

主成分分析による海岸型食塩泉の分類

東邦大学一般教養科化学教室

高松信樹

Classification of Coastal Type Saline Springs by Principal Component Analysis

Nobuki TAKAMATSU

Department of Chemistry, Toho University

Abstract

Saline spring in Izu islands area were classified by principal component analysis. The plots of first versus second principal component score are separated into two main series: one series is the saline waters whose host rocks are andesite or basalt, and the other, are rhyolite.

The temperature of the hydrothermal system is presumed to be the main reason for the separation of the plots. The principal component analysis can be a useful tool for estimating the genesis of the saline spring waters.

1. 諸 言

海水-岩石相互作用についての実験的研究(例えば, Mottl and Holland¹⁾, Seyfried and Bischoff^{2), 3)}) および中央海嶺付近で起こっている海底温泉の地球化学的研究(例えば, Corliss et al.⁴⁾) が近年頻繁に行われ, 種々の元素の地球化学的バランスに関する知見が蓄積されてきた。

Matsubaya et al.⁵⁾ の定義によれば伊豆諸島の温泉群は海水-岩石相互作用によって生じた典型的海岸型食塩泉である。しかし, その湧出母岩は必ずしも同一ではなく, 従って, そこに湧出する温泉水の化学組成にもその違いが反映されていると考えられる。

従来, 温泉水相互の関係や起源を推定する方法としては濃度相関マトリックス法(綿枝・高野⁶⁾, 川本他^{7), 8)}), パターン認識法(本淨⁹⁾)などが提案されてきた。しかし, これらにはそれぞれ一長一短があり, 限界があることが示唆されている^{7), 8)}。

主成分分析は多数の変量から少数個の総合特性値を抽出し, 少数次元で考える事によって元のデータが持つ本質的な情報の見通しを良くする手法であり, 医, 薬, 農学などの自然科学ばかりでなく社会科学の分野にも広く利用されている。

本研究では, 主成分分析によって食塩泉の分類が可能であるか, また, この解析法が温泉水相互の関係や生成条件を論ずるのに有効であるかを検討した。

2. 方 法

試料の分析方法

解析には実験データと天然の食塩泉のデータを用い相互の比較を試みた。海水-岩石相互作用の実験データはHajash and Chandler¹⁰⁾より、また伊豆諸島(図1参照)の大部分の食塩泉のデータは相川他¹¹⁾より引用した。一部の温泉の分析はNa⁺およびK⁺は原子吸光法で、Ca²⁺およびMg²⁺はキレート滴定法、Cl⁻はイオンクロマトグラフ法および沈澱滴定法を用いた。

主成分分析の解析手順

温泉水の場合、天水により希釈されている事が多い。従って、絶対含量を比較したのではもとの熱水組成が把握しにくいので、主成分分析に用いる変量は、海水からの変動係数C_m(高松他¹²⁾)を用いた。すなわち、化学種mについて

$$C_m = \frac{(m/Cl)_{sp}}{(m/Cl)_{sw}}$$

ここで sp: 温泉水, sw: 海水である。

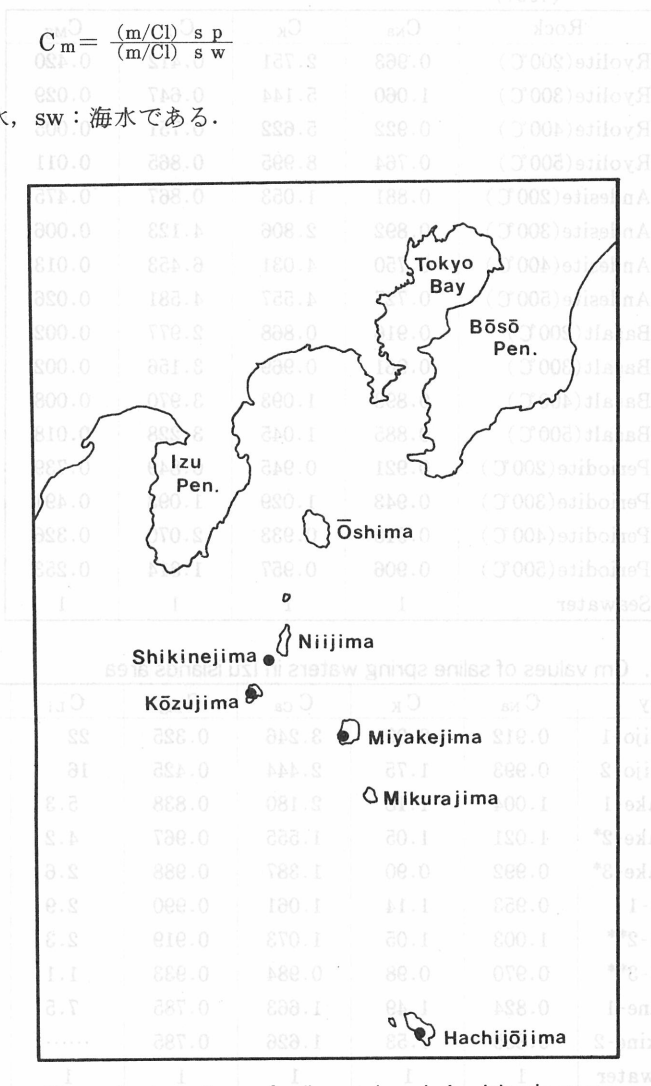


Figure 1. Locations of saline springs in Izu islands area.

表1および2はそれぞれHajashとChandlerによってなされた水/岩石比5の実験溶液(同一温度の場合は平均値を用いた)と伊豆諸島の温泉水の化学成分の C_m の値である。なおHajashとChandlerの実験溶液の場合、実験終了時のCl含量は報告されていないので実験開始時と変わらないと仮定した。

主成分分析の解析法は芳賀・橋本¹³⁾、石村・穴戸¹⁴⁾などを参考にして以下に示すような方法で行った。まず C_m の値(海水の値も $C_m=1$ として含めた)を平均0, 分散1に従う正規変量となるように基準化(C_m 値から平均値を引いて標準偏差で割る)し、規準化された値より相関行列を作成し、ヤコビ法を用いてその相関行列の固有値と固有ベクトルを求めた。さらに固有ベクトルと規準化した変量の内積より、各試料についての主成分得点を計算した。表3~6に相関行列と固有ベクトル、寄与率等を示した。また、第一主成分と第二主成分の散布図を図2および図3に示した。

Table 1. C_m values of experimental data of Hajash and Chandler (1981)

Rock	C_{Na}	C_K	C_{Ca}	C_{Mg}
Ryolite(200℃)	0.963	2.751	0.412	0.420
Ryolite(300℃)	1.060	5.144	0.647	0.029
Ryolite(400℃)	0.922	5.622	0.751	0.005
Ryolite(500℃)	0.764	8.995	0.865	0.011
Andesite(200℃)	0.881	1.053	0.867	0.475
Andesite(300℃)	0.892	2.806	4.123	0.006
Andesite(400℃)	0.750	4.031	6.453	0.013
Andesite(500℃)	0.727	4.557	4.581	0.026
Basalt(200℃)	0.916	0.868	2.977	0.002
Basalt(300℃)	0.961	0.969	3.156	0.002
Basalt(400℃)	0.898	1.093	3.970	0.008
Basalt(500℃)	0.885	1.045	3.228	0.018
Periodite(200℃)	0.921	0.945	0.849	0.739
Periodite(300℃)	0.943	1.029	1.093	0.491
Periodite(400℃)	0.918	0.933	2.070	0.326
Periodite(500℃)	0.906	0.957	1.814	0.253
Seawater	1	1	1	1

Table 2. C_m values of saline spring waters in Izu islands area

Locality	C_{Na}	C_K	C_{Ca}	C_{Mg}	C_{Li}	C_{HBO_2}
1:Hachijo-1	0.912	2.09	3.246	0.325	22	3.3
2:Hachijo-2	0.993	1.75	2.444	0.425	16	4.1
3:Miyake-1	1.004	1.18	2.180	0.838	5.3	1.4
4:Miyake-2*	1.021	1.05	1.555	0.967	4.2	1.6
5:Miyake-3*	0.992	0.90	1.387	0.988	2.6	1.1
6:Kozu-1	0.953	1.14	1.061	0.990	2.9	0.9
7:Kozu-2**	1.003	1.05	1.073	0.919	2.3	1.1
8:Kozu-3**	0.970	0.98	0.984	0.933	1.1	1.2
9:Shikine-1	0.824	1.49	1.663	0.785	7.5	1.0
10:Shikine-2	0.835	1.53	1.626	0.785
Seawater	1	1	1	1	1	1

*:sampled by Aikawa, **:sampled by Takamatsu,:not determined

Table 3. Corretion table for Cm of experimental data of Hajash and Chandler(1981)

	C _{Na}	C _K	C _{Ca}	C _{Mg}
C _{Na}	1.0000	-0.4067	-0.5822	0.3714
C _K	-0.4067	1.0000	-0.0657	-0.4297
C _{Ca}	-0.5822	-0.0657	1.0000	-0.5243
C _{Mg}	0.3714	-0.4297	-0.5243	1.0000

Table 4. Eigen vector and eigen value list for experimental data of Hajash and Chandler

P.C.No.	C _{Na}	C _K	C _{Ca}	C _{Mg}	EigenV.	Cont.(%)	Acc.(%)
Y 1	0.8200	-0.5423	-0.7432	0.8001	2.1589	53.97	53.97
Y 2	-0.0486	-0.8169	0.6253	0.0769	1.0666	26.66	80.64
Y 3	-0.5410	0.0649	-0.0277	0.5728	0.6258	15.65	96.28
Y 4	0.1803	0.1855	0.2366	0.1607	0.1487	3.72	100.00

Cont.: Contribution rate, Acc.: Accumulated contribution rate

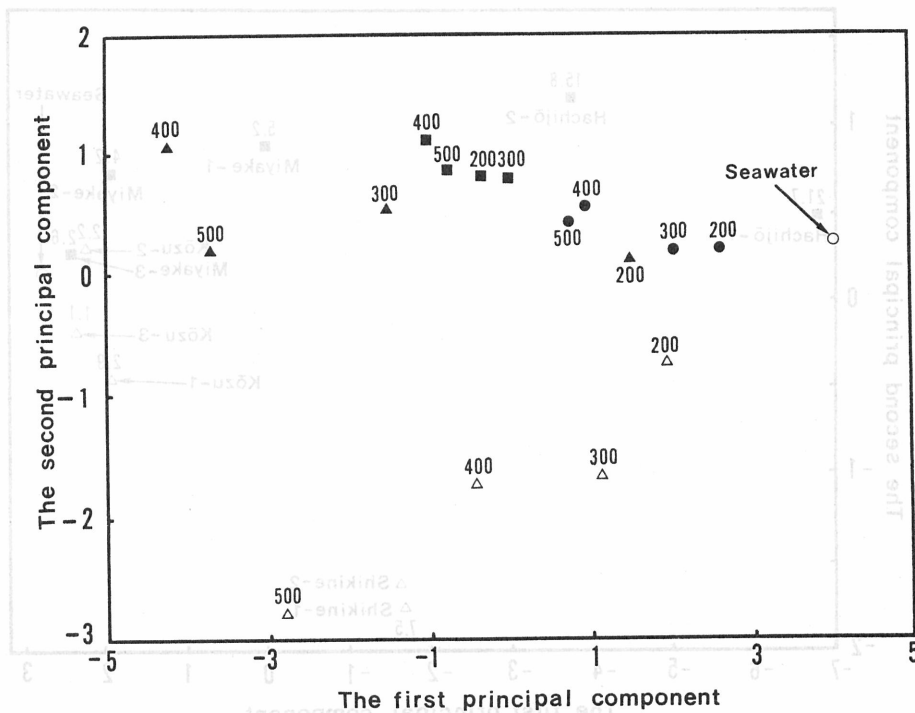


Figure 2. Plots of first versus second principal component score for experimental data of Hajash and Chandler(1981).

The figure over the plot represents the reaction temperature of the experiment.
 ● : Peridotite ■ : Basalt ▲ : Andesite △ : Rhyolite ○ : Seawater

Table 5. Correlation table for Cm of saline spring waters in Izu islands area

	C _{Na}	C _K	C _{Ca}	C _{Mg}
C _{Na}	1.0000	-0.5244	-0.1894	0.2884
C _K	-0.5244	1.0000	0.8612	-0.9496
C _{Ca}	-0.1894	0.8612	1.0000	-0.9084
C _{Mg}	0.2884	-0.9496	-0.9084	1.0000

Table 6. Eigen vector and eigen value list for saline spring waters in Izu islands area

P.C.No.	C _{Na}	C _K	C _{Ca}	C _{Mg}	EigenV.	Cont. (%)	Acc. (%)
Y 1	0.4887	-0.9882	-0.9167	0.9636	2.9842	74.60	74.60
Y 2	0.8700	-0.0578	0.3144	-0.2015	0.8997	22.49	97.10
Y 3	-0.0600	-0.1059	0.2467	0.1564	0.1001	2.50	99.60
Y 4	0.0262	0.0945	-0.0038	0.0800	0.0160	0.40	100.00

Cont.: Contribution rate, Acc.: Accumulated contribution rate

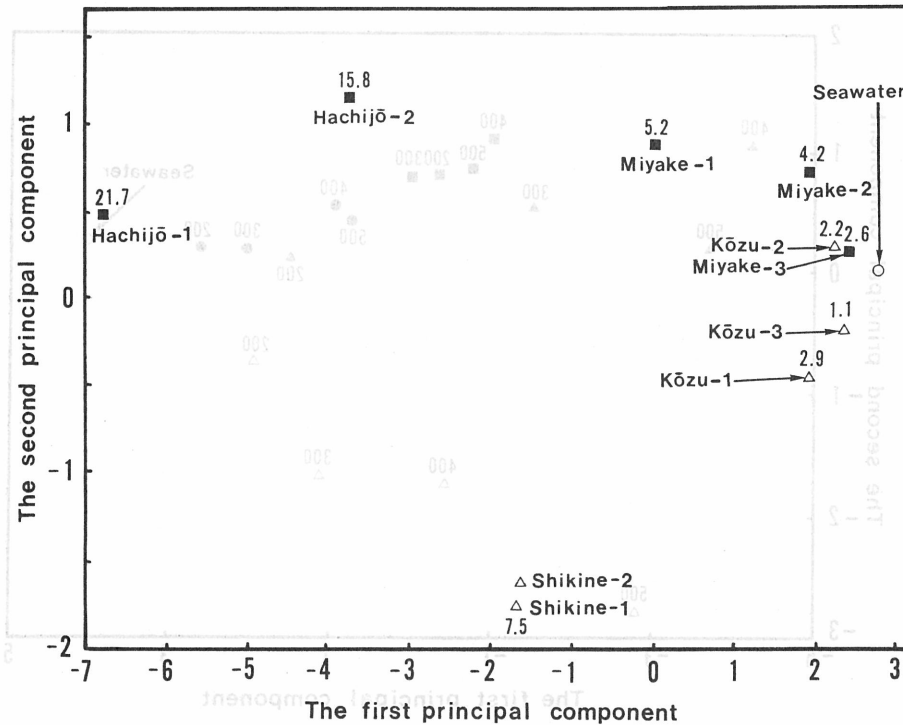


Figure 3. Plots of first versus second principal component score for saline spring waters in Izu islands area.

The figure over the plot represents the value of Cl_i.

■ : Basalt or Andesite △ : Rhyolite

3. 考 察

最近の海水-岩石相互作用の実験の溶液については次に述べるようなことが判ってきている。

- 1) 反応溶液のpHは減少する。
- 2) Mg^{2+} , SO_4^{2-} 濃度はスメクタイトやブルーサイトおよびアンハイドライトなどの生成によって著しく減少する。
- 3) 生成する H^+ の作用により, 溶液中の重金属濃度は増加する。

そして, 反応の進行の度合いは海水/岩石比¹⁵⁾, 温度, 岩石の種類およびその結晶度_bによって影響を受け, 温度および海水/岩石比を上げるとより顕著になる事が判っている。また玄武岩等の塩基性岩では Ca^{2+} が, 石英安山岩, 流紋岩等の中性~酸性岩¹⁶⁾では K^+ が溶出しやすいことも判っている。これは岩石のアルカリおよびアルカリ土類金属含量を反映しているものと考えられる。

HajashとChandlerの実験についての主成分分析

各主成分ごとの固有ベクトルをみると第一主成分では C_{Na} と C_{Mg} が正の値を, C_K と C_{Ca} が負の値を示している。海水が岩石と反応すれば Mg^{2+} は先に述べたように著しく減少し, Na^+ もアルバイト化作用などによって固相にとらえられ若干減少する。また Ca^{2+} は溶液中に SO_4^{2-} が存在している時はアンハイドライトとして沈澱するが, 完了してしまった後は岩石からの溶出が続き, K^+ は岩石中のK含量に比例して岩石から溶出することが知られている。従って, この第一主成分は海水-岩石相互作用の進行の程度を示す総合的な軸とみなすことができる。第二主成分では C_{Ca} の固有ベクトルが大きな正の値を, また, C_K が比較的大きな負の値を示している。従って, この軸は海水-岩石相互作用によってCaおよびKのどちらがより多く溶出しているかを判定する軸, つまり反応している岩石に関係した軸と判断される。

これらの事実と主成分の散布図を照らし合せてみると, 散布図が実験事実をうまく表わしている事が判る。すなわち, 一般に高温で行った実験ほど第一主成分得点が左側に位置しており, 海水の点から遠く, 海水-岩石相互作用が強いことを表わしている。また安山岩, 玄武岩, かんらん岩の実験溶液は図の左上から右上部に, 逆に流紋岩の実験溶液は下部にプロットされる。従って, 海水-岩石相互作用によって生じる溶液は主として温度及び岩石の種類が大きく影響していることが判る。そこで海水-岩石相互作用によって生じている天然の食塩泉についても主成分分析を試みれば, 食塩泉の生成機構の解明に役立つ事が予想される。

伊豆諸島の食塩泉についての主成分分析

伊豆諸島のうち, 八丈島, 三宅島, 大島, 神津島, 式根島等には温泉が湧出していることが知られており, 相川他¹¹⁾によってその化学成分についての詳細な報告がなされている。報告された食塩泉と著者らが採取した温泉水の計10試料のうち, 天水による希釈等が少ないと考えられる Cl^- 含量15000 mg/l以上のものについての主成分分析の第一主成分の固有ベクトルは, 先のHajashとChandlerの実験データの場合と同様の傾向であるが, その寄与率は75%と極めて高く, 第一主成分が全体のデータのもつ情報の3/4を表わしていることになる。第一主成分と第二主成分の散布図を見ると先のHajashとChandlerの実験の散布図と良く似ており, やはり湧出母岩が玄武岩あるいは安山岩等の塩基性あるいは中性火山岩類である三宅島, 八丈島の食塩泉群と, 流紋岩などの酸性火山岩類である神津島, 式根島の食塩泉群とに, はっきりと分かれている(表7に八丈島, 三宅島, 神津島で採取された岩石の分析結果を示した。八丈島の場合, 地質図のみでは

Table 7. Chemical composition of rocks from Miyake, Hachijo and Kōzu jima

	Miyake	Hachijo	Kōzu
H ₂ O(+)	---	---	0.22
H ₂ O(-)	---	---	0.22
SiO ₂	52.99	55.39	76.77
Al ₂ O ₃	15.56	15.84	12.37
Fe ₂ O ₃	14.11	13.06	0.73
Na ₂ O	3.01	3.01	4.28
K ₂ O	0.52	0.43	3.19
CaO	8.92	7.68	0.79
MgO	3.26	3.01	0.10
TiO ₂	1.48	1.06	0.10
MnO ₂	0.27	0.24	0.07
Total(%)	100.18	99.84	98.84

--- : not determined

るほど反応時間が長くないか、または貯留系が存在していないことを示すものである。従って、ここでは地質温度計で求められた推定温度や採水温度が地下での反応温度を相対的に反映していると考え、これらの値と散布図を比べてみると、海水の点より離れているものほど温度が高い傾向を示しており、先のHajashとChandlerの実験結果についての散布図とも矛盾しない。

次に、これらの食塩泉の微量成分Li⁺とHBO₂のC_mの値(表2参照)をこの散布図上に付記してみると、これらの値は海水の点より遠ざかるにつれ大きくなっていることが判る(図3にはC_{Li}値のみ付記した)。これらの成分はマグマ発散物起源の成分¹⁹⁾と従来考えられてきたが、必ずしもそれらの寄与を受けなくても海水-岩石相互作用によっても持たられうるということが報告されている²⁰⁾。従って、これらの微量成分が岩石から由来するものと仮定すると、海水の点から遠ざかるにつれC_{Li}、C_{HBO₂}の値が大きくなるという事は、岩石と海水の相互作用が強い(温度が高い)ほどこれらの成分が多量に溶出することを示しており、Takamatsu et al.²¹⁾やSeyfried et al.²²⁾の実験事実とも合致する。

4. 結 語

- 1) 海岸型温泉の主要化学成分について主成分分析を試みたところ、主成分得点のプロットは2系列に分離することが判った。これは主として湧出母岩の違い(すなわち安山岩-玄武岩系列と流紋岩系列)を反映しているものと考えられる。
- 2) また各系列の中でのプロットの離散に影響を与えていると考えられる因子としては、反応温度や水/岩石比(反応時間)、CO₂分圧等が考えられるが、最も重要な因子は反応温度であり、温度が高いほど、海水からの離散の程度が大きくなると結論できる。
- 3) リチウムやほう素などの微量成分も海水からの隔たりに比例して濃縮度を増している。従って、海水-岩石相互作用の程度が強いほど、これらの化学種は溶液中に濃縮されるものと考えられる。
- 4) 主成分分析は、各主成分の意味付けにどうしても主観的、先験的規準が入るという宿命ももっているが、混沌とした多数の変量からなる温泉水のデータより温泉水の湧出履歴や生成条件

ボーリングによって得られたこれらの食塩泉の湧出母岩が安山岩か玄武岩かは特定できない)。これらの食塩泉が地下のいわゆる“熱水だまり=貯留系”から来たものであるか、また岩石との間で種々の成分に関して平衡が成り立っているかどうかについては疑問の余地のあるところである。表8は化学地質温度計を用いて求めた推定温度であるが、Na-K-Ca地質温度計¹⁷⁾ではFournier and Potter¹⁸⁾も指摘しているように、海水に近い水は高く見積られるようである。しかし、彼らの提案したMg-修正法によれば、逆に低く見積られ過ぎの感がある。なぜなら、大半の水が海水組成との違いが少ないせいか、採水温度と同じになるかそれを下回る値になっているからである。このことは、これらの水の成分が岩石との間で平衡関係が成立す

Table 8. Geothermometry of saling spring waters in Izu islands area

Locality	Na-K-Ca	Na-K-Ca-Mg	Or. Temp. (°C)
1 : Hachijo-1	209	63.8	65.0
2 : Hachijo-2	198	32.8	102
3 : Miyake-1	176	51.9	51.9
4 : Miyake-2*	172	63.5	63.5
5 : Miyake-3*	167	56.0	56.0
6 : Kozu-1	182	39.0	39.0
7 : Kozu-2**	176	41.1	41.1
8 : Kozu-3**	176	53.0	53.0
9 : Shikine-1	200	64.5	64.5
10 : Shikine-2	201	63.0	63.0

Na-K-Ca: Fournier and Truesdell(1973)

Na-K-Ca-Mg: Fournier and Potter(1979)

Or. Temp. : Orifice temperature

あるいはある化学成分についての挙動を視覚的に知るのに有効な一手段であると結論できる。

5. 謝 辞

本研究に用いた三宅島温泉水及び三宅島の溶岩を快くわけて下さった東邦大学医学部相川嘉正教授、主成分分析のプログラム作成および解析の際に御教示を賜った東邦大学理学部橋本周司博士に感謝の意を表す。また、本研究中、終始激励と御指導を賜った東邦大学一般教養科今橋教授及び分析に協力下さった東邦大学一般教養科上村京子氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) Mottl M. J. and Holland H. D. (1978) Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater. I. Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1103.
- 2) Seyfried W. E. Jr. and Bischoff J. L. (1979) Low temperature basalt alteration by seawater: an experimental study at 70 °C and 150 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1937.
- 3) Seyfried W. E. Jr. and Bischoff J. L. (1981) Experimental seawater-basalt interaction at 300°C, 500 bars, chemical exchange, secondary mineral formation and implications for the transport of heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 135.
- 4) Corliss J. B., Dymond J., Gordon L. I., Edmond J. M., von Herzen R. P., Ballard R. D., Green K., Williams D., Bainbridge A., Crane K. and van Andel T. H. (1979) Submarine thermal springs on the Galapagos rift. *Science* 3, 1073.
- 5) Matsubaya O., Sakai H., Kusachi, I. and Satake, T. (1973) Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water system. *Geochem. J.* 7, 123.

- 6) 綿拔邦彦, 高野穆一郎(1974) 多成分相関マトリックスを用いる温泉水の相互関係の解析. 温泉科学, 25, 26.
- 7) 川本 博, 阿部修治, 松沢克典, 下沢秀夫, 飯島南海夫(1983) 濃度相関マトリックスによる下呂温泉群の相互関連性の検討. 温泉科学, 33, 1.
- 8) 川本 博, 阿部修治, 松沢克典, 下沢秀夫, 飯島南海夫(1984) 濃度相関マトリックスによる奥飛騨温泉の地球化学的研究. 温泉科学, 34, 1.
- 9) 本浄高治(1982) 石川県珠洲市における温泉源の相関性について. 温泉工学会誌, 16, 51.
- 10) Hajash A. and Chandler G. W. (1981) An experimental investigation of high temperature interactions between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Cont. Min. Petrol.* 78,240.
- 11) 相川嘉正, 野口喜三雄, 今橋正征(1978) 伊豆七島の温泉の化学成分. 温泉科学, 29,204.
- 12) 高松信樹, 今橋正征, 下平京子, 神谷 宏(1980) 食塩泉のリチウム. 地球化学, 14,35.
- 13) 芳賀敏郎, 橋本茂司 回帰分析と主成分分析. 統計解析プログラム講座2, 日科技連
- 14) 石村賢二, 穴戸 薫 PC-9801E/F活用研究. プログラミング・レスキューと統計解析, 月刊マイコン別冊
- 15) Seyfried W. and Bischoff J. L. (1977) Hydrothermal transport of heavy metals by seawater: The role of seawater/basalt ratio. *Earth Planet. Sci. Lett.* 34,71.
- 16) 水上正勝, Green, G. (1981) 海水-Dacite間の熱水反応実験, 1981年日本地球化学会年会講演要旨, 3,C20.
- 17) Fournier R. O. and Truesdell, A. H. (1973) An experimental Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37,1255.
- 18) Fournier R. O. and Potter R. W. (1979) Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43,1543.
- 19) White D. E. (1957) Thermal waters of volcanic origin. *Bull. Geol. Soc. Am.* 68,1637.
- 20) Ellis A. J. and Mahon W. A. J. (1964) Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28,1323.
- 21) Takamatsu N., Imahashi M., Shimodaira K. and Kamiya H. (1983) The dissolution of lithium minerals in lithium content of saline waters. *Geochem. J.* 19,149.
- 22) Seyfried W. E., Janecky D. R. and Mottl M. J. (1984) Alteration of oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48,557.