

温泉の同位体的研究, I

温泉水の酸素の同位体比の測定について

松葉谷 治・酒井 均・田中ひな子・上村多鶴恵

岡山大学温泉研究所 温泉化学部門
(1971年1月21日受理)

1. 序 言

温泉水や火山ガス中の水蒸気の酸素や水素の同位体比に関する研究は, CRAIG (1963) や KUSAKABE *et al.* (1970) などにより行なわれており, 水の起源や地下での挙動が明らかにされている。

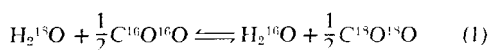
本研究は, 日本各地の温泉水について, 酸素の同位体比 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), 水素の同位体比 (D/H), および硫酸イオンのイオウの同位体比 ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$), 酸素の同位体比などを測定し, 水の起源, 地下での挙動を調べることを目的とする。

水の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の測定法としては, EPSTEIN and MAYERDA (1953) により確立された水と二酸化炭素との間の同位体交換法を用い, 質量分析計で測定する方法が一般的に行なわれている。本研究室で確立した方法もこれと同じであるが, 方法の細部, 測定の精度, 温泉水への適用などについて述べておくことは価値あるものと考え, この論文にまとめる。なお, 本研究室の質量分析計については, 酒井ら (1970) の論文に詳しく述べているので, この論文では水と二酸化炭素の交換法に関することだけについて述べる。

2. 方法の原理

水と二酸化炭素の交換法は, 試料水の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ を直接測定することなく, 試料水と同位体交換平衡にある二酸化炭素の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ を測定し, その値から試料水の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ を求める方法である。

水と二酸化炭素の間では (1) 式に示すような同位体交換反応が成立する。



この反応における水と二酸化炭素との間の同位体分配係数 α は (2) 式で表わされ, 温度の関数である。

$$\alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

したがって, 試料水の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ は (3) 式で表わされる。

$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{\alpha} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

ここで, 水と二酸化炭素の量比が, 同位体交換反応の前後で, $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$ が変わらないほど大きければ, $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2}$ を実測し, 分配係数 α を適当に定めれば, $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$ は (3) 式により求められる。さらに, 都合の良いことに, 同位体比を試料と標準試料との千分差 δ 値で表わせば, 次に示すように α の値を用いる必要がなくなる。 δ 値は (4) 式で定義される。ここで, X, ST は試料と標準試料とを意味する。

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}, \text{X}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}, \text{ST}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad (4)$$

試料水と標準試料水とを, 同じ温度条件で, それぞれ二酸化炭素と平衡にすると, 試料水と標準試料水との間の δ 値は, (3) 式と (4) 式から, (5) 式で示すように, 試料水と平衡にある二酸化炭素の同位体比 $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2, \text{X}}$ と標準試料水と平衡にある二酸化炭素の同位体比 $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2, \text{ST}}$ との間の δ 値と等しくなる。

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} &= \left[\frac{1/\alpha \cdot (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2, \text{X}}}{1/\alpha \cdot (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2, \text{ST}}} - 1 \right] \times 10^3 \\ &= \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2, \text{X}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2, \text{ST}}} - 1 \right] \times 10^3 \\ &= \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (5)$$

今までは, 同位体交換反応の前後で試料水の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ が変わらないと仮定したが, 実際には, 水と二酸化炭素との量比によっては, 補正する必要が生じる。この補正については, CRAIG (1957) が詳しく論じ, (6) 式の補正式を与えている。

$$\delta^{15}\text{O}_c = \frac{\alpha + \rho}{\rho} \delta^{15}\text{O}_m - \frac{\alpha}{\rho} \delta^{15}\text{O}_T \quad (6)$$

ここで、 $\delta^{15}\text{O}_c$ は補正值、 $\delta^{15}\text{O}_m$ は測定値、 $\delta^{15}\text{O}_T$ は同位体交換前の二酸化炭素の δ 値、 α は分配係数、 ρ は酸素原子の数で表わした水と二酸化炭素の量比を表わしている。この補正式は、ある任意な二酸化炭素を標準にして δ 値を表わした時だけに適用されるものであり、(5) 式に示すように標準試料水と平衡にある二酸化炭素を標準にして δ 値を表わした時は、第 2 項は消え (7) 式となる。

$$\delta^{15}\text{O}_c = \frac{\alpha + \rho}{\rho} \delta^{15}\text{O}_m \quad (7).$$

3. 実験方法

3-1. 装置の概要と操作法

Fig. 1 に示すような、パイレックス製反応容器 (内容積、約 55 ml) に試料水を 1 ~ 5 ml 入れ、Fig. 2 (a) に

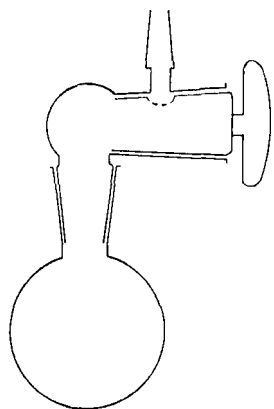


Fig. 1 Reaction vessel for $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ equilibration.

示す真空装置の C に取付け、液体空気で水を氷らせて脱ガスする。一方、二酸化炭素ポンベよりガスを流出させ、A を 1 気圧の二酸化炭素で満たす。その二酸化炭素を B に拡散させ、4 個の各容器に分ける。この場合、B の各容器には、0.16 m mol の二酸化炭素が入るように、A と B の容積を決めてある。次に、B の各容器中の二酸化炭素をそれぞれ C の反応容器に液体空気をを用いて移す。

水と二酸化炭素の入った反応容器を C から外し、恒

温槽に入れ、25.0°C で、水平振盪機を用い振盪させながら同位体交換反応を行なわせる。

平衡が達成した後、恒温槽より反応容器を取出し、Fig. 2 (b) に示す真空装置の D に取付け、トリクレン浴* で水を氷らせ、二酸化炭素のみを液体空気をを用いてトラップ 1 に集める。混入する水を除くため、トラップ 1 の寒剤浴をトリクレン浴に変えた後、二酸化炭素を液体空気をを用いてトラップ 2 に移す。この二酸化炭素を、マノ

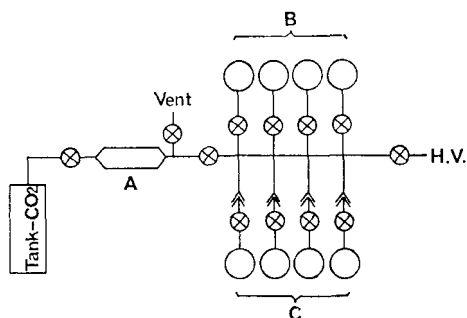


Fig. 2 (a) Vacuum line for taking an aliquot of tank CO_2 into reaction vessels.

Tank CO_2 taken into A at 1 atmosphere is expanded into 4 balls of B. CO_2 in each ball is then transferred into one of the reaction vessels by means of liq. air which contains 2 ml sample water which has already been evacuated at liq. air temperature. The volume ratio of A to B is such that each ball contains 0.16 m mole CO_2 after expansion.

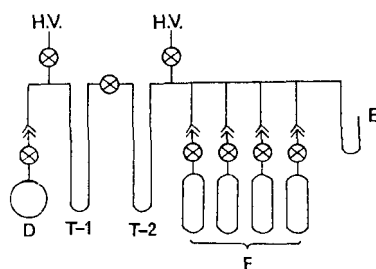


Fig. 2 (b) Vacuum line for extracting CO_2 from the reaction vessel.

CO_2 in a reaction vessel (D) after equilibration is transferred into a sample tube (F) after removing H_2O vapor by means of solid-liquid trichloroethylene trap. The volume of CO_2 can be estimated by the pressure of CO_2 in the calibrated volume between trap T_2 to manometer E.

* トリクロロエチレンが融点温度で固相と液相が共存しているもの (-73°C)。ドライアイスの入手が困難なの

で、トリクレン浴を用いるが、入手が容易な場合はドライアイスを用いるほうが簡単である。

メーターEで十分に回収されたことを確認し, Fのサンプルチューブに移し, 質量分析用試料とする。

3-2. 平衡達成時間の検討

水と二酸化炭素との間で同位体交換反応が平衡になる時間を決定するために, 試料水 5 ml, 2 ml, 1 ml の場合について, それぞれ振盪時間と二酸化炭素の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ との関係調べ, Fig. 3 に示すような結果を得た。Fig.

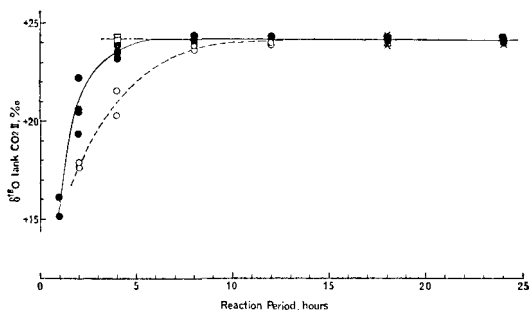


Fig. 3 Variation of the observed $\delta^{18}\text{O}$ of CO_2 with reaction period and amount of water.
Volume of water: \square ; 5 ml, \bullet ; 2 ml,
 \circ ; 1 ml, \times ; 0.5 ml.

3の縦軸は交換反応前の二酸化炭素を標準とした δ 値であり, 横軸は振盪時間である。

この結果から, 振盪時間としては, 1 ml の場合で18時間, 2 ml の場合で8時間, 5 ml の場合は4時間で十分であることが解った。また, 0.5 ml の場合は, 時間変化は調べていないが, 図に示すように18時間で平衡になっている。

3-3. 補正

交換反応の前後で水の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ が変化することに対する補正を, 理論通りに (6) 式または (7) 式で行なうことができるかどうかを, 次のような実験で確かめた。

試料水 1 ml, 2 ml, 5 ml について 0.16 m mol の二酸化炭素を用い, 1 回目の交換反応を行なわせたもの, 同じ水で 2 回目の交換反応を行なわせたもの, さらに 3 回目の交換反応を行なわせたものについて, 交換反応前の二酸化炭素を標準として $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ を測定した結果は Table 1 に示すとおりである。

測定値がややばらついているので, 平均値に対して補正を行なう。補正は, (6) 式によるが, $\delta^{18}\text{O}_T = 0$ なので, 測定値に, 1 回目については $(\alpha + \rho)/\rho$ を, 2 回目については $(\alpha + \rho)/\rho$ の 2 乗を, 3 回目については $(\alpha + \rho)/\rho$ の 3 乗をかける。ここで α はほぼ 1 であるので, 1 ml

の場合 $\rho = 180$ となり, $(\alpha + \rho)/\rho = 1.006$ となる。2 ml の場合は $\rho = 350$ で, $(\alpha + \rho)/\rho = 1.003$, 5 ml の場合は, $\rho = 900$ で, $(\alpha + \rho)/\rho = 1.001$ となる。結果は Table 1 に示すとおりであり, 補正はほぼ一致した値を与え, 補正が正しく行なわれていることを示している。

Table 1. The effect of the volume of water on the observed isotopic ratios and the corrected values based on equation (6).

One, two and five ml aliquots from the standard water, MSA-2, were each equilibrated successively with tank CO_2 of a same volume. The values in the second, third and fourth columns are the $\delta^{18}\text{O}$ values of CO_2 of the first, second and the third equilibration, respectively. Because the heavy oxygen isotope becomes slightly depleted in liquid phase by each equilibration, the observed $\delta^{18}\text{O}$ values decrease progressively after every equilibration. The observed ratios also become lower with decreasing amount of water as expected from equation (6). The corrected values based on equation (6) and on the averages for each group of aliquots are, however, in an excellent agreement with each other.

Amount of water	$\delta^{18}\text{O}$ relative to tank CO_2 II, ‰		
	(1)	(2)	(3)
1 ml	+23.99	+23.85	+23.63
"	+23.95	+23.78	(+22.73)
"	+23.68	+23.79	+23.28
Average	+23.87	+23.81	+23.46
Corrected value	+24.01	+24.10	+23.88
2 ml	+24.13	+23.93	+23.78
"	+24.06	+23.97	+23.84
"	+24.17	+23.97	+23.44
"	+23.81	+24.02	+23.84
"	+24.03	+23.97	+23.79
Average	+24.04	+23.97	+23.74
Corrected value	+24.11	+24.11	+23.95
5 ml	+24.07	+23.96	+24.19
"	+24.00	+24.04	+23.98
"	+24.22	+24.20	+24.00
"	+24.12	+24.09	+23.97
Average	+24.10	+24.07	+24.04
Corrected value	+24.12	+24.12	+24.11

3-4. 実験条件

平衡達成時間の検討と補正の検討の結果から、操作の手順なども考慮に入れ、試料の量を2 ml/として、25.0°Cの恒温槽で一晩中(約18時間)振盪することに決定した。この条件で1日8個の試料を調製することができる。

試料水が2 mlの場合、 $(\alpha + \rho)/\rho$ が1.003なので、測定された δ 値が10.00%とすると、補正值は10.03%となり、その差は測定精度の範囲内である。実際に測定される δ 値はそれほど大きなものではないので、多くの場合、補正の必要がないと思われる。

4. 測定精度

4-1. 再現性

本研究室では、水の標準試料として、三朝標準水-1と2を定め、それぞれMSA-1, MSA-2と呼ぶ。

Table 2. Reproducibility of $\delta^{18}\text{O}$ measurement of a standard water (MSA-2).

Date of measurement	Date of preparation	$\delta^{18}\text{O}$ relative to tank CO_2 II, ‰	
		observed value	corrected value
5/12, '70	5/7, '70	+23.97	+24.22
"	"	+24.11	+24.36
"	5/9, '70	+24.22	+24.47
"	"	+24.08	+24.33
Average		+24.10	
5/18, '70	5/9, '70	+24.04	+24.27
"	5/15, '70	+24.19	+24.42
"	"	+24.13	+24.36
Average		+24.12	
9/1, '70	8/24, '70	+24.12	+24.31
"	8/25, '70	+24.16	+24.35
"	8/26, '70	+24.20	+24.39
"	8/27, '70	+24.10	+24.29
"	8/29, '70	+24.21	+24.40
Average		+24.16	
12/5, '70	11/16, '70	+24.16	+24.23
"	11/17, '70	+24.17	+24.24
"	11/18, '70	+24.32	+24.39
"	11/19, '70	+24.23	+24.30
12/7, '70	11/26, '70	+24.38	+24.45
"	11/27, '70	+24.34	+24.41
"	12/1, '70	+24.38	+24.45
Average		+24.28	

1970年5月より12月まで、測定法の再現性を見るために、MSA-2を用いて繰返し測定を行なった。この結果をtank CO_2 IIを標準として δ 値で表わすと、Table 2に示すとおりになる。これらの測定値には、すでに酒井ら(1970)の論文で述べたように、質量分析計のST側とX側とに同一試料を入れて測定した場合、差が生じることによる補正が必要である。12/5と12/7の測定値はこの補正を行なった値であるが、5/12, 5/18, 9/1の測定値は補正をしていないものである。不幸にして、5/12, 5/18, 9/1の補正值が測定されていないので、便宜上、各測定日の平均値が、12/5と12/7の両日の平均値に等しくなるように補正する。このようにして得られた補正值に、交換反応による補正として1.003をかけた値を補正值の欄に示す。

これらの補正值をみると、平均値からの最大誤差は0.13%であるが、標準偏差は0.017%であり、質量分析法に起因するばらつきなども考えると、交換法自体では $\pm 0.05\%$ に近い精度が得られているものと思われる。

交換法に起因するばらつきの原因の一つとして、恒温槽の温度調節の不備が考えられる。O'NEIL and ADAMI (1969)によると、この交換反応の分配係数の温度変化は、25°C付近で0.2%/°Cである。本研究で用いているような比較的簡単な恒温槽では、0.3°C程度の温度変動は十分に考えられる。しかし、毎回の操作に標準試料を入れ、その δ 値を目安にすることにより、このばらつきを除くことができる。

4-2. δ 値の精度

異なった研究室間で、同一の試料の δ 値を測定した場合、しばしば再現性の精度以上の差を与えることがある。このことに関連して、 δ 値の精度を明らかにする目的と、同時に他の研究室の測定値と比較をする時の補正值を定める目的で、本研究室の標準試料MSA-1とMSA-2、東京大学海洋研究所の堀部研究室の標準水K-1-7(-1.48% SMOW, 堀部による)と東京教育大学の三宅研究室の標準水S(-9.4% SMOW, 堀部による)の4種の試料について、本研究室で測定した δ 値をTable 3に示す。K-1-7を-1.48% SMOWとして、MSA-2の値を求めると-8.02% SMOWとなり、一方Sを-9.4% SMOWとして、MSA-2の値を求めると-8.35% SMOWとなり、両者に約0.3%の差が生じる。当研究室の測定値をSMOWと比較して表わす場合は、MSA-2を-8.20% SMOWと仮定して表わすことにする。もちろん、今後行なわれる他の研究室の標準試料との比較により、この値は変更される可能性があるが、当研究室内の測定値の相互比較を行なううえでは、たいした問

題とはならない。MSA-2 を -8.20‰ SMOW とした時の他の標準試料の δ 値および堀部による測定値を Table 3 に示す。

5. 温泉水の測定

今まで述べてきたことは、すべて蒸留水についての測定であったが、温泉水を対象とする場合は、当然、溶存物質の影響を考慮しなければならない。TAUBE (1954)によると、水溶液中の陽イオンが、水と二酸化炭素との間の ^{18}O の分配係数を変化させることが明らかにされている。その変化の程度は、イオンの種類により異なるが、蒸留水の場合と比較して、 δ 値でイオン 1 mol/l あたり 0~2% である。温泉水の場合、溶存物質の総量は数 g/l であるので、ほとんど影響を与えないと思われる。この影響を検討する目的で温泉水をそのまま用いた場合と真空蒸留した場合との比較をしてみると、Table 4 に示すように、測定精度以上の差は認められない。したがって温泉水をそのまま用いても良いと判断する。

温泉水の測定例を Table 5 に示す。この測定値は、

Table 3. $\delta^{18}\text{O}$ values of standard water.

$\delta^{18}\text{O}$ tank CO_2 II are δ values relative to tank CO_2 II. The values are averages and figures in () are the numbers of runs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ are δ values relative to SMOW calculated based on the assumption that MSA-2 is -8.20‰ relative to SMOW.

Standard	$\delta^{18}\text{O}_{\text{tank CO}_2 \text{ II, } \text{‰}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW, } \text{‰}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW, } \text{‰}}$ by HORIBE
MSA-1	+32.06 (10)	-0.74	—
MSA-2	+24.35 (19)	-8.20	—
K-1-7	+31.10 (3)	-1.67	-1.48
S	+23.26 (9)	-9.26	-9.4

Table 4. Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ of hot spring water before and after purification by vacuum distillation.

No significant effect of dissolved salts was observed.

Sample	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW } \text{‰}}$	
	not purified	purified
Obuki, Tamagawa Hot Springs	- 7.72	- 7.85
Nishinosawa, " "	- 8.61	- 8.57
Otaki Hot Springs	-10.38	-10.43
Misasa Hot Springs	- 8.89	- 9.02

MSA-2 を -8.20‰ SMOW とした時の値である。この結果を見ると、熱海、白浜、有馬、別府、指宿などを除くと、 $\delta^{18}\text{O}$ はその地方の降水の平均的な $\delta^{18}\text{O}$ とほぼ一致しており、これらの温泉水は降水を起源としていると思われる。特に注目すべきことは、有馬温泉の $\delta^{18}\text{O}$ が $+6.50\text{‰}$ と異常に ^{18}O が濃いことである。

有馬温泉は、塩濃度の高いことで有名な強食塩泉で、硫酸イオンが非常に少ない(中村, 1962)。温泉水で ^{18}O が濃いものとして、高温で岩石と同位体交換を行なったものが知られているが(CRAIG, 1963), 有馬温泉の場合も、同様な可能性が考えられる。しかし、この一つの測定値だけでは結論を出すのは困難である。

有馬温泉の問題も含めて、これらの測定値に関する考察は今後に譲る。

謝 辞

温泉水の試料をいただき、それらの温度、pH の測定値を使わせていただいた、岡山大学教育学部の草地功氏、東京工業大学の平林順一氏、および同和鉱業株式会社の大串融氏に感謝する。論文の作製にあたり、岡山大学温泉研究所の真島里美嬢に手伝っていただいたことに感謝する。

引用文献

CRAIG, H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 133-149.

— (1963). The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. *Nuclear Geology of Geothermal Areas, Spoleto*, 17-53.

EPSTEIN, S., and MAYEDA, T. (1953). Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**, 213-224.

KUSAKABE, M., WADA, H., MATSUO, S., and HORIBE, Y. (1970). Oxygen and hydrogen isotope ratios of monthly collected waters from Nasudake volcanic area. *J. Geophys. Res.* **75**, 5941-5951.

中村久由 (1962). 本邦諸温泉の地質学的研究. 地質調査所報告, **192**.

O'NEIL, J. R., and ADAMI, L. H. (1969). The oxygen isotope partition function ratio of water and the structure of liquid water. *J. Phys. Chem.* **73**, 1553-1558.

Table 5. $\delta^{18}\text{O}$ of spring waters

Sample No.	Prefecture	Hot Springs	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}, \%$	Temp. °C	pH	Sampling Date
70708	秋 田	玉 川 (大噴)	- 7.72	98	1.4	10/14, '69
70709	"	玉 川 (西ノ沢噴湯)	- 8.61	94	1.8	"
70715	"	玉 川 (沢水)	-10.99	8	5.0	"
70761	"	小 坂 鉱 山 (湧水1)	-10.10	26	6.1	"
70762	"	小 坂 鉱 山 (湧水2)	- 9.92	23	6.3	"
70710	"	大 滝 (くらかけ荘)	-10.38	60	6.5	10/15, '69
70716	新 潟	瀬 波 (増福旅館)	- 6.64	98	7.98	8/10, '67
70717	"	雲 母 (観光ホテル)	- 8.97	87	7.90	"
70718	"	高 瀬	- 8.96	73	7.84	"
70719	"	きりん山	- 9.27	42	7.85	8/8, '67
70720	"	三 川	- 9.94	48	7.62	"
70721	"	月 岡	- 8.52	49	8.28	"
70722	"	関	-11.16	45	7.56	8/7, '67
70723	"	六 日 町 (河原崎)	-10.24	50	7.86	8/11, '67
70724	"	越後湯沢 (江神)	-10.88	61	7.85	"
70711	群 馬	草 津 白 根 山 湯 釜	- 9.86	9	1.14	5/6, '70
70712	"	草 津 (湯畑)	- 9.12	67	1.85	5/7, '70
70713	"	万 座 (空噴)	- 6.84	93	1.41	5/8, '70
70714	"	万 座 (湯畑)	-12.43	81	2.34	"
70725	神 奈 川	木 賀 (白鷺荘)	- 6.88	52	7.96	6/5, '68
70721	"	宮の下 (太閤湯)	- 6.52	86	7.66	"
70219	静 岡	熱 海 (藤沢)	- 3.96	85	7.54	"
70726	"	伊 東 (東洋館)	- 7.29	53	7.62	"
70215	"	熱 川 (つちや)	- 6.47	105	8.38	"
70727	"	片 瀬 (伊豆急)	- 6.64	93	8.22	"
70728	奈 良	十津川 (下湯)	- 7.42	58	8.15	11/2, '67
70162	和 歌 山	勝 浦 (なぎさや)	- 5.83	45	7.18	"
70347	"	勝 浦 (中村宅)	- 5.08	35	7.60	"
70729	"	湯の峰 (よしのや)	- 7.26	89	7.18	"
70730	"	鮎 川 (らん水荘)	- 5.91	25	7.84	11/3, '67
70165	"	白 浜 (つくもと)	- 2.34	65	7.42	"
70177	兵 庫	有 馬 (天神湯)	+ 6.50	98	5.27	10/22, '64
70731	"	城 崎 (一の湯)	- 7.63	50	7.50	8/4, '66
70221	"	湯 村 (荒湯)	- 8.94	98	7.92	"
70732	岡 山	奥 津 (鶴の湯)	- 8.60	40	7.50	7/18, '64
70763	"	奥 津 (井坂湧水)	- 8.61	28		10/-, '70
70733	"	小 森	- 8.35	29	8.48	8/17, '64
70734	"	湯 原 (町営泉源)	- 8.85	50	7.50	11/16, '64
70351	鳥 取	鳥 取 (一の湯)	- 8.76	48	7.44	10/4, '64
70736	"	吉 岡 (妙見口)	- 8.06	55	7.86	12/3, '66
70180	"	浜 村 (浜の家)	- 8.20	62	7.44	10/4, '64
70184	"	東 郷 (養生館)	- 8.60	65	7.67	12/3, '66
70738	"	三 朝 (温研泉源)	- 8.89	53	6.8	8/10, '69
70183	"	大 瀬	- 7.89	40	7.94	12/2, '66
70737	"	関 金 (温清楼)	- 8.63	51	7.72	"
70185	"	鹿 野	- 8.29	60	7.02	12/3, '66
70735	"	皆 造 (8号)	- 7.79	85	7.04	11/4, '66
70157	島 根	玉 生 (千代の湯)	- 8.73	65	8.12	"
70160	"	湯 抱 (1号)	- 7.46	33	6.58	11/15, '64
70159	"	志 学	- 8.25	38	6.48	"
70346	"	池 田 (3号)	- 7.48	15	6.04	"
70161	"	温泉津 (湯元)	- 7.30	50	6.22	11/14, '64

Table 5. (continued)

Sample No.	Prefecture	Hot Springs	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}, \text{‰}$	Temp. °C	pH	Sampling Date
70740	山口	湯田 (2号)	- 7.16	58	8.24	8/5, '66
70741	"	長門湯本 (恩湯)	- 7.78	41	9.32	"
70739	"	川棚	- 7.21	41	7.32	"
70742	愛媛	純川 (観光センター)	- 8.61	23	9.02	11/29, '67
70743	"	道後 (6号)	- 7.99	47	8.34	"
70172	大分	別府 (海地獄)	- 3.88	98	2.12	10/9, '64
70170	"	別府 (龍巻地獄)	- 5.16	105	2.47	"
70339	"	別府 (血の池地獄)	- 2.56	98	2.21	"
70744	"	柴石	- 4.79	75	2.8	8/7, '68
70745	"	北町	- 7.63	60	7.9	"
70746	"	湯布院 (石松地獄)	- 8.51	71	8.0	"
70747	"	寒地獄	- 9.19	14	3.6	8/8, '68
70748	"	星生	- 7.76	40	2.0	"
70749	"	筋湯	- 8.22	60	3.5	"
70750	"	大岳	- 5.83	14	6.5	"
70173	長崎	雲仙 (お糸地獄)	- 4.91	97	2.26	10/11, '64
70751	熊本	阿蘇 (蘇峰館)	- 7.19	53	6.1	8/8, '68
70752	"	人吉 (堀尾)	- 7.36	45	8.0	8/9, '68
70753	宮崎	京町 (ヘルスセンター)	- 5.96	76	8.4	"
70754	鹿児島	栗野岳 (ラムネ湯)	- 5.99	86	2.4	"
70755	"	霧島 (林田)	- 6.85	60	3.4	"
70756	"	日当山 (日当山旅館)	- 6.74	46	8.5	"
70757	"	海潟 (紅葉館)	- 6.79	42	7.7	8/10, '68
70758	"	指宿 (摺ヶ浜)	- 3.14	73	7.0	"
70759	"	鹿児島 (綿紅)	- 4.40	52	7.5	"
70760	"	成川	- 4.11	67	6.8	"

酒井 均, 松葉谷 治, 中島康雄 (1970). 岡山大学温泉研究所に設置した McKinney 型質量分析計について. 質量分析 **18**, 1195-1204.

TAUBE, H. (1954). Use of oxygen isotope effects in the study of hydration of ions. *J. Phys. Chem.* **58**, 523-528.

ISOTOPIC STUDY OF HOT SPRINGS IN JAPAN, I.

TECHNIQUES FOR OXYGEN ISOTOPIC ANALYSIS OF SPRING WATERS

by Osamu MATSUBAYA, Hitoshi SAKAI, Hinako TANAKA, and Tazue UEMURA. *Division of Chemistry, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University.*

(Received January 21, 1971)

Abstract. The $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ isotopic equilibration technique was studied for the routine analyses of the

oxygen isotopic ratios of hot spring water. A reaction vessel containing 2 ml of water and 0.16 mole of tank CO_2 was shaken for 18 hrs. in a constant-temperature bath at 25.0°C (Figs. 1, 2, and 3), and the CO_2 was analyzed for the oxygen isotopic ratio by a MCKINNEY type mass spectrometer.

Several aliquots of 1, 2 and 5 ml from a same water were each analyzed three times by successive equilibration (Table 1). The observed values differ depending on the volume of water but the corrected values by equation (6) indicate excellent agreement, implying the whole processes to be well controlled.

The reproducibility of the isotopic analyses is better than $\pm 0.1\text{‰}$ (Table 2) in most cases, and the accuracy would not be worse than $\pm 0.2\text{‰}$ as demonstrated by the interlaboratory comparison of some standard samples (Table 3). Oxygen isotopic ratios of water from more than 70 hot springs in Japan are presented (Table 5). Although the results will be discussed in the following issues of this series of

paper, most hot spring water have the $\delta^{18}\text{O}$ values similar to those of meteoric waters in Japan. However, spring water from Arima Hot Springs, Hyogo-Pref.,

which has been known by its abnormally high chloride and low sulfate concentrations is of an exceptionally high $\delta^{18}\text{O}$ value.
