

総 説

高々温泉 ($\geq 60^{\circ}\text{C}$) における
主要化学成分の含量について

村上悠紀雄*・堀内公子**

*北里大学衛生学部, **東京都立大学理学部

Study on the Content of Major Chemical Components
in Thermal Waters of Higher Than 60°C in Japan

Yukio Murakami*, Kimiko Horiuchi**

*School of Hygienic Sciences, Kitasato University

**Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

§ 1 緒 言

わが国の温泉の戦後の開発にはめざましいものがある。昭和21年温泉地933(6305源泉)であったが、42年1324(11,886源泉)、50年1939(17,491源泉)、58年2116(20,103源泉)といった状況に増加している¹⁾。経済復興に伴う源泉開発と共に、エネルギー資源としての地熱開発に深いボーリングがおこなわれたためである。

たまたま文部省、特定研究の「地熱流体の化学」に関する鎌田班に加わり、ラドン、ラジウムの環境への影響評価を分担することになった²⁾。高温泉を対象とし定量評価を進めている中³⁾に、温泉の成因についての情報が必要になり、その対象として地質調査所の「日本主要地熱地域の熱水の化学組成」を用いた。地熱開発に先立ち国内の地熱開発地域30の熱水2,325⁴⁾及び15地域の熱水894⁵⁾ととり上げたものである。研究対象からみて、源泉としては偏りがあるが、本論文の目的とする高温温泉の実態を知るため、各成分の統計をまとめ、泉質形成過程の考察の資としようとした。

もう一つの動機は、わが国の温泉成分に関する統計的研究として、温泉の分類⁶⁾、本邦の温泉の主要化学成分の分布⁷⁾、温泉の化学⁸⁾などが用いられて来たが、それとの比較を試み、高温温泉の実態を解明しようと考えた。

さて温泉法では 25°C (制定当時のわが国の南端、台湾の年平均気温)を境にし、それ以下は冷鉱泉、それ以上を温泉と定義した⁹⁾。後者はさらに 34°C 未満*を低温泉、 34°C 以上 42°C 未満を温泉、 42°C 以上は高温泉と呼んでいる。

統計によると $40^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の温泉が一番多く、平均温度は $\sim 52^{\circ}\text{C}$ と巷間よくいわれている。そこで 60°C 以上の温泉を“高々温泉”($\geq 60^{\circ}\text{C}$)とよび、本論文の考察の対象とした。前記報告⁴⁾⁵⁾の中に

*人体の不感温度と関係している。即ち入浴により脈膊、呼吸、血圧に影響を与えない温度(不感温度)は $34\sim 36^{\circ}\text{C}$ といわれている。

は、 60°C 以上の源泉はそれぞれ867, 352で、総源泉の37.87%がある。この源泉数は過去の“温泉”統計⁶⁾⁷⁾⁸⁾に用いた最大数 860 に対して十分大きな例数であり、統計的な意義は十分にあると考えた。また43年3月までの源泉では 60°C 以上は28.0%であり¹⁰⁾、 260°C を区切りとした。

この統計研究によれば⁸⁾、大体において各成分の含量は対数正規分布を示しているが、只一つ Cl^{-} のみはピークが二つにわかれており、その理由はわからないと述べられている。したがって本論文は統計をとる際に出来る限り、それにならってデータを処理し、相互の比較対照を容易にするようにした。

その結果“高々温泉”の Cl^{-} のピークが、“温泉”の高い方のピークの分布とほとんど一致を示した。従ってピークが二つになることの一つの説明を試みた。

また pH 4 ~ 5 の温泉のないことが指摘されている⁸⁾が、同じ現象をやはり認めたので、その理由を考察してみた。

§ 2 温度, pH, 蒸発残留物

対象としたものは 60°C 以上の温泉を“高々温泉($\geq 60^{\circ}\text{C}$)”と呼び、温泉法の“温泉”とは区別した。

2・1 温度の分布 60°C 以上の1219源泉を 5°C に区切り、その分布を調べた。従来の研究⁸⁾の 60°C より右側(第1図)とくらべ、分布の型はまず同じと言えよう。詳細にみるといずれも10~45%位づつ試料数が多く、前者で極小は温度 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$ (ニ')だが、これは $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ に下がり、試料数は倍に増え、それ以上の温度のものが2~3倍に増加し、 $95\sim 100^{\circ}\text{C}$ (ロ)が4倍近く、 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ (イ)は倍以上も増加している。地熱開発の姿を反映したものであろう。

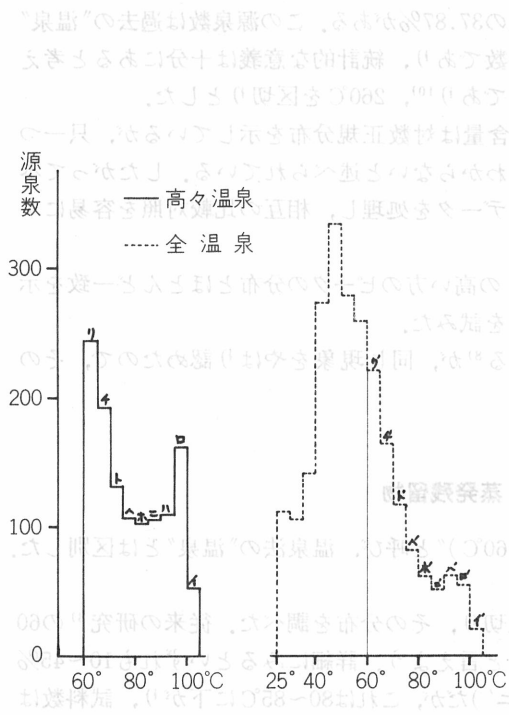
2・2 pHの分布 前者⁸⁾(2,000源泉)にならい 0.5 区切りで、 60°C 以上で化学成分に記載のあった1,186源泉のpHの百分率を第2図に示した。両者の分布の型はきわめてよく似ている。しかし pH 1以下は2源泉あり、10.5以上は0であった。

中性付近では、pH 7.0~8.0(ニ)が一番多く401源泉(33.8%)、次いでpH 8.0~9.0(ロ)が340源泉(28.7%)、酸性側ではpH 3~4(ト')の多いのに対し、2.0~3.0(チ)が一番多い(55源泉)。大体の傾向はほとんど同じとみられる。

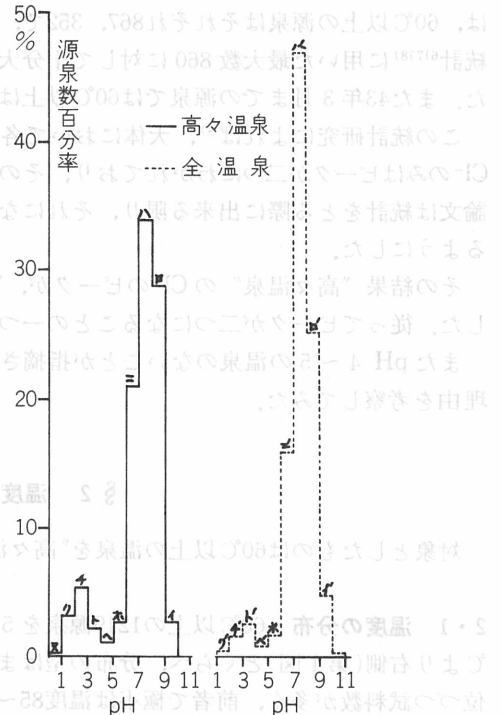
またかねて指摘されているように^{7),8)}、pH 4~5(ホ,ホ')のものがきわめて少なく、13源泉(1.1%)だけであった。どうしてここに極小の分布が起るかについて、あえて後述の如き考察を試みた。

2・3 蒸発残留物 蒸発残渣、溶存固形物、蒸発残留物など色々の表現があるが、以下 TSM として扱う⁴⁾⁵⁾。1,185源泉の TSM の平均は $2,507.0\text{mg l}^{-1}$ であり、最小値1.34から最大値25,459 mg l^{-1} までであった。

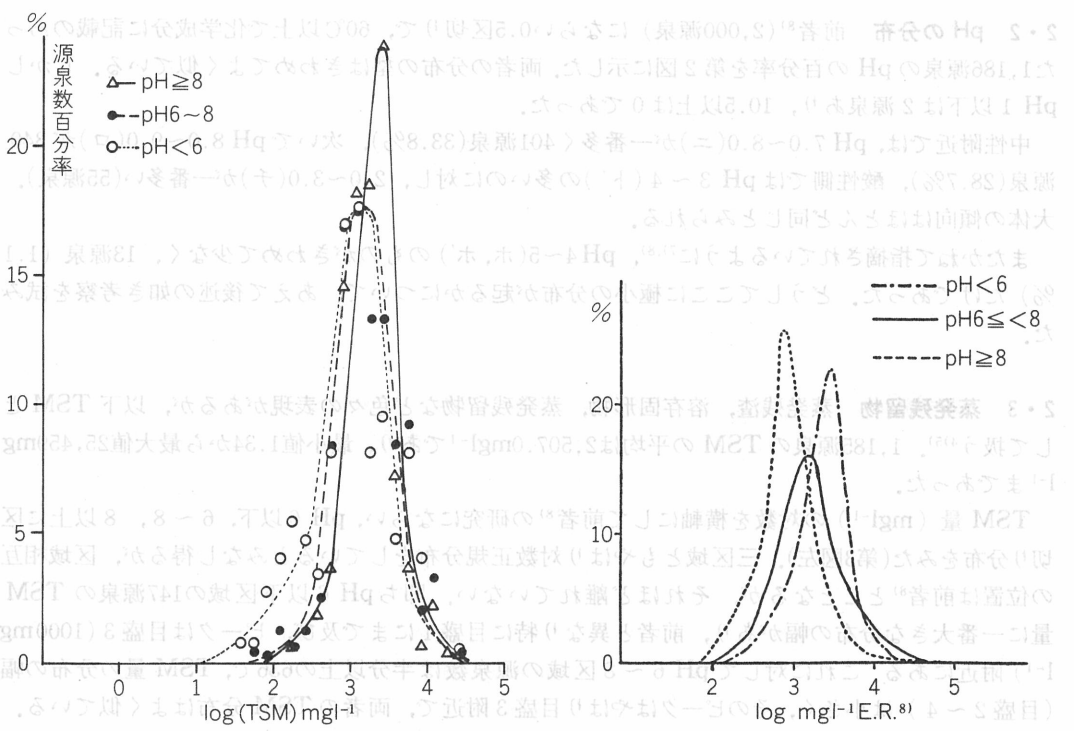
TSM 量 (mg l^{-1}) の対数を横軸にして前者⁸⁾の研究にならい、pH 6以下、6~8、8以上に区切り分布をみた(第3図左)。三区域ともやはり対数正規分布をしているとみなし得るが、区域相互の位置は前者⁸⁾とことなるが、それほど離れていない。即ちpH 6以下区域の147源泉の TSM 量に一番大きな分布の幅があり、前者と異なり特に目盛1にまで及び、ピークは目盛3(1000 mg l^{-1})附近にある。これに対してpH 6~8区域の源泉数は半分以上の636で、TSM 量の分布の幅(目盛2~4)は小さく、そのピークはやはり目盛3附近で、両者の TSM 分布はよく似ている。しかし目盛4以上はごく少ない点が、前者⁸⁾と比べ目立っている。



第1図 源泉の温度分布



第2図 高々温泉と全温泉のpH分布



第3図 高々温泉と文献8(右側)の蒸発残留物の分布

pH 8 以上区域の330源泉数では TSM の分布の幅は更に小さくなり、ピーク目盛の中央値は 3.42 ($\sim 2,600\text{mg}^{-1}$) と少し右にずれているが、三者の中では一番前者⁸⁾の状況に近い。即ちアルカリ性源泉が、酸性泉、中性泉より TSM は多い傾向がうかがえる。

さて TSM に関する別の報告⁷⁾(837源泉)によると、酸性、中性、アルカリ性“温泉”($>25^{\circ}\text{C}$)では、その平均は 2.21 , 2.76 , 2.19gkg^{-1} (目盛 3.3 附近)であり、“高々温泉”の方が“温泉”よりは少し TSM が多いようである。

§ 3 主要成分の量と分布

前記の全国地熱調査では⁴⁾⁵⁾、データをコンピューター処理する都合から、成分の記載に若干の変更をしており(第一表註参照)、必ずしも温泉法の試験項目の表現通りにはなっていない。また全成分が表示されていない源泉もある。したがって平均値を出すのに用いた源泉数をそれぞれ付記し、成分は鉱泉分析法指針⁹⁾に従ってならべて示した。

3・1 高々温泉の平均組成 “高々温泉 ($\geq 60^{\circ}\text{C}$)”の各成分の平均値と、用いた源泉数を第1表に示した。これよりミリバル、ミリバル%を算出した。参考に奥野⁶⁾、岩崎⁸⁾による数値もあげた。以後A表(又は高々温泉)、B表(又は全温泉)と呼ぶ。B表の表現は多少ちがうが、A表の註にあるような条件で換算してミリバルを出した。

陽イオンの総ミリバル数はB表の 73.70 に対し、A表は 46.55 と小さく、陰イオンの総ミリバル数でも、同様に 77.79 に対し、 35.34 とA表が小さい。陰陽イオンの総ミリバル数には誤差以上の差がある。これは分析者が異なりまた各成分の定量数が同じでないのでやむえないであろう。

陽イオンの平均値の合計はB表の $1,502.5\text{mg}^{-1}$ に対して 837.4mg^{-1} 、陰イオンの平均値合計 $3,388.6\text{mg}^{-1}$ に対して、 $1,466.0\text{mg}^{-1}$ といづれもA表の方が小さい。

しかし TSM の平均をみるとB表にはないが、A表の $1,185$ 源泉の平均値は $2,507\text{mg}^{-1}$ である。次にミリバル%の点から考察してみる。A表では Na^+ , Cl^- が 55.25 , 66.49% だが、B表では 45.63 , 45.69% でほとんど当量である。しかしA表では Na^+ , Cl^- が高く、しかも Cl^- が 2% も多いことが目立っている。

これに次ぐものは Ca^{2+} , 14.92% , Al^{3+} 3.78% , Mg^{2+} 3.75% , K^+ 2.77% である。B表では Fe^{2+} 15.11% , Ca^{2+} 15.03% , Mg^{2+} 5.47% , Al^{3+} 14.33% , K^+ 1.56% である。B表で Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} の多いこと、 K^+ の少ない点が注目される(H^+ は性質上 18.62% と多いが、例数少なく除外した)。

次に陰イオンについて比較すると、 Cl^- は 66.49% で過半数を占めており、次いで SO_4^{2-} 21.50% , HCO_3^- 10.84% , CO_3^{2-} 0.47% に対し、B表ではそれぞれ 44.16% , 9.99% , 0.064% となり、 SO_4^{2-} と CO_3^{2-} の差異に高々温泉の特徴がみられる。しかも SO_4^{2-} は絶対量では全温泉の $1,650\text{mg}^{-1}$ に対し、わづか 364.9mg^{-1} (1210 源泉)にすぎない。

CO_3^{2-} と HCO_3^- は共に絶対量では表に見る如く大きな差があり、やはり高々温泉の方が少ない。

これらの点から、高々温泉は pH 7.0 で Na-塩化物泉である。 Ca^{2+} , SO_4^{2-} が副成分とは言えないが(20%を越えていないので)、これにつぐ成分である。これに対して全温泉は新命名法では

*戦前の温泉鉱泉の公式報告である衛生試験所集報34号(1929), 54号(1940)を用いた統計¹¹⁾では、蒸発残滓の平均量は 3.43gkg^{-1} であり、温泉($>25^{\circ}\text{C}$)は約半数が蒸発残滓 1g 以下の単純泉で、かつ85%が 3gkg^{-1} (目盛 3.48)以下であるという。なお循環水になる雨水、河川水の蒸発残滓はそれぞれ 6.58 , 74.8mg^{-1} にすぎない。

第 1 表 高々温泉 (≥60°C) (A) と全温泉(B)の平均組成

	A 高々温泉 (村上, 堀内 1984)				B 全温泉(奥野, 岩崎1942)	
	平均値 g/l	個 数	mval	mval %	平均値(g/l)	個 数
Temp	78.1°C	1,219				
TSM	2,507	1,185				
pH	6.9	1,153				
H	0.0087	124	8.67	18.62	0.0019	145
Li					0.00003	26
Na	0.591	1,217	25.72	55.25	0.773	860
K	0.050	1,210	1.29	2.77	0.045	856
NH ₄	0.0023	432	0.13	0.277	0.0016	366
Mg	0.021	1,195	1.74	3.75	0.049	853
Ca	0.139	1,190	6.95	14.92	0.222	859
Al	0.0158	876	1.76	3.78	0.095	668
Mn	0.0011	585	0.042	0.09	—	
Fe ²⁺	0.0069	1,106	0.25	0.54	0.311	808
Cu	0.00011	160	0.0035	0.001	0.0008	48
F	0.0024	295	0.127	0.360		
Cl	0.833	1,207	23.50	66.49	1.26	857
Br	0.0035	148	0.044	0.125	0.00085	84
I	0.0005	97	0.0040	0.011	0.0012	89
OH	0.00034	390	0.020	0.057	0.00097	75
HS			7.60		0.0010	60
SO ₄	0.365	1,210		21.50	1.65	832
HCO ₃	0.234	1,094	3.83	10.84	0.474	682
CO ₃	0.0049	513	0.17	0.466	0.0015	74
SiO ₂	0.142	1,201			0.106	860
HBO ₂	0.044	887			0.0382	536
CO ₂	0.070	895			0.215	591
H ₂ S	0.0075	576			0.0032	89
HAsO ₂	0.0010	494			0.0008	36
H ₃ PO ₄	0.0016	513			0.0065	331

註1. Bでは規定に従がい pH で化学種を分けて示したものもあるが、Aではすべて一化学種に換算して示してある。(例えば HSO₄⁻, SO₄²⁻, H₂SO₄ はこれを SO₄²⁻として示した)。

2. 主要成分に限って mval % を出すと次の如くなる。

A) Na 68.87, K 3.44, Mg 4.66, Ca 18.55, Al 4.69, Cl 66.97, SO₄ 21.65, HCO₃ 10.91
CO₃ 0.47

B) Na 54.99, K 1.90, Mg 6.67, Ca 18.33, Al 17.47, Cl 45.73, SO₄ 44.21, HCO₃ 10.00,
CO₃ 0.06

3. Fe²⁺ は Fe³⁺ を含む。

4. イオンの記号は表では省略した。

Na-硫酸塩・塩化物泉となる。

Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, H⁺やF⁻, Br⁻, I⁻などは、温泉数も少ないので今回は省略し、主要成分についてのみ考察を進めることにした(第1表註2参照)。

3・2 非解離成分 これら各成分の表示もA, B表で若干の違いがあるが、換算して比較を試みた。まずSiO₂である。岩石との相互作用により溶出され、またそれ故に還元井での目づまりによる浸透の妨害、地球化学温度計などの問題がある。SiO₂はB表の860源泉にくらべ、1,201源泉で定量されており、最近大きな関心もたれている傾向がうかがわれる。

A表はSiO₂として142.1mg l⁻¹で、B表のH₂SiO₃ 0.106gl⁻¹はSiO₂として~82mg l⁻¹である。これにくらべると大分大きく、温度が高いため溶容量が多いと考える。化学形としては溶存シリカ、コロイドシリカなど種々があり¹²⁾、またシリカの重合の速度はpHにより著るしくかわり、7附近では重合しやすく、酸性、アルカリ性では進まない。鉱泉分析法指針のメタケイ酸定量法(SiO₂)は試験室法⁹⁾であり、従って地球化学温度計の計算に用いるデータとしては、適切ではないものがあると思われる。

ホウ素は化学性からみてマグマの揮発性成分と考えられて、温泉では古くからよく定量されており、887源泉で44.8mg l⁻¹となり、B表の536源泉の38.2mg l⁻¹と大差がない。マグマの揮発性成分であるCl⁻と共に、Bも可溶性成分であり、一旦熱水に溶解すれば液相に止まり、二次鉱物を作る機会は比較的少ない成分である。

次にHAsO₂は494源泉で1.0mg l⁻¹で、B表の36源泉0.8mg l⁻¹にくらべ、最近では情報がふえつつある傾向がよくわかる。これらのデータは恐らく旧法のグットツァイト法によるものが大部分であり、鉱泉分析法指針(1978)によるデータ⁹⁾はごく少なく、また新しい高感度分析法が開発されており²⁾、さらに地球化学的研究が待たれる成分の一つである。

鬼首の地熱井でみる如く、Asの化学性から凝縮水(0.011~0.021ppm)より、熱水(0.52~3.88ppm)にある量が多い¹³⁾。

毒性はⅢ価の方が強く、地熱開発に伴い硫黄と共に環境への影響で特に注目されている。熱水によるヒ素の移動量に関心が集まり、大沼2,871, 葛根田173, 大岳91.2, 八丁原47.1トン/年(1979)と計算されており¹⁴⁾、高々温泉の一つの問題点でもある。

さてH₃PO₄であるが、A表1.6mg l⁻¹(513源泉)とB表6.5mg l⁻¹(HPO₄)であり、高々温泉の方がはるかに少ない。造岩鉱物としては重要な成分で通常0.0n~0.0n%(P₂O₅)があるが、揮発性成分であり、一旦溶存しても中性、アルカリ性では除去され易い。従ってこのように少ないのは、地表近くでの岩石土壌よりの溶出が主な寄与分であるとみてよいであろう。

H₂SはA表7.5mg l⁻¹(576源泉)は、B表HS⁻1.0(60源泉), H₂S 3.2mg l⁻¹(89源泉)にくらべやはり多くなり、最近の深所開発状況を示している。マグマからの揮発性成分として高々温泉で大きな役割をもっていると考えられる。地熱井では熱水にはきわめて少なく、凝縮水に多い。温泉ガス、噴気孔ガスに多いもの(硫黄泉など)から少ないものなど種々ある¹⁵⁾。

§ 4 主要成分に対する考察

考察をすすめる前に著者らの温泉形式に関する見方を述べておく必要があろう。

水についてmagmatic water, recyclic water, plutonic water, volcanic water, hydrothermal water, meteoric waterや地下水、深層地下水等々と文献にある。本論文では水は循環水 meteoric waterとして¹⁶⁾後三者を指し、これに対し熱水 hydrothermal waterとした。前者はそこ

での年平均気温程度の温度をもち、後者は高温のもので深所にあり、時に地熱流体とも呼ぶ²¹⁾。マグマ溜の成因は別として¹⁷⁾、ここからの高温高压の熱水やガス（水の臨界温度374.15℃、臨界圧力225.6気圧）に循環水がまざり、温度の少し下がった熱水となり、上昇していく。上部の岩石や地層は通常数%の空隙があり、さらに割れ目、節理、断層破碎帯などがあり、ときには数十%にも達している。しかも熱水が気体を含む状態になると著しく流動は妨げられ、また高温のため動粘性係数が増し、流動性が悪くなる。従ってある種の地層は十分に貯溜の役割を果たして、いわゆる地熱貯溜層ができる¹⁸⁾。

たとえばアイスランド地熱地帯での研究によると、地熱貯溜層内の静水圧*は周辺のそれより低く、3000mで360℃では200bar、貯溜層の周辺の180℃のところでは260barとなっている。したがって熱水が上昇流となりうる。

また水の粘性が高温になるに従いが急激に減少する。360℃のとき0.4ミリポアーズ、比重0.3、その周辺の180℃のところでは、2.3ミリポアーズ、比重0.9となり、水が予想外に深部へ浸透できることがわかる¹⁹⁾。

しかも深さと共に温度が上昇するので水の膨脹の方がずっと大きいので、深部への浸透を可能にしている。貯溜層の上に不透水層、または岩石（帽岩）があり、一部の熱は帽岩を通して逃げ、また一部は割れ目（冷却の体積収縮により次第に大きくなる）などを通り、地表へ向っていく熱水あるいは高温の蒸気（水蒸気CO₂、H₂Sなど）になって昇っていく。地熱流体としては熱水型と蒸気卓越型²⁰⁾になる。

この貯溜層を出た熱水は、圧力がへると（空洞などがあると）沸とうが起り、高温の水と蒸気になる。これがそのまま地表に出れば噴気（地獄）となり、途中の浅い所で循環水とまざって地表に出ると温泉になる。もちろん亀裂や割れ目を通して直接上昇する熱水もあり、循環水がまざり温泉となる。このようにマグマ発散物と地下増温率が大きな形成要因である。これらの過程において壁岩や堆積物と相互作用して、温泉の泉質が形成されていく。また沈澱を生じて系外に除去される成分もある。

地表近くの地層で条件が前述の如き空隙があると、ここに温泉貯溜層が出来る**。帽岩や不透水層があり温度が保たれている。従来の多くの温泉では200~300m深くらいである。

これに関連して考えられることは、わが国の大陸棚の海の深さは200m***深までである点である²¹⁾。従って海水も循環水としての浸透が起る可能性は大きい。別府温泉の高温塩化物泉が、海水と溶存成分が似ていることから次の説明がなされた²²⁾。200℃の熱水は海水との密度の相違から、地下1000m以深に浸透した海水は海拔200mの温泉水に混入しうるといのである。わが国の海辺に食塩の多いことに対する一つの示唆となろう。さて地下における熱水蒸気の動きと共に泉質が形成されていく経過に定説はないが、主な三つの考え方²³⁾がある。一つはマグマから高压下でNaClが過熱水蒸気が放出され循環水が入り、火山性温泉としての中性食塩泉が形成され²³⁾これから酸性硫酸塩化物泉、重炭酸カルシウム泉、重曹泉、酸性硫酸塩泉などが分化生成されるという考え方である。同じような考え方で登別²⁴⁾、箱

* 熱水にかかる圧力は流体としての性質から静水圧 hydrostatic pressure で示され、静地圧 geostatic pressure は用いない。

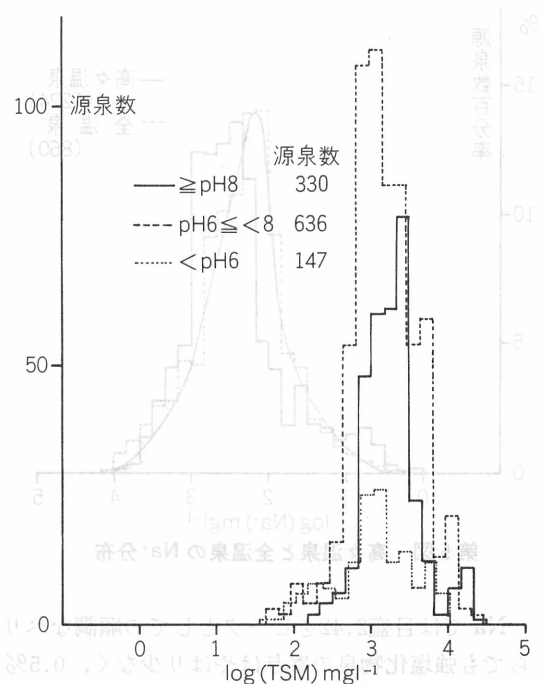
** 地下温度は一般に深度とともに上る（地下増温率）。しかしある深度から上昇傾向がにぶり、それ以深ではかなりの範囲でほぼ一定値を示すことが多く、この安定した温度領域が温泉貯溜層とみる。

*** 被圧地下水を深層地下水とし、200m以浅を上部深層地下水、1000~2000m以深のものを下部深層地下水とし、この間に中部深層地下水があるとしている。

根火山帯²⁵⁾²⁶⁾、雲仙小浜地方²⁷⁾の種々の泉質の生成分布が説明されている。

第二のタイプは水-岩石の反応により食塩泉ができるという考え方である。マグマから熱をもらうだけで循環水が入り、岩石と反応して食塩泉ができ、さらに地表近くで循環水が入り、 H_2S 、 CO_2 により硫酸酸性泉や重碳酸泉ができるという。火山岩、堆積岩の水との高温高压(250~450 $^\circ\text{C}$ 、500~1500気圧)の溶脱実験が大きな支えになっている²⁸⁾。

もう一つはマグマ発散物分化説とでもいうべきもので、高温の火山ガスはマグマ発散物とはほぼ似た化学成分を(HF 、 HCl 、 SO_2 、 H_2S 、 CO_2 、 H_2 、 N_2 など)含んでいる¹⁵⁾²³⁾。これが通路の壁岩との作用、温度低下によるガス成分間の平衡の移動、成分間の反応、地下水による成分の分別溶解などがおこり泉質が形成されていく。いわゆる火山ガスの分化作用による考え方である²⁾。



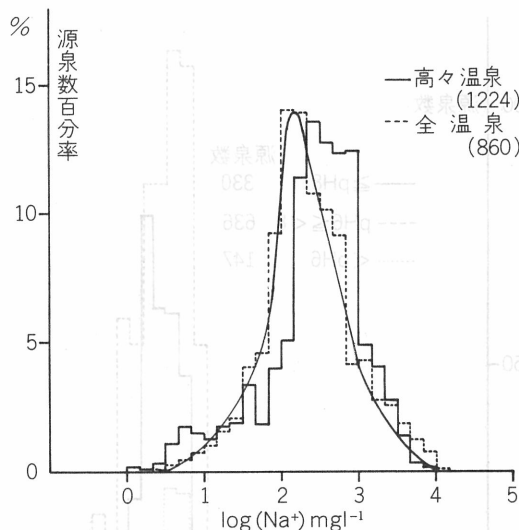
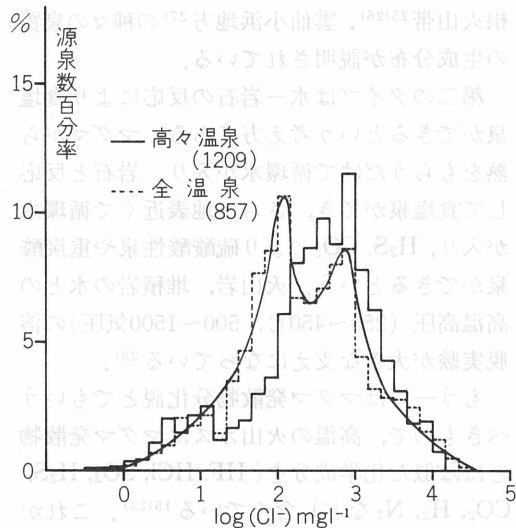
第4図 pH区域と蒸気残留物の分布(高々温泉)

4・1 pHと蒸気残留物について 2・2にpH 6,8で三区域にわけTSMの対数を取り、百分率でみたが(第3図)、同じように頻度数分布をみた(第4図)。アルカリ性泉(29.6%)ではTSMのピークは目盛3.42附近(2,630 mg/l)にある。これに対して中性泉(57.1%)と酸性泉(13.2%)ではピークの位置は共に下がり、TSMのへり方もにている。しいて言う、酸性泉のTSMの上限は10,000 mg/l 付近で中性泉より低く、また少ない方では目盛2.24附近(173.8 mg/l)に小さなピークがある。上述の状況は熱水から温泉が形成されていく一つの過程が示唆されているように考えられる。

4・2 Na^+ と Cl^- の存在と分布 Na^+ 、 Cl^- 含量の対数を横軸にとりその分布をみた。Naの分布は大体対数正規分布であるが⁸⁾、高々温泉では少し右にずれており、しかもピークが全温泉の目盛2附近だが、2.3~3にわたり幅広いピークといった感じであり、それ以上のNa量の減り方は両者全く同じ類型を示している。

2目盛以下をみると全温泉の方が存在の割合は多く、しかも急速に減少している。これに対し高々温泉では割合は少ないが10 mg/l (目盛1)以下のものが多い感じである。つぎに Cl^- についてみると全温泉では対数正規分布(第6図)でなく、二つのピークがでてることが指摘されてきた⁸⁾。高々温泉の Cl^- の分布は6図にみる如くこの高い方のピークときわめてよい一致をしている。目盛3以上の Cl^- の減少の傾向は全く同じで、目盛2.75(Cl 562 mg/l)を極小として、2つ目のピークを2.58に持ち、以下順調に減少している。しかし目盛1.08前後から、へる傾向が違っており、この点では上述のNaの場合と対応しているようである。

鉱泉分析法指針によれば⁹⁾、 Na^+ 、5.5 g/kg 、 Cl^- 、8.5 g/kg を含むと強塩化物泉(強食塩泉)となる。Na $^+$ 、 Cl^- としてはA、Bとも目盛3.08、3.92附近にピークがあり、強食塩泉の Cl^- の寄与は分布をかえるほどではない。

第5図 高々温泉と全温泉のNa⁺分布第6図 高々温泉と全温泉のCl⁻分布

Naでは目盛2.42をピークとしての順調なへり方を目盛2.92が妨げて一寸多い状況である。こちらでも強塩化物泉の寄与はやはり少なく、0.5%にすぎないことが図からよめる。

しかしわが国では海岸に近く食塩泉が多くあり、また過剰採水による塩水化なども指摘されており²⁹⁾、大部分のNa⁺、Cl⁻の起源の示唆となっている。

またこれらの海岸地域にはNaCl含量の高い塩化物泉で、水素、酸素の同位体測定の結果によると、海水起源の塩水と比較的塩分含量の多いlocal meteoric waterの混合系であるという(熱海、伊東)³⁰⁾。また半島の東南地方の中性塩化物高温泉(下賀茂、峯、谷津、稲取、熱川など)は海水と地下水の混合泉であるという³¹⁾。

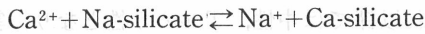
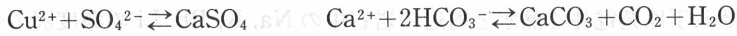
さてCl⁻の起源について、マグマ起源、海水起源、化石海水など色々である。八丁原、大岳地熱地域や別府温泉のCl⁻については、岩石の溶脱実験や変質岩石や鉱物の観察により、Cl⁻は壁岩からの溶脱により供給されるという実験³²⁾も注目される。

4・3 Ca, Mgの存在と分布 第7図に全温泉と高々温泉のCa²⁺の頻度分布を重ねて示した。これを詳細にみると目盛2.08と1.42のところに二つのピークがみられる。これは全温泉の場合に、目盛1.92のところに極小があるので二つとみたい。しかも左の山は一樣に減少しているが、右の山に比べると相当に源泉数が多くある。しかも個々に源泉をみると、高温なほどこの左の山に寄与している印象がある。

Caの化学行動がこれらの事実と合わなくてはならない。Ca塩としては石膏CaSO₄・2H₂O gypsumと硬石膏CaSO₄ anhydriteの溶解度が小さくおち易く、また40℃を境にして、その温度係数が負にかわり高温ほど沈澱し易くなって来る*。この事実は地熱井の堀削に伴ない変質された壁岩中に、その存在が報ぜられている³²⁾³³⁾ことで示されている。またCa²⁺の多くなる反応もある、たとえば伊豆半島にはCaの多い食塩泉がよくみられるが、100℃以下では例えば周囲のモンモリオナイト類などから、pHに依存しているが溶解し増えていることなどがしめされている³⁴⁾。

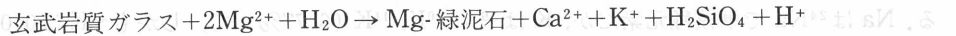
*CaSO₄・2H₂Oは66℃まで安定、溶解度は0.205(18℃)、0.244(40℃)が、99℃で0.175g/100g水である。

また CO_2 があると Ca^{2+} は CaCO_3 を沈澱しやすいが、過剰により溶解する性質もある。したがってつぎのような反応が上昇過程で起りつつ Ca 存在量が規制された結果が地上にあらわれる²⁸⁾。

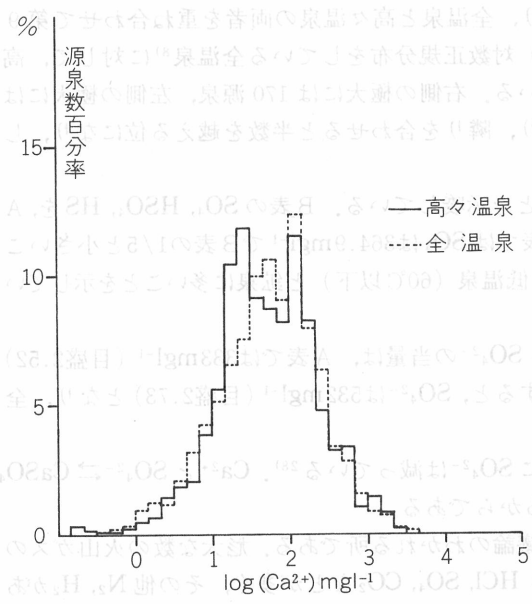


Mg の分布図は全温泉にはない⁸⁾が、高々温泉では第8図の如くである。ずんぐりして濃度は $1 \sim 100 \text{mg l}^{-1}$ が大部分であり、平均は 21.19mg l^{-1} で、Ca 濃度の1/10位である。Ca など他成分にくらべ大分特異な存在量である。

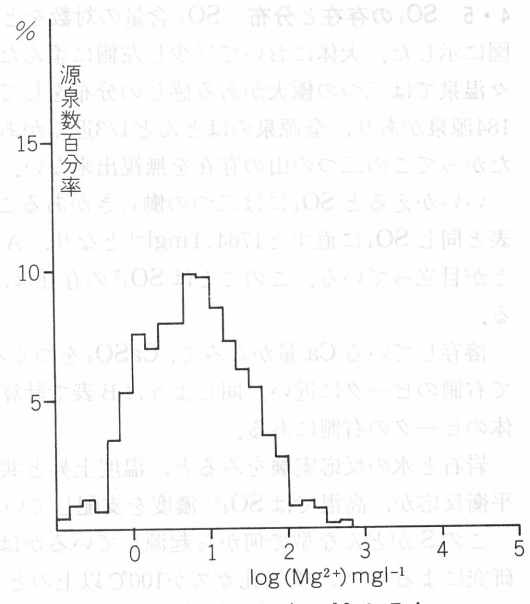
このように熱水は海水より高い濃度をもつにもかかわらず、 Mg^{2+} と SO_4^{2-} をほとんどまったく欠き、 Ca^{2+} と K^+ に富んでいることが知られている。このような場合に次の反応が一例としてあげられる³⁵⁾。



または高温では容易に Mg(OH)_2 として除去される。 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$ Ca(OH)_2 の溶解度 (100℃ 0.52, 40℃ 0.100g/100g) にくらべて、 Mg(OH)_2 の溶解度は 4.20×10^{-3} (100℃) 8.75×10^{-3} (45℃) と小さいからである。



第7図 高々温泉と全温泉の Ca^{2+} 分布



第8図 高々温泉の Mg^{2+} 分布

しかし NaCl 溶液を用いた岩石溶解実験では Mg^{2+} はもっとよく溶けるとい報告もある^{28b)}。これは共存する強電解質のためにイオン強度が増加することによると考えられる。

ある地熱井では地下高温の熱水 (350℃) では Mg 10~50 ppm くらいで、80, 50℃ の温泉では 1000 ppm を越える位になる例は Mg^{2+} の一断面であろう^{28b)}。

4・4 K の存在と分布 高々温泉では 50.4mg l^{-1} で、全温泉より少し含量が多い。また Na/K (原子比) では約20で、後者は約29である。岩石よりアルカリ族の Li , Na , K , Rb , Cs の溶脱は、同じようによく起ると推定されるが、溶脱

後は、各イオンのイオン交換能と生成する二次鉱物の溶解度により各々の溶存量は左右される。いかえれば一旦溶脱しても、再び二次鉱物として固定されてしまうことが溶存量をきめる。 K^+ のイオン半径 1.33 \AA は、 Rb^+ (1.47 \AA)によく似ているので、よく似た化学的行動をとると推定される。例えば八丁原発発電井で熱水と周辺の岩石中のNa, K, Rb, Liの深度別の変化が調べられている³²⁾、KとRbはよく溶解されており、600m迄は熱水は酸性であり、2ヶ所にミョウバン石として、Na, K, Rbが固定されている。それ以深では中性、アルカリ性となり、雲母類、沸石などの変質鉱物に集積されている。発電用に用いている熱水は600 m以深のもので、岩石中のRb/K(重量 $=16.0 \times 10^{-3}$)と熱水中のその比が 17.8×10^{-3} とよく一致している。これは壁岩での比 6.0×10^{-3} からみると、Rbの方がKより多く溶解していることを示している³²⁾。

Kはマグマ起源か岩石溶出によるものかは、大いに関心のもたれるところであるが、起源は容易に化学的方法で決められないであろう。やはり同位体比の研究が重要性を持つように考えられる。Naは ^{24}Na で単核種元素だが、Kは ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K (6.77%)で、しかも ^{40}K は0.0119%あり、半減期 1.28×10^9 年、 β^+ , EC壊変し、 ^{40}Ar になる点で面白い。ニュージーランドの地熱地域では、この比は大気と同じなので、地表水起源で熱水が出来ると説明している³⁶⁾。

4・5 SO_4 の存在と分布 SO_4 含量の対数をとリ、全温泉と高々温泉の両者を重ね合わせて第9図に示した。大体において(少し左側に歪んだ)対数正規分布をしている全温泉⁸⁾に対して、高々温泉では二つの極大がある感じの分布をしている。右側の極大には170源泉、左側の極大には184源泉があり、全源泉のほとんど1/3近くがあり、隣りを合わせると半数を越える位になり、したがってこの二つの山の存在を無視出来ない。

いかえると SO_4 には二つの働らきがあることを示唆している。B表の SO_4 , HSO_4 , HS を、A表と同じ SO_4 に直すと 1764.1 mg l^{-1} となり、A表では SO_4 は 364.9 mg l^{-1} でB表の1/5と小さいことが目立っている。このことは SO_4^{2-} の存在は、低温泉(60℃以下)と鉱泉に多いことを示している。

溶存しているCa量からみて、 CaSO_4 をつくる SO_4^{2-} の当量は、A表では 333 mg l^{-1} (目盛2.52)で右側のピークに近い。同じようにB表で計算すると、 SO_4^{2-} は 532 mg l^{-1} (目盛2.73)となり、全体のピークの右側にある。

岩石と水の反応実験をみると、温度上昇と共に SO_4^{2-} は減っている²⁸⁾。 Ca^{2+} と $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$ 平衡反応が、高温では SO_4^{2-} 濃度を支配しているからである。

このSがどんな型で何から起源しているかは議論のわかれる所である。膨大な数の火山ガスの研究によると¹⁵⁾、噴気孔ガスが100℃以上のときHCl, SO_4 , CO_2 が多く、その他 N_2 , H_2 がある。100~60℃になると H_2S , $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{SO}_4 \gg \text{H}_2$ となり、60℃以下では $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{H}_2\text{S}$ となる。したがってこの噴気ガスより熱と溶存成分を得て、温泉が形成すると考えて三つのタイプの酸性泉の形成が示されている¹⁵⁾³⁷⁾。それによると酸性硫酸塩泉の形成は、少量の SO_2 , H_2S の溶解で可能である。その際 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$, $3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, $3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3$, $4\text{HSO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$

高温、高圧で SO_2 の自己酸化還元をおこし SO_4 が生成され、塩化物硫酸塩ができるという²⁾。

前述の八丁原での研究³²⁾によると、浅層で H_2S が地下水中の酸素などにより酸化されて硫酸酸性となり、深く浸入して岩石と作用し、次第に酸性を低下して中性又はアルカリ性にかわっていく。400mでは溶出したCaと温度上昇のため、硫酸カルシウムの溶解度積以上となり硬石膏が沈んで沈んでいる。こうして地温の上昇と共に熱水からの沈積がつづき、硫酸イオンが減少して

Cl⁻が重要な役割をするようになり、中性、アルカリ性の塩化物泉が出来ると考えうる。

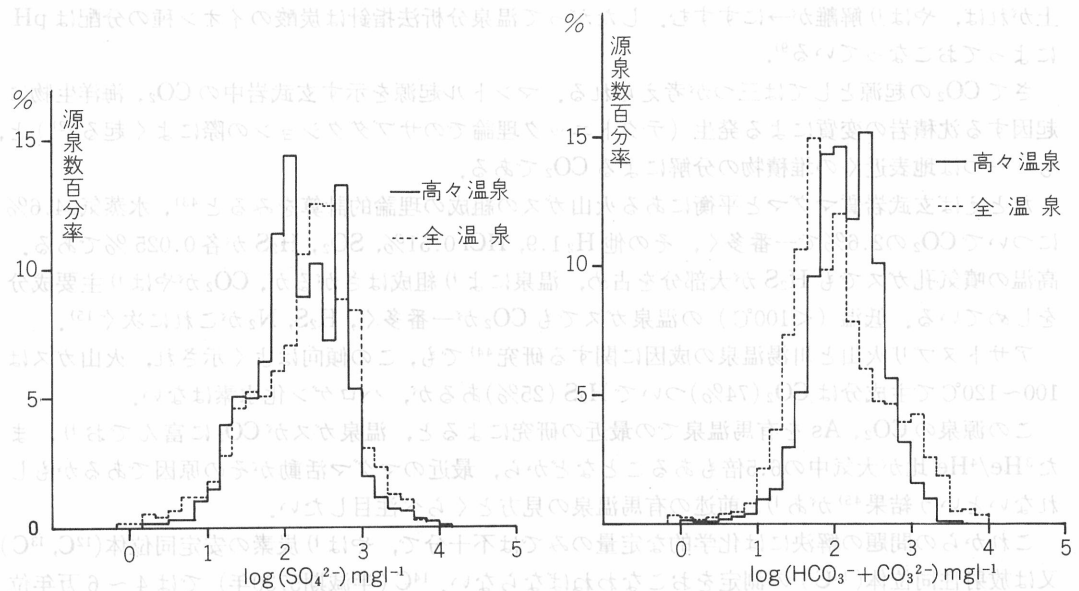
これらと関連して考えたいのは、高温の有馬温泉天満宮の湯である。TSM 76.1 gl⁻¹で海水の2倍もの食塩を含み、CO₂を多量(10.370gl⁻¹)伴っている³⁸⁾。Br/Cl比は海水より著るしく小さいが、Li/Cl、HBO₃/Clの比は海水より著るしく大きく、少量のH₂S(9×10⁻⁴gl⁻¹)は含有しているが、SO₄²⁻は0.0000 gl⁻¹でほとんど含まれていない。熱源としてはマグマのしぼり水ではないかという説明もある。

この温泉地には第四紀の火山はなく、古三紀(6000万年)かそれより古い地層がある。重水素、重酸素をはかると、非火山帯に出現する¹⁸O、Dにとんだ正体不明の有馬型塩水とも呼ぶべき深部熱水があり、これと地下水との混合でこの地方の温泉はできるといわれる²⁶⁾。SO₄とClの関係を知るよい例となろう。

次にS/Cl比に注目する必要がある³⁹⁾。温泉の化学成分と温泉をもたらしたと考える火成活動の関係を、温泉、火山ガス、噴気孔ガスについて調べた研究である。塩基性岩のみよりなる火山では、この比が1以上の温泉が存在する場合が多い。少なくとも一部に酸性岩を伴う火山では、多くの場合比が1以下の温泉が見出される。調べた沸とう泉171例ではS/Cl比が小さい。これはマグマ発散物中のH₂Sが少なく、CO₂の比較的多いことを示し、沸騰泉をもたらすのは酸性火成活動、ことに貫入岩体の活動が好ましいことであるという。

この高々温泉ではS/Clを出してみると1より小さいが、全温泉の値では1より大きくなっている。これはさらに詳しく調べると熱水の指標となりうるようである。

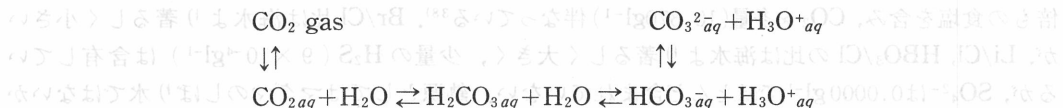
4・6 炭酸イオンの量と分布 高々温泉と全温泉のHCO₃⁻+CO₃²⁻量に対し分布を第10図に示した。全温泉では平均はHCO₃⁻474、CO₃²⁻1.5mg l⁻¹で、分布は少し歪んでみえるが、対数正規分布と述べている⁸⁾。高々温泉では平均値はHCO₃⁻233.7、CO₃²⁻4.9mg l⁻¹で、分布は全温泉より全体として少し右へずれて、これらが多いことを示している。そして目盛1以下の分布状況には差がないが、炭酸関係のごく少ない源泉が全温泉にくらべ多くある。逆に目盛3(1000mg l⁻¹)以上の多いものはごく少ない。そして目盛2.24(173.8mg l⁻¹)に一つの極小があるように考えられる。



第9図 高々温泉と全温泉のSO₄²⁻分布

第10図 高々温泉と全温泉のHCO₃⁻+CO₃²⁻分布

CO₂は、その分圧 P_{CO₂} に応じて溶けるが、HCO₃⁻になるのはごくわずか(1%以下)で、大部分は溶存した CO_{2aq} となっている⁴⁰⁾。



したがって ([CO₃²⁻] + [HCO₃⁻] + [H₂CO₃]) で示され、取扱いに注意がいる。炭酸の第一段、第二段の電離定数 K₁, K₂ のとき、CO₃²⁻ の分率 α は次の如くなる。

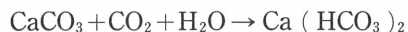
$$\alpha = K_1 K_2 / ([\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_2 [\text{H}_3\text{O}^+] + K_1 K_2)$$

したがって溶解度 S は溶解度積 K_{sp} に対し、この分率 α を入れた S = (K_{sp}/α)^{1/2} となる。

このことは CO₃²⁻ の溶解度が pH に大きく左右されることである。したがって CaCO₃ の溶存について計算すると、pH 5~6 から急に CaCO₃ の溶解量が増え、pH 約10以上では溶解量は1桁以上小さくなるが、ほぼ一定となる。

Mg はこのように炭酸に左右されることはなく、むしろ溶解度の小さい Mg(OH)₂ により²⁸⁾、Mg²⁺ の溶存量は [OH⁻] が問題となる。

これらの問題に大きく関係するのは遊離炭酸 CO₂ であり、全温泉で 215 mg l⁻¹ だが、高々温泉では 69.8 mg l⁻¹ と 1/3 以下である。温度の上昇と共に必然的に CO₃²⁻, HCO₃⁻ の少ないことにつながっている。CO₂ は地上に出る迄は加圧されているため、(CO₂)_{aq} はそれに応じて増えており、CaCO₃ の溶解量を増やすことになる。



また淡水、海水中の炭酸イオン種を計算した研究による⁴¹⁾と、pH 5位で温度が上るにつれて解離は → に進み、0→30℃で、[H₂CO₃] は 97.0→95.7%、[HCO₃⁻] は 2.5→4.3% になるが、CO₃²⁻ は存在しない。CO₃²⁻ のあらわれるのは pH 7.5位であり、[H₂CO₃] は 6.6% と減り [HCO₃²⁻] は 93.2% と増える。

これが海水 (Cl 21%) では、pH 7.4 で [H₂CO₃], [HCO₃⁻], [CO₃²⁻] は、0℃でそれぞれ 5.8, 92.8, 1.4% であるが、温度が上ると解離が進み、30℃で 3.4, 93.5, 3.1% となる。また pH が上がれば、やはり解離が → にすすむ。したがって温泉分析法指針は炭酸のイオン種の分配は pH によっておこなっている⁹⁾。

さて CO₂ の起源としては三つが考えられる。マントル起源を示す玄武岩中の CO₂、海洋生物に起因する沈積岩の変質による発生(テクトニック理論でのサブダクションの際によく起る⁴²⁾)と、もう一つは地表近くの堆積物の分解による CO₂ である。

たとえば玄武岩質マグマと平衡にある火山ガスの組成の理論的計算をみると⁴³⁾、水蒸気 94.6% について CO₂ の 2.6% で一番多く、その他 H₂ 1.9, HCl 0.51%, SO₂, H₂S が各 0.025% である。高温の噴気孔ガスでも H₂S が大部分を占め、温泉により組成はさがるが、CO₂ がやはり主要成分をしめている。低温 (<100℃) の温泉ガスでも CO₂ が一番多く、H₂S, N₂ がこれに次ぐ¹⁵⁾。

アサトヌプリ火山と川湯温泉の成因に関する研究⁴⁴⁾でも、この傾向はよく示され、火山ガスは 100~120℃ で主成分は CO₂ (74%) について H₂S (25%) あるが、ハロゲン化水素はない。

この源泉の CO₂, As を有馬温泉での最近の研究によると、温泉ガスが CO₂ に富んでおり、また ³He/⁴He 比が大気中の 6.5 倍もあることなどから、最近のマグマ活動がその原因であるかもしれないという結果⁴⁵⁾があり、前述の有馬温泉の見方とくらべ注目したい。

これからの問題の解決には化学的な定量のみでは不十分で、やはり炭素の安定同位体 (¹²C, ¹³C) 又は放射性同位体 (¹⁴C) の測定をおこなわねばならない。¹⁴C (半減期 5730年) では 4~6 万年位迄の炭酸物質の起源の手がかりとなりうるが、それより古い年代や起源については、¹³C/¹²C の測

定がよい手段と考えられる。

4・7 pH 4～5の出現 pH 4～5の温泉がないわけではなく⁸⁾、只そのあらわれる頻度が少なくわづか13源泉(第2図)にすぎなかった。

この理由について、あへて次の如く説明を試みた。

或るタイプの温泉形成に重要な働らきをもっている火山ガスの凝縮水ではpH 4はよくみられる。また岩石の溶脱試験でも反応液は11例で6.0～6.7で、pH 4以下4例、pH 4～5はやはり4例がみとめられた²⁸⁾。同一岩石では温度の高いほどpHが小さくなる傾向がみられる。従って酸性の熱水が溶解をして中性、アルカリ性につつていく過程が考えられる。

もう一つ考える必要のあることは高温高压による水の挙動である。水の密度の変化および水の解離平衡が起る(ファントホッフの平衡定数とTの式)⁴⁶⁾。中性の水のpH 7.0が地下高温高压下では小さくなっていく。600°Cで密度が0.5 g/cm³ではpH 5.4、0.6 g/cm³では5.0、0.7 g/cm³では4.0になる如きである²⁸⁾。ここに臨界条件が加わり実際はもっと複雑である。

また地下の熱水とカルサイト、硬石膏の平衡関係を利用した⁴⁷⁾地下でのpHの計算を試みた例でも実現しうるpHである。

このpH状況が地上で保ってられないことが、pH 4～5の源泉の出現の頻度を小さくしている。熱水が酸性から中性、アルカリ泉へうつっていくにせよ、逆に成分の溶解により酸性へむかって変化するにせよ、pH 4～5でとどまる条件の実現が難しいことを示している。

温泉中には弱酸である炭酸、硫化水素、ケイ酸、亜ヒ酸、リン酸などがある。上の変化の場合pH変化には、これらの緩衝作用を伴っている。したがって緩衝能が小さい系という考え方も出来る。

緩衝能は成書にある如く弱酸の酸解離指数pKaに依存し、 $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$ が有効な範囲である。pH = pKaのとき一番緩衝作用が大きい。しかしpH 4～5に入る無機の弱酸はなく、只一つ酢酸(4.76, 25°C)のみである*。

またpH 4～5は強酸濃度では0.0001～0.00001 Nにあたる。中性になるまでNa塩を溶解したとすると、2.23～0.23 mg l⁻¹にあたり、きわめて小さな変化である。

弱酸をアルカリで滴定する中和滴定を考えると、pH 4より少し上から滴定曲線は急速に立上り、pH 8迄すぐに越えてしまう。ということはpH 4～5にとどめることはきわめて難しい操作である。もちろん種々の弱酸の存在による緩衝作用はあるが、その緩衝能がこの範囲では有効でありえないということが考えられる。

なお他の非解離成分なども考察しなければならないが、紙幅がないので別の機会にゆずる。

§ 5 ま と め

全温泉の組成と60°C以上の高々温泉($\geq 60^\circ\text{C}$) 1219源泉の主要成分の平均、分布を求めた。古い統計との比較を試みた。対数正規分布を示すものまたは特有のパターンを示すものがあり、Cl⁻のみは二つのピークを示すことが知られていたが、高々温泉のCl⁻の分布は、高い方のピークに、一致していることがわかった。

これら主要成分の起源、溶存量などについて簡単な考察を試みた。またpH 4～5の源泉はほとんどないとまで言われていたが、高々温泉($\geq 60^\circ\text{C}$)でもやはり

*これにつくものはHF(3.14, 25°) H₂Se(3.72, 25°C)である。

1186源泉中13にすぎないがあった。地下では実現しているこのpHの保持, 実現の難かしさについて考察を試みた。

謝 辞

本研究の資料に用いたものは地質調査所報告, 比留川貴, 安藤直行, 角清愛編「日本の主要地熱地域の熱水の化学組成・その1, その2」である。温泉科学界に対する大きな貢献に対し, またここに利用させていただいたことに感謝の意を表します。

本研究に必要な研究費の一部として文部省環境科学特別研究R51-58030065および特別研究R12-2-5903009をあてることができた。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 環境庁資料, 中央温泉研究所資料による
- 2) 鎌田政明, 小沢竹二郎, 村上悠紀雄, 吉田稔編, 地熱流体の化学, 215頁, 東京大学出版会, 1985
- 3) 石井 忠, 堀内公子, 村上悠紀雄, 温泉科学, **35**, 11 (1984)
- 4) 比留川貴, 安藤直行, 角清愛編, 日本の主要地熱地域の熱水の化学組成, 地調報No.257 (1977)
- 5) 比留川貴, 安藤直行, 角清愛編, 日本の主要地熱地域の熱水の化学組成, その2, 地調報No.262 (1981)
- 6) 奥野久輝, 日化誌 **62**, 669 (1942)
- 7) 岩崎岩次, 温泉科学 **2**, 106 (1942)
- 8) 岩崎岩次, 温泉科学 **21**, 49 (1970)
- 9) 環境庁自然保護局監修, 鉱泉分析法指針 (改訂) (1978)
- 10) 福富孝治, 温泉科学, **29**, 88 (1978)
- 11) 西村雅吉, 日化誌, **76**, 349 (1955)
- 12) 一国雅巳, 温泉工学誌, **5**, No.2, 49 (1968)
- 13) 中央温泉研究所編, 地熱発電に伴う大気汚染に関する事例等学術調査報告書91p (1981)
- 14) 中央温泉研究所編, 熱水による物質の移動量 (1979)
- 15) 岩崎岩次, 小沢竹二郎, 日本の地熱資源, 地熱別冊, 第3号, 53~94, 地熱調査会 (1970)
- 16) 綿拔邦彦, 地熱エネルギー, **8**, No.1, 45 (1983)
- 17) 柵山雅則, 久城育夫, 科学, **51**, No.8, 499 (1981)
- 18) 伊藤芳朗, 地球 **5**, No.5, 259 (1983)
- 19) 杉山隆二, 池辺 穰, 星野通平, 柴崎達雄編, 堆積盆中の流体移動, 早川正巳, 地殻浅部の地熱流体の挙動, 219p, 東海大学出版会 (1981)
- 20) D.E. White, L.J.P. Muffler & A.H. Truesdell, Econ. Geol., **66**, 75 (1971)
- 21) 本島公司, 益子 安, 甘露寺泰雄, 地下水・温泉の分析, 2p, 講談社 (1973)
- 22) 瀬野錦蔵, 大分県温泉調査研究会報告6号 (1955)
- 23) D.E. White, Bull. Geol. Soc. Am., **68**, 1637 (1954); 西村雅吉, 赤岩英夫訳, 化学の領域「火山性起源の温泉」**13**, No.8, 30 (195)
- 24) 石川俊夫, 温泉科学 **16**, 29 (1966)
- 25) 大木靖衛, 平野富雄, 田嶋綾子, 神奈川温研報告 **6**, 35 (1968)
- 26) 酒井 均, 大木靖衛, 科学, **48** No.1, 41 (1978)

