

# 温泉の化学

## ——温泉の生成機構を中心として——

東邦大学理学部化学教室 岩崎岩次

### Chemistry of Hot Springs

#### ——Introduction of Ingredients in Hot Springs——

Iwaji IWASAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Toho University

#### 1. はじめに

日本温泉科学会第23回大会（昭和45年8月、北海道、札幌市）においてすでに「温泉の化学」という題目で講演し、当時研究用として使用できるとされる日本の温泉約2500個所の温泉分析の結果から温泉中の化学種の分布、存在量の平均値、最大値および研究調査の結果からの温泉の実態を示し、それらの物質および熱の起源、温泉中への導入のされ方などについて、各種の考え方のあることを述べてきた<sup>1)</sup>。そして温泉物質系は研究方法としては平衡系として取扱ってもよいが、決して閉鎖系Closed System、または平衡系ではなく、実際の温泉は地下から湧き出して流れ去っている常に開かれた流動系Dynamic Systemであることを示してきた。それで平衡からだけの考え方からだけで、各種の要因や性質などを無視して、精密な、また確実な実証もなく軽々しく決断することは危険であり、何を仮定し、何を根拠にしているかを忘れて、平衡系からの結論だけを暴走させてはならないことを申し上げてきました<sup>1)</sup>。

今回も同じ「温泉の化学」の話でありましたから、多数のスライドを使用して温泉の各種の性質を示し、それらの各種の温泉の性質を、温泉の生成機構から説明し、解明して行こうと試みたのであります。これらの温泉の性質およびその変化は温泉科学第21巻、No2(1970)<sup>1)</sup>にあるので、それを重複することを避けて、紙面の都合上ここでは全部省略する。

なお温泉の生成機構の重要な部分を占める温泉の起源および熱の温泉中への導入のされ方については昨年の大会での福富孝治博士の御講演<sup>2)</sup>で十分御理解されたことと思います。私も火山と温泉との関係からマグマ起源およびいわゆる地熱を考えています。温泉中に水、成分、熱などを加えて行く詳細の模様や考え方などを考察する上に極めて重要な示唆を与える実験または現象としては人工温泉<sup>3)4)</sup>のつくり方があります。

本文では、主として温泉の生成機構についての模型実験の結果をもとにして、特に物質の導入機構を考えて、多種多様な性質の温泉の生成機構を統一的に説明する試みだけになってしまいました。お許を乞う次第であります。

#### 2. マグマ発散物および火山発散物の分化現象と各種の温泉の生成

##### 2-1. 人工マグマ発散とその分化現象<sup>5)6)7)</sup>

###### a) 人工マグマ発散物の生成（マグマ発散物の分別放出）<sup>5)6)7)8)</sup>

マグマ発散物および火山発散物には各種の揮発性成分が含まれていて、それらが火山昇華物、火山性水および火山ガスになったと考えられている(図4)<sup>9)</sup>。これらはマグマが固化して出来た岩石(火成岩)、特に溶岩が急冷固化した火山岩中には多く残っているとされている。それで火山岩を図1で示した装置<sup>6)</sup>その他を使用して常圧<sup>5)</sup>または約20mmHgまでの減圧にして、100℃か

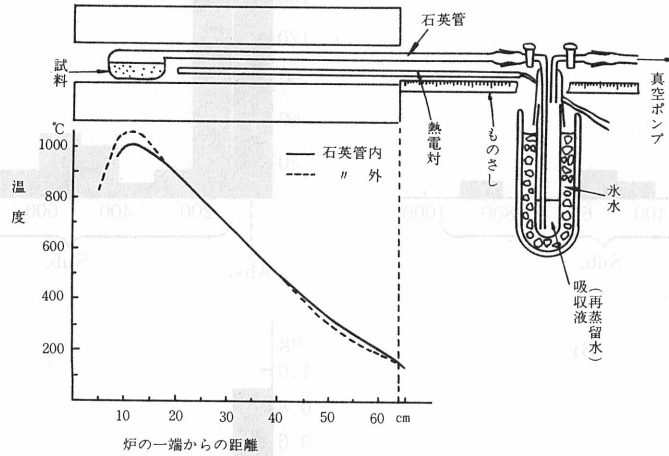


図1. 実験装置および炉の温度分布<sup>5)</sup>

ら約1000℃まで熱して人工的火山発散物、人工マグマ発散をつくって見た。表1<sup>8)</sup>で示したように、温度により放出される気体の性質、組成は異なり、放出量も次第に多くなり、約1000℃の高温になると大体含まれている揮発性成分の約95%程度が放出されている<sup>7)</sup>。高温になると岩石の種類によりその組成に多少の差異はあるが、いずれも大体似た性質の水に溶けて酸性を示す揮発性成分の混合物が得られるようである<sup>9)</sup>。

表1. 火成岩の加熱によって放出される火山ガスの最大の量に対する割合(体積)<sup>8)</sup>

温度	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Cl	F	S
300℃	70	30	95	0	0	0	0	20
500℃	90	85		0	5	30	5	50
800℃	95	90		10	20	60	10~90	90
1200℃		95		95	>95	>95	>95	>95

試料 玄武岩2, 安山岩2, 石英安山岩2, 流紋岩1,  
黒ヨウ石2, 花コウ岩2

Cl, F, Sは化学分析, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>は質量分析による。

b) 人工マグマ発散物および火山発散物の冷却による分化現象の模型実験<sup>5)6)7)</sup>

a)でつくった人工マグマ発散物(約1000℃のもの)を使用して図1の装置で冷却し、100℃以下のものはアルカリ性溶液または蒸留水に吸収させて約1000℃の人工マグマ発散物がシリカ管中にどんな具合に冷却分化して行くかを実験した<sup>6)7)</sup>。

図2<sup>6)</sup>には100℃までに昇華物(Sub)となったものと、100℃以下でも固体としてシリカ管に附着しないで液およびガスとなったもの(Abs)の量を示した。Na, K, NH<sub>4</sub>, Fe, F, Cl, Br, Iなどが昇華物として認められた。NaClやKClなどの昇華物(Sub)の存在は認められるが、その量は少ない。またNaやKは吸収液(Abs)中でも少く、約50gの火山岩からはNaは20μg, Kは10μg程度であり、Clは3600μg, Fは255μgなどで、NaやKの量はClの放出量の約100分

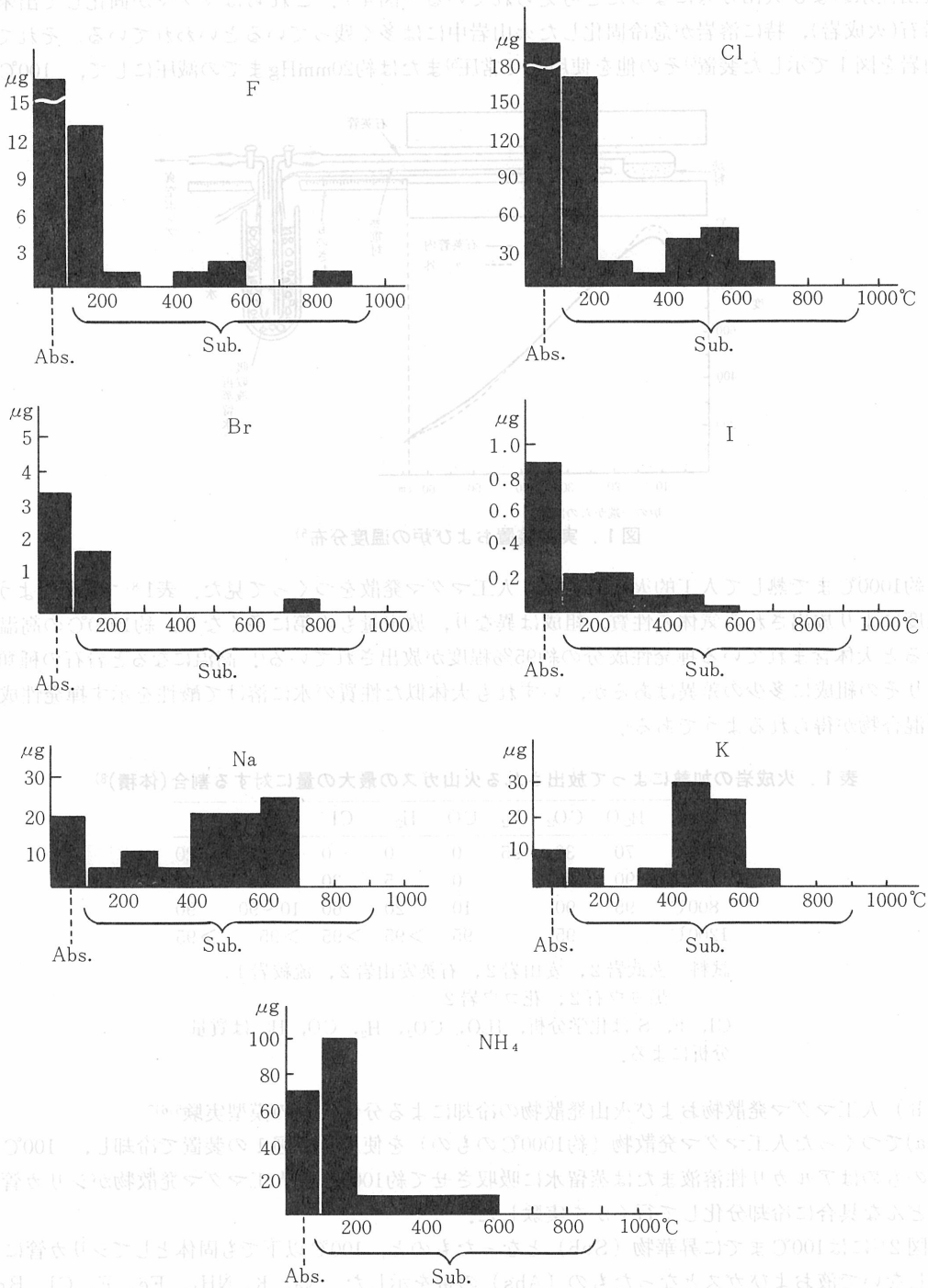


図2. 各成分の分別昇華の様子の例⑥

Sub: 昇華物; Abs: 液およびガス

の一程度である<sup>7)</sup> もし、このようなマグマ発散物があるならば冷却による分化では NaCl 溶液や KCl 溶液は出来ることと思われるが、人工マグマ発散物中に圧倒的に多いハロゲンにより、必ず酸性溶液となり、D.E.White (1957)<sup>10)</sup> の考えているような、火山性温泉の初期の〔塩化物泉〕は中性でなく、強酸性の塩化物泉であることを示す実験結果である。もちろん NaCl と H<sub>2</sub>O との物質系で特殊の条件 (200bars, 725°C)<sup>11)</sup> では約 3% の NaCl 溶液の存在が証明され、マグマからこのような物質が導かれる可能性はあり<sup>11)</sup>これが地表水 (Metecric water) で約10倍に希釈されると White<sup>10)</sup> の考える NaCl 泉ができるという NaCl と H<sub>2</sub>O との平衡系の実験結果がある<sup>11)</sup> これは NaCl と H<sub>2</sub>O との関係だけで他のマグマ発散物については何等の関係のないものである。人工マグマ発散物の高温のものからは必ず酸性の強い水溶液が得られるのである。<sup>5)6)7)</sup> 中性の NaCl 泉はこの酸性の溶液と岩石、その他とが反応した後でないとい生成できないことを示す実験である (Na が Cl に比べて極めて少ない)。

### 2-2. 火山ガス

前記の人工マグマ発散物による模型実験と1000個以上の日本の火山ガスについて化学組成の研究測定を行なって、各種の火山ガスの存在を確認した<sup>11)12)13)14)15)</sup> 高温のマグマからのマグマ発散物の化学組成はそんなに大きな差異がないと思われるが、噴出するまでに各種の変化を受けるので実際の火山ガスの化学組成には、噴出温度および噴出されている地域の特徴を示しながら極めて多種多様なものがある<sup>9)12)</sup> 火山ガスの化学組成は人工マグマ発散物、人工火山発散物の研究でわかるように、そのほとんど全部 (95%以上、体積では98%)<sup>16)</sup>が水であるといってよい。その中に水に溶解すると酸性を示す物質が少量含まれていることがわかっている。表2<sup>13)</sup>に示されるようにこれらの火山ガスを噴出温度によって大別できるのである。<sup>13)</sup> これはマグマ発散物、火山発散物の生成と冷却および他の物質との反応などの相異によって起ってきた大差であろう。火山ガス、温泉ガスなどとなり、千差万別の性質を示している。これらが温泉中に入ると温泉の性質に大きな影響を与えるものであろう。

表2. 火山ガスの分類<sup>13)</sup>

	噴出温度	水以外の化学成分
I	1200°C ~ 800°C	HCl, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> >H <sub>2</sub> S, N <sub>2</sub>
II	800°C ~ 100°C	A : HCl, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> >N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
		B : SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> >N <sub>2</sub> >HCl, H <sub>2</sub>
III	100°C ~ 60°C	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> >N <sub>2</sub> >SO <sub>2</sub> >H <sub>2</sub>
IV	60°C 以下	CO <sub>2</sub> >N <sub>2</sub> >H <sub>2</sub> S

### 2-3. マグマ水および残留マグマ水<sup>17)</sup>

a) マグマ水<sup>9)17)</sup> マグマの中の水の性質には不明の点が多いが、大気圧 (1気圧) の下のマグマ、すなわち溶岩から放出されるマグマ発散物中の水、すなわちマグマ水<sup>9)17)</sup>は、溶岩中に鉄パイプを入れて採取したものがある<sup>9)</sup>

表3には伊豆大島火山三原山のマグマ水<sup>18)</sup>の例を示す。約1000°Cの溶岩から放出されるマグマ発散物をフラスコ中に導き、空気冷却した時に得られた熱水である。1.4N以上の塩酸酸性で100°Cに近いマグマ水には火山ガス<sup>13)</sup>中の SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>などはほとんど溶存しない。また前記人工マグマ発散物でもわかるように鉄パイプを用いたので塩化物となった鉄以外の金属元素は極めて少ないことがわかる。このような高温のマグマ発散物、火山発散物が直接に水に導入されて火山性温泉ができる時には、塩酸酸性の塩化物の濃液の大きな (ここでは Cl=67.6g/l) ものが最初に出来ることを示す事実である。ただし金属元素および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> はあまり多くはないことを示す事

表3. 伊豆大島火山三原山のマグマ水の化学組成<sup>18)</sup>

測定期日	1951年4月1日
温度	約 1000°C
酸の濃さ	1.4N 以上
Cl	67.6g/l
全イオウ	0.16g/l
Fe	69.8g/l*
Si, Ca, Mg, Ti	0
Al	きわめて微量?

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

実でもある。

b) 残留マグマ水<sup>9)17)</sup> マグマや溶岩が固化する時に、岩石と完全に分離しないで、大小さまざまな形で岩石や造岩鉱物、昇華物中に残され常温にまでなったものがあり、液体包有物と呼ばれている。マグマ状態の物質、すなわち溶岩などの中からの高温の水がマグマ水であるならば、冷却して出来た火山岩や造岩鉱物、昇華物中に存在する水は残留マグマ水<sup>17)</sup>と呼ばれるべきである。実際に火山岩中のアンズ状空胞中に存在するものや微細な粒として火山岩中に分散しているものが知られている。表4<sup>17)</sup>にはアンズ状空胞中にフツ石、方解石、炭酸鉄、などの熱水期の鉱物と共存していた残留マグマ水の例を示す。

表4. 残留マグマ水の化学組成(mg/l)

	浜田市 (菅原健博士) <sup>19)</sup> らによる			伊万里 (岩崎ら) <sup>17)</sup> による	今津(福岡市) (国分信英博) <sup>20)</sup> 士らによる
Na <sup>+</sup>	139	491	511	30	115
K <sup>+</sup>	—	120	54.7	29	53.8
Ca <sup>2+</sup>	76	112	92.0	126	15.5
Mg <sup>2+</sup>	22	11	14.0	—	5.1
Fe	4.1	2.3	2.18	0.7	2.2
Al <sup>3+</sup>	11	16	5.4	<0.6	0.05
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.08	14	0.13	0.8	0.1
Cl <sup>-</sup>	170	732	869	10	170
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.4	97	4.4	0.03	0.48
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	21	0.54	0.69	0.005	2.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	173	326	167	4	66
SiO <sub>2</sub>	35	28	24.6	42	1.4
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	47.0	—	—

これは前記マグマ水と異なり、鉱物と共に岩石中に閉じ込められて冷却し、現在までに至っているため、これらの間に互に平衡状態に達しているものとも思われる。マグマから直接に誘導された真性のマグマ水にはまちがいはないが、表4で見られるように、微弱酸性、微アルカリ性はあるが、いずれも中性に近いもので、強酸性・強アルカリ性はない。また空気とはしゃだんされて、岩石中で共存するガス(表5)には遊離酸素はないが、表3に少なかったSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が表4ではSO<sub>4</sub>≒ClからSO<sub>4</sub>>Clまでも存在するのは何故であるか(火山ガス中にはSO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Sがほとんどで、SO<sub>3</sub>は特殊の状態のもの以外は極めて少い<sup>13)</sup>)。なお、これらの残留マグマ水の濃度は表3に

比べて一般に極めて小である。

表5. 島根県浜田市の霞石玄武岩中の残留マグマガスの化学組成 (小山忠四郎博士による)<sup>17)</sup>

	No.13	No.19
O <sub>2</sub>	0.00cc/l	0.00cc/l
N <sub>2</sub>	6.32	13.54
CO <sub>2</sub>	2.25	1.23
H <sub>2</sub>	0.00	0.00
CH <sub>4</sub>	0.00	0.00
窒素の圧力	0.366気圧	0.795気圧

他方、岩石中の微小な間げきに存在する水については、その性質は不明の点が多いが、岩石を高温に熱すると放出されるのでその存在が知れる<sup>9)</sup> また火山昇華物や鉱物中の液体包有物で温厚な水溶液が知れている<sup>9)</sup> 鹿児島県の硫黄島の火山昇華物のシリカの玉滴石中の水<sup>21)</sup>には塩酸が多量に含まれ、普通のものでも1~3Nの濃度で、最高は4.5Nの高濃度のものまでもある。すなわち、マグマ水でも温度、pH,および溶存物質の性質およびその量の各種のものがあることを示している。これが現実のマグマ水である<sup>9)</sup>

2-4. マグマ発散物および火山発散物の凝縮水<sup>9)22)</sup>

a) 凝縮水、マグマ発散物および火山発散物の大部分が水であることは人工マグマ発散物および実際の火山ガスの測定からも知られていて、高温の火山ガスの95%以上(重量)が水であると推定されている<sup>16)</sup> 表6<sup>9)22)</sup>には日本の火山の噴気孔からの凝縮水の例を示す。表3の三原山のマグマ水はマグマ発散物の凝縮水である。

表6. 日本の噴気孔の火山ガス凝縮水の化学的性質<sup>9)22)</sup>

試料	採取年月日	温度	pH	Cl(g/l)	全イオン (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> として) (g/l)	F (mg/l)
大島三原山(溶岩湖)	1951. 4. 1	>1000	(1.4N)	67.6	0.48	—
噴気孔 1	1959. 7	377	1.4	2.780	0.634	64
" 2	—	92	4.4	0.032	0.0074	—
那須茶白山(無限)	1959. 5	540	2.1	0.582	0.058	76
(大穴)	"	116	1.2	2.470	14.40	54
昭和新山カメ岩	1959. 7	約700	(1.8~2.0)	0.524	0.255	186
硫黄島(鹿児島県)	1958. 5	120	(約1N)	34.2	25.7	2450
(御前平)	"	200	(約1N)	42.2	11.9	2720
(カマノクチ)	"	"	"	"	"	"
玉川温泉 東森	1959. 9	100	4	—	0.347	—
" 大噴附近	"	99	4	—	0.494	—
昭和新山*△						
A	1950. 7. 3	101	5.3	5.0	77.0	0
B	1950.10. 1	230	3.0	48.4	77.0	0.2
C	1858. 8.17 18	653±3	1.2~2.0	850~750	>30	200~190
三宅島○	1962.12.10					
三七山 No.1	"	216	1.7	2220	0.5	61
同上 No.4	"	243	2.1	534	5.0	87
溶岩流 No.4	"	292	2.0	508	0.2	245
同上 No.3	"	235	1.9	555	17.5	515

試 料	採集年月日	温 度	pH	Cl(g/l)	全イオウ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> として) (g/l)	F (mg/l)
雄 山	1962.12.10	71	4.7	1	3.0	0
溶 岩 流 No.1	"	254	6.8	302	364	148
同 上 No.2	"	249	8.1	1700	1873	900

△ 水谷義彦, 松尾禎士: 火山II, **3**, 119(1959) (1959)

\* 大蔵武, 香山勲: 日化, **72**, 773(1951)

○ K. Noguchi, S. Ueno, H. Kamiya, T. Nishiido: *Proc. Japan Acad.*, 36 No.6, 364(1963)

火山ガス(表2, 表5)<sup>12)13)</sup>やマグマ発散物(表1, 表3, 表4, 表5)の性質からわかるように凝縮水の性質にも噴出温度の高低とそれらの, 組成と溶解する時の条件によって極めて多種類のものができることがわかり, また, 実際に表6にはそれが示されている. したがって凝縮水の温度も100℃附近になるものと, 100℃以下になるものがある. 100℃以上の火山ガスにはHCl, SO<sub>2</sub>などを含むものが多いので強い酸性を示すことが多く, 表3では1.4N, また火山昇華物シリカの玉滴石中には4.5Nの塩酸性<sup>21)</sup>までであるが, 100℃以下の火山ガスではH<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>などが主成分になるので, 凝縮水は微酸性かほとんど中性になる. 水の温度も低い. すなわち凝縮水は噴出温度で大体の性質の見当はつくが, いずれも酸性側の方であり, アルカリ性になることは特殊の条件の存在が必要である.

三宅島の溶岩流(1962-12-10)<sup>23)</sup>の火山ガスから, アルカリ性(pH=8.1)の凝縮水が認められているだけである. 火山ガスおよびマグマ発散物中にはSO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Sなどは多い(表2)が, 特殊の場合以外はSO<sub>3</sub>は極めて少い. それで高温のものからの凝縮水には, Cl=67.6g/lなどの塩化物の高濃度のものであるが, SO<sub>4</sub>は表2で知られるように, 一般には塩化物に比べて極めて少く, Cl>SO<sub>4</sub>型の水である. 硫黄が酸化されてSO<sub>4</sub>にならない限り, Cl≤SO<sub>4</sub>型の水にはならないのである. 表2でも表6でもSO<sub>4</sub>は硫黄を含む物質を, 全部SO<sub>4</sub>に酸化した時のSO<sub>4</sub>の量であって, 全硫黄〔SO<sub>4</sub>として, Totals(SO<sub>4</sub>)〕とすべきものである.

HClをほとんど含まない火山ガスからの, 凝縮水では逆に塩化物は極めて微量になる. それで採取して少し空气中で酸化されると, ほとんどH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>だけの酸性の凝縮水となるので火山ガスからの, 直接の凝縮水でもSO<sub>4</sub>>Clのものもある. さらにCO<sub>2</sub>の多いガスからはH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>だけのものも生成可能であり, 風穴や鳥地獄などで見られる水滴がこれにあたるのである.

b) 温泉中のマグマ発散物, 火山発散物の量の推定 前項a)では, マグマ発散物および火山発散物からの, 実際の凝縮水であるが, 図3<sup>22)</sup>には火山ガス, マグマ発散物の化学組成から, それら自身のH<sub>2</sub>Oの中に他の成分が, 全部溶解した場合の濃度を示す. ただし, SO<sub>4</sub>は全硫黄を酸化してSO<sub>4</sub>として計算したものである. ClとSとは大体同じ程度の濃度(mol/l)となっている. これは火成岩中の含有量が, ClもSも大体同程度の0.0n%であることと関係があるものかも知れない.

一方日本の温泉中の代表的の大きな酸性泉でも, そのClやSO<sub>4</sub>の濃度はこれらの, マグマ発散物や火山発散物の, 水溶液の濃度に比べて極めて小さい. 図3で見られるように, これらの温泉中のClやSO<sub>4</sub>の濃度は, マグマ発散物や火山発散物の $\frac{1}{10}$ か $\frac{1}{20}$ 以下のものである.<sup>22)</sup>

すなわちマグマ発散物や火山発散物が, これらの温泉をつくるものであるとすると, それらが10倍~20倍以上地下水で, 希釈されないといけないことがわかる.<sup>22)</sup>

この事実は温泉の熱源の方から推定したE.T.Allens(1935)<sup>24)</sup>の結論, および温泉水の水素同位体および酸素同位体の組成の研究<sup>25)</sup>からの結果とも一致した結論であり, さらに温泉中のNaCl

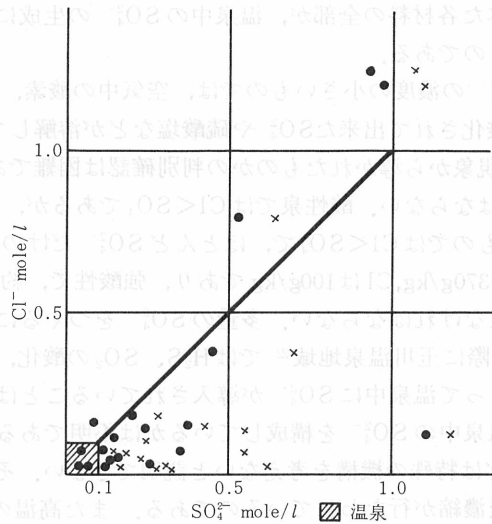


図3 温泉水と火山ガス凝縮水との濃度関係<sup>22)</sup>

がマグマから直接導かれたという考え方から、2-1 b) 項で述べたように、「NaClと水」の系の熱力学的相平衡の研究から得られる最高のNaClの濃度の $\frac{1}{10}$ 以下に地下水で希釈<sup>11)</sup>されているという結論も皆同一のことを示している事実である。

2-5. 温泉水中のSO<sub>4</sub>の生成

a) 温泉中のSO<sub>4</sub>の存在量 日本の温泉832個所のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の平均含有量は1.65g/kgであるが、酸性泉では大きく、「温泉」では1.51g/kg、鉱泉では4.51g/kgで、最高は十勝岳新々噴火口温泉(北海道)<sup>26)</sup>では370g/kgという驚くべき大きな濃度である。その他、微量のSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、ポリチオン酸、H<sub>2</sub>S、遊離硫黄、コロイド硫黄なども認められ、測定されている。<sup>27)</sup> なお温泉ガス中にはH<sub>2</sub>Sが主で、SO<sub>2</sub>は極めて少量である。

b) SO<sub>4</sub>生成の材料 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が温泉中に導入される方法には各種のものが考えられるが、<sup>11)</sup>普通の温泉の本ではいずれも①硫化水素および硫黄を含む物質が地表近くで、大気中の酸素で酸化されて出来たものが温泉中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であって、大気と接触の都合のよい構造の山頂などに酸性泉(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による)があるのはそのためであるとしている。<sup>10)24)28)29)</sup>②硫酸塩が他から溶解してきたり、③海水が混入したり、さらに④火山ガス、その他のマグマ発散物、火山発散物<sup>22)</sup>からの導入などが考えられている。これらのいずれも温泉中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はそのもとなる硫黄は普通の火成岩中の硫黄(約0.0n%)だけではなく、火成岩以外にある硫黄を含む物質をそのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の主な材料と考えているものである。これはV.M.Goldschmidt(1933)<sup>30)</sup>が火成岩の風化現象から海水の成分が来たものとしての研究からは、海水中のCl, S, Bなどの元素の存在量は、火成岩の風化からだけでは、その極め少部分を占めるだけになり、その大部分は火成岩の風化以外の火山現象(火山発散物)により海水中に導入されたものであるという結論と同一の考え方である。この考え方はA.J.Ellisら(1967)<sup>55)</sup>の、温泉中の成分は主として付近の岩石から熱水によって、抽出されたものとする考え方とは全く異なるものである。もし付近の岩石からSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が抽出されとしても、次の項で述べるSO<sub>4</sub>生成機構の同題で知られるように、普通の火成岩からはa項で述べたような濃度の大きいものが、しかも玉川温泉<sup>22)</sup>のように200年間も、絶え間なく小さな湧出口から湧出される現象の説明や、十勝岳新々噴火口温泉<sup>26)</sup>の、370g/kgのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度の生成の説明には、火成岩からのSO<sub>4</sub>の抽出だけでは不可能であると思う。前記の人々もこれを考えた結果の結論で



あろう。もちろん前に述べた各材料の全部が、温泉中の  $\text{SO}_4^{2-}$  の生成に多かれ少かれ、参加していることは当然考えられるのである。

c)  $\text{SO}_4$  生成機構  $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度の小さいものでは、空気中の酸素、地下水中に溶存する酸素、 $\text{Fe}^{3+}$  の酸化作用などで酸化されて出来た  $\text{SO}_4^{2-}$  や硫酸塩などが溶解して温泉中に混入すればよいのである。どの  $\text{SO}_4^{2-}$  がどの現象から導かれたものかの判別確認は困難である。海水混入や硫酸塩鉱床などの溶解では酸性にはならない。酸性泉では  $\text{Cl} < \text{SO}_4$  であるが、高温の火山性温泉では  $\text{Cl}$  の濃度が大きい。低温のものでは  $\text{Cl} < \text{SO}_4$  で、ほとんど  $\text{SO}_4^{2-}$  だけのものもある。前記十勝岳新々噴火口温泉<sup>20)</sup>では  $\text{SO}_4$  は 370g/kg,  $\text{Cl}$  は 100g/kg であり、強酸性で、約 110°C の泉温である。

とにかく硫黄が酸化されなければならない。多量の  $\text{SO}_4^{2-}$  をつくるには  $\text{H}_2\text{S}$  の酸化より、 $\text{SO}_2$  の酸化が有利である。実際に玉川温泉地域<sup>22)</sup>では  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  の酸化,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{S}$  などの酸化, または硫酸塩の溶解などによって温泉中に  $\text{SO}_4^{2-}$  が導入されていることはわかるが、それらが何処で、どのくらいの割合で温泉中の  $\text{SO}_4^{2-}$  を構成しているかは不明である。十勝岳新々噴火口温泉中の  $\text{SO}_4 = 370\text{g/kg}$  などは特殊の機構を考えないと説明できない。そこでは酸化現象以外に火山ガスの連続的供給と蒸発濃縮が行なわれているのである。また高温の火山ガス中に多い  $\text{SO}_2$  は、温泉ガス中にはほとんどなく、極めて少差で 0.1% 以下になっている。 $\text{SO}_2$  は低温では特に水によく溶けるが、 $\text{H}_2\text{S}$  はそんなに多くとけないで、火山ガスの低温の部分の酸性のところには多く残って噴出されているのである。 $\text{SO}_2$  や  $\text{H}_2\text{S}$  は温泉に吸収されて酸化されて  $\text{SO}_4^{2-}$  となるので、温泉ガスとして噴出されているのは、 $\text{SO}_4^{2-}$  になりそこねた残りのガスであり、これが多いことはむしろ  $\text{H}_2\text{S}$  は  $\text{SO}_4^{2-}$  にはあまりならないで残ったことを示す事実の一端であろう。実際に  $\text{SO}_2$  が  $\text{SO}_3$  に酸化されることの困難さや、 $\text{H}_2\text{S}$  の空気中の酸素で酸化されることの困難さは、反応速

表 7. 玉川温泉の性質<sup>22)</sup>

温度 98°C, pH ≒ 1.2

温泉水の湧出量 =  $9.3 \times 10^9 \text{ k/min} = 1.3 \times 10^7 \text{ l/day} (1.3 \times 10^4 \text{ ton/day})$

放出熱量 =  $1.2 \times 10^9 \text{ Kcal/day} = 4.2 \times 10^{11} \text{ kcal/yr} (\approx 1.7 \times 10^{22} \text{ erg/yr})$

	含有量 (g/l)	湧出量	
		(g/day)	(g/yr)
蒸発残留物	3	$4 \times 10^7$	$1.5 \times 10^{10}$
Cl	3	$4 \times 10^7$	$1.5 \times 10^{10}$
$\text{SO}_4$	1.2	$1.5 \times 10^7$	$5.6 \times 10^9$
F	0.1	$1.3 \times 10^6$	$4.7 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{S}$	0.02	$2.6 \times 10^5$	$9.4 \times 10^7$
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	0.3	$4 \times 10^6$	$1.4 \times 10^9$
Fe	0.1	$1.3 \times 10^6$	$4.7 \times 10^8$
Al	0.2	$2.6 \times 10^6$	$9.4 \times 10^8$
Pb	0.001	$1.3 \times 10^4$	$4.7 \times 10^6$
Na	0.06	$7.8 \times 10^5$	$2.8 \times 10^8$
Ra	$20 \times 10^{-12}$	$2.6 \times 10^4$	0.09

度の測定から知られている<sup>31)</sup>とところが表 7<sup>22)</sup>で示すように代表的火山性酸性泉である玉川温泉では、 $\text{Cl} = 3\text{g/l}$ ,  $\text{SO}_4 = 1.2\text{g/l}$  で約 200 年間も 1 時間に  $10^4 \text{ l}$  にも達する大量の湧出をつづけているので、普通の火成岩からの硫黄が酸化されて、玉川温泉の大沸泉の湧出口に集ってくる機構では説明が極めて困難である。またたとえ火山発散物 (マグマ発散物) の酸化としても  $\text{SO}_2$  や  $\text{H}_2\text{S}$  の

空気中の酸素による直接酸化でも少量ならば可能性はないことはないが、表7のように多量になると、この濃度の生成は極めて困難である。例えば①0℃の水でも1ℓに溶存する酸素の量は極めて少く、H<sub>2</sub>Sを23mg/l、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>を90mg/lのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>にすることができるだけで、玉川温泉の $\frac{1}{10}$ 以下の濃度にしかならない。②地下の空気酸化される場合を考えると、その残りの窒素が温泉ガスとして噴出されなければならないが、玉川大沸泉の温泉ガスはあまり多くなく、N<sub>2</sub>はその中の5% (1.4~1.6%) ぐらいで、これも多量の高濃度のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の生成にはならない。③他方温泉中のFe<sup>3+</sup>が酸化することがある。1g/lのFe<sup>3+</sup>はSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を850mg/lのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とするが、玉川温泉のFe=0.1g/lでは、全部がFe<sup>3+</sup>であったものがFe<sup>2+</sup>になったとしてもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は85mg/lができていただけである。④SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含む火山昇華物、火山灰層、硫酸塩鉱床などからの溶解も考えられる。これらは一般に、一次的に濃厚なものができるが、次第に変化し、200年間も大量の湧出がつづくことはできない。⑤著者ら<sup>32)</sup>は火山発散物中のSO<sub>2</sub>が地下水にとけてH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>となり、これが次のように自己酸化還元反応でH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が生成されるものと考えて、模型実験を行なつて、H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>からは多量のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が容易に生成するが、H<sub>2</sub>Sの酸化ではうまくできないことを確かめた。表8 a) b)にはそれを示す。



表8 a) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>の自己酸化還元反応によるH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の生成

岩石粉末	実験条件	残留H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> の量(mM)	生成したH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> の量(mM)	生成した硫黄(S)の量(mM)	SO <sub>4</sub> 生成の割合(%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /S
ナシ	A	6.51	2.36	1.10	23.6	2.1
	B	3.43	3.79	1.80	37.9	2.1
玄武岩	A	0.69	5.96	2.38	59.6	2.5
	B	0.36	5.68	2.69	56.8	2.1
安山岩	A	0.26	5.89	2.75	58.9	2.1
	B	0.14	5.25	2.95	52.5	2.1
花コウ岩	A	1.03	5.60	2.70	56.0	2.1
	B	2.68	3.89	1.72	38.9	2.3

実験条件A：岩石粉末2gを0.5MのH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>の溶液20mlと混合

実験条件B：岩石粉末2gを0.5MのH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液と0.5M塩酸の混合溶液と混合

これらをアンプルにつめて、CO<sub>2</sub>を通して空気を透い出して105℃に熱して、1週間反応させて、硫酸の生成量を見た。

表8 b) 100℃における酸素と硫化水素との溶液中の硫酸の生成

フラスコ中に500mlの蒸留水中に20gの岩石粉末を加えて、H<sub>2</sub>S+O<sub>2</sub>(1+2)の混合ガスを100℃の水浴で熱してあるフラスコ中に約12週間連続通して水溶液中に生成された硫酸を測定した。

岩石粉末	溶液中を通ったH <sub>2</sub> Sの量	生成した溶液のpH	生成した硫酸の量	
			mg	生成割合(%)
ナシ	1500 l	3.3	10.3	15×10 <sup>-6</sup>
玄武岩(伊豆地方)	1500 l	4.3	667.	100×10 <sup>-6</sup>
玄武岩(大島火山)	1200 l	3.1	146	27×10 <sup>-6</sup>
安山岩(玉川温泉)	1200 l	3.2	119	22×10 <sup>-6</sup>
石英安山岩(三瓶山)	1200 l	3.2	90	17×10 <sup>-6</sup>
流紋岩(神津島)	1900 l	3.4	54	6×10 <sup>-6</sup>
花コウ岩(筑波山)	1900 l	3.2	88	10×10 <sup>-6</sup>
緑色凝灰岩	1200 l	3.4	113	21×10 <sup>-6</sup>

他方酒井均ら(1958)<sup>33)</sup>は火山ガス中の硫黄同位体の組成の測定を行ない同一火山の火山ガスのSO<sub>2</sub>の中には常にH<sub>2</sub>Sより重い同位体の多いことを示し、小穴進也ら(1966)<sup>34)</sup>は玉川温泉などのSO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、および温泉水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の中の<sup>34</sup>S/<sup>32</sup>Sの測定を行なって玉川温泉大沸泉の温泉水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の大部分はSO<sub>2</sub>の酸化されたものであることを同位体組成の研究から結論し、著者らの考え方を支持している。小穴氏ら<sup>34)</sup>はさらにH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>が酸化されて行く過程の中で単体硫黄の加水分解によってもH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の生成されていることを結論している。3S+3H<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>Sとしかく、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の生成には各種の反応があり、それらが多かれ少かれ各温泉中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の生成に関係しているものであろう。各温泉について、これらの割合が決定されるとはじめて、温泉中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の起源がわかることになる。

## 2-6. マグマ発散物および火山発散物の分化現象と各種の温泉の生成<sup>35)</sup>

a) 火山性温泉 鎌田政明(1965)<sup>36)</sup>は火山性温泉の定義を試みているが、大木靖衛ら(1975)<sup>37)</sup>は定義をしていない。一般には明かに火山活動に直接に関係していると思われる、大きな温泉を考えているようである。

火山性温泉の定義をすることは、2-4 b) 項で知れるように高温の火山発散物の、10倍~20倍以上の地下水と混合しなければ、普通の温泉ができないのであるから、極めて困難である。ここでは、火山発散物、マグマ発散物が参加してできている温泉ということにしておく。その火山発散物やマグマ発散物は、2-1項から2-4項までに述べたように、各種物質がその分化現象〔図4 a) b)〕によって生成しているのである。

このような分化過程の中のどこの物質群と10倍、20倍の地下水とが混合するかによって極めて多種類の温泉のできることがわかる。例えばマグマ水でも高温の強酸性の高濃度のものから、常温の中性附近の含有物質の量もあまり多くないものまでであるのである。また混合する地下水が淡水、塩水、海水、化石水、雨水などあってもよいのであり、さらにこれらが各種の性質の地層を通過して地表に湧き出るので、それらと相互作用(各種の反応)を行なって、物質交換が起り、起源は明らかに火山性の温泉であるにも拘らず、生物質、有機物を含んでいたり、生物の化石などまで含んでいるものがある。

他方、全々火山現象と無関係なところの温泉である非火山性温泉と呼ばれているものがある。

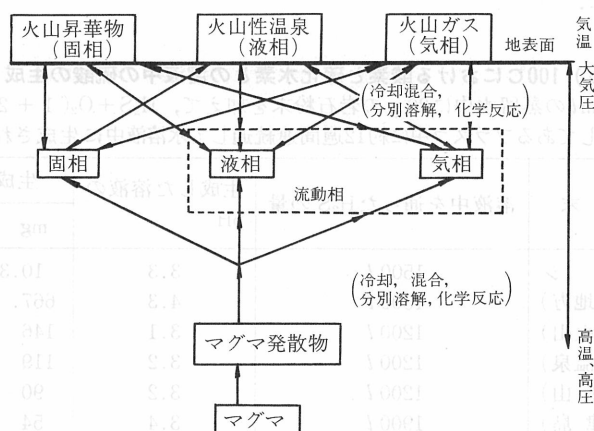


図4a. マグマ発散物からの火山発散物の生成

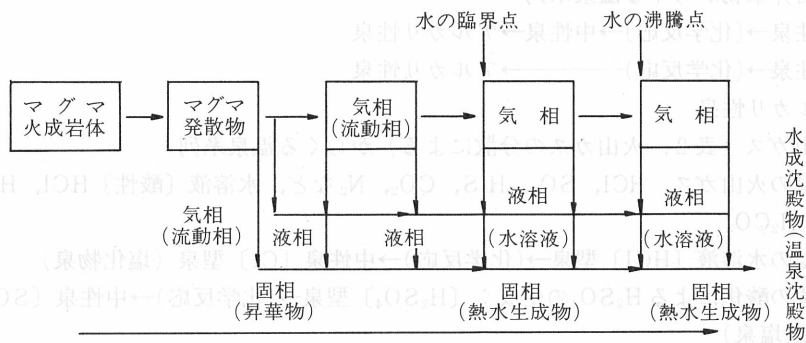
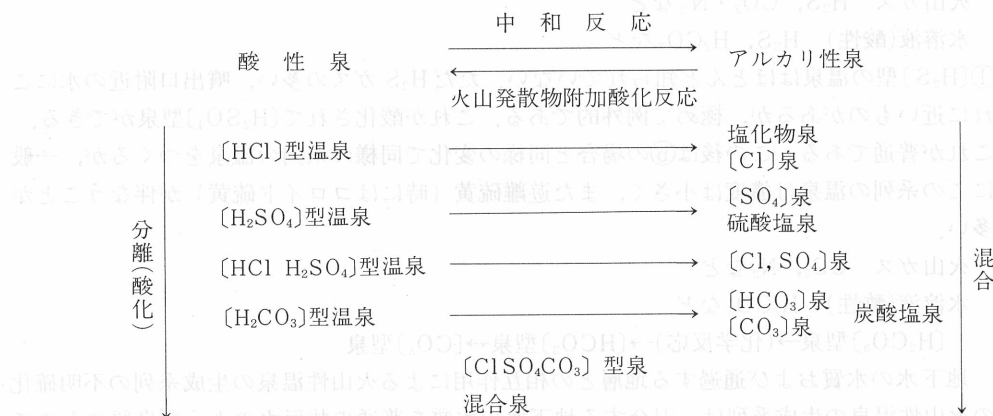


図4b. マグマ発散物の正常の冷却による火山発散物生成のありさま

これは現在の火山活動との関係であり、温泉中の物質そのものをいっているわけではないし、またそれらを明確に決定することが不可能なことがある。例えば、火山爆発、火山噴火で噴出放出された火山灰、または火山チリ、火山ガスなどが大気を通して、また雨水や流水に伴なって、地下水に入ってきて温泉中に入っていないことの証明は極めて困難である。

b) 火山性温泉の生成系列 a)項のように火山性温泉には各種のものができる。ハロゲン元素、硫黄、炭素、などはマグマ発散物、火山発散物中に多いが、金属元素は極めて少ない。逆にCl, S, Cなどは金属元素と異り、普通の火成岩中には極めて少量(0.0n%)である。温泉中に非常に多い塩化物、硫酸塩、炭酸塩などは普通の火成岩以外に、その主要な供給源があると考え、火山発散物、マグマ発散物からくる温泉中の主要な陰イオンによる温泉の種類別の生成を見ている。陽イオンの方はこのように、陰イオンとは別の複雑な行動を示している。それでここでは前記の各発散物の分化現象およびその反応過程から導かれる火山性温泉の生成系列を、ただ陰イオンの生成の立場からだけで整理して見た<sup>35)</sup>次にその大体を示すが、表9にはその一般的生成系列の大体を示す。

表9. 火山性温泉間関係



b-1) ① マグマ水からくる温泉系列

- ① 酸性泉→(化学反応)→中性泉→アルカリ性泉
- ② 中性泉→(化学反応)→アルカリ性泉
- ③ アルカリ性泉

## b-2) 火山昇華物からくる温泉系列

- ① 酸性泉→(化学反応)→中性泉→アルカリ性泉
- ② 中性泉→(化学反応)→アルカリ性泉
- ③ アルカリ性泉

## b-3) 火山ガス(表2, 火山ガスの分散による)からくる温泉系列

- ① 高温の火山ガス, HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>など, 水溶液〔酸性〕HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

① 高温の水溶液〔HCl〕型泉→(化学反応)→中性泉〔Cl〕型泉(塩化物泉)

② 硫黄の酸化によるH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の生成:〔H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>〕型泉→(化学反応)→中性泉〔SO<sub>4</sub>〕型泉(硫酸塩泉)

③ ①と②との混合で〔HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>〕型→〔H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・HCl〕型→(化学反応)→中性泉〔Cl・SO<sub>4</sub>〕型泉

④ 分離したCO<sub>2</sub>が水に溶けるか, または化学反応が進みpHが大きくなるとCO<sub>2</sub>が溶解〔H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>〕型泉(炭酸泉)→(化学反応)→〔HCO<sub>3</sub>〕型泉→〔CO<sub>3</sub>〕泉→炭酸塩泉

⑤ 分離しない閉鎖系では, 全部が混合して反応が進むと〔HCl〕型泉→〔HCl・H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>〕型泉→〔Cl・SO<sub>4</sub>〕型泉→〔Cl・SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>〕型泉→〔Cl・SO<sub>4</sub>・HCO<sub>3</sub>〕型泉→〔Cl・SO<sub>4</sub>・CO<sub>3</sub>〕型泉(混合型泉)

①系列のものには高濃度のものがある。

- ② 火山ガスSO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>など.

水溶液(酸性), H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>など.

ここでは〔HCl〕型, 〔Cl〕型の温度は生成しない(混合する地下水中のCl<sup>-</sup>以外はCl<sup>-</sup>は少量である). 硫黄の酸化

①〔H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>〕型泉→(化学反応)→中性泉〔SO<sub>4</sub>〕型泉(硫酸塩泉)

②〔H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>〕型泉→(化学反応)→〔HCO<sub>3</sub>〕型泉→〔CO<sub>3</sub>〕泉, 炭酸塩泉

③ ①と②とが混合して生成する時

〔H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>〕型泉→〔SO<sub>4</sub>〕型泉→〔SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>〕型泉→〔SO<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>〕型泉→〔SO<sub>4</sub>・CO<sub>3</sub>〕型泉

- ③ 火山ガス H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>・N<sub>2</sub>など

水溶液(酸性) H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>など

①〔H<sub>2</sub>S〕型の温泉はほとんど知られていない. ただH<sub>2</sub>Sガスの多い, 噴出口附近の水にこれに近いものがあるが, 極めて例外的である. これが酸化されて〔H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>〕型泉ができる. これが普通である. この後は②の場合と同様の変化で同様の系列の温泉をつくるが, 一般にこの系列の温泉は濃度は小さく, また遊離硫黄(時にはコロイド硫黄)が伴うことが多い.

- ④ 火山ガス CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>など

水溶液(酸性) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>など

〔H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>〕型泉→(化学反応)→〔HCO<sub>3</sub>〕型泉→〔CO<sub>3</sub>〕型泉

## b-4) 地下水の水質および通過する地層との相互作用による火山性温泉の生成系列の不明確化

以上の火山性温泉の生成系列は, 混合する地下水の水質を普通の井戸水のような良質のもので, 火山発散物によって主として温泉の, 陰イオンや酸性が決定されることを前提としているもので, その他の系の物質の混入は考えていないのである. これに反して実際に温泉形成のために, 混合する地下水が普通の井戸水と異なる雨水, 淡水, 塩水, 汚染水, 化石水, 海水など各種のものになり, その混合の方法および割合も多種多様のものになり, さらに各種の性質の地層を通過する場

合の各種の相互作用（各種の反応）によって各種の変化が起るので、一般には前に述べた温泉生成系列の温泉の型に大きな変化が起きて、これらのかんたん単純な生成系列の性質が変化して行くのである。その中の陰イオンや酸性の性質などが主として混合する地下水や通温する地層の性質に支配されることになり、火山性という意味が次第にうすれ、遂には不明になるものもある。非火山性温泉との差異がほとんどなくなり、一般に普通の温泉として取扱われることにもなる。

c) マグマ発散物および火山発散物の分化過程から説明されている火山性温泉などの例

前記2-6節b)項では火山発散物が、良質の地下水に単純に溶解し、分離し、その中で $H_2SO_3$ や $H_2S$ などが酸化されて $H_2SO_4$ が生成し、また周囲および通路の岩石鉱物などと反応して次第に中性からアルカリ性になって行く時の、最もかんたんな通常の変化を陰イオンの方面からだけで、火山性温泉の生成系列を系統的に整理したものである。ところが、実際には、すでにb)項の終りの部分でも述べたように、各種の性質の地下水や他の温泉までもが混合するので、温泉の性質の変化分化も極めて複雑になってきていることを示してきた。さらに一般には、一つの反応過程が完全に終らない間に他の反応が次々とそれらに重なり合って、いくつもの反応が同時に起きてきたり、また前の反応が未完のまま途中で打切られて他の反応が進行したり(平衡系でない)して、複雑に重さなり合って進行して、現実の温泉が生成されているものである。地下水などの性質や混合の割合なども変化するので生成される温泉の性質も時間的に、著しく変化するものもある(十勝岳新々噴火口温泉)<sup>26)</sup>。それで、現実の個々の温泉が火山性温泉の生成系列のどの位置に相当するものであるかは、研究不足もあって、まだ何とか説明できる温泉は極めて少い。次にそれらの例を示す。

c-1) ある地域の深部にマグマ発散物が導入されていて、深い部分ですでに $HCl$ や $SO_2$ などの大部分が除去され、それから導かれる塩酸、塩化物、硫酸、硫酸塩などの濃い温泉が深く掘った人工温泉で得られ、地表ではそれらと分離した $SO_2$ 、 $H_2S$ のため、硫酸、硫酸塩などを含む温泉が湧出しているだけの温泉地域がある。例えば箱根大涌谷<sup>38)39)40)</sup>、鬼首地域<sup>41)</sup>、玉川温泉<sup>22)</sup>など。

深い所で早い時期に分離した $[HCl]$ 型および $[HCl \cdot H_2SO_4]$ 型温泉は中和反応のため中性附近となって平地の部分に湧き出す。他方火山ガスとして分離した $SO_2$ や $H_2S$ は地表の比較的高い部分にまで進み、空気と接触しやすい地形の部分で酸化された $[H_2SO_4]$ 型の酸性泉がまだ中和反応のあまり進まない間に地表に湧出している現象が、上記以外の温泉地域でも認められる現象である。Allenら(1935)<sup>24)</sup>は米国Yellowstone国立公園などにもこれを認め、酸性泉は全部 $[H_2SO_4]$ 型の温泉と考えて、酸性泉は空気酸化に都合のよい地形の地表近くや山頂付近にあり、 $[HCl]$ 型温泉の中和反応が進んだ $[塩化物]$ 型温泉などが低い土地から湧出するものと思ったようである。実際に日本でも $[HCl]$ 型の酸性温泉はあまり多くなく、酸性温泉は $SO_4 > Cl$ の型が圧倒的に多く、<sup>27)</sup>  $[HCl]$ 型温泉から分離した火山ガス $SO_2$ や $H_2S$ などの、酸化で硫酸となった $[H_2SO_4]$ 型、 $[HSO_4]$ 型、 $[SO_4]$ 型の温泉であることが多い。White(1957)<sup>10)</sup>は火山ガスと水とで酸性の $[HCl]$ 型の火山性の水ができることは認めていて、それが周囲や通路の岩石などと反応中和してできた中性の $[NaCl]$ 型水を火山性温泉の最初の型のものとしている。これは $[NaCl + H_2O]$ 系の熱力学的平衡関係の研究<sup>11)</sup>でその存在が認められているので、火山ガスによる酸性泉の生成を知りながらこめを重視したものである。前記b)項で示したように、これは $[HCl]$ 型 $\rightarrow$  $[Cl]$ 型温泉とした方が無理はないと思う。ことに火山性温泉の最初の型の温泉という意味が、b)項の説明でわかるように、各系列の最初のものに相当するので各種のものがあるわけである。White(1957)<sup>10)</sup>のように只一種の原型とすることは困難である。

c-2) 地下深所で分離して別々の場所に噴出、湧出、している温泉の例としてはアトサヌプリ<sup>40)</sup>、登別温泉<sup>42)43)</sup>、玉川温泉<sup>22)</sup>などで知られている。分離した火山ガスの $SO_2$ や $H_2S$ などが山の高い部分

などで酸化されて〔 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 〕型の温泉をつくり、その中には $\text{Cl}^-$ の極めて少ないものがあり、〔塩化物〕型温泉、〔 $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ 〕型の濃厚の酸性泉と相当はなれたところに湧出しているものがある。松川温泉や松川の地熱発電用入井蒸気井などは〔塩化物〕型のもと分離した火山ガスによって出来ているものと思う。<sup>44)</sup>

c-3) 一地域の温泉群、噴気孔群の性質がマグマ分化現象で美事に説明されている例として、太田一也(1973)<sup>45)</sup>の研究した霊仙火山地域における火山性温泉の生成機構の模式図を図5に示す。

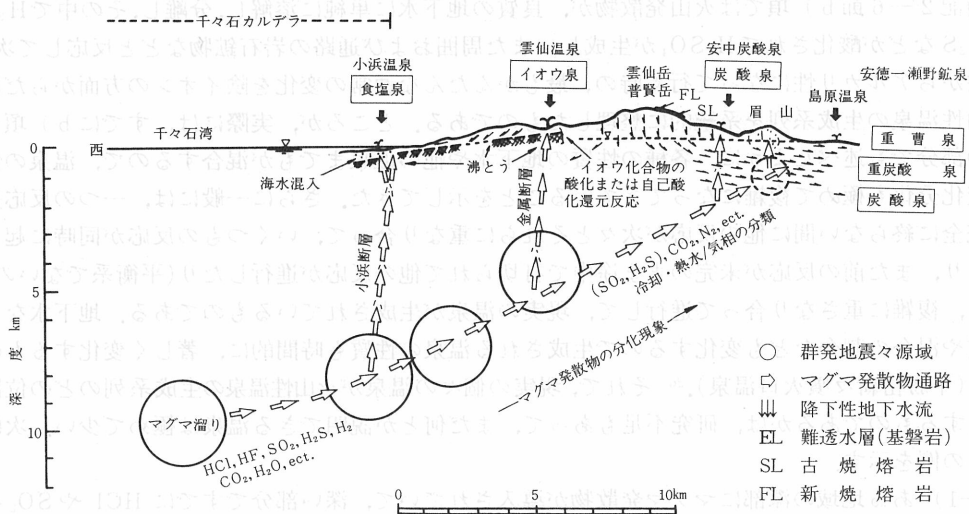


図5. 霊仙火山地域における火山性温泉の生成機構模式図(太田一也(1973))

### 3. 放射能泉の生成

#### 3-1. 放射能泉

表10<sup>46)</sup>および表11<sup>47)</sup>で見られるように、一般の井戸水、河川水、海水などの一般の天然水に比べて極めて多量の Ra や Rn を含む温泉がある特定の場所に認められ、放射能泉として利用されている。Joachimsthal 鉱泉(チェコスロバキア)などのような、放射性鉱物の産地では、それらの鉱物から放射性元素が、温泉中に溶解導入されるので説明がつく。

ところが池田鉱泉(島根県)や、増富鉱泉(山梨県)などでは付近に放射性鉱物の産出はなく、また地盤を構成している花コウ岩も決して特別なものでなく普通のもので、池田鉱泉では  $Ra = 0.68 \sim 0.46 \times 10^{-12} \text{ g/g}$ ,<sup>47)</sup> 増富鉱泉では  $Ra = 0.76 \times 10^{-12} \text{ g/g}$  で,<sup>47)</sup> むしろ少ない方である。

放射能泉は花コウ岩地方の中性に近い  $\text{CO}_2$  を、含む食塩泉質の温泉に多い<sup>27)</sup>が、代表的な火山性温泉の前記の玉川温泉<sup>22)</sup>のように、高温(98°C)の強酸性(pH=1.2)にも知られ、特にここでは温泉沈殿物として、放射性鉱物の北投石の産地として知られているのである。

このように、ある特定の地域に何故に Ra や Rn がこのように多量に集って、小さな湧出口から長年月湧出しつづけているのであろうか? Ra や Rn は親元素や先祖の元素の Th, Io, U などと化学的性質が異なるので、天然に起る地球化学的現象の間に U, Th などと分離して存在することができ、Ra は半減期が1620年であるので相当長期間地球上に独立して存在できるのである。ことに Rn は化学的に不活性な常温で気体の元素であるので、親元素の Ra などと全く別の行動をとることができるのである。本文では主として、Ra—226およびRn—222とをトレーサーとして放射能泉の生成の模型実験を行なった結果を述べる。

表10. 日本の温泉のラドン含有量の測定値(2000マッヘ以上)<sup>46)</sup>

温 泉 名	泉温(°C)	Rn 含有量(マッヘ)
増富鉱泉 A 9	14.5	12000
増富鉱泉 A 49	22.0	9230
増富鉱泉 A 84	15.0	7130
池田鉱泉 No. 8	—	4330
増富鉱泉 A 83	—	4330
増富鉱泉 A 92	—	3210
池田鉱泉 No. 9	16.6	2750
池田鉱泉 No. 4	15.2	2610
井戸水		0.00~1
不忍の池		0.03
海水		0.00~0.30

表11. 日本の温泉のラジウム含有量<sup>47)</sup>

温 泉 名	泉温(°C)	Ra 含有量(×10 g/l)	Rn 含有量(マッヘ)
有馬新温泉	60.0	382	—
有馬多越鉱泉	21.0	111.05	—
玉造温泉	—	97.14	—
有馬本温泉	46.0	93.8	0.3
増富鉱泉(和田松場)	13.0	84.36	6.1
池田鉱泉 3号泉	20.0	72.7	291
"    8号泉	17.6	58.6	2190
"    2号泉	18.0	58.0	196.6
"    1号泉	16.8	55.2	171
湯抱温泉 2号泉	32.0	48.5	22.46
阿久根温泉 1号泉	—	42.9	—
池田鉱泉 4号泉	32.3	35.1	95.3
湯抱温泉 1号泉	15.0	33.9	2120
井戸水	—	0.00	—
筑後川	—	0.00	—
海水(黄海, 支那海)	—	0.04~0.15	—

3-2. Rnの溶解実験およびRn放出能<sup>9)46)47)</sup>

放射能鉱物<sup>48)</sup>および放射性物質を多く含む岩石<sup>49)</sup>からのRnが、Raとはなれて水中に溶解して行くことは多数の研究<sup>50)</sup>で知られているが、放射性鉱物やRaを多く含む岩石など以外の普通の岩石、鉱物、土壌などからのRnの溶出量は少なく、(特殊の過程がない限り)表10のようなRnの大きな濃度にはならないのである。他方、温泉沈殿物中には普通の岩石の1000倍以上にも達する多量のRaを含むものが認められている(表12)ので、著者(1943)<sup>51)</sup>はこれがあれば、温泉中のRnの濃度を十分に供給できるものではないかと思ひ、次のような放射能泉生成の模型実験を行なつて、実際に極めて大きなRn濃度の人工放射能泉をつくることができた。<sup>46)</sup>表13にはその例を示す。この考え方に黒田和夫(1944)<sup>46)</sup>も賛成し、温泉沈殿物中のRaの量から温泉中のRnの量は十分供給できることを計算して示している。

このようにRaを多く含む温泉沈殿や、温泉沈殿物などに汚染された岩石、土壌などからは普通の岩石や土壌とは異なり、極めて多量のRnが放出されることがわかつた。ただ同量のRnを含む物質でも、その性質により、Rnを放出する能力(Rn放出能)が著しく異つてくることも表



表12. 日本の温泉の温泉沈殿物のラジウム含有量の例

温泉名	Ra含有量( $\times 10^{-12}$ g/g)
池田鉱泉1号泉(1944-6)	884
〃(1944-6-27)	950
池田鉱泉2号泉(1939-10)	687
〃(1943-8)	789
池田鉱泉8号泉(1944-6)	62.5
湯抱温泉(1939-8)	202
〃(1939-10)	47.5
増富鉱泉	175
有馬新温泉	17.8

表13 a) 温泉の湧出量とラドン放出能との関係の模型実験

池田鉱泉第1号泉沈殿物 ( $Ra=884 \times 10^{-12}$ g/g 主成分水酸化鉄)

試料 50g, びんの容積, 279cc

- 実験 1. 空気 152cc, 水 35cc, 泥 92cc, 測定時の気温 9.8°C  
(昭和20年1月18日)  
水中のラドン含有量: 292 マッヘ  
空気中のラドン含有量: 708 マッヘ  
ラドン放出能: 97.0%
- 実験 2. 空気 5cc, 水 195cc, 泥 79cc, pH 7.6~7.8, 測定時の気温 29.0~30°C  
(昭和20年9月13日)  
水中のラドン含有量: 476 マッヘ  
空気中のラドン含有量: 2300 マッヘ  
ラドン放出能: 85.8%
- 実験 3. 空気 125cc, 水 75cc, 泥 79cc, pH 7.6, 測定時の気温 20.3°C  
(昭和20年10月24日)  
水中のラドン含有量: 147 マッヘ  
空気中のラドン含有量: 607 マッヘ  
ラドン放出能: 71.5%
- 実験 4. 空気 5cc, 水 195cc, 泥 79cc, 測定時の気温 19.0°C  
(昭和20年11月27日)  
水中のラドン含有量: 382 マッヘ  
空気中のラドン含有量: 1370 マッヘ  
ラドン放出能: 66.9%

12からわかるであろう。地震時のRnの含有量の変化にはこれも大きな原因の一つである。<sup>52)</sup> 測とにかくRaを多く含む温泉沈殿があれば、温泉中のRnの量の供給は可能なことが証明できたのである。<sup>46)</sup> 実際に、著者(1942)は温泉沈殿物の多い所から、湧出している小湧泉を求めて、池田鉱泉第8号泉で3870マッヘ(その後)4330マッヘに達するものを発見した。<sup>46)</sup> その後黒田和夫博士<sup>46)</sup>もこのような見地から増田鉱泉で驚くべき高濃度のRnを含む小湧泉を数多く発見した(表10)。なおこの実験(表12)では①Raが多くなければRnの量も多く放出されない、②Rnの放出能は各種の条件で変化する。特に水とガスとおよびその比で著しく異なる。③Rnの放出能の大きくないところにはRnの濃度は大きくはならないことが多い、などが明かになった。

### 3-3. Raの溶解実験

普通の放射性鉱物<sup>48)</sup>や岩石およびその造岩鉱物<sup>50)</sup>からは、Rnは水の中に抽出されるが、Raは溶解してこないという多数の実験がある。他方I.D.Kurbatov(1934)<sup>49)</sup>は粗面岩はどうも温泉に、汚染されているようである。それで著者<sup>47)</sup>は温泉沈殿物から、各種の溶液や酸によるRaの溶解の模

表13b) ラドン放出能に対する物質の影響  
 実験試料湯抱温泉沈殿物 (主成分炭酸カルシウム)  
 $Ra=46.7 \times 10^{-12} \text{g/g}$

200gを1ヶ月間封入

実験番号	媒質及びその量	放出したラドンの量 ( $\times 10$ curie)	ラドン放出能(%)
1	空気 1000cc	3.17	3.39
2	{ H <sub>2</sub> O 900cc 空気 100cc	7.59	8.14
3	{ H <sub>2</sub> O 900cc CO <sub>2</sub> 飽和 空気 100cc	7.43	7.95
4	{ 1% NaCl 溶液 900cc 空気 100cc	5.36	5.94
5	{ 1% NaCl 溶液 900cc 空気 100cc CO <sub>2</sub> 飽和	8.49	9.10
6	{ 1% NaHCO <sub>3</sub> 溶液 900cc 空気 100cc	4.33	4.64
7	{ 1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 溶液 900cc 空気 100cc	6.76	7.23

型実験を多数行なって、Raが温泉の中に溶解してくことを証明した(表13)。もちろんRaの含有量の大きいものからは、Raの濃度も大きくなる(Raの量が多ければ一層よい)。それでさらにこれらのRaを多く含む物質中のRaの起源の問題があるので、今までの研究者と異なり、酸性の各種の塩類の水溶液で、普通の岩石からのRaの抽出を波多江一郎(1960)<sup>58</sup>が試み、酸性で塩類が多く、温度の高い時には、表14に示すように $10^{-12} \text{g/l}$ 程度。すなわち、海水中のRaの濃度程度のもが溶解することを表明した。

表14. 温度沈殿物 ( $Ra=331 \times 10^{-12} \text{g/g}$ ) (g/100ml 溶液) および花コウ岩 ( $Ra=1.05 \times 10^{-12} \text{g/g}$ ) (10時間約100°Cの400ml 溶液) からのRaの溶解実験 (\*印は花コウ岩)

試料(g)	溶 液	Ra( $\times 10^{-12} \text{g}$ )(溶解の割合(%))	
1.0269	H <sub>2</sub> O(CO <sub>2</sub> 飽和)	0.61	(0.18)
1.0401	1% NaCl	0.26	(0.07)
1.0300	20% NaCl(CO <sub>2</sub> 飽和)	18.7	(4.64)
1.1592	50.4% CaCl <sub>2</sub>	60.3	(13.3)
1.1432	50.4% CaCl <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> 飽和)	74.5	(16.6)
50.04*	H <sub>2</sub> O(pH5.73→8.08)	—	(0.21)
20.00*	H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> (pH5.63→6.30)	—	(1.73)
20.04*	NaCl(100g)(pH4.89→9.50)	—	(6.57)
19.97*	pH=1 (pH0.59→1.35)	—	(5.75)
19.93*	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O(26.4g)(pH1.54→0.77)	—	(43.3)

### 3-4. Raの濃縮

Raが $10^{-12} \text{g/l}$ 程度の濃度である海水からの沈殿物である赤粘土やマンガン瘤にRaが著しく濃縮されていることはすでに知られている(海水の約17万倍まで)<sup>54</sup>放射性元素のキャリアーや捕集剤として各種の実験も行なわれてきた。中井敏夫博士(1940)<sup>47</sup>の研究で、鉄の水酸化物でマンガン少量含むものが一番効果のあることが明かにされている。これらは大体水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などであるので、著者<sup>47</sup>は強酸性の玉川温泉などのRaの存在の説明のために酸性溶液からのBaSO<sub>4</sub>によるRaの濃度実験も行なってきた。表15にはこれらの中から放射能泉の生成に関係

の強い実験例の2, 3を示す。

表15 Raの濃縮実験<sup>47)</sup>

A) Fe(OH)<sub>3</sub>によるRaの共沈

(Ra標準溶液(Ra=109×10<sup>-12</sup>g/100cc), この中にFe(0.01g)を)  
(NH<sub>4</sub>ClとNH<sub>3</sub>水でFe(OH)<sub>3</sub>をつくり, 一夜放置後測定)

沈殿剤	共沈したRaの量(×10 <sup>-12</sup> g)
Fe=0.01g(FeCl <sub>3</sub> )	107
Fe=0.01g+NaCl=3g	110
Fe=0.01g+Ca=0.5g(CaCl <sub>2</sub> )	17.8
Fe=0.01g+Ca=1g(CaCl <sub>2</sub> )	11.7
Fe=0.01g+Ca=1g(CaCl <sub>2</sub> )+NaCl=1g	13.0
Fe=0.01g+Ca=1g(CaCl <sub>2</sub> )+NaCl=3g	11.7
Fe=0.01g+Ca=3g(CaCl <sub>2</sub> )	5.03

B) BaSO<sub>4</sub>によるRaの共沈量(×10<sup>-12</sup>g)

(池田鉱泉の温泉沈殿物(Ra=196×10<sup>-12</sup>g/g)を塩酸で溶解し, NH<sub>3</sub>水で中和して, メチルオレンジ指示薬で塩酸で酸性したもので100cc中にRa=1960×10<sup>-12</sup>g, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3gを含む, これにBaCl<sub>2</sub>溶液と硫酸とを加えてBaSO<sub>4</sub>を沈殿させ1日放置した後測定.)

生成したBaSO <sub>4</sub> 沈殿の量	右のBaSO <sub>4</sub> をNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 融解		沈殿したRaの合計(×10 <sup>-12</sup> g)
	BaCO <sub>3</sub> の部分	溶液	
0.153g	1930	14.2	1940(99%)
1.49g	1940	2.8	1940(99%)

沈殿剤や沈殿条件によって沈殿中のRaの濃度は異なることや同一Raの量で, 沈殿剤が同量で沈殿条件が同一でも表15Aで見られるように107×10<sup>-12</sup>gが共沈する場合と5.03×10<sup>-12</sup>gしか共沈しないような妨害物質の作用のあることがわかった。池田鉱泉と有馬温泉の温泉沈殿物のRaの濃度の差が説明でき, また高濃度のRaの溶液は塩類濃度の大きい部分に存在することの証明にもなった。

また酸性溶液でもBaSO<sub>4</sub>が沈殿するので, RaはBaSO<sub>4</sub>で共沈させられるのであり, 表15Bでは1×10<sup>-12</sup>g/gのRa濃度のBaSO<sub>4</sub>が得られているのである。これでCaCO<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>などの沈殿できない玉川温泉でもBaSO<sub>4</sub>でRaは濃縮できることがわかる。しかしながらこれでわかるように溶液中のRaの量と沈殿の量によって, 沈殿物中のRaの濃度が異なるのであり, 表15Bで見られるようにBaSO<sub>4</sub>でも10倍の差ができるのである。沈殿の量と溶液中のRaの量によってある少量の沈殿にはRaは沈殿中に濃縮されるのであるが, 沈殿の量が大量になれば次第にその濃度は小になり, 一般の沈殿物のRaの濃度と同様になるものである。すなわち特殊の条件があって, はじめてRaは濃縮されるもので, Fe(OH)<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>などが沈殿したからといって何処にでもRaの濃縮が必ずしも起きるものではないのである。これが放射能泉はある特定の地域しか存在しない理由の一つである。

### 3-5. 放射能泉の生成機構

3-4項で示したように, Raの濃い溶液からならばもちろんのこと, たとえ海水のようなRa=10<sup>-12</sup>g/l程度の濃度の小さい溶液からでも, ある条件が長年月つづけばRaの濃度の高い沈殿が生成しつづけて多量にできることがわかる。火山性温泉の強酸性, 塩類の高濃度, 高温などの条件が重なり, 普通の岩石(Ra=10<sup>-12</sup>g/g)からも海水程度のRaの溶液が, 前記3-3項で示し

たようにできるので、海水がなくともまた放射性鉱物がなくとも、Raが濃縮された温泉沈殿物ができる可能性はあるのである。ただあまり沈殿速度が大きいとRaはあまり濃縮されない(バッチ法による研究結果)。

これらのRaを多く含む沈殿物や放射性鉱物の中を温泉が流れて行けばRaやRnが温泉中に溶けこんで放射能泉が生成する(流動系)。生成する温泉中のRaおよびRnの濃度および量は放射性鉱物やRaを含む沈殿物の性質および量、Raの含有量、Rn放射能、温泉の性質および量などRnやRaの溶解の条件などによって著しく異なる。例ばRnは一般に湧出量の小さい温泉に濃度の高いものが多いが、湧出量が大きくなると濃度は小さくなる。しかしながらRaやRnの湧出量は一般に多量になっている。CO<sub>2</sub>や塩類が存在すればRaは溶けやすくなるが、CO<sub>2</sub>が多くなるとRnはうすめられて濃度は一般に小さくなる。Rnは半減期が3.825日であるから比較的広い範囲から集めてくることができる(その機構は不明であるが)。Raは1620年の半減期であるから少量づつでも極めて遠方からのものまで溶けこむので次第に濃度が大きくなって行くことにもなる。湧出口附近にRnの濃い沈殿物ができると、それからもRnなどは付加されるので、その温泉のRnやRaの濃度は次第に大きくなることになる(同一条件ならば)。地震などのために地下に各種の変動が起り、温泉中へのRn、Raの溶解条件に変化が起ると温泉中のRnなどの濃度が大きく変化するのである。<sup>52)</sup>このように放射性物質のあるところではもちろん、放射性鉱物の産出のない部分でも放射能泉の生成は可能である。後者は放射能泉生成の温泉沈殿物説<sup>46)47)</sup>である。

#### 4. 岩石から温泉成分の導入

##### 4-1. 岩石と水との相互作用<sup>56)</sup>

岩石と水との反応の研究は、すでに放射能泉の生成の項でも述べたように、古くから多数に行なわれている。これらはバッチ法(batch method)と流動法との2種類に大別できる。これらの現象が互に複雑に重なり合って実際の温泉ができているものと思われる。

バッチ法では岩石と水との混合比を一定として条件を各種にして、一定時間反応させているので、反応の進むにつれて岩石も水溶液も次第に性質が変化して行き、最後には岩石も水も初めのものとは全く異なったものになっている。分解が行なわれると平衡ではないが、とにかくもはや溶けなくなるまでの研究までである。A.J.Ellisら(1964, 1967)<sup>55)</sup>のNew Zealandにおけるある温泉の生成についての岩石と水との反応の研究は有名である。これは温泉生成機構の一例であって、前記放射能泉の生成機構の研究実験(岩崎, 1943~)もこれにあたるもので、決して温泉生成の全部ではないことは前記の火山性温泉の存在からもよくわかる。Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>などを多く含む岩石ならばとにかく、普通の火成岩ではCl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>などは極めて少いので、日本の温泉で普通に見られるこれらの濃度の大きい(普通の地下水と比べて極端に大きい)、湧出量の大きなもの例えば玉川温泉<sup>22)</sup>などの生成機構の説明には極めて困難であることは、バッチ法の結果からよくわかる。最大濃度は水に対する岩石の割合と初期の水の性質によるものである。水の性質が変化するので鉄などは反応初期には多量に溶解して温泉の成分となるが、表14に見られるように岩石と水との反応でpHが大になるので、pHが大になると一度溶けた成分の中のあるものは、沈殿して岩石の方にもどり、水の中から分離して最後には極めて、小さい濃度になってしまうものもある。岩石の溶解現象はNaClや砂糖の溶解とは相当異った現象が入りこんでいるので平衡関係ではないことが多い。

流動法は一定の性質の水溶液が岩石試料と反応しては流れて行くのである。温泉がある岩石と反応して流れはじめてから何時間、何日後には反応し変質しつづけている。その岩石からどの成

分がどのくらいの濃度で抽出されるかを見ているものである。

温泉の生成機構としては①初期温泉の生成機構②温泉生成後周囲および通路の物質との反応機構③地下水が通過する地層から、熱や成分をもらい受けながら次第に温泉になって行く時の各反応機構などが入ってきて、これらが単独に、またはいくつか複雑に重なり合っているものであろう。②と③は地下水を①の特殊の場合とすれば②と同一である。このような温泉の生成機構を考えるならばバッチ法は何を証明し、流動法は何を実証することになるかが明かであろう。これらの異同については、本誌に「流動法による玉川温泉水と岩石との反応」<sup>56)</sup>として詳細に述べてあるからそれを参照されたい。放射能泉の生成の項ですでに、バッチ法による研究の例を示してあるから、ここでは流動法の結果だけを示す。

#### 4-2 流動法による温泉水の成分の変化の実験結果<sup>56)</sup>

流動法による岩石と水との反応の研究<sup>57)58)</sup>も行なわれているが、実際の温泉水が岩石と反応して温泉の成分がどのように変化して行くかを研究したものは、この玉川温泉水と玉川温泉地域の岩石との反応<sup>56)59)</sup>だけであるので、その例を示す。図6には岩石粉末試料約50gに温泉水を約6ml/minの速さで流して反応させた時、温泉中に溶解してきた成分の濃度の時間的変化の例を示す。実験は250hr以上も反応させたものまでである。

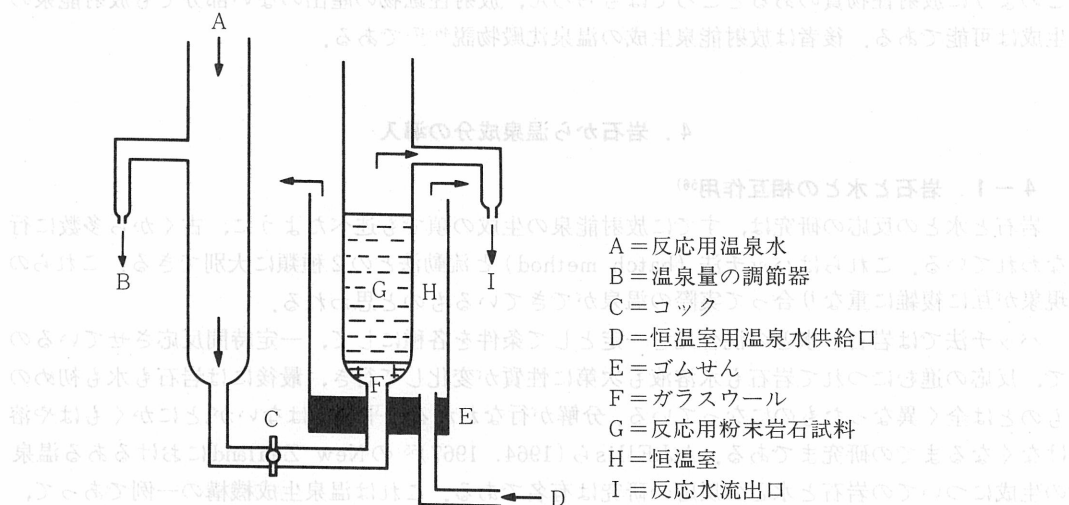


図6 a) 流動法による温泉水と岩石との反応水の測定装置

これらの実験の結果次のことが明らかになった。

- 1) 玉川温泉水は決して飽和ではなく、まだ各種の成分を岩石から溶解抽出する能力がある。温泉の成分を著しく変化させる能力がある。鉄の濃度は反応後6倍以上に増大している。
- 2) 岩石からの溶解量は各成分によって著しく異なる。溶解度だけでなく、分解量、岩石中の存在量、存在状態、岩石の性質などによってもまた溶解量は異なる。一般に多量に存在する成分は多量に溶解するようである。微量成分が大きな濃度になることはない(これはバッチ法で証明されている)。
- 3) 溶解量(溶解濃度)の時間的変化の模様も各成分によって著しく異なる(図6)。分別分解、分別溶解、溶解速度、岩石試料の変質の模様などが関係していると思われる。
- 4) 一般に、各成分とも、溶解量は反応初期から次第に増加し、ある反応時間で極大を示し、それをすぎると次第に減少して少くなり、数日後には極めて少量となる。溶けるものはほとんど

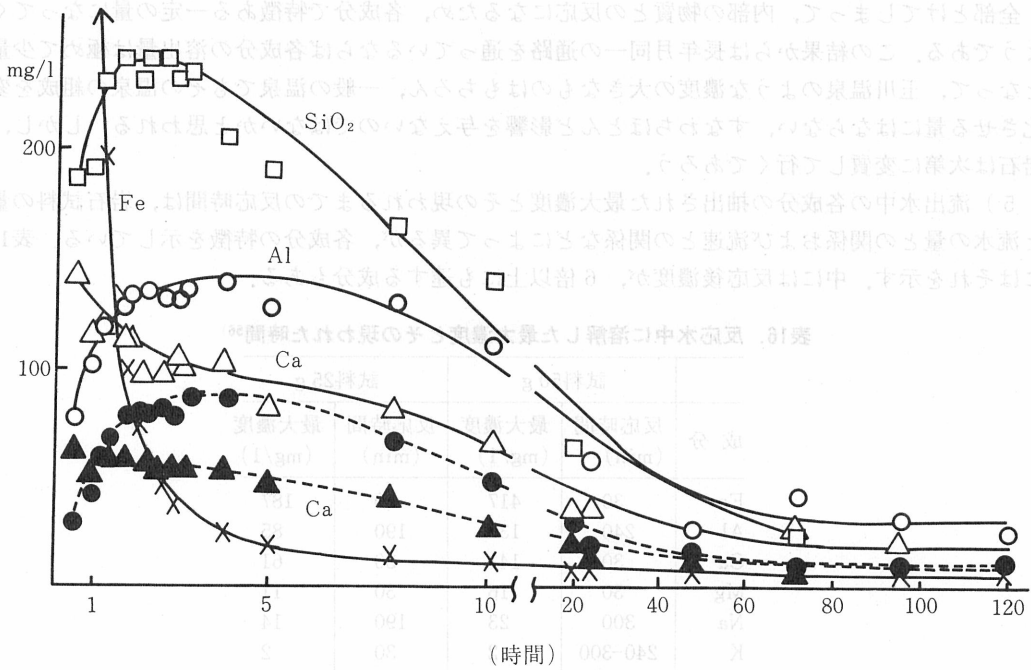


図 6 b) 反応水中に溶解してきた二三の成分の主として反応初期の濃度変化の例

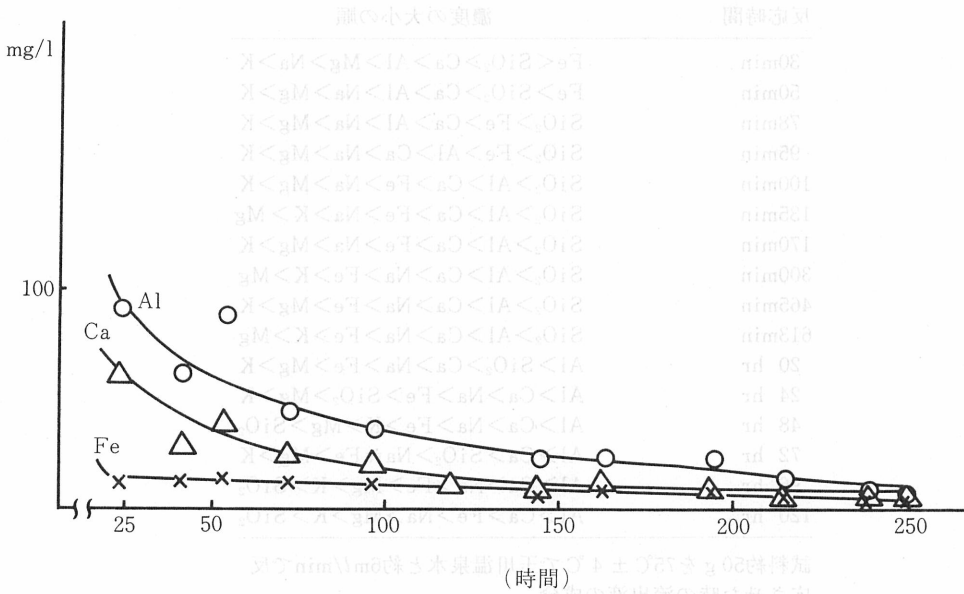


図 6 c) 反応水中に溶解してきた二三の成分の長時間反応したときの濃度の例

全部とけてしまっ、内部の物質との反応になるため、各成分で特徴ある一定の量になってくようである。この結果からは長年月同一の通路を通っているならば各成分の溶出量は極めて少量となっ、玉川温泉のような濃度の大きなものはもちろん、一般の温泉でもその温泉の組成を变化させる量にはならない、すなわちほとんど影響を与えないのではないかと思われる。しかし、岩石は次第に変質して行くであろう。

5) 流出水中の各成分の抽出された最大濃度とその現われるまでの反応時間は、岩石試料の量と流水の量との関係および流速との関係などによって異なるが、各成分の特徴を示している。表16にはそれを示す。中には反応後濃度が、6倍以上にも達する成分もある。

表16. 反応水中に溶解した最大濃度とその現われた時間<sup>56)</sup>

成分	試料50 g		試料25 g	
	反応時間 (min)	最大濃度 (mg/l)	反応時間 (min)	最大濃度 (mg/l)
Fe	30	417	30	187
Al	240	138	190	85
Ca	30	141	30	61
Mg	30	16	30	11
Na	300	23	190	14
K	240-300	2	30	2
SiO <sub>2</sub>	95-100	240	100	155

6) 上記各項の理由により、流出水中に抽出される各成分の量が反応時間とともに変化しているの、温泉に付加される各成分の大小もまた時間的に変化している。表17にはその例を示す。

表17. 玉川温泉が岩石から抽出した成分の濃度の大小の順の時間的变化の例<sup>56)</sup>

反応時間	濃度の大小の順
30min	Fe < SiO <sub>2</sub> > Ca > Al > Mg > Na > K
50min	Fe > SiO <sub>2</sub> > Ca > Al > Na > Mg > K
78min	SiO <sub>2</sub> > Fe > Ca > Al > Na > Mg > K
95min	SiO <sub>2</sub> > Fe > Al > Ca > Na > Mg > K
100min	SiO <sub>2</sub> > Al > Ca > Fe > Na > Mg > K
135min	SiO <sub>2</sub> > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg
170min	SiO <sub>2</sub> > Al > Ca > Fe > Na > Mg > K
300min	SiO <sub>2</sub> > Al > Ca > Na > Fe > K > Mg
465min	SiO <sub>2</sub> > Al > Ca > Na > Fe > Mg > K
613min	SiO <sub>2</sub> > Al > Ca > Na > Fe > K > Mg
20 hr	Al > SiO <sub>2</sub> > Ca > Na > Fe > Mg > K
24 hr	Al > Ca > Na > Fe > SiO <sub>2</sub> > Mg > K
48 hr	Al > Ca > Na > Fe > K > Mg > SiO <sub>2</sub>
72 hr	Al > Ca > SiO <sub>2</sub> > Na ≐ Fe > Mg > K
96 hr	Al > Ca > Na > Fe > Mg > K > SiO <sub>2</sub>
120 hr	Al > Ca > Fe > Na > Mg > K > SiO <sub>2</sub>

試料約50 g を75°C ± 4°C で玉川温泉と約6ml/min で反応させた時の流出液の成分。

もちろんこれらの関係は反応条件によって著しく異なるのである。またたとえ同一の温泉が同一

条件で同一の通路を通ってきたとしても、反応によって岩石の性質が変化しているの、通過時間の初期と長時間後とは、出てくる温泉水の性質は著しく異なることになる（時間的に刻々変化しているのである）。例えば同一の温泉が地震後できた岩石の割目を通ずる時の温泉水の性質の変化はこれに相当し、その化学組成の変化は次第に減少し、もとの温泉水の性質に近づくのである（温泉の組成の変化の他の原因はないと仮巻して）。

## 5. 結 び

水、熱、成分は温泉の3要素である。人工温泉の製造で、これらの3要素は温泉の水を入れるはじまりから温泉水の出口までの間の温泉物質系に、何処で、またどのように付加されてもよいことがわかっている。また熱、水、成分の割合で多種多様な人工温泉が実際につくられているのである。なおこれらのことは化学実験室では当然のことである。

本文では、温泉の成分の付加の様相の実験をバッチ法（Rn, Ra など）および流動法（SiO<sub>2</sub>, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K など）で岩石からの導入を、また陰イオン（Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> など）については火山発散物（マグマ発散物）の分化物などの地下水中に溶解などによる付加および反応、変化、その結果各成分の温泉水からの除去などの過程により温泉生成の一断面をとらえて報告してきた。これらの成分の付加、反応、変化、除去の様相だけでも各種のまた、多様な温泉が生成されることがわかっている。本文ではそれらを何とか系統的に整理しようと試みた。

各成分の付加、反応、除去など温泉生成の様相を次の3つの過程として整理して見た。

1) 地下水などの温泉を構成する水に直接に溶解して溶存する成分（例えば火山ガス、または混合する水中にある成分）。

2) 温泉の周囲および通路の物質（火成岩、水成岩、鉱物、土壌、生物など）との相互作用（溶解抽出、化学反応、沈殿、吸着、脱着、吸収、放出、イオン交換など）で、付加または除去される成分（主として金属元素、その他岩石の主成分）。

3) 温泉水中で温度や圧力などの変化のため、温泉水中に各種の化学反応が起り、新しい物質の生成および溶存していた化学種の消滅など。これらの関係を図7に示す。

1) の中の火山発散物による温泉が、火山性温泉であり、2) だけが主要なものになるのが、Ra, Rn などであり、または Ellis ら<sup>55)</sup>の考え方である。火山性温泉といっても地下水で10倍20倍以上<sup>22)</sup>にうすめられているので、またさらに湧出するまでに2), 3) の原因が重なるので、どれが主要の原因なのか不明になって行く。Rn などは3,825日の半減期であるので、湧出口では放射能泉であるが、引湯したり、遠くまで流れてくると Rn はほとんどなくなっている温泉もある。とにかくこれらの多種多様な温泉は、たとえ泉質は全く同一でも湧出口附近の地下構造により吹上泉、間欠泉などのものにもなる。上記の実験でわかるようにいろいろの原因で、各種の温泉ができるので、余程特殊な温泉でない限り、この温泉は「何々起源」の温泉だとかんたんに決定できるような確実な証拠が得られないことが多いと思われる。これらのことは上記の実験を通して熱、水、成分の付加、反応、除去の様子からよく理解できると思う。現在これらのことを解決するには、多くの問題があるが、それが解決され、温泉の生成機構が明かになり、安心して温泉を自由自在に採取し、利用できる日の一日も早くくることを望んでやまないのである。



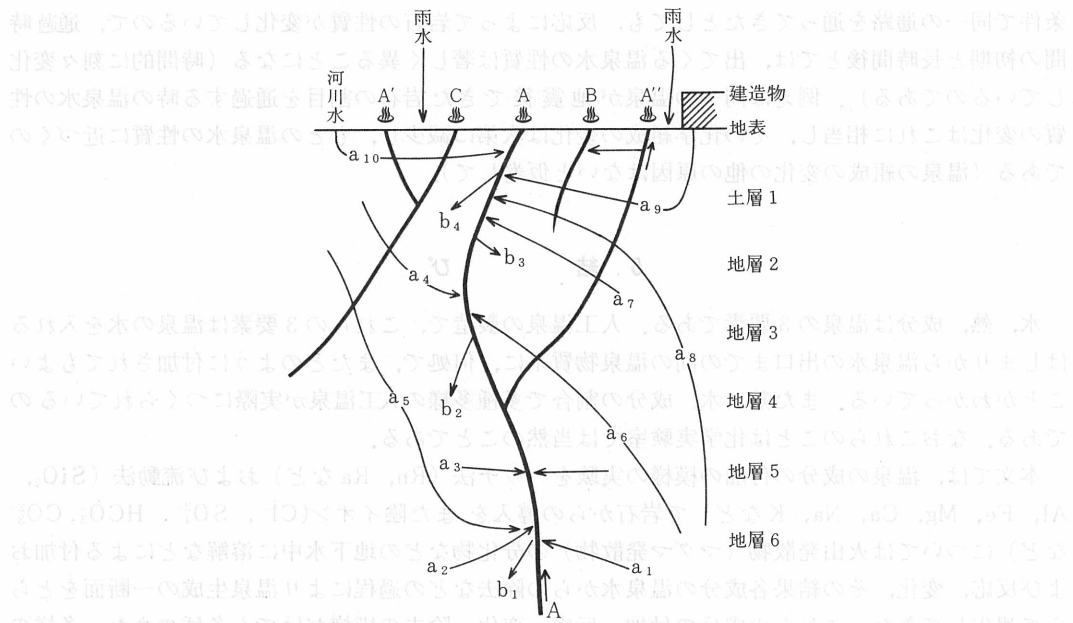


図7. 1つの温泉に供給される水源と分離して行く水源などの考え方  
(温泉物質系, 平衡系ではない)

#### 文 献

- 1) 岩崎岩次(1970): "温泉の化学", 温泉科学, **21**, (No.2) 49~64.
- 2) 福富孝治(1975): "温泉の物理", 温泉科学, **26**, (No.2~3) 47~58.
- 3) 岩崎岩次(1964): "温泉科学の連けいについて, II, 温泉科学の諸問題—化学の立場から", 温泉科学, **15**, (No.2) 91~94.
- 4) 岩崎岩次(1967): "温泉とは何か", 温泉工学会誌, **5**, (No.1) 17~23.
- 5) 岩崎岩次, 桂敬, 坂戸直行(1955): "火山岩中の揮発性成分", 日化誌, **76**, 778~782.
- 6) 岩崎岩次, 吉田稔, 牧野一郎, 米原範伸(1964): "マグマ発散物から火山昇華物生成の模型実験", 火山, II, **9**, 1~8.
- 7) M.Yoshida, I.Makino, N.Yonehara, I.Iwasaki(1965): "The fractionation of halogen compounds through the process of the volatilization and sublimation from volcanic rocks on heating", Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1436~1443.
- 8) I.Iwasaki, T.Ozawa, M.Yoshida, T.Katsura, B.Iwasaki, M.Kamada (1963): "Nature of volcanic gases and volcanic eruption", Bull. Volcanologique, II, **26**, 73~81.
- 9) 岩崎岩次(1970): "火山化学", p 1~229. (講談社).
- 10) D.E.White(1957): "Thermal waters of volcanic origin", Bull. Am. Geol. Soc., **68**, 1637~1658.
- 11) S.Sourirajan, G.C.Kennedy(1962): "The system H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures", Am. J. Sci., **260**, 115~141.
- 12) I.Iwasaki, T.Katsura, H.Shimajima, M.Kamada(1956): "Radioactivity of volcanic gases in

- Japan", Bull. volcanologique, II, **18**, 103~123.
- 13) I.Iwasaki, T.Ozawa, M.Yoshida, T.Katsura, B.Iwasaki, M.Kamada, M.Hirayama(1962): "Volcanic gases in Japan", Bull. Tokyo Inst. Tech., No**47**, 1~54.
  - 14) 小沢竹二郎(1965): "火山ガス", 火山, II, **10**, 221~232.
  - 15) 岩崎岩次, 小沢竹二郎(1970): "日本の地熱資源—火山ガスおよび温泉", "日本の地熱資源", (日本地熱調査会) p. 53~93.
  - 16) 岩崎岩次(1974): "火山噴出物の量", 火山, II, **19**, 71~82.
  - 17) I.Iwasaki, N.Kokubu, T.Katsura (1956): "Geochemical investigations of volcanoes in Japan XXXII. Residual magmatic waters in cavities of trachyandesitic basalt in Imari district, Saga prefecture, Japan", Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 379~387.
  - 18) 岩崎岩次(1951): "伊豆大島火山の地球化学的研究", 地学雑誌, **60**, 140~143.
  - 19) K.Sugawara, S.Oana, T.Koyama(1944)(1949): Proc. Imp. Acad. Tokyo, **20**, (No.10) 721 ;Proc. Japan Acad. **25**, (No.3) 103.
  - 20) N.Kokubu, S.Watanabe, Y.Ide(1957): Mem. Faculty Sci. Kyushu Univ., Series C, Chemistry, **2**, (No.4) 151.
  - 21) 吉田稔, 小沢竹二郎, 小坂丈子(1966): "薩摩硫黄島に生成する特異なケイ酸質火山昇華物", 岩石鉱物鉱床学会誌, **55**, 201~211, 262~271.
  - 22) I.Iwasaki, T.Katsura, T.Tarutani, T.Ozawa, M.Yoshida, B.Iwasaki, M. Hirayama, M. Kamada (1963): "Geochemical studies on Tamagawa Hot Spring", in "Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs", edited by E.Minami, p. 7~77.
  - 23) K.Noguchi, S.Ueno, H.Kamiya, T.Nishido (1963): Proc. Japan Acad., **36**, (No.6) 364.
  - 24) E.T.Allen, A.L.Day(1935): "Hot Springs of the Yellowstone National Park", Carnegie Inst. Washington Pub.
  - 25) H.Craig, G. Boato, D.E.White(1954): Bull. Geol. Soc. Am. **65**, 1243 ;H.Craig(1956): Natl. Research Council, Nuclear Sci. ser. Rept, No, **19**, 29.
  - 26) 吉田稔, 小沢竹二郎, 岩崎岩次, 小坂丈子(1968): "固化する温泉, 十勝岳新々噴火口温泉と温泉固化生成物(温泉のかたまり)", 温泉科学, 第19巻, (No.1), 1~14.
  - 27) 木村健二郎, 岩崎岩次(1942): "温泉の化学", 化学綜報, 第4輯, 77~113.
  - 28) 野口喜三雄(1952): 日本地球化学会講演.
  - 29) M.Ichikuni(1959): Geochim. et. Cosmochim. Acta, **17**, 6.
  - 30) V.M.Goldschmidt(1933): "Grundlagmn der quantitativen Geochemie", Fort. Mineral. Krist. Petrog, **17**, 112~156 ;V.M.Goldschmidt(1937): "The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks", J.Chem. Soc., 655~673.
  - 31) 三浦彦次郎(1956): 日化誌, **77**, 417 ;岡部泰二郎, 真田寿朗, 堀省一郎, 大和久睦夫(1960): 日化誌, **81**, 1814~1817, 1818~1824.
  - 32) I.Iwasaki, T.Ozawa(1960): "Geneis of sulfate in acid hot spring", Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1019.
  - 33) H.Sakai, H.Nagasawa(1958): Geochem. et. Cosmochim. Acta, **15**, 32.
  - 34) S.Oana, H.Ishikawa(1966): "Sulfur isotopic fractionation between sulfur and sulfuric acid in the hydrothermal solutions of sulfur dionide", Geochem. J., **1**, 45~50.
  - 35) 岩崎岩次(1965): "マグマ発散物の分化現象と温泉の性質との関係", 日本地球化学会ニュース, No. 32, 10~13.

- 36) 鎌田政明(1965):“温泉”, 火山, II, **10**, 214~220.
- 37) 大木靖衛, 平野富雄(1975):“火山性温泉”, 火山, II, **20**, 331~340.
- 38) I.Iwasaki, T.Ozawa, M. Yoshida, T.Katsura, B.Iwasaki, M.Kamada(1964)(1966):“Differentiation of magmatic emanation”, Bull.Volcanologique, **27**, 79(Abstract); Bull. Tokyo Inst. Tech. **74**, 1~57.
- 39) 綿枝邦彦(1966):“箱根大涌谷強酸性噴泉の化学組成”, 温泉科学, **17**, (No.1). 22~27.
- 40) I.Iwasaki, T.Ozawa, M.Yoshida(1966):“Differentiation of volcanic emanation around the boiling point of water in geothermal regions in Japan”, Bull.Volcanologique, **29**, 517~528.
- 41) 小沢竹二郎, 永島茂(1975):“鬼首地熱地域の地球化学的特徴”, 地熱, **12**(No.2) (Ser.No45), 35~38.
- 42) 福富孝治, 藤木忠美(1953):北大地球物理学研究報告, **3**, 23 ;太泰康光, 室住正世(1955,1956):日化誌, **76**, 844~845, **77**, 267 ;
- 43) 温泉科学, **16**, (No.2)(1966)
- 44) 岩崎岩次(1967):“松川地熱地域の噴出蒸気”, 地熱, **No.12**, 38~51.
- 45) 太田一也(1973):“島原半島における温泉の地質学的研究”, 九州大学理学部島原火山観測所研究報告, 第8号, 1~33.
- 46) K.Kuroda(1944): Bull.Chem. Soc. Japan, **19**,33 ;岩崎岩次(1950):“温泉に於けるラドンの分布”, 化学の研究, **8**, 1~42.
- 47) T.Nakai(1940): Bull. Chem. Soc. Japan,**15**,333; 岩崎岩次, 村上富男(1948)“強放射能泉の地球化学的研究”:九州大学理学部研究報告, 第1巻, 第1号(1948): 岩崎岩次(1968~1969):“温泉中のラジウム ( $^{226}\text{Ra}$ ) の分布と強放射能泉の生成機構”, 温泉工学会誌, **6**, 18~28, 112~114. 165~168 ; **7**, 16~24, 109~114.
- 48) V.I.Spitzuin(1927):Chem. Zentralblatt, II, 2442 ;飯盛里安, 畑普(1937):理研彙報, **16**, 1471; その他.
- 49) I.D.Kurbatov(1934); J.Phys. Chem., **38**, 521.
- 50) C. S. Piggot(1929, 1931): Am. J.Sci., **17**, 13; **21**, 28; C. S. Piggot, H. E. Merwin(1932): Am. J.Sci., **23**, 49, その他.
- 51) 岩崎岩次, 浮本勇(1943):“池田鉱泉のラジウム含有量”, 日化誌., **64**, 1272~1277.
- 52) 岩崎岩次, 小沢竹二郎, 吉田稔, 神田浩, 山谷和久(1968):“箱根大涌谷温泉ガスのラドン, トロン含量の1960年以後の変化とその機構” 火山, II, **13**, 21~31.
- 52 a) I.Iwasaki(1975);“Geochemical indicators and seismic phenomena”, Bull. Volcanologique, **39**, 82~90.
- 53) I.Hataye(1960):“Leaching experiments of radium from granite”, Rept. Liberal Arts.Sci. Faculty, Shizuoka Univ., **3**. (No.1), 41~50.
- 54) C.S.Piggot(1933): Am. J. Sci., **25**, 229.
- 55) A.J.Ellis, W. A.J.Mahon(1964, 1967):“Natural hydrothermal system and experimental hot water/rock interactions. (I), (II), Geochim, et Cosmochim. Acta, **28**, 1323~1357; **31**, 519~538; etc..
- 56) 岩崎岩次, 吉池雄蔵, 吉田征子, 大森禎子(1976):“流動法による玉川温泉水と岩石との反応”, 温泉科学, 第27巻, 第1号, 1~16.
- 57) 千葉茂(1962):“希硫酸による安山岩成分の溶出”福島大学学芸学部理科報告, **11**, 19~29.
- 58) 実政勲(1970):“酸性条件下での安山岩の岩石成分の溶出”, 東京工業大学大学院修士課程学位論文

