加に転じ, 8 日後までは HI は上昇する. 加熱 4 日後までは S2 が減少する方向に反応は進むが, これ以後では S2 の割合が高まっている.

Table 4-10 Analysis results of CHNS elemental analysis and Rock-Eval pyrolysis in heating experiment under acidic condition. The experiment conditions are; sample: 091613B, liquid quality: 1M HCl under 95°C, duration: 13– 25 July 2022.

[Heating experiment]

Sample ID.	Heating temp. (°C)	Heating Duration (days)	Weight after heating (mg)	TN (%)	TOC (%)	TH (%)	TS (%)	S1 (mg)	S2 (mg)	Tmax (°C)	HI (mg/gC)
UD95C2D	95.0	2	1.6	0.20	3.3	1.15	0.54	0.55	13.64	434	418
UD95C4D	94.7	4	1.6	0.20	5.6	1.38	0.47	2.29	14.83	434	264
UD95C6D	95.4	6	1.5	0.20	5.1	1.13	0.51	1.3	24.59	429	485
UD95C8D	94.8	8	1.5	0.19	3.6	0.70	0.51	0.66	18.9	434	530
UD95C10	94.0	10	8.2	0.19	3.1	0.74	0.51	0.64	16.26	432	526

[Original parameters before heating]

Sample ID.	Weight before heating (mg)	TN (%)	TOC (%)	TH (%)	TS (%)
UD95C2D	1.73	0.23	2.8	0.99	0.84
UD95C4D	1.76	0.23	2.9	0.96	0.81
UD95C6D	1.77	0.23	3.3	0.96	0.82
UD95C8D	1.75	0.22	2.6	0.98	0.80
UD95C10	9.14	0.23	3.0	1.02	0.85

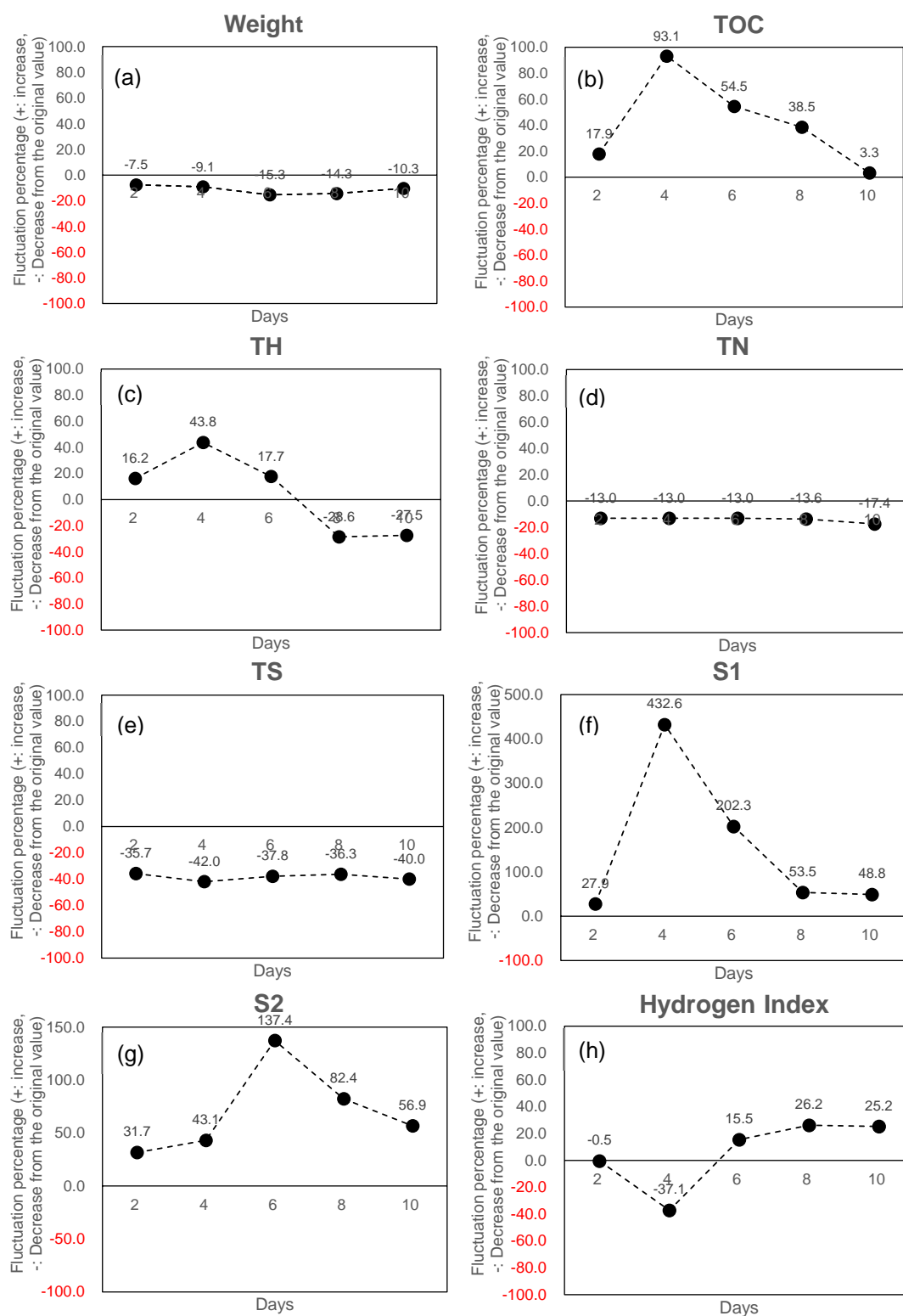


Fig. 4-30 Fluctuation percentage (%) of organic matter components before and after heating mudstone powder under acidic condition. Original parameters of Rock-Eval pyrolysis are cited from Table 4-1.

Table 4-11 Results of CHNS elemental analysis before and after heating experiment under acidic condition on the basis of absolute amount.

Sample No.	Heating temperature (°C)	Heating period (Day)	Absolute amount of CHNS elemental components before heating				Absolute amount of CHNS elemental components after heating				Fluctuation percentages of each components			
			TOC (mg)	TH (mg)	TN (mg)	TS (mg)	TOC (mg)	TH (mg)	TN (mg)	TS (mg)	TOC (%)	TH (%)	TN (%)	TS (%)
UD95C2D	95.0	2.0	48.4	17.1	4.0	14.5	52.8	18.4	3.2	8.6	9.00	7.43	-19.58	-40.55
UD95C4D	94.7	4.0	51.0	16.9	4.0	14.3	89.6	22.1	3.2	7.5	75.55	30.68	-20.95	-47.25
UD95C6D	95.4	6.0	58.4	17.0	4.1	14.5	76.5	17.0	3.0	7.7	30.97	-0.25	-26.31	-47.29
UD95C8D	94.8	8.0	45.5	17.2	3.9	14.0	54.0	10.5	2.9	7.7	18.68	-38.78	-25.97	-45.36
UD95C10	94.0	10.0	274.2	93.2	21.0	77.7	254.2	60.7	15.6	41.8	-7.29	-34.91	-25.89	-46.17

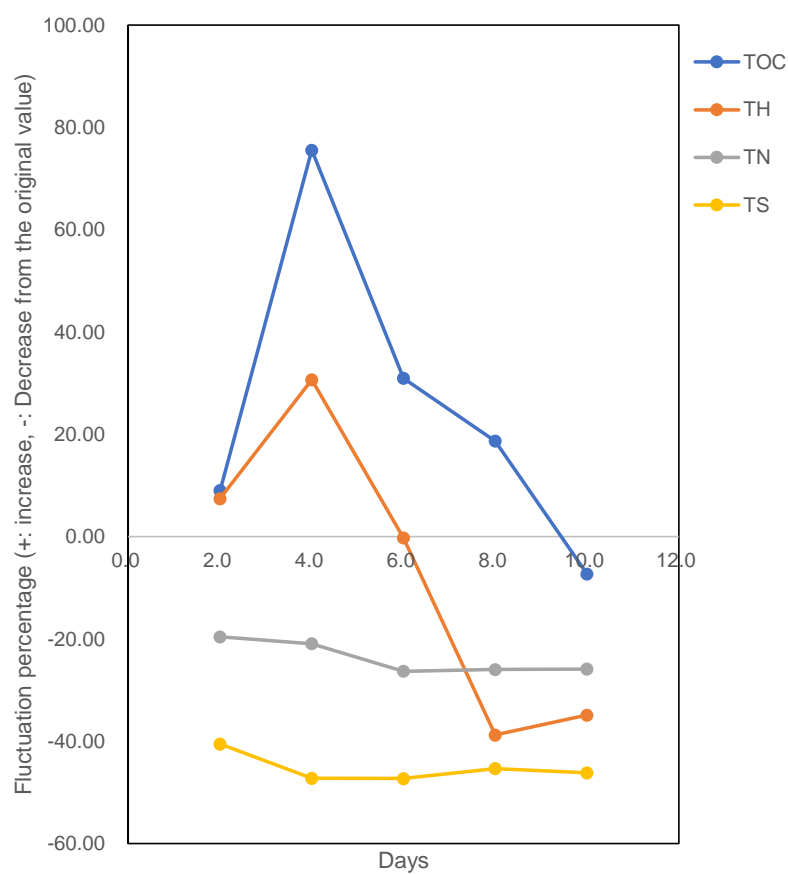


Fig. 4-31 Fluctuation percentage (%) of CHNS components before and after heating under acidic condition in the basis on absolute amount.

4.6 土壌ガス分析結果

4.6.1 CO₂, H₂S 濃度

下風呂ー大赤川・小赤川地域において土壌ガスサンプラー設置孔内で測定した CO₂ 濃度を Fig. 4-32 に示す。なお本測定に先立って大気中の CO₂ を測定したところ、500ppm であった。GS01～GS20 の合計 20 地点で、CO₂ の最低濃度は 500ppm (GS04)、最高濃度は 4,000ppm (GS12) であった。下風呂温泉郷では、3 地点 (GS02～04) にて測定を行ったが、CO₂ 濃度は 500～800ppm で、大気 CO₂ 濃度と変わらない低い値であった。CO₂ 最高濃度 (4,000ppm) となった GS12 は、地質踏査における露頭番号 091810 の位置である。本地点は噴気や湧泉は見られないものの、草木の繁茂がなく変質時期はごく最近と考えられる (Fig. 2-6)。このような露頭状況から判断して、GS12 地点の高 CO₂ 濃度は地熱兆候を示唆していると考えられる。次に CO₂ 濃度が高いのは、大赤川温泉近傍の GS13 で 2,360ppm であった。近傍で湧泉することから、測定した CO₂ は地熱兆候を示唆する可能性が高い。これら以外に CO₂ 濃度が 1,000ppm を超える地点は GS01, GS05, GS15, GS17 の 4 地点が挙げられるが、CO₂ 高濃度地点に明瞭な偏在性は認め難い。

H₂S は、CO₂ が最高濃度となる GS12 のみで検出された。この地点では検出管の上限を超える 4,000ppm 以上の濃度になっていた。GS12 地点周辺に植生がないのは、高 H₂S 濃度が原因であることが考えられる。GS12 以外の地点で H₂S は検出されなかった。

4.6.2 有機ガス組成

(1) 予備採取地点

予備調査にて実施した兵庫県神戸市・芦屋市内の A, B, C 地点で捕集した土壌ガスのガスクロマトグラムを Fig. 4-33 に示す。

A～C 地点共通して開始直後のピークの高まりから 2 分までベースラインは減少し続けるが、R.T.=2.2 分にシャープなピークが出現する。このピークでの質量スペクトルから、窒素(N₂: m/z=28)を主体として、酸素(O₂: m/z= 32)のピークと二酸化炭素 (CO₂: m/z=44) のピークが一部重なっており、分析開始直後から R.T.=3～4 分経過して、ベースラインが一度平坦化するまでの区間は主に空気成分が検出されていると判断する。その後、試料によって少し時間にバラつきがあるものの、R.T.=4～5.5 分の間に緩やかに上昇し、R.T.=7.5 分頃 (A 地点は 6.5 分) にピークに達した後ベースラインは急落する。この時のピークは m/z=18 が主となっていることから、水(H₂O)であると判断される。

この後、緩く尾を引くようにベースラインは減少する。A 地点では R.T.=17.65 分

に僅かながらピークが認められる。ピークは小さいが、化合物データベースでの照合では、類似度 79%で酢酸(CH_3COOH)との判定となった。B 地点では A 地点よりもピークは不明瞭ながら、R.T.=17.5 分にてピークが出現する。これも酢酸であることを確認した。A, B 地点では、空気成分、水蒸気以外では酢酸、R.T.=25.9 付近の化合物不明なピーク (Fig. 4-33 中の'?)') しか検出されなかった。

バックグラウンドを目的として土壌ガスを採取した C 地点では、酢酸に先立って R.T.=13.6 分にアセトン ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) が検出された。また、R.T.=25.9~32 分にかけて複数の明瞭なピークが検出された。この多数のピークについて化合物データベースとの照合と、文献による GC パターン、質量スペクトルを基に同定を行った。主要なピークの同定結果と質量スペクトルを Fig. 4-34 に示す。Fig. 4-34 中の a~m 化合物のうち、データベース照合において類似度 80~90%の化合物で、なおかつ他に化合物候補のないものについては、データベースにヒットした化合物で推定した。

b 化合物は、 $m/z=18$ のピークが際立って高い。ただし、これを除けばシクロペンテン(C_5H_8)の質量スペクトルとの類似性が高いため、シクロペンテンとした。ただしピークが低いため、不確実性は残る。

R.T.=25.9 分以降の e~m 化合物のうち、e, f, g は $m/z=39, 41, 93, 136$ のピークで特徴付けられる。 $m/z=136$ は環状モノテルペン($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)の分子量を、基準ピークである $m/z=93$ は C_7H_9^+ に相当し、これはモノテルペンを特徴づけるフラグメントイオンである。化合物データベースとの照合では、f 化合物はモノテルペン的一种である α -ピネン、g 化合物はカンフェンで類似度が高い。森林大気中のフィトンチッドの構成成分を分析した大平(2007)によると、ガスクロマトグラム上で α -ピネンとカンフェンのピークは隣接して出現するため、f 化合物は α -ピネン、g 化合物はカンフェンで概ね確定と判断する。また大平(2007)によれば、 α -ピネンの前のピークはトリシクレンとなっているが、e 化合物では全く無関係であるはずの化合物 Benzenesulfonic acid がデータベース内の検索にヒットする。e 化合物の卓越 m/z ピークは $m/z=207$ であり、R.T.=25.9 の GC ピークでの分子量としては大き過ぎる。 $m/z=207$ は有機ケイ素化合物のフラグメントの可能性があり、これはカラムの固定相ポリマーもしくは注入口のセプタムからの漏出物質と考えられている。R.T.=25.9 の GC ピークは、C 地点のみならず、酢酸以外の成分が検出しない A, B 地点にも僅かながら認められる。 $m/z=207$ のピークがなければ、f 化合物の質量スペクトルは α -ピネンやカンフェンと類似していることから、e 化合物はトリシクレンの可能性が高いが、コンタミネーションの GC ピークがオーバーラップしているため、検索結果が適切な化合物にヒットしていない。このピークについては化合物を断定的に決め難い。

モノテルペンのピーク以降の h~m 化合物のうち、k と m はデータベースで他の

該当化合物がないこと、大平(2007)のガスクロマトグラムを根拠にして、それぞれユーカリプトル($C_{10}H_{18}O$)とカンファー ($C_{10}H_{16}O$) と判断する。一方で、h, i, j, l 化合物の GC ピークは、データベースでの照合では複数の化合物が高い類似度でヒットする。h, i, l 化合物の質量スペクトルは $m/z=91$ を必ず含む。 $m/z=91$ はトリピリウムイオン($C_6H_5-CH_2^+$)であり、芳香族炭化水素を示唆する m/z である。h, l 化合物では最大 m/z は 132 であり、i 化合物では最大 m/z は 134 である。このことから h, l 化合物は異性体の関係にあるプロピル基を持つ芳香族であり、i 化合物は二重結合を持たないジメチル基を持つ芳香族である。分子量から判断して、h, l 化合物はジメチルスチレン($C_{10}H_{12}$)、i 化合物はシメン($C_{10}H_{14}$)と判断する。

j 化合物は $m/z=93, 136$ を持つことからモノテルペン的一种であるが、e, f, g 化合物と異なり、 $m/z=67, 68$ がベースピークとなっている。このためデータベースでの照合ではシクロヘキセンが該当する。シクロヘキセンの環状構造を持ち、なおかつ分子量が 136 あるモノテルペンに属する化合物は、リモネン($C_{10}H_{16}$)となる。

C 地点の土壌ガスとして検出された 13 種の成分は、大きく三つのグループに分けられる。

- グループ 1 ...アセトン、酢酸
- グループ 2 ...モノテルペン類、ケトン基・エーテル基を持つモノテルペン
- グループ 3 ...芳香族炭化水素 (トルエン、スチレン、シメン)

グループ 1 のアセトンは、最も単純なケトンで、酢酸はギ酸に次いで二番目に単純なカルボン酸である。酢酸は C 地点だけでなく A, B 地点でも共通して検出される。アセトン、酢酸共に生体の代謝プロセスで生成される化合物であるが、自然界では炭化水素の酸化の過程でも生成され、酸化状態に応じて、炭化水素→アルコール・エーテル→アルデヒド・ケトン→カルボン酸・エステル→二酸化炭素、という反応経路をたどる。今回の分析で共通して検出された酢酸は、土壌中に含まれる有機物のメチル基やメチレン基が酸化され、二酸化炭素に至る手前の残渣物と考えられ、アセトンは酢酸より更に手前の酸化過程生成物とみなされる。

グループ 2 のモノテルペンは、樹木を蒸留することで精油として得られ、植物の香気成分を構成する炭化水素である。このうちリモネンは柑橘系植物の外皮に多く含まれ、ピネンは松脂を蒸留して得られるテレピン油の主成分である。ケトン基を持つカンファーは、ショウノウ油の主成分で、二環性モノテルペンが酸化することによって生成される (貫名ほか, 2003)。

グループ 3 の芳香族炭化水素は、自然界では生合成以外に、熱、光など多岐に渡

る反応経路で生成するため、起源を特定することは容易でないことが多いが、本分析で検出されたスチレンは、天然の樹脂である蘇合香の成分から見つかっているほか、シメンは精油に含まれていることが知られている。

以上から、C 地点で検出された化合物の起源として、グループ 2,3 は樹木の樹液あるいは代謝物から、グループ 1 はグループ 2,3 を含む土壌中の高分子有機物の酸化反応によって生成したと考えられる。

(2) 下風呂地熱地域

Fig. 4-35 に下風呂ー大赤川・小赤川地域で採取した土壌ガスを使った py-GC/MS 分析結果の一部を示す。予備調査時のカラムを交換したため、分析条件が同じであってもピークの分解能や R.T.が異なる点に留意されたい。全 20 試料のうち、空気と水以外の化合物が検出されたのは、GS01 と GS12 の 2 地点のみで、有機成分が検出されたのは GS01 の 1 地点に過ぎなかった。

GS01 地点では、モノテルペンや芳香族炭化水素が検出された。カラムが変わったので、予備調査の結果と単純比較できないが、ピークの相対位置と質量スペクトルから、トルエン、 α -ピネン、カンフェン、リモネン、ジメチルスチレンの 5 種は少なくとも含まれていると判断される。

GS12 地点では、有機成分は一切検出されないが、R.T. =10.5 分付近にピークが見られる。データベースで照合した結果、HCl がヒットした。なお、ガスサンプラー回収時、サンプラーの土台としたステンレスワイヤは全体が黒色化していた。孔内は強い酸性雰囲気下にあったことが伺われる。

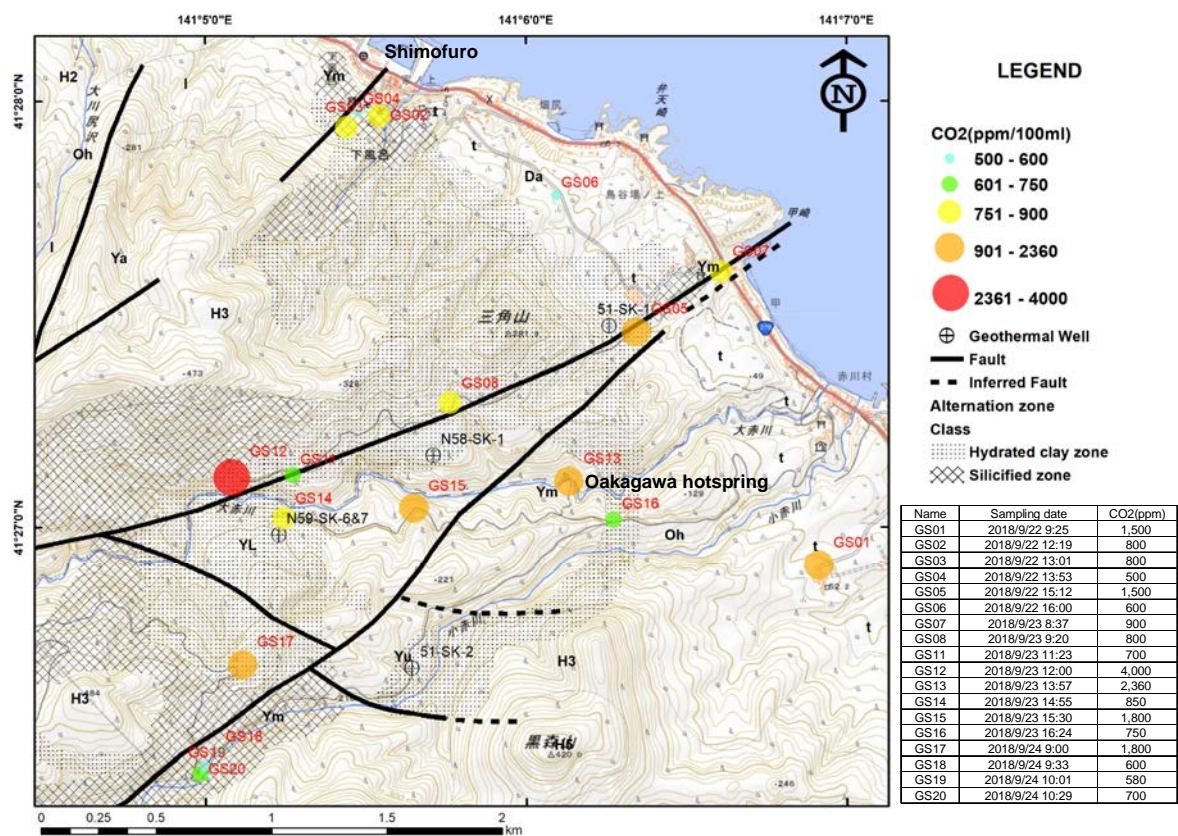


Fig. 4-32 CO₂ concentration for subsurface about 50cm deep in Shimofuo – Oakagawa and Koakagawa area.

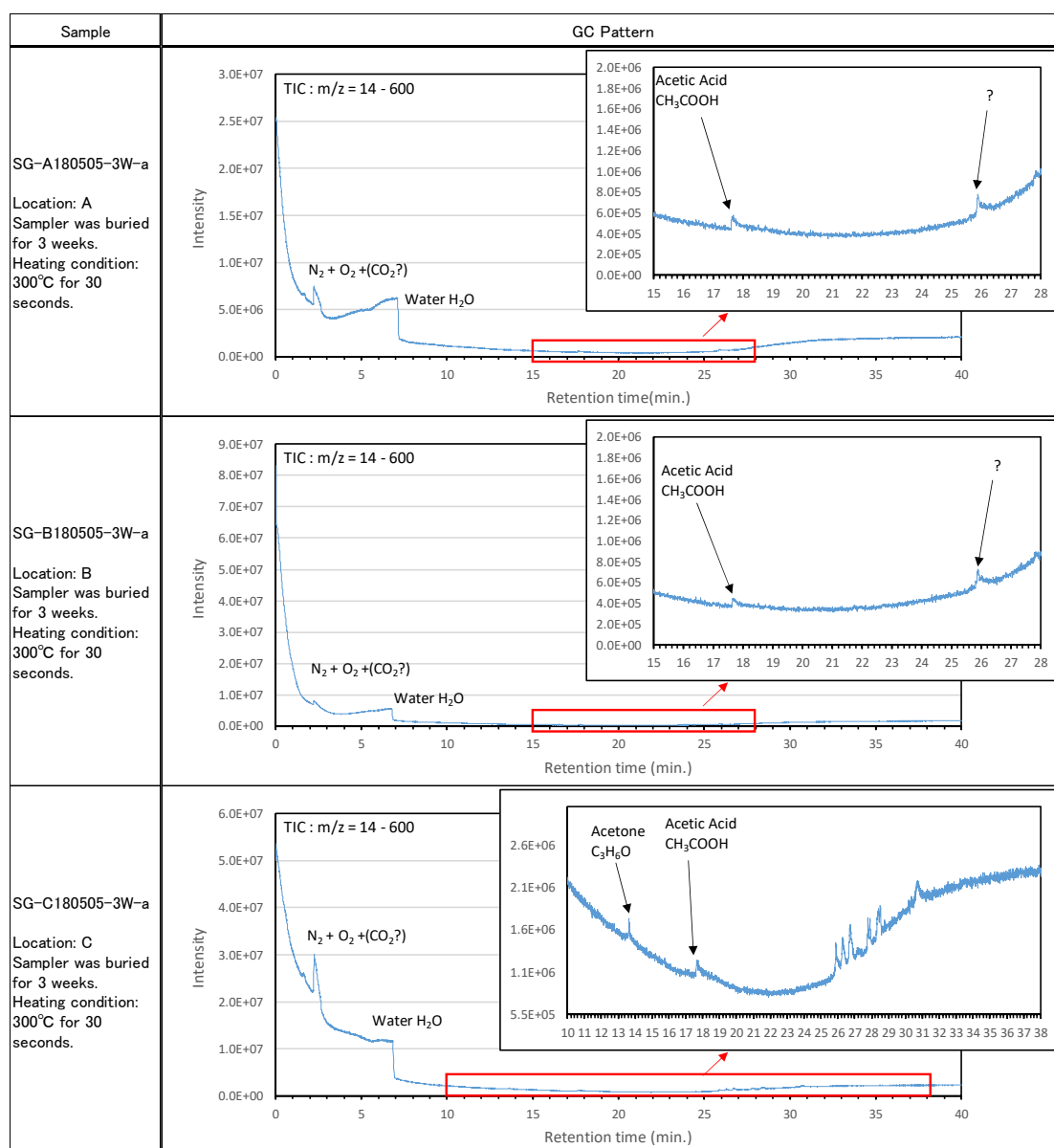


Fig. 4-33 Mass chromatograms of TIC of gas released from passive gas sampler buried at locations of A, B, C on the preliminary gas collecting survey.

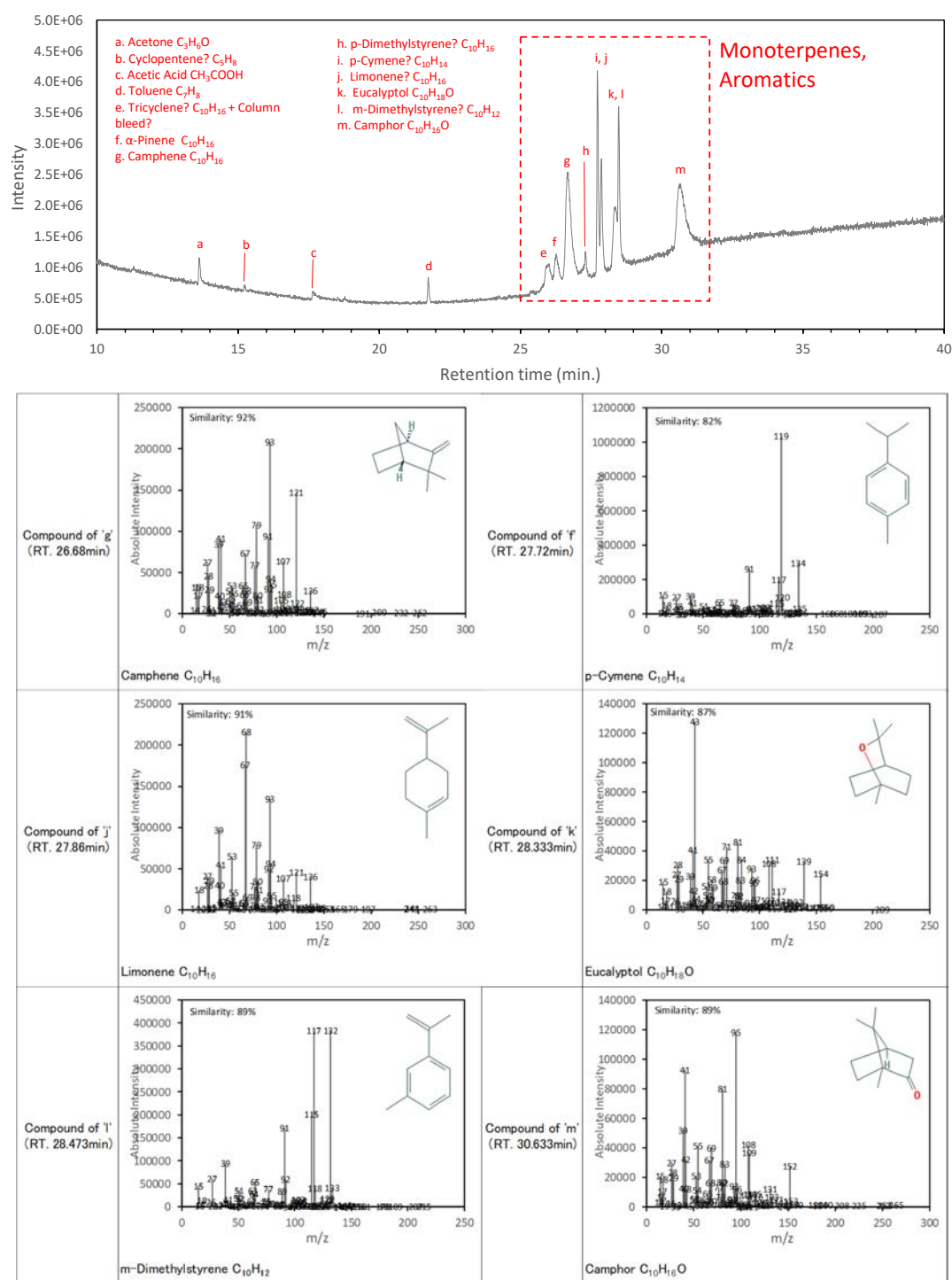


Fig. 4-34 Identified organic molecular from released soil gas at location C.

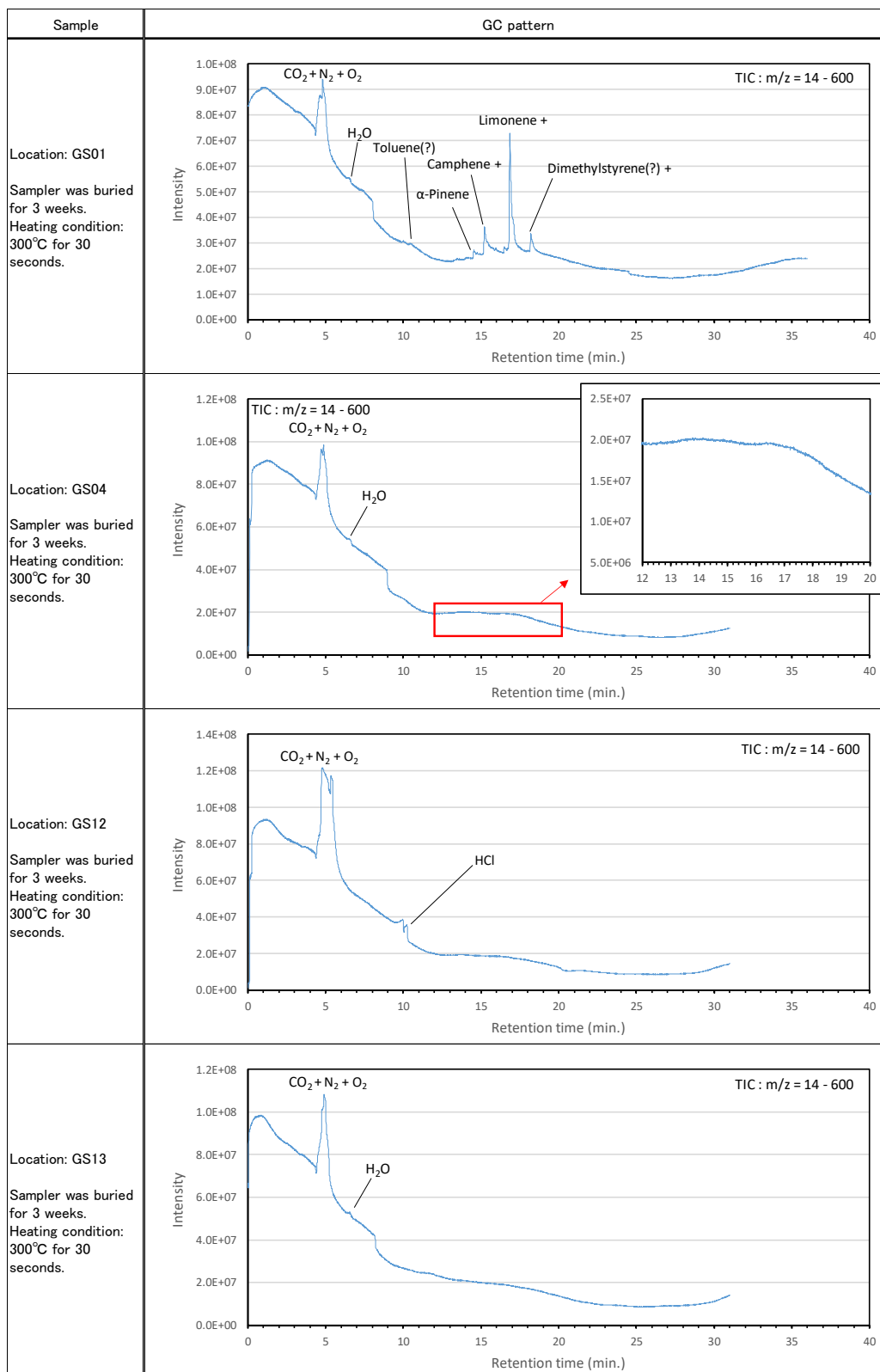


Fig. 4-35 Mass chromatograms of TIC of gas released from passive gas sampler buried at representative locations in Shimofuro – Oakagawa and Koakagawa area.

第5章 考察

5.1 連続変質泥岩露頭における熱水変質による有機・無機地化学組成の変化

5.1.1 熱水のタイプと被熱温度

連続変質露頭では、岩石色調と TOC、無機元素組成、鉱物構成、岩石物性に密接な関係が見られた。露頭西部の白色部 (W1) では、 SiO_2 が 95wt.% を超え、構成鉱物は石英のみで構成される。TOC はほぼ 0% で、孔隙率は 5.3~12.7% と低く、緻密な岩石である。白色部から漸移部 (T1) ~ 黒色部 (B1) に漸移するにつれて SiO_2 含有率と石英構成比率の低下、TOC と孔隙率の上昇傾向が明瞭に見られる (Fig.4-2, Fig.4-18, Fig.4-21)。後述するように、同じ薬研層下部泥岩層であっても、国道沿い露頭に比べて連続変質露頭は炭化水素量が極めて少ないことから、黒色部においても熱水変質作用の影響は大きく、黒色部での孔隙は溶脱による拡大と考えられる。白色部~漸移部では珪化が進行して、泥岩の構成物質が石英に置換され、更に孔隙内に石英が析出して充填し、付加型珪化が進行した状況が読み取れる。

連続変質露頭では、熱水の質的な変化も構成鉱物から読み取ることができる。露頭内に共通して石英が検出されるが、石英以外の微量~少量で検出される鉱物は場所による違いが見られる (Fig.4-21)。白色部と漸移部の大部分では石英しか検出されないが、漸移部と黒色部の境界付近には明礬石とカオリン鉱物が、黒色部ではイライトと黄鉄鉱が検出される。両者の鉱物群は共存せず、白色部、漸移部、黒色部で変質累帯が形成されている。明礬石とカオリン鉱物は酸性熱水により生成する鉱物である (Meyer and Hemley, 1967 ; Hayashi, 1973 など)。このうち明礬石の生成温度は常温から 300°C 程度までの広い範囲を取るが、硫酸性の熱水でのみ形成される特徴がある (Hayashi, 1973 ; Hedenquist et al., 1996)。地熱系における硫酸熱水には二つのタイプがあり、硫黄が高い酸化状態 (+4 価 ; SO_2) である高硫化系と、低い酸化状態 (-2 価 ; H_2S) である低硫化系がある (Hedenquist, 1987 ; Hedenquist et al., 1996)。前者の熱水は強い酸性を示し、マグマの揮発成分 (SO_2 , HCl , CO_2) がほとんど変化せず熱水に混入しているのに対し、後者の熱水は還元的で中性に近い。このため熱水変質帯の構成鉱物に違いが生じる。連続変質露頭では、珪化帯 (石英のみ)、酸性変質帯 (石英+明礬石, カオリナイト), 中性変質帯 (石英+イライト, 黄鉄鉱) の順での変質累帯が見られ、それぞれ熱水流動域、熱水流動境界域、未珪化泥岩域に対応する。変質累帯を構成する鉱物組合せから、高硫化系の熱水により形成された変質帯と考えられる。Cu や As が微量元素として検出されることから、XRD 分析では明確に検出されなかったものの、硫砒銅鉱 (Cu_3AsS_4) や黄銅鉱 (CuFeS_2) といった硫化銅鉱物の存在が示唆され、これらは高硫化系の指標鉱物と

なる (Barton, 1984). このことも連続変質露頭が高硫化系の熱水変質帯であることの裏付けとなる.

TOC が 0.2%を上回る黒色部では, イライトと黄鉄鉱が検出される. イライトは熱水変質に限らず続成作用でも生成される鉱物であるが, 一般的に 200°C以上の被熱で生成する (吉村, 1994 ; Inoue, 1995 など). 黄鉄鉱は被熱温度とは無関係に生成し, また熱水変質帯だけでなく, 堆積岩であれば普遍的に検出される. 還元下の堆積物や堆積岩中に析出する黄鉄鉱は通常フランボイダル状になることが知られている (Rickard, 1970 ; 大藤, 2011 など). 黒色部 B2 の岩石では, 肉眼で黄鉄鉱の微細結晶が見られ, 実体顕微鏡下で立方体ないし八面体自形での結晶が確認できた. 観察結果から, 連続変質露頭で検出される黄鉄鉱は熱水から析出したものであることが分かる.

XRD 分析で検出された鉱物のうち, 明礬石と黄鉄鉱は生成条件に温度依存性がない. カオリン鉱物は層間水を含むハロイサイトと, 積層構造 (ポリタイプ) の違いによりカオリナイト, デッカイト, ナクライトに分けられる. このうちハロイサイトとカオリナイトは常温常圧下でも生成するが, デッカイトとナクライトは 100°C以上の中・高温熱水下で生成する (Henley et al., 1980 ; Inoue, 1995). ハロイサイトは含水鉱物であるために結晶構造に乱れがあり, XRD 分析において 10 Å 付近の底面反射強度がブロードになるため, 他のカオリン鉱物との区別は容易であるが, 積層構造の違いによるカオリン鉱物の分類は XRD 分析だけでは通常難しい. 連続変質露頭の露頭番号 092109 で検出されたカオリナイトはブロードな反射ピークではないので, ハロイサイトではないと言えるが, カオリナイト, デッカイト, ナクライトのいずれかであるかは不明である. ハロイサイトを除いたカオリン鉱物の生成温度範囲は, 熱水の SiO₂ 濃度や CO₂ のフガシティに左右されるが, 100~250°Cの範囲となる (Henley et al., 1980 ; Inoue, 1995). イライトは約 200°C以上であることは言えるが, 高温域で生成温度範囲を絞るのには適していない.

有機地化学分野での地質温度指標では, ビトリナイト反射率(Ro: %)が広く普及している. Barker et al.(1986)は北米域地熱地帯の坑井コアを使ってビトリナイト反射率を多数測定した結果, 100~300°Cの範囲において温度実測値とビトリナイト反射率に正の相関があることを見出し, 以下のビトリナイト反射率からの温度換算式を提案している.

$$T = 104 \ln(Ro) + 148 \quad (\text{Barker, 1988}) \quad (7)$$

ビトリナイト反射率とロックエバル分析で得られる T_{max} には正の相関があり, 以下の関係式が提案されている.

$$Ro = 0.0103 T_{max} - 3.785 \text{ (Lewan and Pawlewicz, 2017) (8)}$$

本研究では、式(7), (8)を使って T_{max} から熱水変質による被熱温度の推定を試みた (Table 5-1)。連続変質露頭では、 T_{max} が 400℃以下の試料が多く見られる。これらは後述するように、熱水作用で生成したアスファルテンの影響で低くなっていると考えられ、被熱温度を反映していないのは明白なので温度推定の対象外とした。ビトリナイト反射率からの古地温換算の結果、最高温度は 154℃との結果が得られる。連続変質露頭近傍では、Fig.2-26 に示すように富山ほか (2007) が流体包有物均質化温度測定を行っており、熱水温度として 242℃ (平均) を報告している。また、ロックエバル分析で得られる PI ($S1 / (S1 + S2)$) は連続変質露頭平均 0.56 であり、PI が取り得る上限値に近いことから、有機物が過熟成帯 ($Ro > 1.2\%$) であることが考えられる。 T_{max} による温度推定は、古地温の下限值を与えると考えられ、カオリン鉱物の析出上限である 250℃までを被熱の最高温度とする。従って本研究では連続変質露頭における被熱温度を 150～250℃と推定する。変質累帯が認められることから、熱水変質時において温度分布にグラデーションがあったと考えられ、白色部が最も高温域で、黒色部ほど低温であり、黒色部において 200℃を下回る箇所があったことが T_{max} による温度推定から伺える。

連続変質露頭西側の白色部 W1 において岩石が最も緻密であることから、熱源は西側で、露頭の西側近隣に位置するデイサイトが熱源であることが疑われるが、デイサイトと泥岩の地質境界の状況が不明であるため、断定できるだけの根拠はない。連続変質露頭では泥岩の構成鉱物が石英に置換されていることから、貫入岩による直接的な加熱ではなく、水を媒介とした加熱が主体で、熱水の水質が泥岩の無機・有機物構成に及ぼした影響は大きかったことは言える。

Table 5-1 Estimated paleo temperatures of hydrothermal alteration on the studied outcrop (Ueda and Sampei, 2024). ‘-’ in the table means ineffective value.

Sample No.	Distance (m)	Alteration Zone	Converted Ro (%) From T _{max}	Paleo Temperature (°C)
091607	24.4	W1	-	-
092101	30.9	W1	-	-
091801-2	33.9	W1	-	-
091802	38.2	B1	-	-
092103	39.8	B1	-	-
091608-2	41.3	B1	-	-
092104	43.8	B1	-	-
092105	46.5	B1	-	-
091608-3	49.7	B1	0.28	17
092106	53.5	B1	-	-
091803	56.7	B1	0.76	119
091608-4	58.74	T2	-	-
091804	61.68	B2	0.75	118
092108	63.68	B2	0.69	109
091608-5	65.69	B2	1.06	154
091805	67.56	T3	-	-
091806	70.78	T3	-	-
092109	72.56	T3	-	-
091609	73.51	T3	-	-

5.1.2 熱水変質における炭化水素の挙動

連続変質露頭における全有機炭素量 (TOC) は、白色部 (W1, W2) で概ね 0% であるが、漸移部から黒色部にかけて増大傾向となり、B1 東縁付近をピークとして釣鐘状の分布となる (Fig.4-2). 一方、石油生成ポテンシャル炭化水素量 (S1+S2) は、絶対量としては大部分の試料が 0.1 mg/g を下回る非常に低い水準ではあるものの、TOC が 0.3% 以上となる B1 東側から B2 の区間で最も低く、漸移部 (T1, T2, T3) で S1, S2 量が増大する傾向が明瞭である (Fig.4-2). したがって連続変質露頭では TOC と S1, S2 には負の相関がある (TOC と S2 で相関係数 $r = -0.57$). 黒色部は TOC が比較的高いものの、石油生成ポテンシャル炭化水素はほとんど失われており、残渣となる不活性なケロジェンしか残っていない。連続変質露頭では僅かな炭化水素が変質境界付近に偏在している状況が伺える。変質境界付近の T_{\max} はいずれも 400°C を下回り、有機熟成を反映していないと考えられる。このように T_{\max} が過小に低くなる原因として、熱分解生成物であるアスファルテンによる影響が考えられる。熱分解で生成されたアスファルテンがケロジェンと共存した場合、ロックエバル T_{\max} の分析値は低温側のアスファルテンの値と、高温側のケロジェンによるバイモーダル分布となるが、発生する炭化水素量の多い方が T_{\max} 値として採用されるために非常に低い値か、高い値かのいずれかの結果になる (Fig. 5-1). 連続変質露頭の場合、ケロジェンがほとんど残っておらず、高温側での S2 ピークはほとんどないか貧弱で、相対量により T_{\max} は機械的に低い温度側で判定されている。よって過小な T_{\max} はアスファルテンの沸点分布を反映する結果になったものと判断される。変質境界に炭化水素が偏在する状況から、このアスファルテンが原位置有機物の熱分解由来というよりは、TOC が相対的に高い黒色部での熱分解生成物が移動して一部が集積したものと考えられる。

連続変質露頭では、 n -アルカンの構成において非火山性の堆積盆地ではほとんど見られない特徴 (Ueda and Sampei, 2024) を示す。Fig. 5-2 に n -アルカンのピーク面積を炭素数順に並べたグラフを示す。a~n のアルファベット順で西側から順に並べている。西側のデイサイトとの想定地質境界から 46.5m の地点では、 C_{20} もしくは C_{21} のピークと、 C_{29} , C_{31} のピークからなるバイモーダルな n -アルカン分布であるが (Fig. 5-2a~e), 49.7m の地点からバイモーダル分布が崩れ、低炭素数側のピークが高炭素数側にシフトする (Fig. 5-2f). TOC が最大となる 53.5m 地点では、 C_{31} を頂点とする左右対称の分布となる (Fig. 5-2g). 黒色部 (B1) ~ 漸移部 (T2) 境界付近となる 56.7m 地点では低炭素数優勢になるが (Fig. 5h), 58.7m 地点では C_{31} を頂点とする長鎖卓越の分布となる (Fig. 5-2i). 60.4m 地点より東側の黒色部 (B2) では、バイモーダル分布となる (Fig. 5-2k~n). この他に n -アルカン分布で特徴的な点として、 C_{35} 以上の長鎖 n -アルカンが検出される点である。最大で C_{40} の n -アルカ

ンが検出される．これは同じ薬研層下部泥岩である国道沿い露頭や大赤川露頭の試料には見られない傾向である．

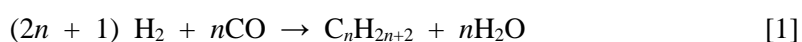
連続変質露頭における特異な n -アルカン分布の傾向は、CPI や ACL に如実に現れており、CPI は漸移部 (T1) と黒色部 (B1) の境界付近で最も高いが、TOC が高まる T2 との境界付近まで概ね 1 まで低下する (Fig.4-16a)．ACL では CPI と逆の傾向が見られ、TOC が高い区間で ACL は高くなる傾向になっている．このことから、熱水の影響が相対的に小さい黒色部の中心付近ほど n -アルカンの分布は奇数優位性が低く (CPI 最低値は 1.14)、かつ長鎖に富む．逆に熱水の影響がより大きい漸移帯に近いほど奇数優位性が高い (CPI 最高値は 2.80)．通常 CPI は続成作用の進行により、堆積物中の n -アルカン分布での奇数優位性が失われて 1 に近づくと共に、 n -アルカンの分布は低分子側に偏る (Bray and Evans, 1961 ; Suzuki and Taguchi, 1984)．これは地温の上昇と共にケロジェン中 C-C 結合の非選択的な切断が生じ、短鎖 n -アルカンが大量に生成されるためである．連続変質露頭では一般的な CPI の解釈とは全く逆の傾向になっている．堆積岩の中には有機物起源や堆積環境によっても CPI が変化することが指摘されている (Volkman et al., 1983 ; 佐々木, 1987 など)．しかし連続変質露頭では地層が緩くドーム構造となっており、露頭内でほぼ同一層準と見なせるため、CPI の違いは有機物起源や堆積環境の違いによるものではない．

CPI の決定因子を把握するため、TOC, S2, T_{\max} , PI, 孔隙率の 5 項目との相関分析を行った (Fig. 5-3)．TOC とは相関係数が $r = -0.38$ で負の相関となるが、相関は弱く、バラつきはかなり大きい．S2 とは相関係数が $r = 0.62$ であり、正の相関がある． T_{\max} とは相関係数が $r = -0.43$ で弱い負の相関がある．ただし、CPI=1.8 以上に限定すると明瞭な直線傾向となっている．仮に露頭番号 091608-4 と 091805 の T_{\max} 値を異常値とみなして棄却した場合の相関は $r = -0.72$ となる．PI とは相関係数が $r = -0.76$ であり、強い負の相関がある．孔隙率とは相関係数が $r = 0.22$ であり、関係性はほとんどない．以上から、S2 と PI で CPI との相関性が高く、 T_{\max} とも相関がある．これらのうち熟成度指標となる PI と T_{\max} では負の相関、炭化水素量 S2 では正の相関を示す．前述の通り、連続変質露頭の S2 で相対的に高い値は、熱分解で生成したアスファルテンを反映しており、 T_{\max} が低いのは、このアスファルテン構成有機分子の沸点や熱クラッキングを反映しているためと言える．PI 値が高いほど CPI が低いのは、アスファルテン由来となる見掛けの S2 量が相対的に高いからと解釈できる．従って漸移部付近の高 CPI は、熱分解生成のアスファルテンと強い関連がある．

連続変質露頭で特異な n -アルカン分布となった原因として、Ueda and Sampei (2024)および上田・三瓶 (2025)に基づき、Fig. 5-4 に示すモデルが考えられる．埋没

続成作用を主として緩慢に加熱された国道沿い露頭の泥岩では、未熟成段階の n -アルカン分布は不明であるものの、仮に国道沿い露頭と HI 値がほぼ同等である東北日本標準層序の女川層未熟成珪質泥岩の n -アルカン分布 (Suzuki and Sampei, 1992) を初期モデルとみなすと、ケロジェンの熱分解により発生する短～中鎖主体の炭化水素が、元々の炭化水素組成にオーバーラップするため、未熟成時の奇数優位性は失われていく (Fig. 5-4a). 一方、大赤川露頭や連続変質露頭のような熱水接触部の水/岩石比が高い泥岩では、急速な被熱と構成物質の流出および再構成がほぼ同時に進化したと考えられる。200°Cを超える急激な加熱により、ケロジェンの熱分解が速やかに進んだが、発生した炭化水素は C_{10} 以下の低分子主体であったため、熱水の流動と共に逸散した。このため熱水変質を受ける以前の中～長鎖 n -アルカン分布は上書きされることなく変わらず、CPI は 2 以上の高い値が維持された (Fig. 5-4b, c). 一方、水/岩石比が小さく、熱伝導による被熱だけ受けた黒色部では、ケロジェンの熱分解で発生した炭化水素は長鎖 n -アルカン主体であり、熱水流動域ではないため炭化水素の逸散は免れ、元々あった炭化水素を上書きして CPI を低下させた (Fig. 5-4d). Fig. 5-2g, i に示されるように、CPI \approx 1 の試料では高分子側に n -アルカン分布が偏っており、高温に晒されたものの、熱クラッキング反応は抑制されていた状況が伺える。熱化学反応速度を決定するアレニウスの式の中で、頻度因子が低下したことが考えられるが、この原因については今後の課題である。

上記以外に、連続変質露頭において特異な n -アルカン分布を形成する原因として、炭化水素が無機合成された可能性が挙げられる。地熱地域では、生産蒸気中にメタンを主とした炭化水素ガスが混入することは古くから知られており、地熱地域における炭化水素ガスの成因として以下のフィッシャー・トロプシュ反応が挙げられてきた (明野, 1978 ; Kiyosu et al., 1992 など)。



この反応では触媒の存在が特に重要であり (藤元, 1983 など)、反応活性化に十分な量の鉄、コバルト、ルテニウムなどが堆積物中に含まれている必要がある。また理論上、長鎖 n -アルカンも合成できるが、自然界において C_{20} 以上の長鎖 n -アルカンが無機的に生成されたという報告はなく、高分子側に偏る n -アルカン分布を無機合成でのみ説明するには課題が多い。

変質境界付近では熱分解生成アスファルテンが集積するが、高温下での熱水変質時では、低沸点炭化水素は速やかに分解されるため、原位置で熱分解によって生成したものとは考えにくい。黒色部のケロジェンが熱分解され、惨出してきた遊離性有機物が、変質境界においてトラップされたものと考えられる (Fig. 5-5)。熱水活動が活発な時期は、これらアスファルテンは更に熱分解され、熱水流動と共に流出

していたが、熱水活動後期に熱水の温度低下や中性化などによってシリカが熱水浸透路に析出すると、シリカによる間隙充填で最終的にアスファルテンはトラップされたことが推定される（上田・三瓶, 2025）。CPI と S2, T_{\max} には相関があり、移動してきた炭化水素が n -アルカンの分布にオーバーラップしていることが考えられるが、どの程度の割合であるかは今後の課題である。

後述するように、泥岩中の堆積性黄鉄鉱も、炭化水素とほぼ同様のメカニズムで熱水により抽出され、元素態硫黄に酸化された上で変質境界に析出したと考えられる。

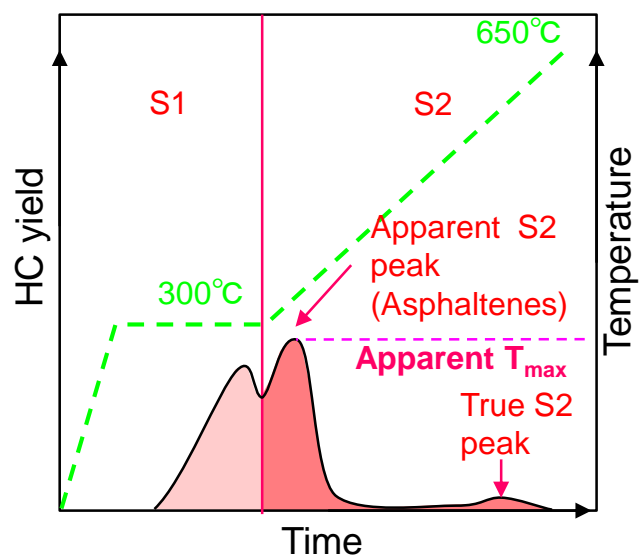


Fig. 5-1 Bimodal distribution of S2 hydrocarbons due to pyrolytic asphaltenes in Rock-Eval pyrolysis.

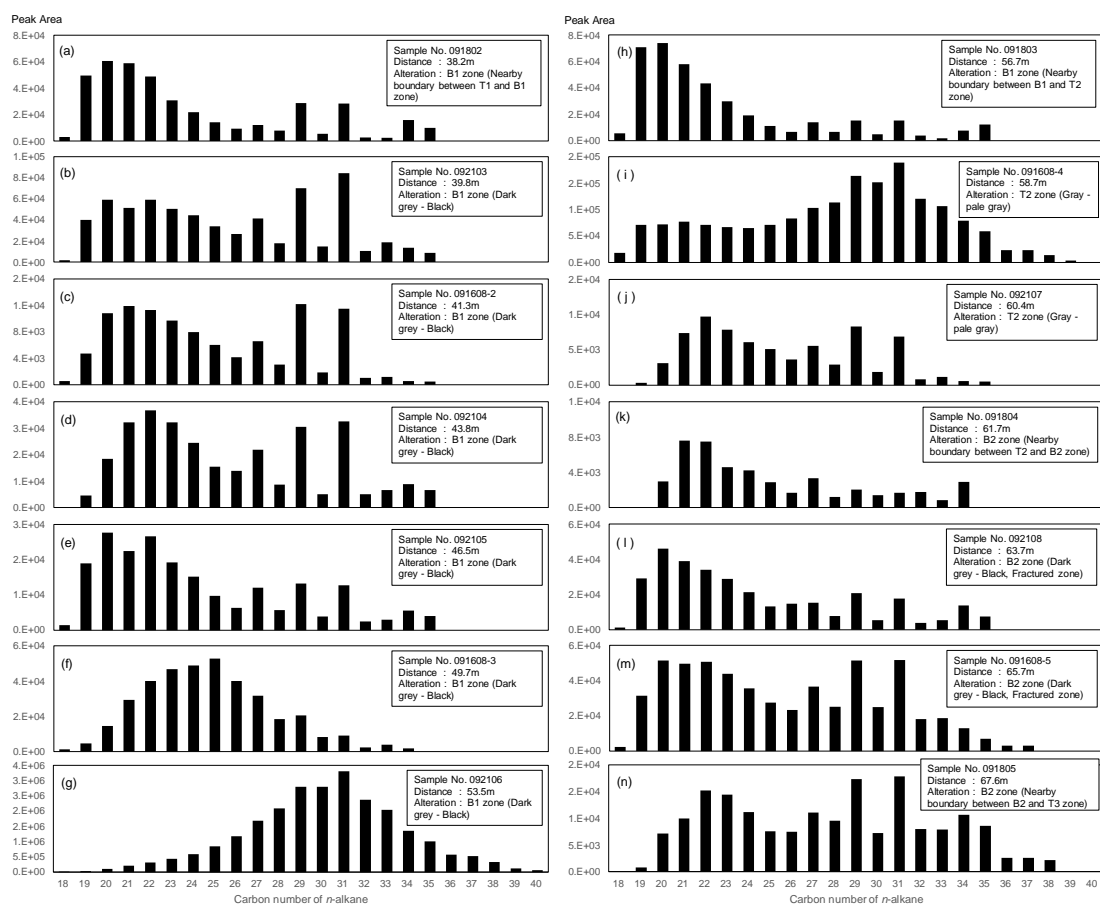


Fig. 5-2 Distribution patterns of n-alkane in the studied outcrop (Ueda and Sampei, 2024).

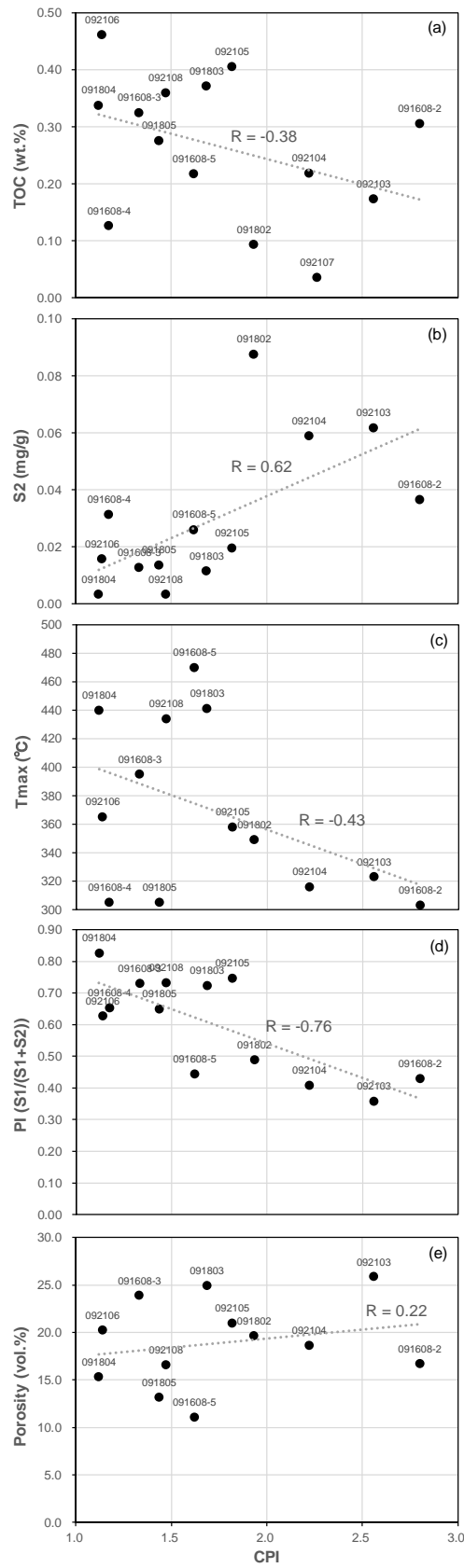


Fig. 5-3 Cross plots of CPI versus TOC, S₂, T_{max}, PI and porosity (Ueda and Sampei, 2024).

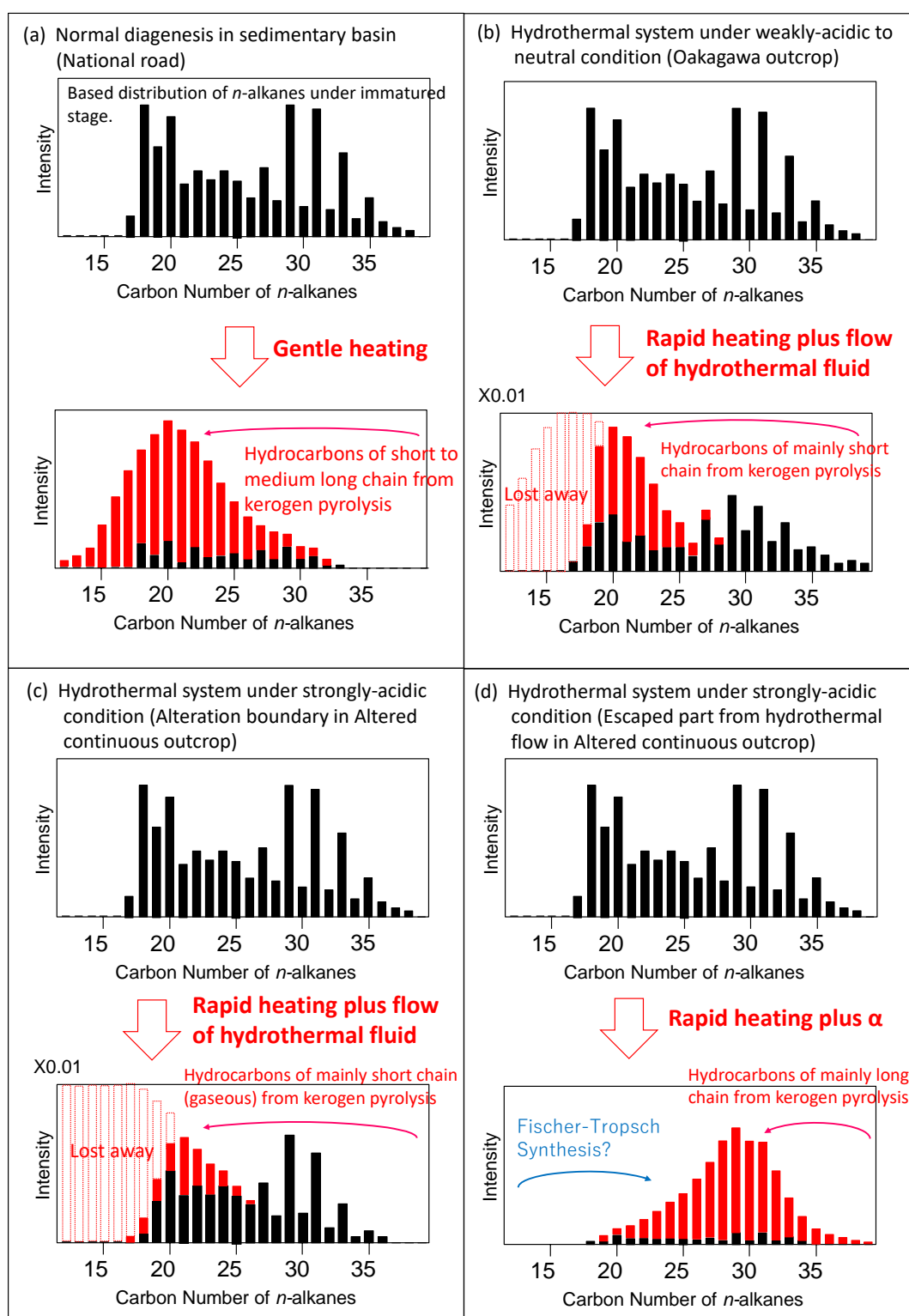


Fig. 5-4 Models of *n*-alkanes distribution pattern in normal diagenesis versus hydrothermal systems. The based distribution of *n*-alkanes under immature stage is referred from Suzuki and Sampei (1992). The model of *n*-alkanes variation in normal diagenesis is referred from Asakawa (1975), Suzuki and Taguchi (1984).

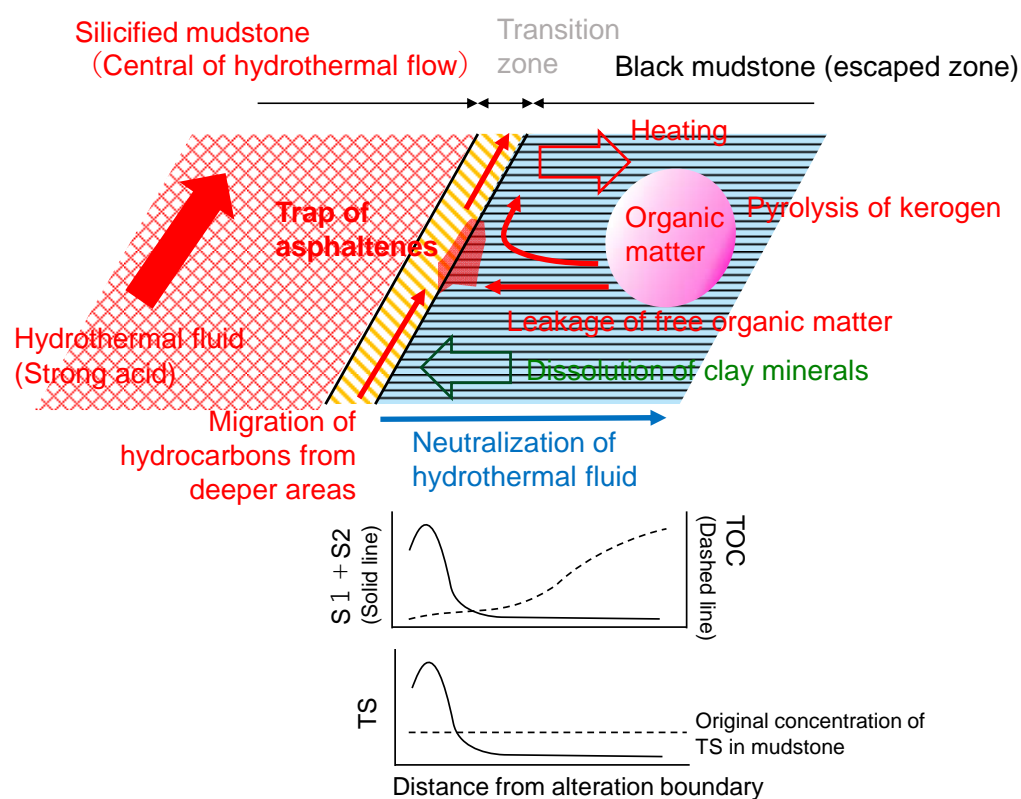


Fig. 5-5 Conceptual model of kerogen pyrolysis, migration of pyrolysis products and trap of asphaltenes in geothermal reservoir comprised of sedimentary rocks.

5.2 下北半島新第三系薬研層泥岩の岩石組成と有機物に与えた変質作用

5.2.1 薬研層下部泥岩での被熱温度分布

5.1.1 章にて述べたように、三地域のうち最も燧岳に近い連続変質露頭では、ロックエバル分析の T_{\max} 最大値、イライトおよびカオリン鉱物の存在、富山ほか (2007) の既往研究から、この地点での被熱温度が 150~250°C の範囲であったと推定される。

大赤川露頭では、 T_{\max} の最大値が 606°C (Table 4-1 の露頭番号 091604-2) であることから、この最大値を用いて式(7), (8)より被熱温度を推定した。最大値以外の大赤川露頭試料の T_{\max} は、連続変質露頭同様に 400°C 以下の異常に低い値が見られる。5.1.2 章で述べたように、これらは主に熱水作用で生成したアスファルテンの影響で低くなっているものと考えられるため、被熱温度推定の対象外とした。

最大 T_{\max} より算出された大赤川露頭の被熱温度は 241°C となった。大赤川露頭ではイライトが検出されており (Table 4-9)、変質鉱物の生成温度帯も考慮すると、大赤川露頭での被熱温度は 200~240°C の範囲が推定される。この温度は連続変質露頭の上記の 150~250°C と同程度に見えるが、PI で見た有機熟成度の高さは連続変質露頭 > 大赤川露頭の順であり (Fig. 4-1f)、大赤川露頭は連続変質露頭より被熱温度が低かったと見なすことが妥当である。後述するように、大赤川露頭でイライトが検出されるのは、大赤川温泉対岸の大露頭の周辺に限られ、大赤川右岸の林道法面である露頭番号 091605 ではカオリン鉱物・スメクタイトが、また露頭番号 091602 ではオパール CT が検出されていることから、大赤川露頭内でも被熱温度分布を反映した変質累帯が形成されていると判断する。上述の被熱温度 200~240°C は、大赤川露頭の変質中心部での温度である。

大赤川露頭では、他の二露頭では検出されない多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) と、チオフェン環を持つ芳香族炭化水素が検出される。このうち PAHs は燃焼によっても形成されるため、最高被熱温度は、瞬間的な加熱であった可能性がある。

国道沿い露頭では、 $T_{\max}=428^{\circ}\text{C}$ であり、式(7), (8)を用いれば被熱温度は 99°C となる。国道沿い露頭ではオパール CT が検出されず石英のみが検出される (Table 4-9)。Kastner (1979), Kameda et al. (2012), 鈴木 (2021) などが示すオパール CT/石英の転移温度は 50~130°C とされており、 T_{\max} による被熱温度の推定は概ね妥当である。国道沿い露頭では、バイオマーカーが明瞭に検出されており、古地温検討によく活用されるステランおよびホパンの立体異性体比が活用できる。S/(S+R) 比の平衡値は、 C_{29} ステランで約 0.54, C_{32} ホモホパンで約 0.61 であり (Mackenzie and

Mckenzie,1983 ; 三瓶, 2021), 新潟地域の堆積岩では, C_{29} ステラン $S/(S+R)$ 比は 0.2 で Ro =約 0.5%, 平衡値では Ro =約 0.9%, C_{32} ホモホパン $S/(S+R)$ 比の平衡値では Ro =約 0.6~0.7%になるとされる (坂田ほか, 1987). 立体異性化と古地温の対応は, 地温勾配および被熱履歴などによって傾向が変わるため, 新潟地域での検討結果をそのまま当てはめるのは厳密性に欠けるが, 概略検討としては十分実用的である.

国道沿い露頭の C_{32} ホモホパン $S/(S+R)$ 比は 0.59 で, 平衡に達していると判断されることから, $Ro > 0.6$ であることは言えるかもしれないが, Ro を特定することはできない. C_{29} ステラン $S/(S+R)$ 比は 0.44 で, 坂田ほか (1987) より推定されるビトリナイト反射率は約 0.7 であり, 式(7)より被熱温度は約 110°Cになる. 試料数が少なく概略的な検討ではあるが, 国道沿い露頭での被熱温度は 99~110°Cと推定され, 石英以外にカオリン鉱物が検出されることから (Fig.4-19a), 泥岩の埋没続成作用での被熱に加えて僅かな熱水の影響を受けたことが示唆される.

5.2.2 熱水変質による有機物濃度・組成とイオウ濃度の変化

有機物の濃度に関しては, 燧岳の中心から最も遠い国道沿い露頭で TOC が高く, 燧岳に近づくにつれて大赤川露頭, 連続変質露頭の順で平均 TOC が 2.49%, 0.76%, 0.15%と低下する傾向が見られる (Fig.4-1a). これらの泥岩層は前述のとおり中~上部中新統薬研層の下部層に属し, 岩相は均質 (上村・斎藤, 1957) で層厚は 50~150m と薄く, 緩く傾斜する褶曲構造で断層変位が小さいことから (新エネルギー総合開発機構, 1986), この TOC の変化は概ね同一層準の泥岩の熱分解によるものと解釈される. TN についても同様の傾向があり (Fig.4-1b), TOC と TN は概ね正の相関が見られる (Fig. 5-6a). TOC と TN の比である C/N 比は, 熱分解の影響の最も小さい国道沿い露頭で 12.1~12.6 (平均 12.4) である. C/N 比は, 植物プランクトンでは 7 程度, 陸上高等植物では 20 程度以上とされている (Bordowskiy, 1965 ; Ertel and Hedges, 1984 ; Meyers and Ishiwatari, 1993 ; Sampei and Matsumoto, 2001 など). 国道沿い露頭の C/N 比は, 植物プランクトンが優勢ながら陸源有機物の供給もあった堆積場だったことを示している. 一方, 大赤川露頭の C/N 比は 8.4~24.3 と変動し, 連続変質露頭ではさらに 0.0~141.9 と大きく変動する. その変動の要因としては, 熱水変質によってアミノ基が選択的に分解して逸散したり, 逆にアスファルテンなど窒素に富む熱分解生成有機物が共存したり, さらに分解が進んで生成されたアンモニウムイオンが粘土鉱物に取り込まれたことなどが考えられる.

TS に関しても, 国道沿い露頭 (0.50~0.65%), 大赤川露頭 (0.00~1.88%), 連続変質露頭 (0.00~4.23%) の順にバラつきの幅が大きくなる (Fig.4-1c). 連続変質露頭での最大値 4.23%は, TOC の 2 倍以上の異常に高い値であるが, TS が TOC より

大幅に高くかつ値が4%を超えるようなものは通常の泥質堆積物では見られない (Sampei et al., 1997). TOC と堆積性黄鉄鉱に由来する TS との比である C/S 比は、海成環境における堆積時の酸化・還元状態を推定する指標として利用されており、通常、海成泥質堆積物は $C/S=2.8\pm1.5$ を示し、 $C/S > 5$ は強酸化的な海成環境か淡水環境を (Berner and Raiswell, 1984 ; Lyons and Berner, 1992), $C/S \leq 1$ は還元的環境を示すとされている (Sampei et al., 1997). 有機物は還元的な堆積環境で集積し易いため、一般に海成泥質堆積物では TOC と TS の間には相関があることが多いが、本研究では TOC と TS の間に相関は見られずに大きくバラついている (Fig. 5-6b). これらの TS の大きな変動および連続変質露頭で TS が4%を超える極めて高い値があることは、TS に熱水変質が強く影響されていることを意味している. 一方で、三露頭の TS の平均値のみに着目すると東部から $TS=0.58\%, 0.51\%, 0.68\%$ (Fig.4-1c, Fig. 5-6b) であり、ほぼ同一の値であることが分かる. このことは、もともと0.6%程度の TS を有する泥岩に熱水が作用して脱硫し、その熱水が移動して近傍の特定箇所 に硫黄成分を濃集させたことを示唆している. 連続変質露頭では、黒色部 B1, B2 に挟まれる漸移部 T2 との境界付近で最も高く、B1 内で西側ほど尾を引くように指数関数的に TS は減少する (Fig.4-2c). 白色部 W2 では硫黄結晶の濃集が見られることから、熱水が泥岩からの脱硫を促し、熱水流動箇所付近に硫黄成分を濃集させたことが露頭観察からも伺える. 黒色部 B2 では黄鉄鉱の微細結晶が見られるが、TS が特に高い試料の有機物抽出実験において炭化水素抽出溶液中に硫黄結晶が析出しており (Fig. 5-7), 露頭内の硫黄成分の大部分は元素態硫黄で存在すると考えられる.

三露頭では、石油生成ポテンシャル炭化水素量 ($S_2 \cdot HI$) でも差がみられる. 国道沿い露頭では平均 $10.18\text{mg/g} \cdot 409\text{mg/gTOC}$ (Fig.4-1d, e) と炭化水素量がかなり高いが、大赤川露頭および連続変質露頭では極めて低く平均値はそれぞれ $0.08 \text{ mg/g} \cdot 21\text{mg/gTOC}$, $0.03 \text{ mg/g} \cdot 51\text{mg/gTOC}$ である. この傾向は、後者の2露頭では熱分解によってほとんどの炭化水素が逸散したことを示している. 一方で、国道沿い露頭の炭化水素量は、津軽半島南部の女川層相当層 (大童子層珪質泥岩) の値 (平均 $6.96\text{mg/g} \cdot 372\text{mg/gTOC}$: Paolo et al., 2021) よりもさらに高い値に相当するので、熱水変質による熱分解は小さく、概ね初生的な値であると判断される. 下部薬研層泥岩では生層序学的な研究が十分でなく、女川層との直接的な層序対比は困難であるが、国道沿い露頭において TOC が2.0%を超え、炭化水素ポテンシャルが大童子層と同等以上であることを考慮すると、中新世中期～後期頃には日本海側で女川層相当層を堆積させた海盆が下北半島まで続いていたか、または太平洋側でも同様な珪藻土を堆積させる海盆が存在していた可能性 (上田・三瓶, 2025) を示している.

n-アルカンの分布は、国道沿い露頭よりも、大赤川露頭、連続変質露頭で *n*-C₂₉～C₃₁ アルカンが相対的に多く、奇数優位性が高い傾向が見いだされる (Fig.4-3, Fig.4-

4). 反対に国道沿いでは奇数優位性が低い. この傾向は通常の続成作用による緩慢な加熱システムとは逆の傾向であり, CPI, ACL にも表れている (Fig.4-14a, b). ただし, Fig.4-3, Fig.4-4 の縦軸 (検出強度) を見ても明らかなように, 全体の *n*-アルカン量は国道沿い露頭が最も多く, 大赤川露頭で 2 桁減り, 連続変質露頭では 3 桁減っている(上田・三瓶, 2025). 連続変質露頭内では CPI や ACL の変化に場所による傾向が認められており, 5.1.2 章で詳述したように, 熱水変質帯で CPI が高くなる原因として, 続成作用と比べて高温で, 構成物質の流動逸散が起こり易い熱水変質作用では, ケロジェンから生成される $\text{CPI} \approx 1$ の炭化水素は C_{10} 以下の揮発性成分が多く, 中～長鎖 *n*-アルカン付近への供給が極めて少ないこと, および非結合態の *n*-アルカン部分は熱分解によって中鎖～長鎖部がほぼ均等に減少するために, 変質前の組成からあまり変化しないこと等が要因となって, CPI 値は低くならず初生的な組成が残された結果と解釈される. 大赤川露頭でも平均 CPI が高いことから, 連続変質露頭だけではなく, 大赤川露頭でも同様の現象が生じたと判断される.

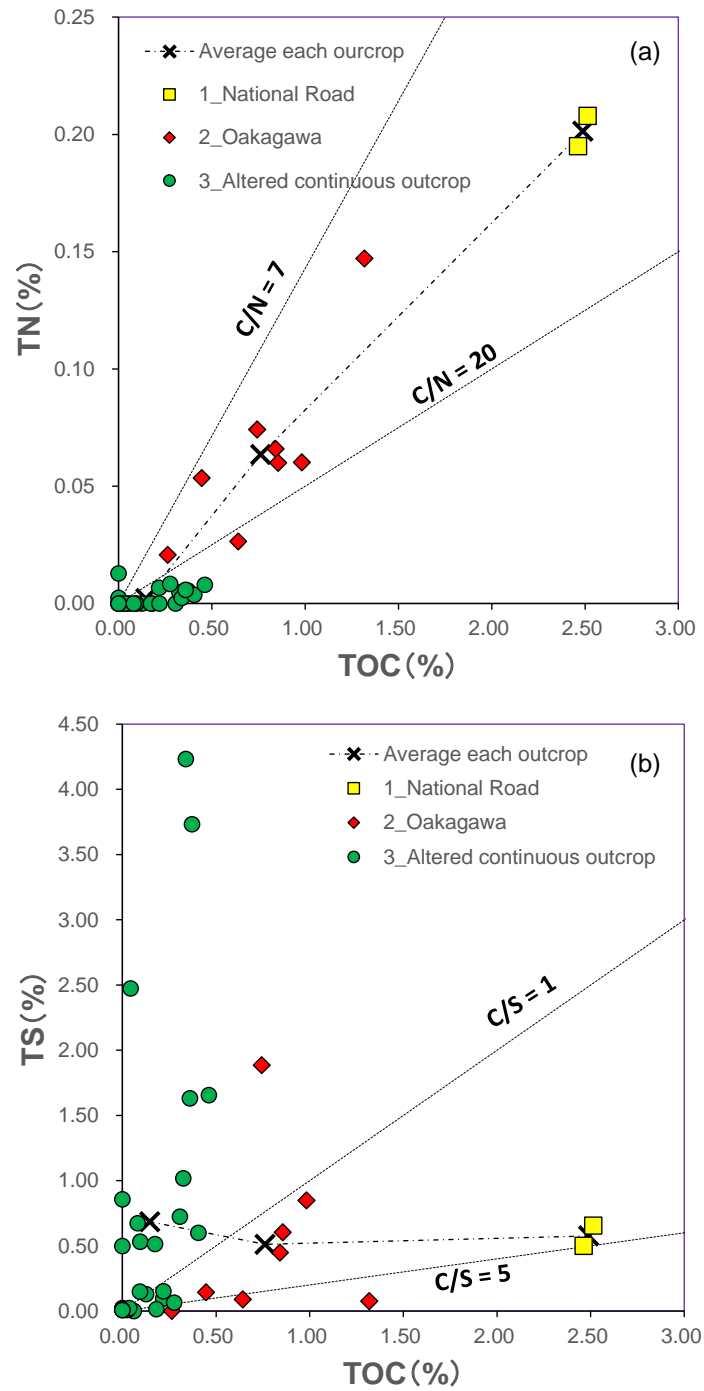


Fig. 5-6 Cross plots of TOC versus TN and TS (Ueda and Sampei, 2025).

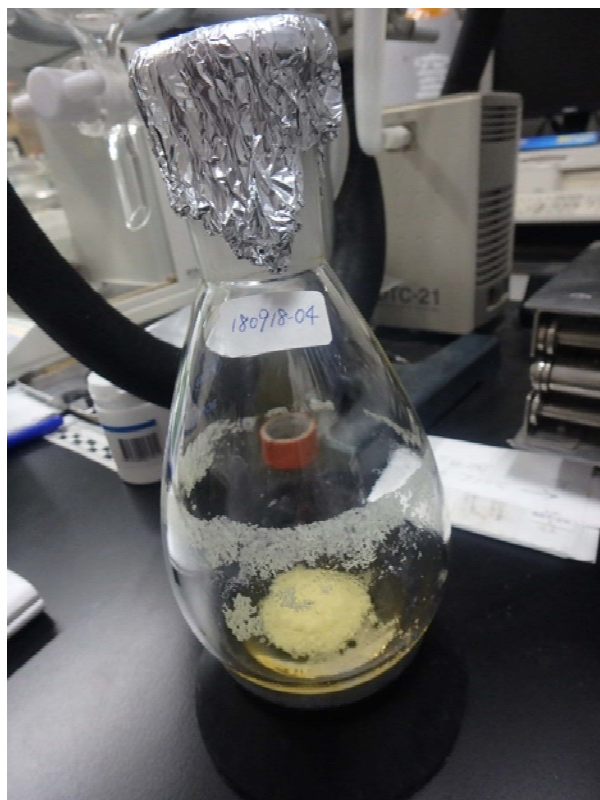


Fig. 5-7 Precipitation of native Sulphur in the procedure of extraction and condensation of hydrocarbons (Sample No.091804 in the altered continuous outcrop, TS=4.23%).

5.2.3 岩石性状・鉱物組成の変化

泥岩の鉱物組成および無機元素組成は、変質の程度が小さいと考えられる国道沿い露頭での SiO_2 含有率は 81.4% (Table 4-6, Fig.4-17a) であり、下部薬研層泥岩が珪藻由来の珪質泥岩 (多田・高橋, 1972) であることを支持している。Fig. 5-8 に示すように、 SiO_2 と Al_2O_3 には負の相関があり、 Al_2O_3 は珪質泥岩中の陸源砕屑物の指標とされているため (早稲田ほか, 1995)、国道沿い露頭の Al_2O_3 含有率が 8~13wt.% であることは、砕屑性の粘土鉱物が供給されて、それが同時に栄養塩も供給して珪藻の基礎生産性を高めた海域であったことを示している (中新統女川層珪質泥岩中の砕屑物の平均 Al_2O_3 含有率は 16wt.% : Tada et al., 1986)。大赤川露頭、連続変質露頭の順に Al_2O_3 含有率が低下し、 SiO_2 含有率は高くなり、TOC も低下する (Fig. 5-8)。この傾向は、熱水変質の高度化によって粘土鉱物が溶解しシリカに置換されるプロセスを示していると解釈される。

大赤川露頭は孔隙率が 31.9~44.4% (平均 36.5%) で三露頭の中では特に高い (Fig.4-1j)。これらの試料では X 線回折分析の結果、オパール CT が含まれる試料もあるが (Fig.4-19b)、大部分の試料は石英が卓越している (Table 4-9)。オパール CT の存在から、大赤川露頭はオパール CT/石英転移帯に相当し、Isaacs (1981) や Tada and Iijima (1983) による珪質泥岩の分類では石英ポーセラナイトに相当する。石英ポーセラナイトは、オパール CT から石英に転移しても孔隙率が 20~40% で維持されることが指摘されている (Tada and Iijima, 1983 ; 辻ほか, 2021)。国道沿い露頭や連続変質露頭に比べて大赤川露頭で孔隙率が高い理由として、続成段階がシリカ鉱物の転移境界に近かったことが挙げられる。大赤川露頭泥岩の SEM 観察結果では、径 2~3 μm 程度の六角形状粒子が見られ、稀に粒子間をシート状鉱物が充填している (Fig.4-27b)。当該試料 (露頭番号 092404) の石英指数は 81.1%QI であることから、構成粒子の大半は石英であると推定され、SEM イメージで観察される多くの粒子も石英であると考えられる。元々オパール CT 主体であった大赤川露頭泥岩中のシリカ鉱物は、200°C 以上の熱水に晒されることで続成変換が急速に進み、石英に転移した。ただし後述するように、熱水による被熱期間は短期間であったため、結晶形態は不完全で、他形~半自形の石英が大半を占めるに至ったと考えられる。大赤川露頭では、乾燥密度が低下すると SiO_2 が増加する傾向も見られ (Fig. 5-9)、このことは熱水による粘土鉱物の溶脱が加わってさらに孔隙拡大を促した可能性を示している。ただし、乾燥密度が最も小さい試料 No.091602 は大赤川温泉近傍露頭ではなく大赤川右岸の林道に位置し、熱水変質の中心から外れていたために、石英ポーセラナイトの高孔隙率を維持したと考えられる。連続変質露頭では乾燥密度が増加するにつれて SiO_2 含有率も増加する傾向を示し、珪化による岩石の緻密化が進行したことを示している。 SiO_2 含有率が 98% を超えた試料でも乾燥密度に 2.10~

2.30g/cm³の幅があり (Fig. 5-9), このことは, 粘土鉱物が溶脱された後に空隙を埋めるようにシリカ鉱物が析出していったことを示唆している.

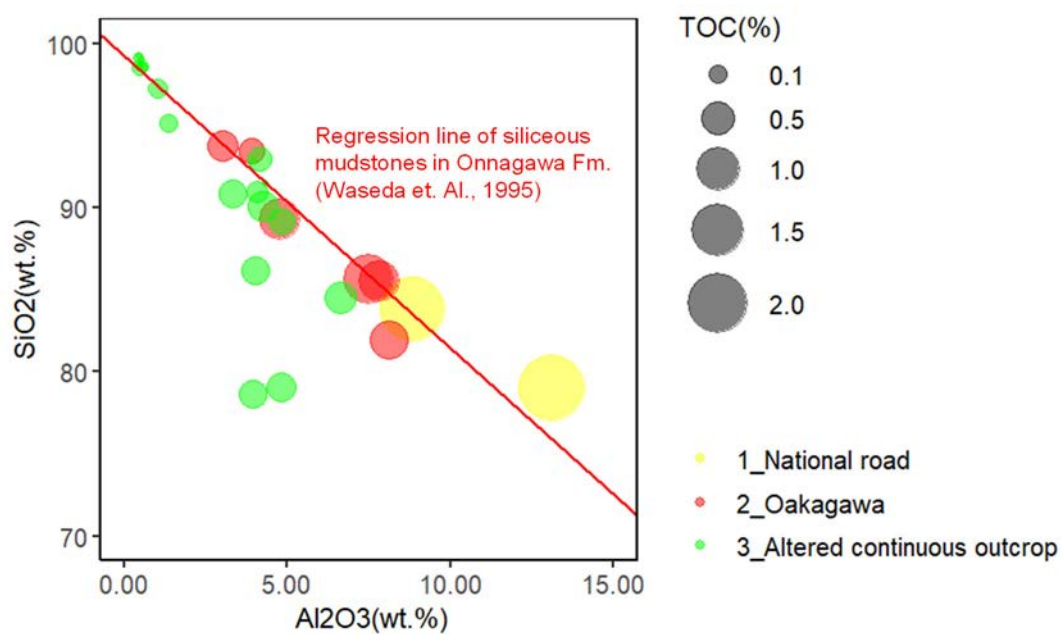


Fig. 5-8 Relationship between SiO_2 and Al_2O_3 with TOC (Ueda and Sampei, 2025).

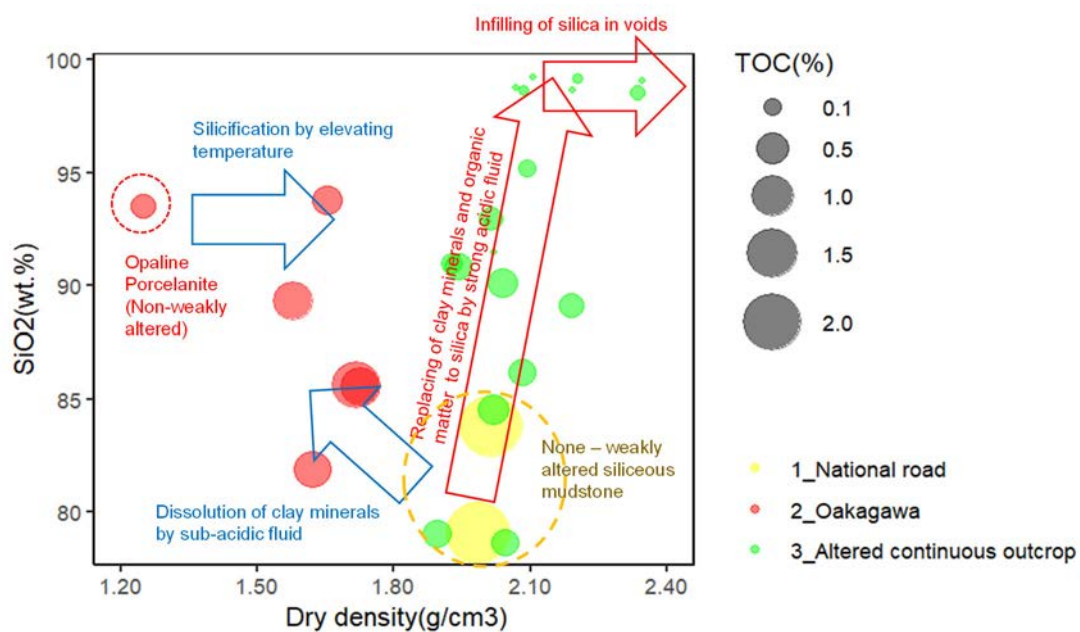


Fig. 5-9 Relationship between SiO_2 and Dry density with TOC (Ueda and Sampei, 2025).

5.2.4 変質した泥岩から見た下北半島燧岳の地熱系モデル

大赤川・小赤川地域内に分布する三地域の泥質岩露頭の分析結果を総合して、燧岳北東麓における地熱系モデルを Fig. 5-10（上田・三瓶, 2025）のとおり作成した。本モデルは地表露頭の泥岩が変質を受けた時点のものであるため、Fig.2-25 に示した現在の地熱系とは異なる。また、研究地域における熱水変質作用の比較と、熱水流動現象を定性的に表現するために、マグマの形状などは極力単純化した。

三つの地域の①国道沿い露頭、②大赤川露頭、③連続変質露頭では、燧岳の中心部から外側に向かって熱水変質程度に違いが見られた。国道沿い露頭は、カオリン鉱物が検出されることから、熱水変質の影響はあったものの有機物熟成度の上昇や熱分解の程度は低く、有機物指標で推定される被熱温度は 99～110℃であり、埋没続成作用で被った最大古地温を僅かに上回る温度の熱水が届く程度であったと考えられる。

一方、大赤川露頭泥岩では TOC が 0.26～1.32%（平均 0.76%）で、有機炭素に富む試料が一部で見られるものの炭化水素はほとんど失われており、有機物は熱分解および酸化して失われ、炭質物化している。一部の試料でオパール CT が検出されることから、対象とした下部薬研層泥岩層の中でも大赤川露頭は、他の二露頭よりも層準がやや上位だったか、沈降深度がやや浅かった可能性はある。しかし前述のように中～上部中新統薬研層の下部層にあたる本泥岩層の層厚は 50～150m と薄いので、層準の差はこれらの範囲の中での違いである。大赤川露頭における熱水変質中心部の被熱温度は最大 240℃が推定され、連続変質露頭と同程度に高いが、X 線回折分析で強酸性を示す鉱物（明礬石、パイロフィライトなど；Meyer and Hemley, 1967）は見られず、概ね中性の熱水活動であったと考えられる。大赤川露頭の南側近傍に湧出する赤川温泉の pH は概ね中性（pH=5.91, 34.5℃）であり、この解釈と一致する。またこの大赤川露頭では芳香族炭化水素に PAHs が検出されることから、最高温度 240℃での被熱期間は非常に短かったことが推定される。

連続変質露頭は、珪化作用が極度に進んでいる箇所があり、変質境界付近には熱水が硫酸酸性であったことを裏付ける明礬石（Hedenquist, 1987）の析出が X 線回折分析によって確認され、岩相の色調に対応したイライト～明礬石～石英の累帯構造が見られる（Fig.4-21）。この鉱物組合せから、連続変質露頭は高硫化系

（Hedenquist, 1987；Hedenquist, et al, 1996）の熱水変質を受けたと考えられる。

富山ほか（2007）は、ASTER 衛星画像を用いたリニアメント解析により、大赤川中流～小赤川上流にかけて NNW-SSE～NNE-SSW 方向のリニアメントが顕著であることを報告しており、本研究地域の熱水活動もこれらのリニアメントに対応する断裂が熱水経路であった可能性がある。また富山ほか（2007）はこの地域で熱ルミネ

ッセンス法による年代測定を行い、燧岳一帯で $88 \pm 18 \text{ ka} \sim 615 \pm 197 \text{ ka}$ の変質年代を得ており、燧岳の噴火活動時期（約 $0.5 \sim 1.2 \text{ Ma}$: 梅田・檀原, 2008）の後半から 0.1 Ma まで断続的に熱水変質活動が継続していたと考えられる。富山ほか（2007）の TL 年代値は燧岳中心部に近い明礬石帯ないしカオリナイト帯で 0.1 Ma 前後の若い年代値を示しており、連続変質露頭はこの年代付近で変質を受けた可能性がある。一方、大赤川露頭は燧岳の中心部から離れており、富山ほか（2007）の解釈では古い熱水変質の可能性はあるものの、現在も僅かに温泉を湧出させていることから、変質年代は 10 万年前以降である可能性は十分に考えられる。熱水変質による被熱の最高温度は大赤川露頭や連続変質露頭で 200°C を超えるが、被熱時間は埋没続成作用と比べると短いために、これらの熱水の熱が泥質岩に与える影響は温度と時間の関数ではなく、ほぼ温度のみの関数と見て差し支えない。流体を介しての熱の輸送は、熱水中へのアスファルテンなどの有機物の流出も促したと考えられる（上田・三瓶, 2025）。

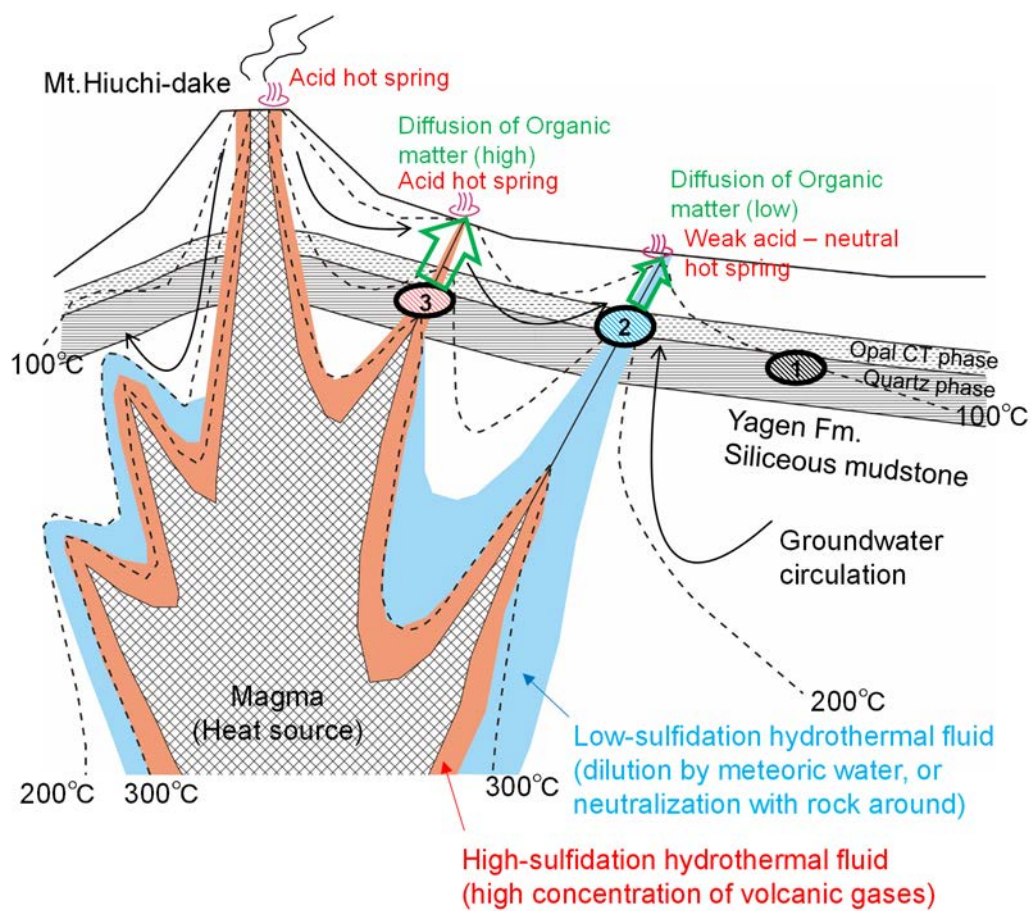


Fig. 5-10 A conceptual geothermal system around Mt. Hiuchi-dake in the period during ca.0.1 – 0.7Ma (Ueda and Sampei, 2025). 1: National road outcrops, 2: Oakagawa outcrops, 3: Altered continuous outcrop.

5.2.5 室内加熱実験における酸性熱水下での炭化水素挙動

大赤川・小赤川地域で最も TOC が高い国道沿い露頭の泥岩試料を用いて、1(mol/l: M)塩酸 (pH<1.0) 95℃に浸して 10 日間の加熱実験を行った結果、以下の知見が得られた。

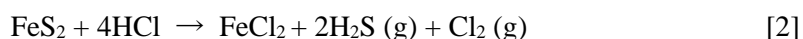
試料全体の変化量の大半は、無機物の反応と考えられる。加熱 2 日後では重量が 7.5%減少する。試料中の構成鉱物は石英とカオリン鉱物であるが (Fig.4-19a)、これらの鉱物は酸に対して安定であるため、塩酸と反応したのは主として非晶質ナノ粒子 (Tsukimura, et al., 2024) と考えられる。加熱 2 日後以降は、0.5%/日の緩やかな減少が見られる。引き続き非晶質ナノ粒子の溶出が生じているか、カオリン鉱物の部分的な反応 (Al^{3+} の溶出) が進んだ可能性がある。

TOC は加熱 4 日後にほぼ倍増している。絶対量に換算した場合、有機物量が加熱前より増える結果となるが、加熱実験中、炭素の供給は空気中の CO_2 以外になく、酸化条件下で CO_2 が有機物に付加する反応はあり得ないため、岩石基質の溶解と共に有機物の濃集が進んだ結果、見掛け上 TOC が増加したとするのが妥当である。すなわち、下北半島の熱水地域で見いだされた 150℃~250℃での有機物の分解過程は、95℃程度での酸性熱水環境下では短期間にはほとんど進まないことを示唆している。全水素 (TH) も同様の傾向であるが、有機物が珪藻起源のタイプ II ケロジェンと仮定して計算すると TH 濃度の半分程度が有機物起源と推定される。残りは粘土鉱物等の無機水和物起源と考えられる。

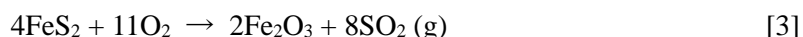
ロックエバル分析で得られる S1 は、TOC と同様の傾向であるが、増加量は加熱前の 5 倍以上となっている。S2 は加熱 6 日後に増加量がピークになっており、S1 や TOC と連動していない。S1 はケロジェンの分解により生成されるが、ケロジェンそのものである S2 は閉鎖系では増えることはないため TOC 同様に鉱物の溶脱に伴う見掛け上の変化である。加熱実験での変化量を加熱による炭化水素の移動や化学反応の結果とみなすと、以下のように解釈できる。加熱 4 日後に揮発性炭化水素が大量に発生する。これは酸+加熱によりケロジェンの一部が分解もしくは溶解することで発生すると考えられる。ケロジェンの総量は減少することはあっても増加することは考えられないので、加熱 6 日後の S2 増加は炭化水素量の相対的な変化を反映しており、S1 が気体として逸散、もしくは液相への移動により流出した結果、S2 の占める割合が高まったと考えられる。S2 は加熱 8 日、10 日で増加量が 6 日に比べて下がっているが、HI は増加後にほぼ一定となる。これは、加熱の継続により S2 量は減少するものの、それ以上に TOC の減少が大きいためであり、減少分の多くは揮発性炭化水素であることが考えられる。 T_{max} の変化はほとんど誤差の範囲であり (Table 4-10)、少なくとも 10 日間の加熱ではケロジェンタイプが変化することな

く、揮発性炭化水素が優先して流出する状況が見られる。

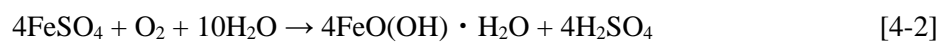
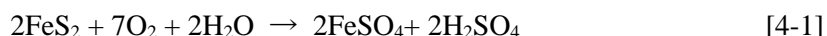
TN と TS は、TOC や炭化水素量のような変化はなく、概ね減少一方となる。減少量は TN, TS とともに極めて緩慢である。ただし、加熱 2 日後の時点で TN は 13% の減量, TS は 35.7% の減量であり、加熱初期での反応が大きい。このうち硫黄は、堆積岩中では通常黄鉄鉱として存在するので、塩酸と黄鉄鉱の反応が考えられる。



化学式[2]で、空気との混合が十分でない条件下では、硫化水素が生成される。初期の反応はほぼこの反応であり、硫黄は硫化水素として大気中に一散する。容器が半密封であることから、時間の経過に伴って酸素による酸化が試料内で進む。また、化学式[2]で発生した塩素は酸化剤として機能する。酸化雰囲気において硫化鉄が酸化して赤鉄鉱が生成すると共に、硫黄は二酸化硫黄となり逸散する。



化学式[3]以外に、以下の式により硫酸の生成も進む。



いずれにしても試料中の硫黄成分は気体ないし溶液中へと移動するため、時間の経過と共に硫黄の流出が進む。加熱後 2 日以降の TS の緩やかな減少は主に化学式 [3], [4-1], [4-2] の進行によるものと考えられる。

TN は通常有機物に含まれており、加熱による挙動は TH のように TOC と同様の傾向になることが予想されるが、そのようになっていない。分析した 4 元素の中では最も変化率が小さいことから、酸性流体や酸化状態に対して安定的な形態を取っていると考えられるが、実態については今後の課題である。

酸性流体下での泥質岩の予察的な加熱実験を行った結果、有機物の特定箇所への濃縮、炭化水素やケロジェンの組成変化を促すことを示唆する結果となったが、実験前後の変化量は見掛けであるため、定量的な議論は困難であった。加熱後の不均質化を是正するための試料処理が課題として挙げられると共に、SEM などの微視観察を行って現象をより詳細に観察することが求められる。

5.3 温泉沈殿物中の有機物組成と起源

5.3.1 温泉沈殿物の有機・無機組成上の特徴

下風呂および大赤川・小赤川地域で採取した温泉沈殿物のうち、唯一露天状態であった大赤川試料で平均 TOC 8.98%と飛び抜けて高い。C/N 比が 5.07 であることを鑑みると、沈殿物と共にこそぎ取った藻類の影響が極めて大きいと判断される。下風呂地域の 3 つの源泉のうち、TOC が最も高いのは新湯試料で平均 TOC 1.19%、大湯試料と海浜地試料はいずれも TOC の平均は 0.5%程度となる。C/N 比は大湯試料（平均 15.36）、新湯試料（平均 10.01）、海浜地試料（平均 6.81）の順に高い。湯溜槽内に維管束植物の混入はほとんどないと考えられるため、試料中の窒素は主として自生性有機物（藻類、微生物やバクテリアなど）に由来すると考えられる。このため C/N 比は自生性有機物の寄与の度合いを示しているとみなせる。すなわち窒素が相対的に多い海浜地試料、新湯試料、大湯試料の順に自生性有機物の寄与が高いと判断される。これは逆に、大湯試料、新湯試料、海浜地試料の順で外来性有機物の影響が大きいと言える。

下風呂地域源泉での水質・ガス成分分析では、新湯と大湯源泉で強酸性（pH 2.0 程度）、海浜地 2 号泉は pH 5.50 で弱酸性～中性であった。泉温は新湯で 44.5℃、大湯で 53.7℃、海浜地 2 号泉で 50.3℃である。蒸気中の CO₂および H₂S 濃度は大湯、海浜地 2 号泉、新湯の順に高く、大湯源泉において深部熱水の影響が強い。大湯沈殿物試料の C/N 比は高いが、高温・強酸性の熱水環境であるために生物活動が強く制約されている状況が伺える。

温泉沈殿物試料の C, H, N, S 以外の元素構成では、新湯、大湯、海浜地試料ともに SiO₂の含有比率が最も高いが、合計しても全体の 3 割に満たない。TS が 20～30%を超えることから、硫黄が主要な構成元素である。X 線回析分析より、硫黄の形態は主として元素態硫黄であるが、ヒ素が検出されることから、雄黄や鶏冠石といった硫砒鉍物も微量に存在すると推察される。火山地域では温泉や噴気孔周辺で元素態硫黄が析出する現象は一般的であり、地下深部の還元環境下で生成した硫化水素が地表付近に移動した際に酸化されて析出する。



化学式[5]では、硫黄の電荷が-2 から 0 となる変化であるが、温泉が浸透する岩石中に黄鉄鉱があることで、化学式[4-1], [4-2]などにより更に硫化水素や硫黄の酸化が進んで+4 価では SO₂、+6 価では SO₄²⁻になり、硫化物が亜硫酸、硫酸として温泉水に混入することで pH は低下する。新湯源泉と大湯源泉は強酸性であるため、高い酸化状態によって硫化水素が硫酸化したと考えられるが、海浜地や大赤川温泉では

弱酸性～中性である．このうち大赤川温泉は硫黄を析出する程度までしか酸化が進まなかったと解釈される．源泉における酸化状態の違いは，温泉水中の酸化剤となる火山性揮発質成分（HCl, SO₂ など）の混入度合を反映していること，温泉湧出点の酸化還元状態によって左右されることが考えられる．

海浜地試料では，マンガンが 0.11wt.% 検出される．他の温泉沈殿物試料や岩石試料では Mn は検出されない．また鉄含有率が新湯，大湯試料に比べると 3 倍以上高い．海浜地試料の色調が黒色であるのは，磁鉄鉱（Fe₃O₄），磁硫鉄鉱（Fe_{1-x}S），二酸化マンガン（MnO₂）などを含有しているためで，このうちマンガンの起源は海水中の溶存イオンと考えられる．新湯・大湯源泉が山側で湧出するのに対し，海浜地 2 号泉の湧出は砂浜の浅層であることから，周囲の地下水は海水である．地下深部からもたらされた熱水は新湯や大湯と水質は同様に，強酸性で酸化的であったと考えられるが，海水は弱アルカリ性であることから，熱水は海水と混合することで pH が上昇した．還元的な温泉帯水層から揚湯され，大気下に暴露されたことにより，海水混じりの熱水の溶存成分が酸化されて，鉄およびマンガンの酸化物からなる黒色沈殿物が沈殿したと考えられる．

5.3.2 温泉沈殿物中有機物の起源

新湯，大湯，海浜地試料から炭化水素成分を抽出して，GC/MS 分析を行ったところ，いずれの試料もステランはほとんど検出されなかったものの，ホパノイドは新湯および大湯試料で明瞭に検出することができた（Fig. 4-11）．ホパノイドの構成は，新湯と大湯で検出有機分子は概ね共通するものの，分布は両者で大きく異なる．岩石試料と共通するホパノイドが検出される一方で，C₃₀ ホパン骨格の一部に二重結合を有するホペンが検出されるなど，相違点が見られる．このため，温泉沈殿物で検出されるホパノイドは主に自生性有機物組成を色濃く反映していると考えられる．

n-アルカンには，全体の検出強度が低く，UCM によるベースラインの高まりが見られるものの，C₁₇～C₃₁ までが確認できる（Fig. 4-9）．プリスタンとフィタン以外に，*n*-アルカンに近接する分岐イソプレノイドと考えられる有意なピークが検出される．ピーク強度が低いため同定は困難であったが，岩石試料では見られないため，自生性有機物かバクテリア分解由来と推定される．*n*-アルカンの分布は C₁₉ 付近を頂点とする非対称形である．低分子側において奇数優位性は見られないが，新湯と大湯試料では C₂₃ から，海浜地試料では C₂₅ から高分子側で奇数優位性が見られる．CPI を算出すると，新湯試料で 2.89，大湯試料で 4.89，海浜地試料で 1.93 である．大湯試料の CPI はかなり大きいですが，新湯試料と海浜地試料は，岩石試料の大赤川露頭および連続変質露頭と同等の値である．また大湯試料では C₂₉ のピークが高く，

この特徴も大赤川露頭と連続変質露頭の岩石試料と共通する。

温泉沈殿物試料には、バイオマーカーであるプリスタン (Pr), フィタン (Ph) が検出される。Pr/Ph 比は堆積物の酸化還元環境を反映する指標であるが、高い被熱を受けるほど隣接する $n\text{-C}_{17}$ や $n\text{-C}_{18}$ との比率が変化する。また、微生物分解は Ph に比べて Pr が受けやすく、微生物分解を受けやすい環境に置かれた有機物では Pr/Ph が小さくなり、見掛け上還元環境を示すことになる (Peter and Moldowan, 2005)。有機物の堆積環境、熟成度、微生物分解、また原油と根源岩対比を適切に評価する上で、Pr/ $n\text{-C}_{17}$ と Ph/ $n\text{-C}_{18}$ のクロスプロットは有用である。Fig. 5-11 に岩石試料と温泉沈殿物試料をプロットした結果を示す。岩石試料では国道沿い露頭で 1 試料、大赤川露頭で 2 試料、連続変質露頭では Pr, Ph が失われており、岩石試料の数は非常に限られているが、国道沿い露頭試料ではグラフ右上にプロットされる一方で、大赤川露頭ではグラフ左下にプロットされ、大赤川露頭で有機熟成が高い結果となる。これは 5.2.1 章で議論した大赤川・小赤川地域の熱水変質による被熱温度分布傾向と調和的である。温泉沈殿物試料は熟成度が大赤川露頭と同程度であることが Fig. 5-11 から分かる。

以上を総合すると、温泉沈殿物試料中の有機物は自生性有機物と外来性有機物に分けられ、C/N 比が高いほど自生性有機物の影響が小さい。これは強酸性下の熱水環境により生物活動が制限されるためである。ただし、源泉の状態や周辺環境によっては維管束植物片混入による C/N 比の上昇はあり得る。実際に井上ほか (2009 ; 2012) は温泉沈殿物中への高等植物の影響について言及している。この見極めには、有機地化学分析だけでなく、源泉の水質分析やガス分析を平行して行うことが重要である。GC/MS 分析より、 n -アルカンとホパノイドが検出された。ホパノイド構成は自生性有機物の影響が強いと評価する。これに対し、 n -アルカンの分布や CPI は、熱水変質による被熱温度が 200°C を超える大赤川露頭や連続変質露頭と共通点が多い。Pr/ $n\text{-C}_{17}$ と Ph/ $n\text{-C}_{18}$ のクロスプロットから、大赤川露頭と同程度に被熱を受けていたという熱履歴が読み取られる。ただし、現在湧出する温泉は地下深部からもたらされた熱水に由来するため、地表露頭の層準と直接対比できるものではない。一方で、温泉沈殿物中の n -アルカン組成は、深部熱水の温度情報を引き出す上で有用であることが分かった。

井上ほか (2009) は、温泉沈殿物中のバイオマーカーによる熟成度指標で高熟成度を示唆する場合は、人為的汚染 (石油物質の流出など) の可能性について指摘しており、源泉に汚染があれば n -アルカン分布も当然影響を受ける。汚染の影響を見極める指標の開発が今後必要になる。また、これらの温泉沈殿物に関する研究は下北半島での一事例に過ぎないので、貯留層の地質の違いや、地熱系の違いなどによる温泉沈殿物の n -アルカン分布パターンの違いも今後の検討課題である。

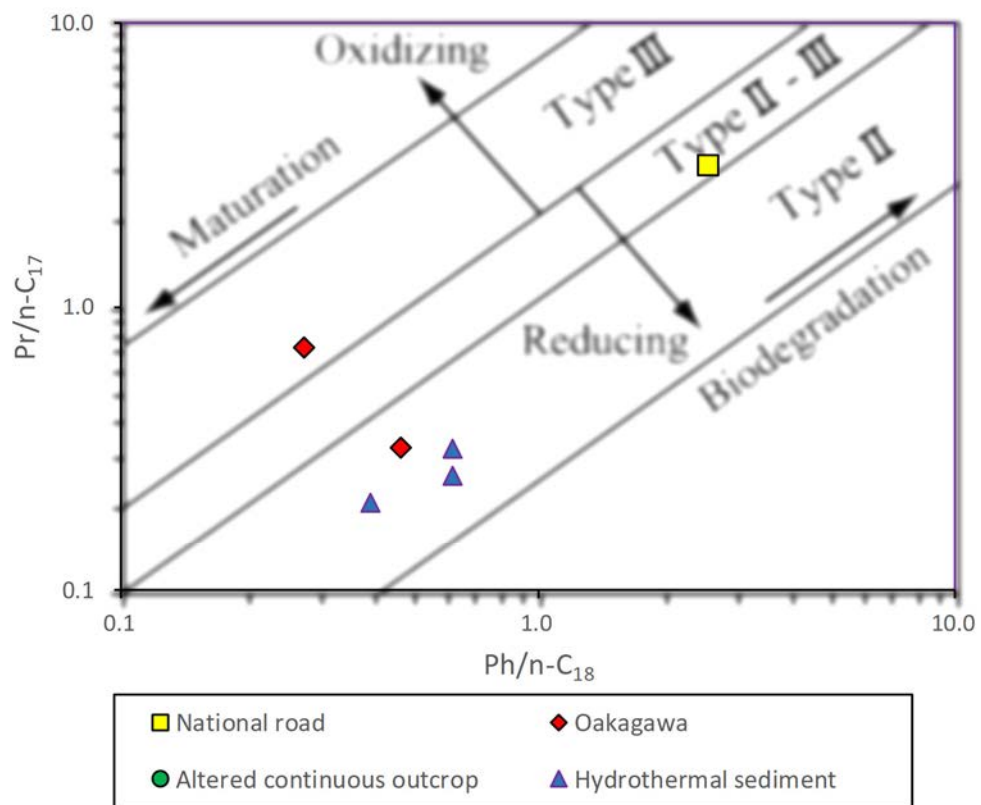


Fig. 5-11 Cross plots of $Pr/n-C_{17}$ vs. $Ph/n-C_{18}$. Classification of kerogen types, maturation and depositional environment compiled based on Kato, et. al. (2006).

5.4 土壌有機ガスによる地熱流体経路の抽出

5.4.1 土壌有機ガスの起源

本研究では、予備調査と本調査とで異なる2地域において土壌ガスを捕集し、py-GC/MS 分析に供した。予備調査では既知の活断層の抽出、本調査では地熱流体経路の抽出を目的としている。予備調査の結果は、断層上にサンプラーを埋設した A、B 地点はいずれも酢酸のみしか検出されなかった。土壌中の酢酸は、生物遺骸が微生物によって分解され、二酸化炭素に至る手前の残渣物と考えられる。酢酸が涵養域から断層を経由して運ばれた可能性は完全に排除できないものの、本研究では、検出された酢酸は断層内の地下深部情報を反映する有機分子ではないと判断する。

下風呂―大赤川・小赤川地域での土壌ガス調査では、20 地点での調査のうち、GS01 と GS12 以外の二地点以外は何も検出されなかった。予備調査で検出された酢酸が検出されなかったのは、GC カラムを交換したことで解像度が低下したことが可能性として考えられる。

予備調査の C 地点、下風呂―大赤川・小赤川地域の GS01 地点のみににおいて有機ガスが検出され、モノテルペンと芳香族炭化水素であることが分かった。秋田県澄川地域で土壌ガス分析を行った東原・福田(1992)の研究によると、地熱地帯で土壌ガスの高発散を示す地点は $m/z=136$ のマスフラグメントで特徴付けられ、本研究でも検出された α -ピネン、カンフェンのほか、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素が検出されている。

モノテルペン類は、森林浴成分であるフィトンチッドとして知られ、樹木に普遍的に含まれる成分である（貫名ほか, 2003 ; 大平, 2007）。予備調査の C 地点における土壌は締まりの良い砂礫混じりの粘土で構成され、全体的に暗褐色を呈し、腐植片の混入が観察される。C 地点では周辺が住宅化される以前は自然地盤上に植生が繁茂し、これらの残骸の一部が粘土質な地盤中に保存されたと考えられる。

下風呂―大赤川・小赤川地域の GS01 地点は、むつ市下北自然の家の敷地内で、段丘平坦面上に自然林が生い茂っていた。地盤は黒ボク土で構成され、砂礫分に乏しい。サンプラー設置孔内で CO_2 を測定した結果、1,500ppm という他地点と比べて高い CO_2 濃度であった。土壌性状から判断して、有機物分解に伴う微生物の代謝によって発生した CO_2 であり、地熱兆候とは無関係である。

有機ガスが検出された2地点はいずれも有機質な土壌で構成され、周囲の地形や地質状況から、ガス成分が断層を通じて地熱流体によってもたらされたとは考えにくい。これらの有機ガスは、原位置で蓄積した植物遺骸から発散した可能性が高い。

5.4.2 地熱資源探査への適用性

土壌ガスに着目した探査手法であるフィンガープリント法は、1980年代から1990年代にかけて活断層調査や地熱探査に適用が試みられてきた（東原ほか, 1988；柴田ほか, 1990；野田ほか, 1992 など）。これは平面上の多数の地点にて①活性炭による土壌中滞留ガスの採取，②質量分析計による多成分のガス分析，③多変量解析に基づくデータ解析を行って，ガス発散異常域を検出する技術である。ガスクロマトグラフを介さないバルクでの質量分析であるため，どのようなガス成分かは探査上問題にされない。東原・福田（1992）は，秋田県澄川地熱地域にて野田ほか（1992）が採集した土壌ガス試料の分析データを使って主成分分析を行うと共に，数地点について GC/MS 分析を行い，ガス発散異常域において①中級パラフィン（中鎖 *n*-アルカン），②キシレンないしエチルベンゼン，③モノテルペンが含まれることを明らかにした。このうち②と③については本研究でも検出しているが，検出された地点は断層や地熱兆候とは無関係であり，自生性有機物に由来すると判断する。東原（1994）では，モノテルペンが地下水涵養域において植物代謝により生成し，地熱系に流入するまでのモデルを示しているが，土壌ガス中において自生性モノテルペンとの区別は容易ではないと思われる。東原・福田（1992）での主成分分析により， $m/z=57, 71, 85, 99, 113, 127$ のフラグメントイオンは互いに強い正の相関を示すことから，*n*-アルカンの存在が強く示唆されている。ただし東原・福田（1992）の GC/MS 分析結果（文献中の表 1～表 4）では *n*-アルカンの存在は明確ではない。5.3 章で説明したように，本研究において温泉沈殿物を GC/MS 分析に供した結果，検出された *n*-アルカンは地下深部の地熱貯留層において抽出された成分である可能性が高いことが示された。土壌ガス中に含まれる *n*-アルカンも地下深部でケロジェンの熱分解により発生したものである可能性があり，地熱探査上，有効な指標になる可能性がある。

本研究では 20 地点の土壌ガスを採取し，Py-GC/MS 分析を行ったが，*n*-アルカンの検出は皆無であった。GS12 地点は CO_2 濃度と H_2S 濃度が検出管の上限値を超えていたが有機ガスは検出されなかった。地下で抽出された *n*-アルカンが，このような地熱兆候が明瞭な地点から検出されないのは少々不自然である。

Py-GC/MS 分析において *n*-アルカンが検出されなかった原因として，土壌ガス中にそもそも含まれていなかった以外に，①活性炭が *n*-アルカンを捕捉できていない，②活性炭が *n*-アルカンを捕捉しているが，加熱脱着時に活性炭から解放できていない，の二点が考えられる。

本研究で使用したガスサンプラーは椰子殻活性炭を採用しており，2nm より細かい細孔が大部分を占めると言われている（安部, 1993）。ガス分子の細孔内での吸着

は、活性炭とガス分子間のファン・デル・ワールス力が原動力であり、分子量が大きい成分ほど優先的に吸着する。ガスクロマトグラムの後半に出現するモノテルペン類や芳香族炭化水素はいずれも炭素数 10 であり、これらは低分子ガスより優先的に吸着される。加熱による脱着も、各成分のファン・デル・ワールス力が関係すると考えられる。Fig. 5-12 から、活性炭の脱着反応は温度が高くとも一律ではなく、加熱時間の関数になっていることは明らかである。また分子量が同じであっても、分子構造によって活性炭との吸着力が異なることが Fig. 5-12 から分かる。

本研究では、Py-GC/MS における活性炭の加熱脱着条件を 300°C で 120 秒としたが、これより加熱温度を増大させる、または加熱時間を長くするケースでは、ガス成分の検出量向上や未開放の成分の検出を促す可能性がある。ただし 300°C より高い温度での加熱は、捕捉ガス成分の熱クラッキングを促す恐れがある。また、キャピラリカラムの耐熱温度が 300°C であるため、これ以上のカラムの温度上昇は、固定相ポリマーの劣化を招き、GC の解像度を低下させる恐れがある。加熱時間は分析時間中 (40 分) まで長くすることができるが、活性炭が捕捉した成分をすべて脱着するのに必要な加熱時間を把握するには、更なる検証が必要である。

全成分を確実に脱着させる方法の一つとして、溶媒で溶出する方法が挙げられるが、本分析では低～中分子量のガス成分を対象にしているため、溶媒のピークがガスクロマトグラム上に出現することは避けられない。この場合、溶媒のブロードなピークが試料中のガス成分ピークを飲み込む事態が考えられる。また、極端に高濃度の成分は分析機器への負荷を増大させ、分析誤差を大きくする一因になる。溶媒でガス成分を溶出する場合、ガスクロマトグラム上から溶媒のピークのみを排除するように SIM モードで分析するなどの工夫が求められる。

本研究では、深部地熱流体を示唆する可能性のある *n*-アルカンを検出することができなかったが、分析方法の改善により検出できる可能性は残される。土壌有機ガスによる地熱探査の実用化に向けて、更なる検証が必要である。

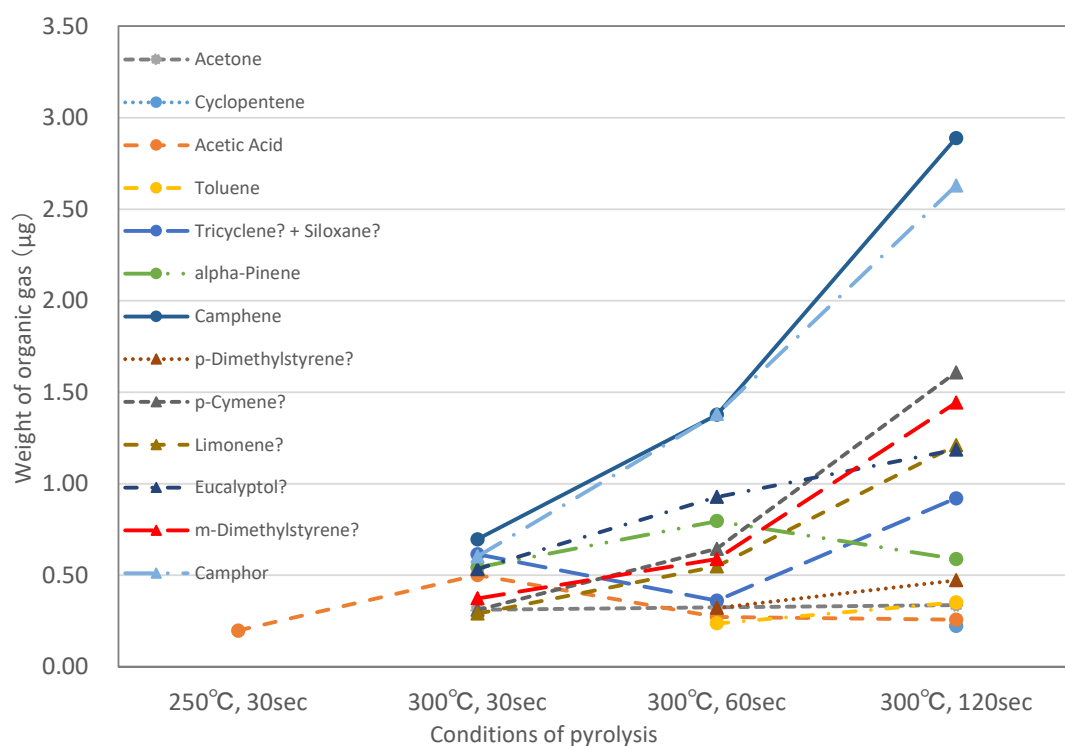


Fig. 5-12 Variation of released gas weight each organic component at Location C in the preliminary gas collection survey, according to the conditions of pyrolysis in Py-GC/MS analysis.

第6章 結論

本研究では、新第三紀の泥質岩が地熱貯留層となっている青森県下北半島北部域を対象に、陸上地熱地帯における泥質岩中有機物組成の系統的な熱水変質過程の解明を試みた。この結果、以下の知見が得られた。

1. 第四紀火山である燧岳の侵食カルデラ内に、熱水変質作用を受けた新第三系薬研層下部泥岩層が露出している。同層準と判断される①国道沿い露頭、②大赤川露頭、③連続変質露頭の泥質岩分布域において、熱水変質作用の度合いに起因する有機炭素量の明確な地域差が見られた。すなわち熱源である燧岳に近いほど熱水変質の程度が大きく TOC 濃度や炭化水素量は低下する。TOC や炭化水素量の分布は、熱水活動の最大影響範囲を示唆している。
2. 中～上部中新統薬研層下部層の変質を受けていない国道沿い露頭の珪質泥岩は、TOC 濃度が 2.5% かつ HI=400mg/gTOC 程度の高い炭化水素ポテンシャルをもつ優秀な石油根源岩であることが分かった。中期～後期中新世に秋田県女川層珪質泥岩層を形成した背弧海盆が太平洋側まで続いていたか、または基礎生産性の高い海盆が太平洋側に独立して形成されていた可能性が初めて見いだされた。薬研層下部泥岩層は、還元的堆積環境下において珪藻からの有機物供給が主であったが、陸源性有機物の寄与もある比較的陸域に近い海洋堆積盆地であったと考えられる。
3. 大赤川露頭では、温度 200～240 °C の弱酸性～中性の熱水が泥岩中有機物を中程度（原岩の 5 割～7 割）まで分解させた。他二露頭に比べて高孔隙率であることが特徴であり、熱水により粘土鉱物を溶脱されて孔隙率を増加させた、あるいは圧密が進んでいない高孔隙の泥岩（オパール CT/石英転移帯）が熱水による加熱で元の岩石組織を残したまま石英に遷移したことが考えられる。
4. 連続変質露頭では、温度 150～250°C の硫酸酸性熱水が粘土鉱物を石英に置換するとともに泥岩中有機物を大きく分解・減少させた（原岩の 8 割以上）。TOC 濃度、SiO₂ 含有率、泥岩色調の変化は熱水変質作用と強く関連する。熱水は泥岩の岩石構成を石英に置き換え、最終的に孔隙を充填するように石英を析出させた。
5. 薬研層泥岩の TS 濃度は元々 0.6% 程度であったが、熱水変質により泥岩からの脱硫が促され、元素態硫黄として再結晶化した。強酸性熱水であった連続変質露頭

で脱硫程度が強く、変質境界付近で硫黄を濃集させた。

6. 連続変質露頭では黒色部より変質境界ほど *n*-アルカンの奇数優位性が高い。変質境界付近では、ケロジェンの強い熱分解で主として短鎖炭化水素 (C_{10} 以下) が生成・逸散したため、遊離性の長鎖 *n*-アルカンにおいて未熟成組成分布を維持したのに対し、黒色泥岩部では熱分解生成物が長鎖炭化水素主体であったため、長鎖 *n*-アルカン分布が上書きされ、奇数優位性が低下した。
7. 連続変質露頭において変質境界付近では、熱水変質作用を強く受け、 200°C 以上で被熱しているにも関わらず 400°C を下回る異常に低い T_{max} 値を示す。直接的な熱水変質作用から免れ、被熱のみを受けた泥岩中有機物の熱分解で生成したアスファルテンが変質境界に惨出し、熱水活動後期に石英が孔隙内に析出することでトラップされた。
8. 下風呂温泉郷源泉の温泉沈殿物は、自生性有機物の影響があるものの、*n*-アルカン分布は連続変質露頭や大赤川露頭の泥質岩との共通性が見出される。温泉沈殿物中の *n*-アルカン分布は、地下深部に存在する有機物の熱履歴を保持している可能性が高く、*n*-アルカン分布から深部熱水の温度情報や地熱貯留層の特徴を引き出せる可能性がある。
9. 土壌ガス調査では、明らかな地熱兆候地点において有機ガスを捕捉することができなかった。既往研究で見出されたモノテルペンや芳香族炭化水素は地熱兆候とは無関係の自生性有機物の可能性があり、地熱活動に関連した解釈には十分な考慮を要する。一方、既往文献では有機ガス中にも *n*-アルカンの存在が示唆されており、土壌ガスから *n*-アルカンを GC/MS 分析で的確に検出することで、土壌ガスを使った地熱資源探査法の高精度化が期待される。

謝 辞

本論文を作成するに当たり、在学中に指導教員を務めて頂いた島根大学総合理工学研究科の三瓶良和名誉教授には、研究活動全般に渡るご指導をはじめ、学術誌への論文投稿プロセス等でもご指導を承った。特に、新型コロナ禍の最中で大学内の立入りがままならない時期には分析実務等でもお世話になり、予察的加熱実験は主導して実施して頂いた。同講座の大平寛人准教授、亀井淳志教授、遠藤俊祐准教授には研究遂行に際してセミナー発表時等に多くの建設的なご意見、ご教示を頂いた。特に大平寛人准教授にはX線回析分析に関してご指導頂いたほか、熱水変質作用で生成する鉱物組合せや被熱温度など、活発な議論をして頂いた。入月俊明教授には博士論文審査委員長を務めていただいた。また、現地調査に当たっては、むつ市市北自然の家様には宿所をご提供頂いた上、敷地内での土壌ガス採取（GS01地点）のご許可を頂いた。風間浦村役場様には下風呂温泉新湯2号源泉、大湯源泉での温泉沈殿物試料採取と、水質分析のご許可を頂くと共に、両源泉の水質分析書をご提供頂いた。下風呂温泉つる屋さつき荘様には、湯溜槽内の温泉沈殿物試料採取と、水質分析にご許可頂くと共に、海浜地2号泉の水質分析書をご提供頂いた。国土交通省近畿地方整備局六甲砂防事務所様には、土壌ガス採取（A地点）に当たって住吉山手九丁目焼ヶ原堰堤敷地内の立入りをご許可頂いた。芦屋市津知町日吉神社様には、敷地内の土壌ガス採取（C地点）に当たってご許可頂いた。蛍光X線分析および走査型電子顕微鏡観察を行うに当たって、兵庫県立工業技術センター様には施設内分析装置の使用許可を頂くと共に、使用方法の丁寧なご指導を頂いた。株式会社ニュージェック国際事業本部には、業務の合間に研究活動を進めることへのご理解を頂いた。以上、私の研究に携わっていただいた、すべての方々のご指導、ご協力なくして本研究は成し得なかった。この場をお借りし、関係者の皆様には心より御礼申し上げます。

最後に、社会人の身でありながら博士後期課程の研究活動に挑戦することに理解し、献身的に応援し続けてくれた妻と、通学中、寝食の場と交通手段を提供してくれた実家の家族一同に、心より感謝申し上げます。

引用文献

- 青森県薬剤師会衛生検査センター (2005) 下風呂温泉海辺地 2 号泉 温泉分析書. つる屋さつき荘, 揭示資料.
- 青森県薬剤師会衛生検査センター (2012) 大湯 1 号泉 温泉分析書. 風間浦村, 揭示資料.
- 青森県薬剤師会衛生検査センター (2015) 新湯 1 号泉・新湯 2 号泉・新湯 3 号泉及び新湯 4 号泉 (混合泉) 温泉分析書. 風間浦村, 揭示資料.
- 明野利寛 (1978) 岩手県滝の上地域における CH_4 – H_2 比利用の化学調査について. 地熱, 15 (2), 75-85.
- 浅川 忠 (1975) 日本の油田地帯におけるノルマルアルカンと石油熟成の関係. 石技誌, 40 (3), 117-126.
- 安部郁夫 (1993) 活性炭の基礎知識. 生活衛生, 37, 163-170.
- Barker, C. E., Crysdale, B. L. and Pawlewicz, M. J. (1986) The relationship between vitrinite reference, metamorphic grade, and temperature in the Cerro Prieto, Salton Sea, and East Mesa Geothermal Systems, Salton Trough, United States and Mexico. In F. A. Mumpton & M. W. Bodine Jr. (Eds.). Studies in Diagenesis (pp. 83-95). *Bulletin of U.S. Geological Survey*, 1578.
- Barker, C. E. (1988) Geothermics of petroleum systems: Implications for stabilization of kerogen maturation after a geologically brief heating duration at peak temperature. In Petroleum Systems of the United States. *Bulletin of U.S. Geological Survey*, 1870, 26–29.
- Barton, P. (1984) Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems.
<https://doi.org/10.5382/Rev.01>
- Behar, F., Beaumont, V. and de Penteado, B. H. (2001) Rock-eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56 (2), 111–134.
- Berner, R. A. and Raiswell, R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks, *Geology*, 12, 365-368.
- Boer, De, D. K. G. (1989) Angular dependence of X-ray fluorescence intensities. *X-Ray Spectrometry*, 18 (3), 119-129.

- Bordowskiy, O. K. (1965) Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Marine Geology*, 3, 33-82.
- Bray, E. E. and Evans, E. D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- 地質調査所 (1976) 全国地熱基礎調査報告書. No.22, 下北, 143p.
- Craig, H. (1963) The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. Nuclear geology on geothermal areas, Spoleto Conference Proceedings, 1963 17-53, 1963.
- Des Marais, D. J., Stallard, M. L., Nehring, N. L. and Truesdell, A. H. (1988) Carbon isotope geochemistry of hydrocarbons in the Cerro Prieto geothermal field, Baja California Norte, Mexico. *Chemical Geology*, 71, 159-167.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassell, S. C. and Eglinton, G. (1978) Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Ellis, A. J., Ellis, W. and Mahon, W. (1977) Chemistry and geothermal systems. Academic Press, New York.
- エネルギー・金属鉱物資源機構 (2024) 地熱発電の資源量調査事業. これまでの支援プロジェクト. https://www.jogmec.go.jp/geothermal/geothermal_10_000007.html (閲覧日: 2024 年 10 月 15 日)
- Ertel, J. R., and Hedges, J. I. (1984) The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base-insoluble fractions. *Geochim Cosmochim Acta*, 48, 2065-2074.
- Espitalie, J. and Bordenave, M. L. (1993) Rock-Eval pyrolysis. In: Bordenave M.L.(ed), *Applied Petroleum Geochemistry*, Editions Technip, Paris, 237-261.
- Fournier, R. O. and Truesdell, A. H. (1973) An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochem. Cosmochem. Acta.*, 37, 1255-1275.
- 藤元 薫 (1983) 合成ガスから液状炭化水素の合成. 有機合成化学, 41(6), 532-544.
- Giggenbach, W. F. (1992) Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 113 (4), 495-510.
- Gunter, B.D. and Musgrave, B.C. (1971) New Evidence on the origin of methane in

- hydrothermal gases. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 35, 113-118.
- Gunter, B.D. (1978) C₁-C₄ hydrocarbons in hydrothermal gases. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 35, 113-118.
- Hayashi, M. (1973) Hydrothermal alteration in the Otake geothermal area, Kyushu. *Journal of the Japan Geothermal Energy Association*, 10, 9-46.
- Hayashi, M., Taguchi, S. and Yamasaki, T. (1981) Activity index and thermal history of geothermal systems. *Geothermal Resources Transactions*, 5, 177-180.
- 林 正雄 (1979) 地熱井コア・スライムの定量的記載. 日本地熱学会誌, 1 (2), 103-116.
- Hedenquist, J. W. (1987) 環太平洋地域における火山作用に関係した熱水系とそれに伴う金鉱化作用のポテンシャル. 松久幸敬訳, 鉱山地質, 37(5), 347-364.
- Hedenquist, J. W., Izawa, E., Arribas, A. and White, N. C. (1996) Epithermal Gold Deposits: Styles, Characteristics, and Exploration. *Society of Resource Geology Resource Geology Special Publication*, 1, 17p.
- Henley, J. J., Montoya, J. W., Marinenko, J. W. and Luce, R. W. (1980) Equilibria in the system Al₂O₃-SiO₂-H₂O and some general implications for alteration/mineralization processes. *Economic Geology*, 75, 210-228.
- 東原雅実・堀田敦史・福田宗弘・中島敬史 (1988) フィンガープリント法の断層調査および地熱開発への応用. 鉱山地質, 38 (2), 147-158.
- 東原雅実・福田宗弘 (1992) 秋田県澄川地域における炭化水素の分布. 地熱, 29 (2), 43-58.
- 東原雅実 (1994) 土壌ガス中のモノテルペンの挙動を支配する地質的要因についての一考察. 地熱, 31 (1), 18-25.
- Hossain, H. M. Z., Sampei, Y. and Roser, B. P. (2013) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in late Eocene to early Pleistocene mudstones of the Sylhet succession, NE Bengal Basin, Bangladesh: Implications for source and paleoclimate conditions during Himalayan uplift. *Organic Geochemistry*, 56, 25-39.
- Huang, W. Y. and Meinschein, W. G. (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 43, 739-745.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ

- reference samples, “igneous rock series”. *Geochem Jour*, 29, 91-95.
- 今泉俊文・宮内崇裕・堤浩之・中田高 編 (2018) 「活断層詳細デジタルマップ 新編」. 東京大学出版会.
- 稲場土誌典 (1992) 排出能力を考慮したポテンシャル油根源岩評価法. 石油技誌, 57 (2), 157-166.
- Inoue, A. (1995) Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. *Origin and Mineralogy of Clays*, 268–329.
- 井上源喜・佐藤隆行・長島秀行・杉森賢司・竹村哲雄 (2009) 熱水環境中の有機成分の環境地球化学的特徴と起源に関する研究. 温泉科学, 58, 217-240.
- 井上源喜・佐藤隆行・大山正雄・竹村哲雄 (2012) 熱水環境中の有機成分の環境地球化学的特徴と起源に関する研究 2. 箱根火山の早雲山および大涌谷の堆積物. 温泉科学, 62, 22-39.
- Isaacs, C. M. (1981) Geology and physical properties of the Monterey Formation, California. SPE California Regional Meeting, April 1981, Long Beach, California, 11-13.
- Kameda, J., Hina, S., Kobayashi, K., Yamaguchi, A., Hamada, Y., Yamamoto, Y., Hamahashi, M. and Kimura G. (2012) Silica diagenesis and its effect on interplate seismicity in cold subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 317-318, 136-144.
- 環境省自然環境局 (2012) 鉱泉分析法指針 (平成 26 年改訂). 163p.
- Kastner, M. (1979) Silica polymorphs. In: Burns R.G. (ed), *Marine Minerals, Mineralogical Society of America*. Short Course Notes, 99-107.
- Kato, S., Waseda, A and Nishita, H. (2006) Geochemical characteristics of crude oils from the Sagara oil field, Shizuoka Prefecture, Japan. *Island Arc*, 15, 304-312.
- Kiyosu Y., Asada N. and Yoshida Y. (1992) Origin of light hydrocarbon gases from the Matsukawa geothermal area in Japan. *Chemical Geology*, 94, 321-329.
- Klusman, R. W. and Voorhees, K. J. (1983) A new development in petroleum exploration technology. *Mines Magazine*, 73, 6-10.
- 国土地理院 (2022) 電子国土基本図 25000.
<https://maps.gsi.go.jp/development/ichiran.html> (閲覧日: 2022 年 9 月 15 日)
- Lewan, M. D. and Pawlewicz, M. J. (2017) Reevaluation of thermal maturity and stages of

- petroleum formation of the Mississippian Barnett Shale, Fort Worth basin, Texas. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, 101, 12, 1945-1970.
- Lyon, G. L. and Hulston, J. R. (1983) Carbon and hydrogen isotope compositions of geothermal gases. *5th NZ Geothermal Workshop 1983*, Proceeding, 169-173.
- Lyons, T. W. and Berner, R. A. (1992) Carbon-sulfur-iron systematics of the uppermost deep-water sediments of the Black Sea. *Chemical Geology*, 99, Issues 1-3, 1-27.
- Mackenzie, A. S. and McKenzie, D. (1983) Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geological Magazine*, 120, 417-528.
- 丸山 正・林 愛明・宮田隆夫 (1997) 六甲山地東部五助橋断層帯の変位地形と第四紀後期の活動性. *活断層研究*, 16, 59-72.
- Matsumoto, G. and Watenuki, K. (1992) Organic geochemical features of an extremely acid crater lake (Yugama) of Kusatsu-Shirane Volcano in Japan. *Org. Geochem.*, 15, 199-208.
- Meyer, C. and Hemley, J. J. (1967) Wall rock alteration, in *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. In H. L. Barnes (Eds.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (pp. 166-232). New York: Holt, Rinehart and Winstone.
- Meyers, A. P. and Ishiwatari, R. (1993) Lacustrine organic geochemistry –an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 20, 7, 867-900.
- 中川 進 (1979) 地熱開発調査の地域レポート [11] 下北地域. *地熱エネルギー*, 4 (12), 31-51.
- 西来邦章・伊藤順一・上野龍之 (編) (2012) 第四紀火山岩体・貫入岩体データベース. *地質調査総合センター速報 no.60*, 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 野田徹郎・高橋正明・茂野 博 (1992) フィンガープリント法の地熱探査法としての有効性についてー秋田県澄川地区での調査例ー. *地熱*, 29 (2), 25-42.
- 日本地熱資源開発促進センター (1977) 昭和 51 年度地熱開発精密調査「下北」. 259p.
- 日本規格協会 (2009) 土粒子の密度試験方法 (JIS A 1202). 13p.
- 日本規格協会 (2020) 土の湿潤密度試験方法 (JIS A 1225). 15p.

- 貫名 学・星野 力・木村靖夫・夏目雅裕 (2003) 「生物有機化学」. 三共出版. 236p.
- 大藤弘明 (2011) フランボイダルパイライトー天然における鉱物の不思議な自己組織化作用ー. 日本結晶学会誌, 53, 46-51.
- 大平辰朗 (2007) 森林大気中のフィトンチッド. 農林水産技術研究ジャーナル, 30 (2), 24-29.
- Paolo, M., Chiyonobu, S. and Arato, H. (2021) The hydrocarbon potential of the Miocene siliceous formations in Tsugaru Basin, northern Japan, based on the geochemical analyses. *Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology*, 86, 3, 205-212.
- Peters, K. E. and Moldowan, J. M. (1993) *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey.
- Peters, K. E., Walters, C. C. and Moldowan, J. M. (2005) *The Biomarker Guide, Second Edition*. (First edition published 1993 by Chevron Texaco.) Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press. 1132p.
- Poynter, J. and Eglinton, G. (1990) Molecular composition of three sediments from hole 717C: the Bengal fan. In: Cochran, J. R., Stow, D. A. V., et al. (eds), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, College Station, TX (Ocean Drilling Program), 116, 155-161.
- Radke, M. (1987) Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In Brooks, J. and Welte, D. H., eds., *Advance in Petroleum Geochemistry*, 2, 141-207. Academic Press, London.
- Rickard, D. T. (1970) The origin of framboids. *Lithos*, 3 (3), 269-293.
- 産総研地質調査総合センター (2009) 全国地熱ポテンシャルマップ.
- 産総研地質調査総合センター (2022) 20 万分の 1 日本シームレス地質図 V2. オリジナル版. <https://gbank.gsj.jp/seamless/> (閲覧日 : 2022 年 9 月 15 日)
- 坂田 将・鈴木祐一郎・金子信行 (1987) 長岡周辺新第三系ガス田の生物指標化合物. 石技誌, 52 (3), 221-230.
- Sampei, Y., Suzuki, N., Mori, K., Nakai, T. and Sekiguchi, K. (1994) Methylphenanthrenes from the MITI Takada-heiya well and thermally altered Kusanagi shales by dolerite

- intrusion in Northeast Japan. *Geochem. Jour.* 28, 317-331.
- Sampei, Y., Matsumoto, E., Kamei, T. and Tokuoka, T. (1997) Sulfur and organic carbon relationship in sediments from coastal brackish lakes in the Shimane peninsula district, southwest Japan. *Geochem Jour*, 31, 245-262.
- 三瓶良和・鈴木徳行・古金典隆・小松英雄・川村晃輝・望戸 尚・真野賢一・越後和正・保坂政嘉 (2000) 日本の新第三系泥質岩の有機炭素濃度. 島根大学地球資源環境学研究報告, 19, 77-95.
- Sampei, Y. and Matsumoto, E. (2001) C/N ratios in a sediment core from Nakaumi lagoon, southwest Japan—Usefulness as an organic source indicator. *Geochem Jour*, 35, 189-205.
- 三瓶良和・塩見哲也・大平寛人 (2004) 高熟成帯におけるメチルフェナントレン異性体変化. 石技誌, 69 (2), 190-199.
- 三瓶良和・鈴木徳行 (2005) 有機分子の構造変化からみた堆積岩の熱履歴 —速度論に基づく異性化の数値シミュレーション—. 地球科学, 59, 175-183.
- Sampei, Y., Uraoka, S., Ono, T. and Dettman, D. L. (2019) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment cores from Lakes Shinji and Nakaumi, SW Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 226, 106269. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106269>
- 三瓶良和 (2021) 有機地球化学における反応速度論と化学熱力学. *Researches in Organic Geochemistry*, 37 (1), 1-13.
- 佐々木清隆 (1987) 堆積物中に含まれる n-アルカンに関する問題. 堆積学会研究会報, 27, 17-28.
- Schoell, M. (1980) The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 43, 273-276.
- 新エネルギー総合開発機構 (1986) 地熱開発促進調査報告書. No.9, 下北地域, 688p.
- 関口嘉一・重川 守・平井明夫・宮本泰行 (1984) 地化学的見地からみた長岡・柏崎地域のグリーンタフ油・ガス鉱床の形成. 石油技誌, 49 (1), 56-64.
- 柴田 賢・東原雅実・村中英寿 (1990) 中央構造線地域におけるフィンガープリント法調査. 地調月報, 41 (8), 419-453.
- Simoneit, B. R. T. (1977) Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 5, 443-464.

- Simoneit, B.R.T., Kawka, O.E. and Brault, M. (1988) Origin of gases and condensates in the Guaymas Basin hydrothermal system (Gulf of California). *Chemical Geology*, 71, 169-182.
- Simoneit, B.R.T. (1993) Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In *Organic Geochemistry* (Engel, M.H. and Macko, S.A., eds.), 397-418, Plenum Press, New York.
- 須崎俊秋・箕浦幸治 (1992) 青森地域上部新生界の層序と古地理. 地質学論集, 37, 25-37.
- 鈴木養身・桑野幸夫 (1962) 下北半島西部の第三系. 資源研究彙報, 56-57, 97-110.
- Suzuki, N. (1984) Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters; epimerization of sterane and hopane. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 48, 2273-2282.
- Suzuki, N. and Taguchi, K. (1984) Diagenesis of extractable and bound fatty acids in possible source rocks in Japan. *Organic Geochemistry*, 6, 125-133.
- 鈴木徳行 (1987) バイオマーカー地質温度計による堆積岩の古地温評価. 堆積学研究会誌, 27, 29-40.
- Suzuki, N. and Sampei, Y. (1992) Isoprenoid Thiophene in Miocene Onnagawa Siliceous Sediments, Japan. *Memoirs of Faculty of Science. Shimane University.*, 26, 107-115.
- 鈴木徳行 (2021) 女川層珪質根源岩とタイトオイルの形成. 石油技誌, 86, 155-169.
- Tada, R. and Iijima, A. (1983) Petrology and diagenetic changes of Neogene siliceous rocks in northern Japan. *Jour Sedimentary Petrology*, 53: 911-930.
- Tada, R., Watanabe, Y. and Iijima, A. (1986) Accumulation of laminated and bioturbated Neogene siliceous deposits in Ajigasawa and Goshogawara areas, Aomori Prefecture, Northeast Japan. *Jour Fac Sci Univ Tokyo II*, 21, 139-167.
- 多田元彦・高橋維一郎 (1972) 下北半島西部の地質構造について. 岩手大学工学部研究報告, 25, 39-48.
- 田口一雄 (1998) 石油の成因: 起源・移動・集積. 地学ワンポイント 6, 共立出版, 140p.
- Tegelaar, E. W., Matthezing, R. M., Jansen, J. B. H., Horsfield, B. and Leeuw, J. W. (1989) Possible origin of n-alkanes in high-wax crude oils. *Nature*, 342, 529-531.

- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 699p.
- 戸田成太郎・大場 司・小林 淳・林 信太郎 (2011) 下北半島中部に分布する大畑層の地質. 日本地質学会第 118 年学術大会・日本鉱物科学会合同学術大会講演要旨集.
- 富山眞吾・梅田浩司・花室孝広・高島 勲・林 信太郎・根岸義光・増溜由起子 (2007) 下北半島, むつ燧岳火山地域の変質帯と変質岩の熱ルミネッセンス年代. 岩石鉱物科学, 36, 111-121.
- 辻 隆司・横井 悟・早稲田 周・黒川将貴・西田英毅・大谷猛亮・玉川哲也・並川貴俊・有坂春彦・竹内 傳 (2021) 中新統珪質岩貯留岩の探鉱・研究史と女川層珪質岩熟成域貯留岩性状の予察的検討. 石油技誌, 86, 4, 259-272.
- Tsukimura, K., Manpuku, K., Miyoshi, Y., Suzuki, M., Takagi, T. and Wada, S. (2024) Amorphous nanoparticles in clays, soils and sediments: their relation to specific surface area and plasticity. *Clay Science*, 28, 11-23.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1998) 平成 9 年度広域地質構造調査報告書「渡島・下北地域」, 87p.
- Ueda, H. and Sampei, Y. (2024) Intermittent hydrothermal alteration and silicification of black mudstones found in the Middle to Upper Miocene Yagen Formation, Shimokita Peninsula, Northeast Japan. *Island Arc*, 33(1). doi: 10.1111/iar.12518.
- 上田広和・三瓶良和 (2025) 青森県下北半島燧岳地熱系が新第三系海成泥質岩の岩石組織と有機物に与えた変質作用. 地球科学, 79 (2), 81-101.
- 上村不二雄・斎藤正次 (1957) 5 万分の 1 地質図幅「大畑」および同説明書. 地質調査所, 31p.
- 上村不二雄 (1962) 5 万分の 1 地質図幅「大間・佐井」および同説明書. 地質調査所, 39p.
- 上村不二雄 (1975) 5 万分の 1 地質図幅「陸奥川内」および同説明書. 地質調査所, 39p.
- 梅田浩司・古澤 明 (2004) RIPL 法によるテフラ降灰層準の認定と最新の火山活動の推定. 月刊地球, 26, 395-400.
- 梅田浩司・檀原 徹 (2008) フィッション・トラック年代によるむつ燧岳の活動年代

の再検討. 岩石鉱物科学, 37, 131-136.

- Volkman, J. K., Farrington, J. W., Gagosian, R. B. and Wakeham, S. (1983) Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region. *Advances in organic geochemistry, 1981: proceedings of the 10th International Meeting on Organic Geochemistry*, 228-240.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R. I., Noble, R. A. and Woodhouse, G. W. (1984) A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2091-2105.
- Wakeham, S. G., Christian Schaffner C. and Giger W. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments—I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 403-413.
- 早稲田 周・辻 隆司・梶原義照・西田英毅 (1995) 女川層の有機物相と堆積環境—モンテレー層との比較—. 石油技誌, 60 (1), 49-61.
- Waseda, A. and Nishita, H. (1998) Geochemical characteristics of terrestrial- and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan. *Org. Geochem.* 28, 27-41.
- Welhan, J.A. (1988) Origins of methane in hydrothermal systems. *Chemical Geology*, 71, 183-198.
- Welhan, J.A. and Craig, H. (1982) A biogenic methane in mid-ocean ridge hydrothermal fluids, In: Gwilliam, W. J. (eds), *Deep Source Gas Workshop Tech. Proceeding*, Morgantown, W. Va., DOE-METC-82-50, 122-128.
- Welte, D. H. and Ebhardt, G. (1968) Distribution of long chain n-paraffins and n-fatty acids in sediments from the Persian Gulf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 465-466.
- 山田泰生・内田 隆 (1997) 片貝地域のグリーンタフ火山岩貯留層に認められる熱水変質と二次孔隙の性質. 石油技誌, 62 (4), 311-320.
- Yamanaka, T., Mizota, C., Murae T. and Hashimoto J. (1999) A current forming petroleum associated with hydrothermal mineralization in a submarine caldera, Kagoshima Bay, Japan. *Geochem Jour*, 33, 355-367.
- Yamanaka, T., Ishibashi, J. and Hashimoto, J. (2000) Organic geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan. *Organic Geochemistry* 31 (11), 1117-1132.

吉村尚久（1994）鉱物の変化からみた堆積盆の熱履歴．石油技誌, 59(4), 271-278.