

第29巻(1979)

温泉科学

第4号

昭和54年3月

原著

白浜温泉におけるRa, Rnの存在と その起因に関する地球化学的考察

東京都立大学理学部, 中央温泉研究所*

堀内公子, 甘露寺泰雄*, 村上悠紀雄

(昭和53年11月9日受理)

Geochemical Study on the occurrence and sources
of Ra and Rn in Shirahama Spa
Kimiko HORIUCHI, Yasuo KANROJI, Yukio MURAKAMI
Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University and *Hot Spring Research Center

Abstract

The simultaneous determination of Ra and Rn in 11 water samples of Shirahama Spa were performed using a liquid scintillation counter. The contents of major components were measured by usual chemical methods. The relationships between the contents of Ra or Rn and other variables such as evaporation residue, Cl⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺, CO₂ and so on were geochemically examined.

Based upon these results, these springs were divided into two types such as Cl⁻>HCO₃⁻ and HCO₃⁻>Cl⁻. The authors considered that the native thermal water of Shirahama Spa are observed in water sample of the latter type. The former type was formed by intrusion of sea water followed by hydrothermal reaction on the surroundings. It was concluded that the increased amount of CO₂ and Ca caused by the hydrothermal reaction may be the principal factors on the occurrence of Rn and Ra in Shirahama Spa.

1. ま え が き

白浜温泉は紀伊半島の南西部, 鉛山半島の頸部に位置し, 明治末年までは鉛山湾に面した白浪浜から湯崎にかけて7~8ヶ所の自然湧出泉が存在し, 泉質は重曹泉であった。大正末年に掘削により高温の噴騰泉が出現して以来, さく井の数が増加し, 昭和20~30年代には30井内外に達し, その後開発の進展につれ, 昭和50年代にはおよそ90井に達した。しかも湯量の増加を求め, 昭和30年代の後半から動力による揚湯を行なうようになり, 自然湧出は数量共に減少する傾向がみられ, 今日に至るもその傾向はかわらない。

昭和48年に同温泉の11ヶ所の源泉について常量成分, 地質学的調査を実施し¹⁾, 同時にRn及

びRaの定量を行なった。主要成分としては K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2 などの分析を常法により²⁾行なった。

本研究はRn, Raの分析結果と泉温及び主要成分との関係を検討し, RnやRaが温泉水の湧出過程の中でどのようなかわりをもっているかを追求した。

2. 実験結果とまとめ

2.1 Rn及びRa

白浜の11ヶ所の源泉 (Fig1) についてトルエン抽出-液体シンチレーションカウンター (以下L SC) による方法³⁾によりRn及びRaの定量を行なった⁴⁾ (Table2)。Rnの最高値は垣谷2号 (No. 63) の $4.30 \times 10^{-12} \text{Ci/l}$ であり, 長生 (No.66), 上山 (No.67) はいずれも $0.5 \times 10^{-12} \text{Ci/l}$ (検出限界) 以下で最低値を示した。

Raは $0.98 \sim 7.63 \times 10^{-12} \text{Ci/l}$ の範囲であり, みゆき2号 (No.59) が最高値, みゆき3号 (No. 60) が最低値を示した。

□

□

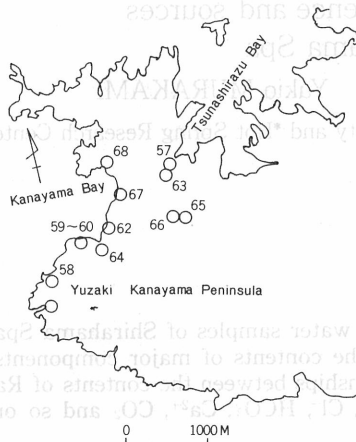


Fig. 1 Location of Sampling Stations

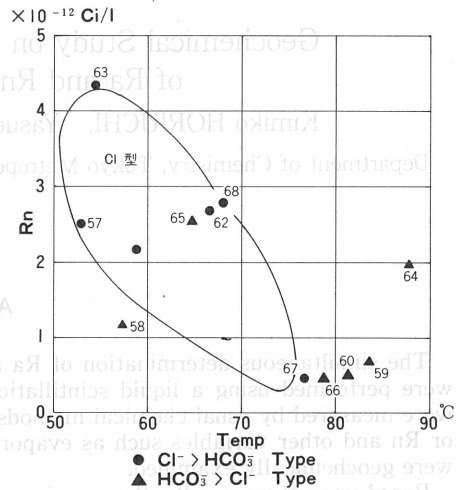


Fig. 2 Relationship between Orifice Temp. and Rn-Content

Table 1 白浜温泉の主要化学成分

泉名	Rn/Ra	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	CO ₂
		mg/l			
57垣谷	0.53	5507	2499	173	697
63垣谷2号	3.84	5153	2377	148.5	699
58文珠	0.25	1482	2231	53.4	174
62砥湯	1.99	8075	1869	249.1	20>
68生絹	1.73	7139	2016	173.6	418
67上山	0.18>	5219	2377	138.6	299
65若葉	0.35	1164	2621	42.4	157
66長生	0.08>	977.9	2479	23.4	20>
60みゆき3号	0.50	2430	2355	66.9	20>
59みゆき2号	0.09	1440	2858	27.7	20>
64甘露の湯	0.32	971.6	1252.1	22.2	20>

2・2 泉温とRn及びRa

今回採取をおこなった試料の中では甘露の湯 (No.64) が87℃と最も高く、垣谷湯 (No.57) が52.5℃の最低である。Rn含量と泉温の関係 (Fig 2) はほぼ逆相関がみられる。即ち、泉温の高いものはRnが概して低く、泉温の低い源泉に高含量があらわれる。

Ra含量と泉温の関係は、各測点がばらつき、はっきりした相関は認められない。しかし δRn 値を(後述)出して泉温との関係を見ると (Fig 3) 明らかに二つのグループに分かれる。温度上昇で大きな減少を示すものと逆にわずかながらふえていくものがある。前者は次に述べる $Cl^- > HCO_3^-$ 型 (●印) で、後者は $HCO_3^- > Cl^-$ 型 (または▲印) である。

2・3 主要化学成分とRn及びRa

白浜温泉の化学成分については1954年以来多くの^{5,6,7,8,9}研究がある。これらを総合すると温泉水は $Cl^- > HCO_3^-$ 型と $HCO_3^- > Cl^-$ 型に大別され、本来の温泉は例えば甘露の湯 (No. 64) やみゆき2号, 3号 (No.59,60) で代表されるような高温泉 $HCO_3^- - Na^+$ 型であり、 $Cl^- > HCO_3^-$ 型の温泉は $HCO_3^- > Cl^-$ 型のものに海水が浸入して形成されたものである^{6,8,9}。また多くの源泉が大量の CO_2 を伴って湧出し、自噴泉は CO_2 による一種のガスリフトによつ

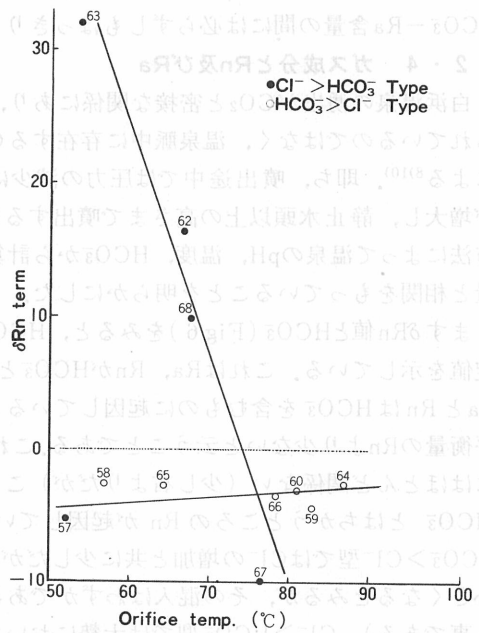


Fig. 3 Relationship between δRn term and Orifice Temp.

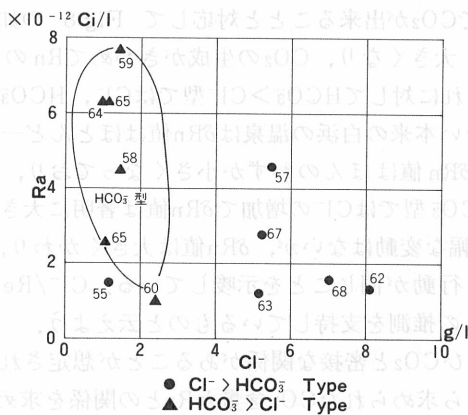


Fig. 4 Relationship between Cl^- and Ra Contents

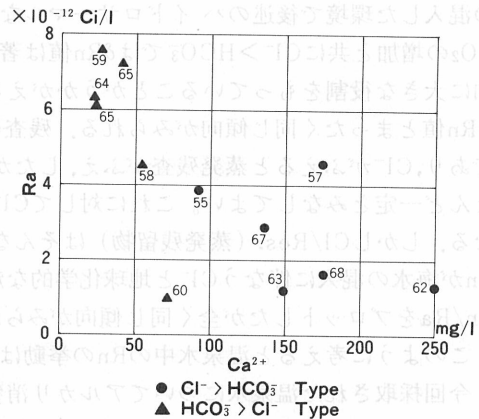


Fig. 5 Relationship between Ca^{2+} and Ra Contents

て支えられている⁸⁾¹⁰。高温泉は $CaCO_3$ を主成分とする石灰華が生成する⁸⁾。 $Cl^- > HCO_3^-$ 型の温泉は概して海岸近傍に分布し、 $HCO_3^- > Cl^-$ 型の温泉は、内陸部に賦存する。高温泉をとりかこむような形で鉛山半島全域には $HCO_3^- > Cl^-$ 型の温泉 (SO_4^{2-} 含量が大変少ない特徴をもつ) が分布する。

温泉水の主要成分中 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} の含有量とのRn及びRaと相関関係を検討した。まずRnについて Cl^- 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} との相関はあまりはっきりした関係がみられない。

次にRaと Cl^- 及び Ca^{2+} の相関についてみると (Fig 4, 5), 各プロットが三角形の範囲に収まる。これは Cl^- 及び Ca^{2+} 含量が高い温泉水ではRa含量が低いことを示している。ただし、 Cl^- 含量が低い温泉水はRa含量は必ずしも高くなく、かなりばらついているのが特徴である。なお、 HCO_3^- -Ra含量の間には必ずしもはっきりした関係がみられない。

2・4 ガス成分とRn及びRa

白浜温泉の湧出が CO_2 と密接な関係にあり、温泉水の自噴は地下水圧や水蒸気圧によって支えられているのではなく、温泉脈中に存在する CO_2 を主成分とする温泉ガスの噴出時における膨張による⁸⁾¹⁰⁾。即ち、噴出途中では圧力の減少により温泉水の体積は膨張、増加し、その噴出速度が増大し、静止水頭以上の高さまで噴出するに至る。著者の一人⁹⁾は最近 CO_2 の分圧を鈴木らの方法によって温泉のpH、温度、 HCO_3^- から計算し、孔底と湧出口との分圧の差がその温泉の湧出量と相関をもっていることを明らかにした。

まず δRn 値と HCO_3^- (Fig 6)をみると、 $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 型では HCO_3^- がふえるのに無関係にほぼ一定値を示している。これはRa、Rnが HCO_3^- と共に一定の関係でふえており、 δRn 値は一定なので、RaとRnは HCO_3^- を含むものに起因していると考えられる。しかし0より小さいことは、RnはRaと平衡量のRnより少ないと云うことである。これに対して $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ 型では δRn 値が大きく HCO_3^- にはほとんど関係ない (少し右よりだが) ことは平衡量を上廻るRnがあることを示し、これは HCO_3^- とはちがうところのRnが起因していると考えられる。 δRn 値と Cl^- の関係をみると (Fig 7) $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 型では Cl^- の増加と共に少しだが小さくなっており、 Cl^- が入ると共にうすまってきて小さくなるとみるが、その混入はわずかである (Cl^- が混入することは δRn 値の分母が大きくなる事である)。 $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ 型では大勢において Cl^- の増加と共に著るしく δRn 値が大きくなってきて、海水より Cl^- の混入による残査の増加 (分母が大きくなる) を打消してRnが大きくなっていくことを示している。したがって Cl^- とRnとが似た原因で増加することになる。このような海水の混入した環境で後述のハイドロサーマルな反応で CO_2 が出来ることと対応して Fig 8 の如く CO_2 の増加と共に $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ では δRn 値は著るしく大きくなり、 CO_2 の生成がきわめてRnの増加に大きな役割をもっていることがうかがえる。これに対して $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 型では Cl^- 、 HCO_3^- と δRn 値とまったく同じ傾向がみられる。残査の少ない本来の白浜の温泉は δRn 値はほとんど一定であり、 Cl^- がふえると蒸発残査がふえ、したがって δRn 値はほんのわずか小さくなっており、ほとんど一定とみなしてよい。これに対して $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ 型では Cl^- の増加で δRn 値は著明に大きくなる。しかし $\text{Cl}^-/\text{Res.}$ (蒸発残留物) はそんなに大幅な変動はないが、 δRn 値は大きくかわり、Rnが海水の混入に伴う Cl^- と地球化学的な起源と行動が同じことを示唆している。 $\text{Cl}^-/\text{Res.}$ Rn/Raをプロットしたが全く同じ傾向がみられ、この推測を支持しているものと云えよう。

このように考えると温泉水中のRnの挙動は Cl^- 及び CO_2 と密接な関係があることが想定される。

今回採取された温泉水についてアルカリ消費量から求められた CO_2 含量とRnとの関係を求めると (Fig 8), Rn含量は CO_2 含量とほぼ正の相関関係があり、特に自噴泉である垣谷2号 (No. 63) は CO_2 (699mg/ℓ), Rn (4.30×10^{-12} Ci/ℓ) 共に最高値を示すことは注目に値する。

昭和34年及び38年時において⁸⁾泉温、噴出の高さ及び温泉湧出量から噴出する温泉ガスの量が推算されているが、この結果と今回のRn測定値の間関係をみると、温泉ガスの総湧出量の多い垣谷2号 (No. 63, 182cc/sec) は今日も最高であり、特にRn含量が多い点で注目に値する。なおRa含有量と CO_2 の間にははっきりした関係はみられなかった。

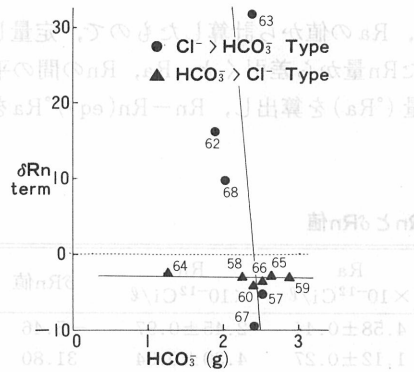


Fig. 6 Relationship between δRn term and HCO_3^-

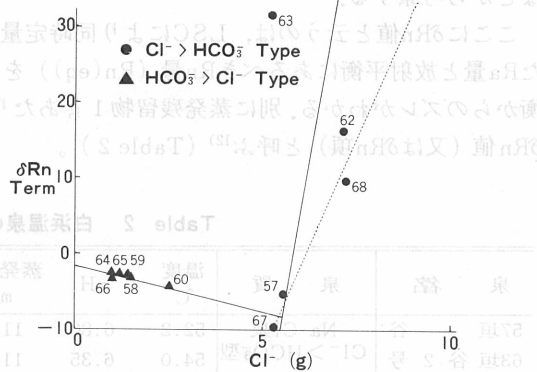


Fig. 7 Relationship between δRn term and Cl^-

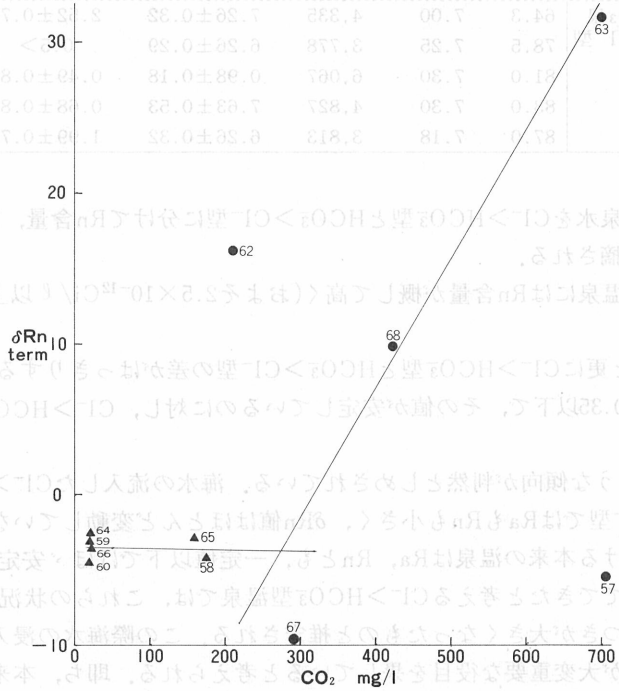


Fig. 8 Relationship between δRn term and CO_2

3. 結果に対する考察

以上の結果より、次のように考えられる。本来の白浜温泉は $HCO_3^- > Cl^-$ 型で、これに海水が浸入して $Cl^- > HCO_3^-$ 型が形成されていること、地下より湧出する過程で $CaCO_3$ が、揚湯管のみならず、地層中（浅層）に沈積していると推定されること、 CO_2 が自噴を支えていることなどが特徴である。これらの現象が相互に関連して今回測定したRn及びRa含量にどのように反映してい

るかは大変興味ある問題である。そこでRnやRa含量、およびRn/Ra比率 (Table 1), δRn 値¹²⁾などから考察する。

ここに δRn 値と云うのは、LSCにより同時定量したRn, Raの値から計算したもので、定量したRa量と放射平衡にあるべきRn量 (Rn(eq)) を定量したRn量から差引くと、Ra, Rnの間の平衡からのズレがわかる。別に蒸発残留物1gあたりのRa量 ($^{\circ}Ra$) を算出し、 $Rn - Rn(eq) / ^{\circ}Ra$ を δRn 値 (又は δRn 項) と呼ぶ¹²⁾ (Table 2)。

Table 2 白浜温泉のRa, Rnと δRn 値

泉 名	泉 質	温度 ℃	pH	蒸発残留物 mg/l	Ra $\times 10^{-12}Ci/l$	Rn $\times 10^{-12}Ci/l$	δRn 値
57垣 谷	Na・Cl泉	52.2	6.80	11,742	4.58 \pm 0.44	2.45 \pm 0.97	-5.46
63垣 谷 2号	Cl ⁻ >HCO ₃ ⁻ 型	54.0	6.35	11,241	1.12 \pm 0.27	4.30 \pm 0.84	31.80
58文 珠	"	57.0	7.15	4,454	4.43 \pm 0.48	1.11 \pm 0.90	-3.35
62磯 湯	"	66.5	7.00	16,364	1.35 \pm 0.24	2.68 \pm 0.82	16.21
68生 絹	"	67.5	6.90	14,729	1.60 \pm 0.27	2.77 \pm 0.71	9.75
67上 山	"	76.5	6.85	12,321	2.78 \pm 0.34	0.5>	-9.91>
65若 葉	Na・HCO ₃ 泉	64.3	7.00	4,335	7.26 \pm 0.32	2.52 \pm 0.79	-2.84
66長 生	HCO ₃ ⁻ >Cl ⁻ 型	78.5	7.25	3,778	6.26 \pm 0.29	0.5>	-3.47
60みゆき3号	"	81.0	7.30	6,067	0.98 \pm 0.18	0.49 \pm 0.89	-3.06
59みゆき2号	"	83.0	7.30	4,827	7.63 \pm 0.53	0.68 \pm 0.89	-4.40
64甘露の湯	"	87.0	7.18	3,813	6.26 \pm 0.32	1.99 \pm 0.78	-2.60

先に述べたように、温泉水をCl⁻>HCO₃⁻型とHCO₃⁻>Cl⁻型に分けてRn含量、Rn/Ra比、 δRn 値をみると次のことが指摘される。

- i) Cl⁻>HCO₃⁻型の温泉にはRn含量が概して高く(およそ $2.5 \times 10^{-12}Ci/l$ 以上)、逆にHCO₃⁻>Cl⁻型は概して低い。
- ii) Rn/Ra比でみると更にCl⁻>HCO₃⁻型とHCO₃⁻>Cl⁻型の差がはっきりする。即ち、HCO₃⁻>Cl⁻型は比率がおよそ0.35以下で、その値が安定しているのに対し、Cl⁻>HCO₃⁻型は0.35より大きい。
- iii) δRn 値でも同じような傾向が判然としめされている。海水の流入したCl⁻>HCO₃⁻型に対し、本来のHCO₃⁻>Cl⁻型ではRaもRnも小さく、 δRn 値はほとんど変動していない。

このことは、白浜における本来の温泉はRa, Rnとも、一定値以下ではほぼ安定した状態にあり、これに海水が混入してできたと考えられるCl⁻>HCO₃⁻型温泉では、これらの状況がみだされて値が大きくなり、ばらつきが大きくなったものと推定される。この際海水の浸入と共に(後述)浸入過程で生成したCO₂が大変重要な役目を果たしていると考えられる。即ち、本来の温泉水中のRnを増加し、Raを逆に減少させるような効果がRn含量やRn/Ra比をみだしていると考えられる。

また δRn 値を泉温に対しプロットして (Fig 3) 得られた δRn 図をCl⁻, HCO₃⁻, CO₂などの定量値を参考にして正で右下がりの傾きの直線と、やや右上りの水平に近い直線の二群にわけた。前者は主としてボーリングで得たCl⁻>HCO₃⁻泉であり、後者が古くからのHCO₃⁻>Cl⁻である。そこで、本来の温泉に海水が混入し、Cl⁻>HCO₃⁻型温泉が出来たものと考えられる。

この海水が温泉水に浸入する機構について次のことが推定されている⁸⁾。海水と本来の温泉とは単純な混合系ではなく、海水と地層との間のハイドロサーマルな反応¹³⁾を介して変質作用、酸化還元反応、沈澱と溶解といった反応が相互に起っていると推定される。逆に海水と本来の温泉(海水があまり混入していないHCO₃⁻>Cl⁻型の高温泉)とが単純に混合したものと仮定する。

そこでCl⁻を基準に求めたCl⁻>HCO₃⁻型の温泉の化学組成と、実際の分析値とを比較してみると混合過程で起っている主要成分変化の特徴は次のように考えられる。

- (イ) K⁺, HCO₃⁻, Ca²⁺, の増加
- (ロ) Mg²⁺, SO₄²⁻ の減少
- (ハ) Na⁺は大きな変化がない

したがって上記の成分変化に対応するハイドロサーマルな反応としては、次のような諸反応が推定された。

