

## 多変量解析法を用いた北海道函館平野における 深部地下水の供給源の推定

柴田 智郎\*・丸岡 照幸\*\*・高橋 徹哉\*・松田 准一\*\*\*

(2007年6月8日受付, 2008年1月11日受理)

### Statistical approach to sources of deep groundwater in the Hakodate Plane, Hokkaido

Tomo SHIBATA\*, Teruyuki MARUOKA\*\*,  
Tetsuya TAKAHASHI\* and Jun-ichi MATSUDA\*\*\*

- \* Department of Environmental Geology, Geological Survey of Hokkaido  
N19W12 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan
- \*\* Division of Integrative Environmental Sciences,  
Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba  
1-1-1 Tenmodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan
- \*\*\* Department of Space & Earth Sciences,  
Graduate School of Science, Osaka University  
1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

Chemical compositions and sulfur isotopic ratios of sulfate of deep groundwater in Hakodate Plane, Japan, were analyzed in order to characterize a deep groundwater system in this area. Most samples are classified into two groups: non-carbonate alkali and carbonate alkali waters. Based on the principle components analysis, one of multivariate analysis, the groundwaters in this study can be described by mixing with at least three end-member components of waters, i.e., seawater, deep groundwater containing volcanic material, and dilute shallow groundwater. The seawater component contributed more than the other components.

Sulfur isotopic ratios ( $\delta^{34}\text{S}$ ) are in the range from +7.2 to +24.7‰. The  $\delta^{34}\text{S}$  values higher than that of seawater (+20.3‰) would be attributed to the effect of bacterial sulfate reduction. The  $\delta^{34}\text{S}$  values lower than that of seawater in two samples may result from the contribution of sulfur derived from volcanic material. These sample locations aligned along the northwest-southeast line in the Hakodate plane. Since the crater of Zenikamezawa, a submarine volcano erupted about 33,000-45,000 years ago, is located on the extension of the line, the volcanic material from this volcano may affect the deep groundwater chemistry and sulfur isotopic composition.

**Key words:** principal component analysis, groundwater, volcanic material, Hakodate Plane, crater of Zenikamezawa

- 
- \* 北海道立地質研究所環境地質部  
〒060-0819 札幌市北区北19条西12丁目
- \*\* 筑波大学大学院生命環境科学研究科生命共存科学  
専攻環境病理学分野  
〒305-8572 つくば市天王台1-1-1
- \*\*\* 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻  
〒560-0043 豊中市待兼山町1-1

### 1. はじめに

自然界に存在する物質は、様々な物理量や化学的性質により特徴づけられ、それらによって定義される。たとえば、岩石や地下水などについては電磁気学的、熱力学的な物理量や種々の成分の含有量、同位体組成で表される化学的性質が測定され、対象となる物質の

成因やその特徴が議論される。一つの物質に対し得られる物理量や化学的性質は、多種類あるのが一般的で、多変量のデータとして表現される。

これまでの研究においては、それぞれの分野で蓄積された知識に基づき、得られた多変量データを1変量ごとに解析することや、選ばれた数種類の変量での相関をとることによって、対象となる物質の特徴を浮き彫りにしてきた。しかしながら、どの組み合わせを用いて議論するかは研究者の経験や直感などに頼ってきたことが多かった。多変量解析法は多種類でかつ大量のデータを一括に、総合的に評価することに適しており、これまでも地下水の混合状態の推定や類似度を評価する際に利用されてきた(中島ほか, 1989; 安池, 1994; 鶴巻・沖, 1997; 沖・鶴巻, 1997; 小豆川ほか, 2006)。

日本では1960年代から温泉を目的とした深部地下水の開発が行われるようになり、これまで温泉がなかった地域にも広がりつつある。深部地下水の供給機構は各地域で異なるものの、概して、天水等が地下に浸透したものと考えられている。北海道函館平野においても、1990年頃から深度500 m以深を対象とした深部地下水の開発が進められてきた。この地域には古くから湯川温泉や谷地頭温泉があるが(北野, 1953; 太秦ほか, 1959; 福富ほか, 1962; 石川ほか, 1962; 浦上ほか, 1974), これら古くから利用されている温泉とその深部地下水との関係は不明である。本研究では、函館平野部における深部地下水の化学組成、それに含まれる硫酸イオンの硫黄同位体比を測定し、さらに多変量解析法の一つである主成分分析を用いて得られた化学組成を解析することで、深部地下水の供給機構を明らかにした。

## 2. 試料と分析

函館平野は南に開いた盆地状の地形で、中央部には厚い第四紀完新世の堆積物が分布している。また、それを取り囲むように第四紀更新世の堆積物が露出している(鈴木・長谷川, 1963; 北海道立地下資源調査所, 1965; 1966)。この平野の南を除く周辺を丘陵地帯、山地帯が取り囲んでいる(Fig. 1)。この地域ではかつて火山活動が活発に起きていた。第三紀には平野部において箱館山が、また第四紀には南東部の津軽海峡銭亀沢沖の海底火山、北東部の横津岳がそれぞれ活動していた(鈴木・長谷川, 1963; 山縣ほか, 1989; 日本の地質『北海道地方』編集委員会, 1990; 鷹澤,

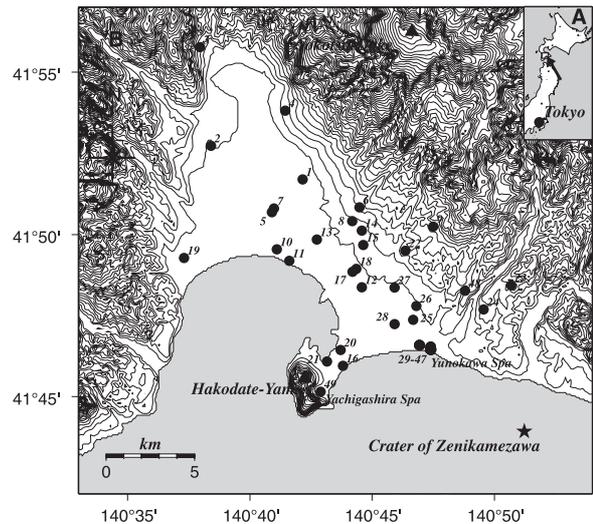


Fig. 1 Locations of sampling sites in Hakodate Plane, Hokkaido, Japan. The plane is composed of the Quaternary formations.

1992)。平野の南東部に湯川温泉が、箱館山南東部に谷地頭温泉があり、これらの温泉は古くから湧出していた。この2つの温泉地以外に、近年、平野部と丘陵部を中心に温泉の開発が進められてきた(Fig. 1)。開発深度は800~1,000 mのものが多く、また湧出する温度は平均52°Cで、70°C以上のものもある(柴田ほか, 2007)。

本研究では平野部の深部地下水及び湯川・谷地頭温泉の合計49ヶ所の地下水を採取した(Fig. 1)。採取に使用した井戸の深度は45~1,500 mである。地点9, 48, 49では地下水が自噴している。また、地点26, 29~47(湯川温泉)ではエアリフト、その他の地点では水中ポンプにより揚水されている。試料採取後、化学組成を分析するとともに、硫酸イオン濃度が20 mg/L以上(Carmody *et al.*, 1998)の試料の一部に対し、その硫黄同位体比を測定した。0.2 μmのフィルタで試料に含まれる微小物質などを除去したあと、イオンクロマトグラフ(横河アナリティカルシステム社製 IC 7000 S)を用いて主成分イオンの分析を行った。炭酸水素イオン濃度については、鉍泉中分析法改定委員会(1978)に示された容量法によって総アルカリ度を算出し、それをもとに求めた。また、硫酸イオンの硫黄同位体比については、試料から固定したBaSO<sub>4</sub>を用いた。フィルタで試料に含まれる不純物を取り除き、1 M-HClでpHを3~4に調整後、10 wt%のBaCl<sub>2</sub>を加えて、BaSO<sub>4</sub>を固定した。そのBaSO<sub>4</sub>にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加し、元素分析計付き安定同位体

質量分析計 (EA-IRMS, PDZ-Europe 社製 ANCA-SL) によって硫黄同位体比を測定した。硫黄同位体組成は、標準試料として IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3を用いて、国際標準試料である V-CDT に対して規格化することによって、 $\delta^{34}\text{S}$  値として求めた。

$$\delta^{34}\text{S} = \left\{ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{試料}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{V-CDT}}} - 1 \right\} \times 1000\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

この方法での分析精度は、0.3%である。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 化学組成及び同位体比

各井戸から採取した地下水の溶存化学成分の分析結果と硫黄同位体比の測定結果を Table 1に示す。成分濃度は各試料により大きくばらつき、たとえば塩化物イオン濃度では4~17,000 mg/Lである。ただし、湯川温泉地区の試料 (地点29~47) は成分濃度のばらつきが比較的小さく、それらの塩化物イオン濃度は3,600~4,200 mg/Lである。主要陽イオンと陰イオン濃度をトリリニアダイアグラムにプロットし、Fig. 2に示す。地点48の試料は表流水や浅層地下水でよく見られるアルカリ土類炭酸塩型の化学組成であり、地点4の試料はアルカリ土類非炭酸塩—アルカリ非炭酸塩型の化学組成である。その他の試料は被圧地下水や海水で知られているアルカリ炭酸塩型やアルカリ非炭酸塩型 (綿抜, 1985) の化学組成の領域に幅広く分布する。硫酸イオン濃度が5 mg/L以下の試料 (地点5, 10, 11, 19) は、平野部西側の海岸付近から採取されたものである。

各イオン濃度の相関関係を Fig. 3に示す。Fig. 3には海水組成 (北野, 1990) を示すとともに、今回分析した試料の中で全濃度が最も低く、アルカリ炭酸塩型の特徴を持つ被圧地下水の試料 (地点1) と古くから湧出している温泉の湯川温泉の試料 (地点29) も示した。多くの試料は、三角形内および周辺に分布しているので、これらの3成分の混合で説明することが可能であろう。しかし、一部の試料はこの三角形から外れる。外れた試料の番号を Fig. 3に示すが、それらは硫酸イオン濃度が低い試料、山地帯に近い丘陵地に位置している試料、あるいは箱館山近傍の試料である。これらの試料は Fig. 3 A~D で共通して外れているのではなく、ある相関図では三角形内に分布しているものもある。このように、一部の試料で三角形から

外れるものがあるが、多くの試料が三角形の内側に分布することから、少なくともこの三角形の頂点を記す端成分がこの地域の深層地下水を形成している可能性がある。しかし、Fig. 3で示したイオン相関図のみで端成分を断定することはできないため、次節で示す多成分解析と組み合わせてその端成分を決定したい。

一部の試料において、三角形から外れた原因は、局所的に3成分以外の地下水が関与する場合や生物活動の影響による場合などが考えられる。例えば、有機物を含んだ地下水では、有機物を使った細菌の呼吸のため炭酸水素イオン濃度が増加することがある。また、細菌により硫酸還元が起きると硫酸イオン濃度が低下することがある (例えば, Asmussen and Strauch, 1998)。硫酸濃度の低い地点5, 10, 11, 19の試料は有機物の存在により微褐色に着色しており、硫酸還元の起こる嫌気的な状態が示唆される。浅部の堆積物や平野部西側に分布する地層には有機物が含まれており (田近ほか, 1999)、地下水はこの影響で嫌気的になったと考えられる。また、細菌の硫酸還元の影響は硫黄同位体比からも支持される。細菌による硫酸還元では、もとの硫酸よりも低い同位体比の硫化水素が生成され、硫酸還元を免れた残存する硫酸の同位体比は高くなることがよく知られている。本研究における硫酸イオンの硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) の測定結果では、分析したほとんどの試料が海水における硫酸イオンの値 (+20.3%) よりも高い。これは細菌による硫酸還元を示唆している。一方、地点1, 4の硫黄同位体比は海水よりも低く、それぞれ+7.2%および+18.8%である。この低い同位体比は細菌による硫酸還元では説明することはできず、火山性流体や火山岩などの火山に関連した物質が寄与している可能性がある。

#### 3.2 化学組成の多変量解析

多変量解析法の一つである主成分分析を用い、分析して得られた各化学成分を変数とすることで、地下水の化学組成の変動を数個の特定の化学組成 (ベクトル) で表現することができる。以下にこの手法を簡単に説明する。

特定のベクトルに対する各試料の大きさ  $f$  (主成分スコアベクトル) は、

$$f = A\omega \quad \dots\dots\dots(2)$$

Table 1 Well depth and analytical data of water chemistry and sulfur isotope ratio of deep groundwater in the Hakodate Plane.

Site	Well m	Date	Temp. °C	pH	EC S/m	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg/L				δ <sup>34</sup> S
											Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
1	850	16 Nov. 2005	54.2	8.85	0.038	33	26	-	125	4	79	3	-	3	7.2
2	1361	16 Nov. 2005	79.0	6.42	1.244	4044	819	310	566	-	2417	139	140	403	21.5
3	1300	16 Nov. 2005	33.9	7.90	0.073	25	201	3	153	1	114	17	8	28	20.2
4	800	16 Nov. 2005	65.1	6.33	0.438	1059	752	198	294	-	551	36	53	423	18.8
5	356	16 Nov. 2005	44.6	8.36	0.076	17	2	3	429	5	160	13	2	3	-
6	1020	30 Aug. 2005	69.0	6.88	0.966	2381	704	133	700	-	1358	92	115	446	-
7	810	16 Nov. 2005	77.5	6.57	1.300	4119	761	250	645	-	2351	143	158	473	21.6
8	878	30 Aug. 2005	71.4	6.36	1.066	2572	715	338	538	-	1409	92	118	458	-
9	600	30 Aug. 2005	29.3	9.50	0.001	4	74	-	253	39	164	0	-	-	-
10	400	17 Nov. 2005	34.5	8.16	0.109	44	-	6	644	5	255	14	3	3	-
11	1002	17 Nov. 2005	39.4	7.90	1.000	3394	-	14	766	3	2352	103	26	27	-
12	1000	17 Nov. 2005	66.0	6.34	1.503	4210	786	422	642	-	2417	149	175	448	22.1
13	1000	1 Sep. 2005	60.9	6.35	1.161	3753	681	423	658	-	2022	125	173	507	-
14	903	31 Aug. 2005	63.3	6.22	0.693	1764	574	379	437	-	1019	66	81	322	-
15	861	17 Nov. 2005	69.7	6.21	0.766	2063	639	374	421	-	1177	76	86	365	20.7
16	1200	17 Nov. 2005	37.7	6.29	3.840	15724	1924	225	304	-	8837	375	964	315	22.1
17	756	17 Nov. 2005	68.3	6.40	1.369	4365	807	303	529	-	2503	153	167	443	-
18	766	30 Aug. 2005	69.5	6.37	1.367	3728	808	364	592	-	2050	137	158	513	21.7
19	1500	17 Nov. 2005	44.5	8.12	0.226	93	3	16	1426	9	597	23	1	1	-
20	1200	31 Aug. 2005	64.3	6.78	4.320	16122	1967	99	408	-	10130	379	399	386	-
21	1000	30 Aug. 2005	44.0	6.63	4.240	17735	2405	84	248	-	9907	417	1186	298	-
22	1000	2 Sep. 2005	44.3	7.56	0.164	200	159	18	465	1	353	9	3	16	-
23	880	15 Nov. 2005	26.5	9.92	0.033	9	57	-	78	32	87	1	-	1	20.2
24	800	15 Nov. 2005	42.5	7.91	0.369	700	271	15	834	3	880	7	7	6	24.7
25	200	1 Sep. 2005	-	6.30	1.161	3594	723	439	609	-	1946	120	159	511	-
26	750	31 Aug. 2005	59.5	7.17	1.354	3723	828	92	949	1	2106	138	177	557	-
27	250	30 Aug. 2005	25.7	8.67	0.033	14	33	1	201	5	86	8	4	7	-
28	268	27 Sep. 2005	-	-	-	3790	749	186	775	-	2091	132	169	538	-
29	75	13 Jul. 2005	65.8	6.65	1.350	4191	830	244	757	-	2132	128	213	692	-
30	77	13 Jul. 2005	65.4	6.70	1.380	4131	775	216	753	-	2183	126	209	598	22.0
31	93	13 Jul. 2005	65.6	6.66	1.420	4103	786	236	749	-	2194	126	195	600	-
32	80	13 Jul. 2005	65.6	6.67	1.420	4078	778	219	713	-	2085	122	203	655	-
33	70	13 Jul. 2005	65.2	6.64	1.350	4096	772	242	735	-	2097	118	207	653	-
34	71	12 Jul. 2005	64.7	6.66	1.400	4187	778	246	782	-	2172	130	204	657	-
35	66	12 Jul. 2005	64.7	6.60	1.410	4128	766	257	712	-	2120	124	209	635	-
36	60	12 Jul. 2005	64.6	6.60	1.370	3979	755	306	848	-	2082	126	197	643	-
37	64	28 Jul. 2006	63.8	6.42	1.381	3698	743	328	588	-	2052	132	164	460	-
38	82	12 Jul. 2005	64.9	6.47	1.380	4081	819	331	680	-	2170	125	196	595	22.0
39	82	12 Jul. 2005	65.0	6.66	1.400	3993	766	181	576	-	2075	119	195	579	-
40	61	28 Jul. 2006	59.2	6.77	1.316	3847	750	152	624	-	2126	131	180	469	-
41	80	12 Jul. 2005	65.0	6.65	1.360	4047	759	234	727	-	2124	122	195	614	-
42	80	12 Jul. 2005	65.0	6.66	1.400	4099	778	293	675	-	2105	122	203	636	-
43	59	12 Jul. 2005	64.7	6.59	1.390	4052	761	275	743	-	2130	118	191	624	-
44	54	12 Jul. 2004	56.1	6.67	1.180	3663	779	226	726	-	2087	125	164	489	-
45	54	13 Jul. 2005	59.4	6.58	1.180	3622	697	258	681	-	1910	120	173	555	-
46	86	13 Jul. 2005	61.4	6.54	1.320	3904	753	282	680	-	1980	121	190	647	-
47	45	13 Jul. 2005	61.3	6.68	1.310	3858	726	217	722	-	1995	121	187	616	21.4
48	-	30 Jul. 2006	30.1	7.95	0.036	17	43	3	161	-	29	3	12	34	-
49	269	30 Sep. 2003	65.2	6.47	2.530	8550	982	321	632	-	4844	484	383	356	21.4

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{np} \end{bmatrix} \dots\dots\dots(3)$$

で表される。ここで、 $A$  は試料数  $n$ 、化学成分数 (変数)  $p$  で、各変数について平均偏差をとった  $n$  行  $p$  列の行列、 $\omega$  は各変数にかかる重みベクトル (主成分係数) である。主成分係数  $\omega$  はその内積  $(\omega, \omega)$  が 1 という制約条件の下で主成分スコアの分散  $(f, f)/n$  が最大になるように定める。実際には、 $\omega$  は  $A$  の分散共分散行列の固有ベクトルとして計算でき、3式から  $f$  が求まる。なお、 $A$  の分散共分散行列  $C_{AA}$  は  $A$  と  $A$  の転置行列  $A'$  の積を  $n$  で割ったものである。つまり、分散共分散行列  $C_{AA}$  は

$$C_{AA} = 1/n A'A \dots\dots\dots(4)$$

と表せる。

Table 1で示した主成分濃度を行列  $A$  とし、多変量解析法の主成分分析を用いて解析した。ただし、湯川温泉地区の試料 (地点29~47) は成分組成が似通っていることから、それらの平均値で代表した。分散共分散行列  $C_{AA}$  は各成分を g/L の単位に統一して Table 2に示し、その解析の結果を Table 3に示した。その結果、第1主成分係数は塩化物イオン、ナトリウムイオンの変数が、第2主成分係数はカルシウムイオン、硫酸イオンの変数が高い。また、第1主成分係数の寄与率は99.2%であることから、第1主成分係数の影響

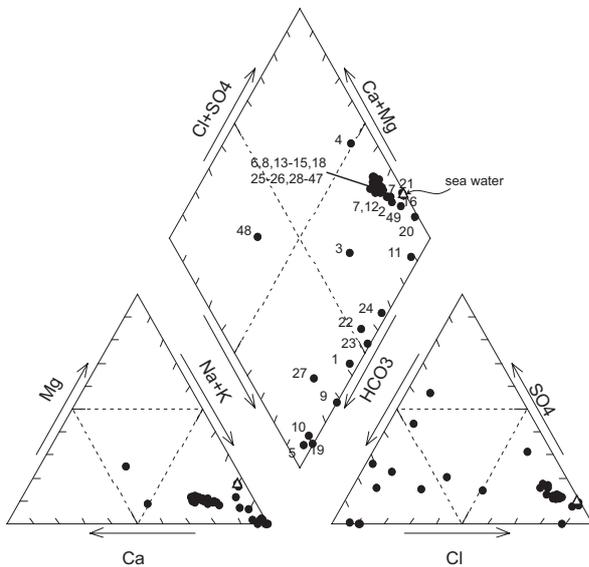


Fig. 2 Tri-linear diagram of sample water chemistry. The sample numbers are the same as the site numbers in Table 1.

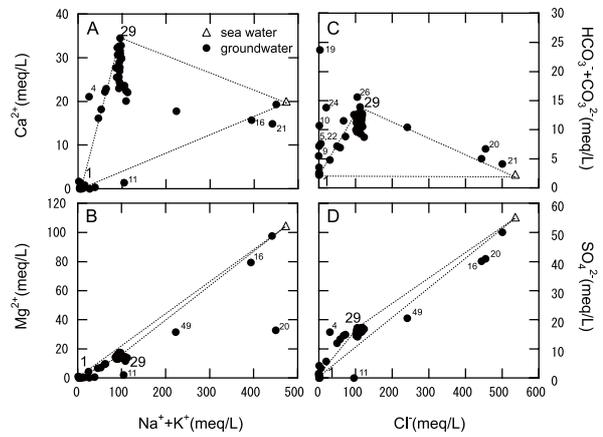


Fig. 3 Concentrations of (A) Ca<sup>2+</sup> and (B) Mg<sup>2+</sup> plotted against those of sum of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> and of (C) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and (D) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> plotted against those of Cl<sup>-</sup>. Most data are plotted within the triangle, of which edges give endmembers of the source water; i.e., seawater (open triangle), samples 1 (dilute groundwater) and 29 (Yunokawa Spa groundwaters), respectively.

Table 2 Variance-covariance matrix ( $C_{AA}$ ) of nine chemical components in principal component analysis.

	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	21.9132								
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.6073	0.3486							
CO <sub>2</sub>	0.1679	0.0370	0.0248						
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.0858	-0.0096	0.0076	0.0771					
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.0120	-0.0019	-0.0006	-0.0006	0.0001				
Na <sup>+</sup>	12.4909	1.4635	0.0783	-0.0337	-0.0065	7.1746			
K <sup>+</sup>	0.5526	0.0654	0.0072	0.0013	-0.0004	0.3124	0.0163		
Mg <sup>2+</sup>	1.1302	0.1383	0.0078	-0.0095	-0.0006	0.6281	0.0280	0.0684	
Ca <sup>2+</sup>	0.4049	0.0774	0.0276	0.0168	-0.0009	0.2072	0.0132	0.0184	0.0481

Table 3 Coefficients of the principal component (PC) transformation.

	PC1	PC2	NPC1	NPC2	SW	Mean	NSW
Eigenvalue	30.416	0.110					
Cl <sup>-</sup>	0.863	0.144	0.557	0.060	19.00	3.61	0.550
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.102	0.507	0.066	0.211	2.65	0.62	0.073
CO <sub>2</sub>	0.006	0.386	0.004	0.161	0	0.17	-0.006
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.003	0.272	0.002	0.113	0.14	0.52	-0.014
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.000	-0.011	0.000	0.005	0.018	0.03	0.001
Na <sup>+</sup>	0.493	-0.387	0.318	0.161	10.50	2.14	0.304
K <sup>+</sup>	0.022	0.048	0.014	0.020	0.38	0.12	0.009
Mg <sup>2+</sup>	0.044	0.060	0.029	0.025	1.30	0.16	0.040
Ca <sup>2+</sup>	0.016	0.585	0.010	0.244	0.40	0.27	0.005
Contribution (%)	99.2	0.4					
Cumulative Contrib. (%)	99.2	99.6					

PC1 and PC2: Coefficients of the first and second principal components, NPC1 and NPC2: Normalized coefficients of PC1 and PC2, SW: Chemical composition (g/L) of seawater (Kitano, 1990), Mean: Average of sample (g/L), NSW: Normalized chemical composition of SW.

が大きい。主成分係数 $\omega$ は平均値 (Mean) を原点とした重みベクトルであるので、任意の値と直接比較することはできないが、任意の値を平均値からのベクトルに変換すると、定量的に議論することが可能となる。そこで Table 3 には、第1主成分係数、第2主成分係数の単位ベクトル (NPC 1, NPC 2)、海水組成 (SW) とその平均値を基準にとることで変換した単位ベクトル (NSW) を示した。その結果、第1主成分係数の単位ベクトル (NPC 1) と平均値を基準にした海水組成の単位ベクトル (NSW) がほぼ等しい値であった。このことから、第1主成分は海水組成であると推測できる。

Fig. 4 A に第1主成分 (PC 1) スコアと第2主成分スコア (PC 2) の関係を、Fig. 4 B に第1主成分スコアと  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  比の関係を示した。主成分スコアは各試料の主成分係数に対する大きさ (内積) を示すもので、その値は主成分係数の影響の相対的な度合いを意味している。また、Fig. 4 A の原点は解析した際の平均値 (Mean) を示しているため、たとえ  $\text{PC} < 0$  の試料であってもその主成分の影響がないとは言えない。試料は大きく I, II, III の3グループに分けられる。I は第1主成分スコアが他のグループよりも高く、+15付近に分布している試料から、II は第2主成分スコアが他のグループより高い値を示す試料から、III は第1, 第2主成分スコアともに低い値を示す試料から構成されている。前述のように第1主成分は海水組成 (NSW) にほぼ等しいことから、第1主成分スコアが大きい I に所属する試料は海水の影響が他のグループの試料に比べて強いことを意味している。また、Fig.

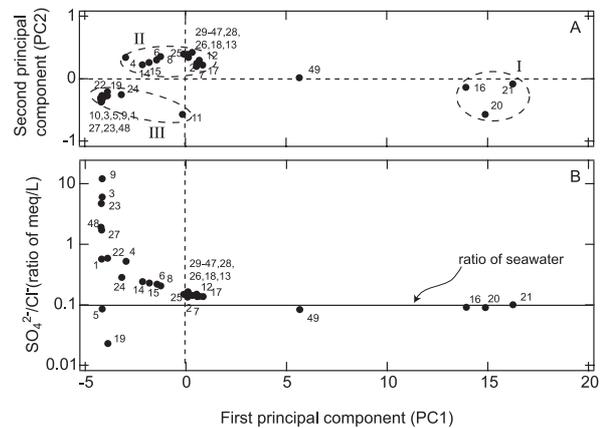


Fig. 4 Relationships between first and second principal components of chemical composition of the groundwaters (A) and the first principal component (FPC) and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  ratio (B). The sample groundwaters can be divided into three groups (I, II and III). The groundwaters with a high contribution of FPC have the  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  ratio similar to that of seawater, suggesting that the first principal component represents seawater. The sample numbers are same as those of site number in Table 1.

4 B に示したように、第1主成分スコアが大きくなるにつれ、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 比が海水の値0.10に漸近している。このことは第1主成分スコアが大きい試料ほど海水の影響が大きいことと矛盾しない。なお Fig. 4B では、硫酸還元により硫酸イオン濃度が低くなった地点5, 19はこの漸近線からはずれ、また、硫酸イオン濃度が測定できなかった地点10, 11は示していない。一

方、Ⅱに所属する試料は第2主成分スコアが他のグループの試料に比べ高い値を示すことから、第1主成分（海水組成）以外に海水と異なる化学組成を持った水の寄与を受けていると考えられる。湯川温泉は太秦・那須（1960）によれば火山性流体の寄与を示しているため、湯川温泉の試料を含むⅡに所属する試料は火山性流体や火山岩などの影響を受けている可能性がある。湯川温泉の試料（地点29～47の平均値）は、第2主成分スコアが最も高い値を示しており、Fig. 3の各イオン相関図においても端成分の一つである。Ⅲは第1、第2主成分スコアの値がともに低いことから、Ⅲに属する試料は海水・火山に関連した物質の影響を顕著には受けていないと考えられる。Ⅲには地点1, 3, 5, 9, 10, 11, 19, 22, 23, 24, 27, 48が属し、Fig. 2で示したようにこれらの試料はアルカリ金属炭酸塩・アルカリ金属非炭酸塩型を示した。したがって、Ⅲに所属する試料は被圧地下水が起源として考えられる。一方、地点49の試料（谷地頭温泉）はいずれのグループにも属さない。石川ほか（1962）によれば地点49は新第三紀に活動した箱館山の爆裂火口底に存在し、その試料の化学組成は箱館山を起源とする火山に関連した物質に由来している（太秦ほか、1959）。このように地点49は他とは異なる特殊な地質構造にある。

以上のように多変量解析法の一つである主成分分析を用いて解析することにより、9個の化学成分で表されていた函館平野部の深部地下水が、海水組成、火山に関連した物質の組成、両者以外の化学組成の3組成で表せることが可能となった。また、主成分分析による解析から得られた結果は、Fig. 3の各イオン濃度の相関関係から得られた結果と矛盾なく説明できるだけでなく、函館平野部の深部地下水の成因を明確にしている。各試料をグループごとに分類して地図にプロットするとFig. 5になる。Ⅰに属する試料採取地点は箱館山近傍の北東部に、Ⅱの試料採取地点は北西—南東方向に直線的に位置する。その両側にⅢの試料採取地点が分布している。Ⅱに属する試料採取地点が分布する直線の南東延長上には銭亀沢の海底火口がある。箱館山南部海域～銭亀沢海底火口では1978～80年にかけてマグマ活動とみられる群発地震が発生していた（笠原、1978; 本谷、1979, 1980）。したがって、Ⅱに属する試料は銭亀沢海底火山などの影響を受けているのであろう。

Ⅱが分布している地域にⅢの特徴を示す試料が地点

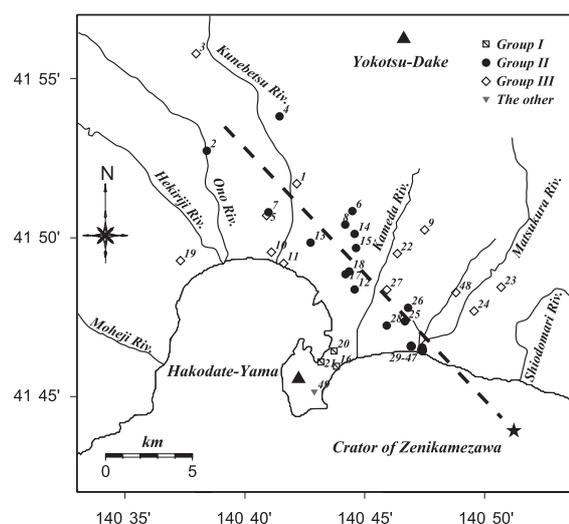


Fig. 5 Map showing sampling locations of groundwaters classified into the groups in Fig. 4 (i.e., I, II, III) in Hakodate Plane. Groundwaters in group II, which have a high contribution of volcanic material, are located on a line crossing the Hakodate plane on the northwest-southeast direction and crossing to the crater of Zenikamezawa.

1と27で得られる。地点27は井戸深度が250 mと比較的浅いことから、その深度では火山に関連した物質の寄与がないと考えられる。また、地点1の井戸深度は850 mである。この試料は硫酸イオンの硫黄同位体比 $\delta^{34}\text{S}$ が低く(+7.2‰)、火山に関連した物質の寄与を示している。この試料の化学組成濃度は低いため、他成分が少量でも混入するとその影響が反映されやすい。そのため、微量の火山に関連した物質により硫酸イオンの硫黄同位体比 $\delta^{34}\text{S}$ が低くなったのであろう。Ⅱが分布している地域では、この試料と同じように硫酸イオンの硫黄同位体比が低い値を示しても良いはずである。しかし、それらの試料が示す硫黄同位体比は+20‰～+25‰の値である。Ⅱは第2主成分スコアが他のグループよりも高い値を示した。しかし、第2主成分スコアが最高の端成分である湯川温泉の試料（地点29～47の平均値）でさえ、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 比が0.14と海水の値0.10に近く、海水の影響を強く受けている。このため、多くの試料は低い硫黄同位体比を示さなかったと考えられる。なお、地点4の試料は、Ⅱに属する他の試料よりも第1主成分スコアが低く、また $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 比が0.52と高い値を示すことから、海水の影響が比較的小さいと考えられる。そのため、硫黄同位体比 $\delta^{34}\text{S}$ は+18.8‰と海水に比べて低く、火山に

関連した物質の寄与が大きいと考えられる。

#### 4. おわりに

函館平野部における深部地下水の化学組成と硫酸イオンの硫黄同位体比を分析した。化学組成は少なくとも3成分の混合であることが示唆された。さらに、多変量解析法の一つである主成分分析を用いて解析することで、深部地下水の総合的評価を行った。その解析の結果、函館平野部の深部地下水は海水の影響を強く受けているもの、火山に関連した物質の影響を受けているもの、両者の影響が比較的少ないものの3つのグループに分類された。また、すべての試料は程度に差はあるものの、第1主成分係数である海水の影響を受けている。火山に関連した物質の寄与を示す試料は、平野部を北西—南東方向に直線的に分布しており、この直線の南東部延長上には銭亀沢の海底火口が位置する。したがって、この直線に沿って火山に関連した物質が供給されていると推定できる。硫黄同位体比から多くの試料が海水の影響を受けていた。ただし、バクテリアによる硫酸還元の影響により海水値よりも高い値を示すことや、海水の影響の小さい2試料では硫黄同位体比が低く、火山に関連した物質の寄与を示唆することがあった。

本稿では濃度が極めて異なる試料について総合的評価を行うために多変量解析法の一つである主成分分析を用いて議論した。化学分析値と多変量解析法を組み合わせることで、詳しい函館平野部の深部地下水の状況が明らかになった。多変量解析法は地球化学分野においても有効な手法である。

#### 謝 辞

担当編集者である川幡穂高氏ならびに2名の匿名査読者には丁寧な査読や建設的なご指摘・意見を頂き、深く感謝致します。北海道立地質研究所藤本和徳氏、岡崎紀俊氏、大津直氏、北海道大学大学院高橋浩晃氏、一柳昌義氏、各温泉施設の源泉管理者、市立函館保健所川村靖氏、北海道渡島保健所細貝茂樹氏、北海道保健福祉部の職員からは現地調査において多大な協力をいただいた。また、東京大学大学院小豆川勝見氏からは多変量解析に関する助言を頂いた。ここに記して謝意を表す。本稿で使用した図面には地図作製ソフト GMT を用いた (Wessel and Smith, 1998)。なお、本研究には北海道立試験研究費ならびに科学研究費補助金 (課題番号: 04 J 08672 及び 18684032, 研

究代表者: 丸岡照幸) を用いた。

#### 文 献

- Asmussen, G. and Strauch, G. (1998) Sulfate reduction in a lake and the groundwater of a former lignite mining are studied by stable sulfur and carbon isotopes. *Water, Air, and Soil Pollution* **108**, 271–284.
- Carmody, R. W., Plummer, L. N., Busenberg, E. and Coplen, T. B. (1998) Methods for collection of dissolved sulfate and sulfide and analysis of their sulfur isotopic composition. *U. S. Geological Survey Open-File Report* **97-234**, 91 pp.
- 福富孝治・藤木忠美・須川明・大谷清隆・和田昭夫 (1962) 湯の川温泉・谷地頭温泉の調査. 北海道温泉調査報告IX (環境衛生に関する報告19), 北海道衛生部, 1–17.
- 鷹澤好博 (1992) 西南北海道渡島半島の第三系層序と古地理. 地質学論集, **37**, 11–23.
- 石川俊夫・安藤久雄・近堂祐弘 (1962) 湯ノ川及び谷地頭温泉地質班調査報告. 北海道温泉調査報告IX (環境衛生に関する報告19), 北海道衛生部, 19–41.
- 笠原稔 (1978) 函館付近の地震活動 (I). 北海道大学理学部地震観測センター速報, **4**, 31–33.
- 北野康 (1953) 温泉の化学的研究 (第26報) 湯川温泉, 谷地頭温泉の化学的研究. 日本化学雑誌, **74**, 735–739.
- 北野康 (1990) 炭酸塩堆積物の地球化学. 東海大学出版, 391 pp.
- 鉱泉中分析法改定委員会 (1978) 鉱泉分析法指針 (改訂). 温泉工学会誌, **13**, 1–75.
- 北海道立地下資源調査所 (1965) 5万分の1地質図幅 函館 (札幌一第85号). 北海道立地下資源調査所, 32 pp.
- 北海道立地下資源調査所 (1966) 5万分の1地質図幅 大沼公園 (札幌一第80号). 北海道立地下資源調査所, 46 pp.
- 本谷義信 (1979) 函館群発地震について (速報2). 北海道大学理学部地震観測センター速報, **5**, 20–25.
- 本谷義信 (1980) 函館群発地震について (速報3). 北海道大学理学部地震観測センター速報, **6**, 20–22.

- 中島重旗・下津昌司・塩崎功・北村孝海・向上拡美  
(1989) 水質の多変量解析によるロックフィル  
ダム漏水経路の診断— (その2). 地下水学雑誌,  
**31**, 19-30.
- 日本の地質『北海道地方』編集委員会 (1990) 日本  
の地質1 北海道地方. 共立出版, 337 p.
- 沖泰三・鶴巻道二 (1997) 水質の図式解釈と多変量  
解析 (その2) 図式表現法と多変量解析の比較.  
地下水技術, **39**(10), 38-48.
- 柴田智郎・高橋徹哉・藤本和徳 (2007) 函館市とそ  
の周辺地域における温泉資源の現況. 北海道立地  
質研究所報告, **78**, 169-174.
- 鈴木守・長谷川潔 (1963) 函館市の地質. 北海道立  
地下資源調査所, 47 pp.
- 小豆川勝見・佐野有司・松尾基之 (2006) 南太平洋  
遠洋性堆積物中に含まれる元素の供給源の推定.  
日本地球化学会講演要旨集, p 12.
- 田近淳・大津直・岡崎紀俊・鈴木隆広・平川一臣・伏  
島祐一郎 (1999) 北海道活断層図 No. 2 函館  
平野西縁断層帯 活断層図とその解説. 北海道,  
65 pp.
- 鶴巻道二・沖泰三 (1997) 水質の図式解釈と多変量  
解析 (その1) 水質資料の取り扱いと図式表現.  
地下水技術, **39**(10), 18-30.
- 浦上晃一・小泊重能・佐倉保夫・瀬川良明・太井子宏  
和・池田隆司・和泉薫 (1974) 函館市湯川温泉  
調査報告. 北海道大学地球物理研究報告, **33**, 41  
-48.
- 太秦康光・那須義和・瀬川淑子 (1959) 温泉の化学  
的研究 (第41~44報). 日本化学雑誌, **80**, 856  
-862.
- 太秦康光・那須義和 (1960) 温泉水中の塩素, 臭素,  
沃素について. 日本化学雑誌, **81**, 405-413.
- 綿抜邦彦 (1985) 水質の表現と解析. 日本地下水学  
会誌, **27**, 105-108.
- Wessel, P. and Smith, W. H. F. (1998) New im-  
proved version of Generic Mapping Tools re-  
leased. *EOS Trans.*, AGU **79**, p. 579.
- 山縣耕太郎・町田洋・新井房夫 (1989) 銭亀一女那  
川テフラ: 津軽海峡函館沖から噴出した後期更新  
世のテフラ. 地理学評論, **62** (A-3), 195-207.
- 安池慎治 (1994) 多変量解析を用いた地下水の混合  
状態の推定手法の開発. 地下水学雑誌, **36**(4),  
405-422.