

大分川流域の温泉の化学組成

大分大学教育学部化学教室

川 野 田実夫

The Chemical Composition of Hot Spring Waters in the Oita River Basins, Oita Prefecture

Tamio KAWANO

Department of Chemistry, Faculty of Education, Oita University

1 はじめに

大分川は、くじゅう火山群と由布・鶴見火山に源を発して別府湾に注ぐ河川で、その流域面積は646km²、幹川流路延長は55kmである。流域には図1に示すように多くの温鉱泉が分布している。

上流域には、本川と支流の花合川に沿って由布院と湯の平温泉がある。前者は温泉を基軸にした観光地として、後者は湯治場として共に大分県内外の人々に古くから親しまれている。中流域には、庄内と挾間の各温泉群がある。両温泉は昭和50年頃から急速に温泉開発が進められた所で浴用として地域の人々に利用されている。下流域の大分平野では、近年全国の都市部で見られたような沖積平野の温泉開発が進められて現在100口を超す温泉が浴場、病院あるいはホテル等に利用されている。

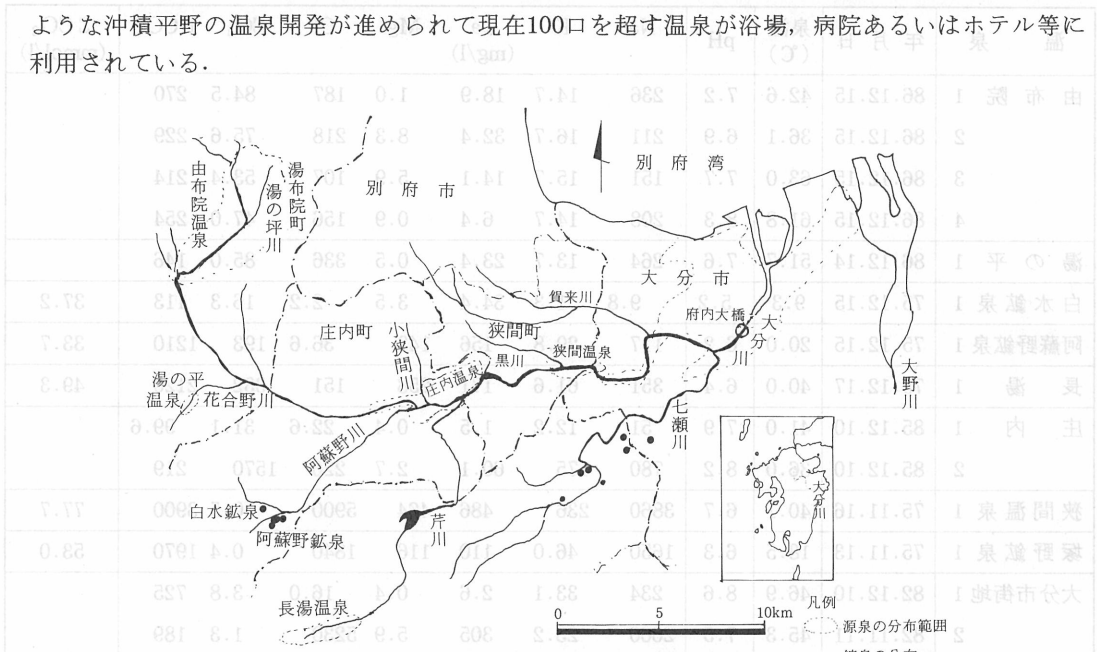


図1 大分川流域の温泉分布

支流の阿蘇野川と芹川はくじゅう火山の東の裾野を流れて大分川に合流する。阿蘇野川の upstream には白水鉱泉と阿蘇野鉱泉が分布している。両鉱泉はいずれも炭酸泉で、飲用に供されており特に、白水鉱泉はミネラル水として商業ベースに乗せて販売されている。

芹川の上流域には七里田と長湯温泉がある。この温泉は多量の二酸化炭素を伴って湧出する泡沸泉で、古くから湯治場として利用されていたが、近時は温泉保養地を目指した新たな志向がなされている。

第三紀の火山の鎧岳に源を発する支流の七瀬川の流域にもいくつかの炭酸鉱泉が分布している。この流域の鉱泉は大部分のものが自然湧出泉で、一部が浴用や飲用用されている。この中で塚野鉱泉は周辺に数軒の旅館が並び湯治場を形成している。

以上の温泉については、大分県温泉調査研究会の会員を中心にして地球科学的あるいは医学的見地から広く研究されてきた。当研究会は京都大学地球物理学研究所、九州大学生体防御研究所(旧 温泉治療研究所)、大分県および大分大学の研究者によって組織されている。

この報告では、大分川流域の温泉の化学組成を中心に述べて、大分川の河川水質に与える温泉の影響について述べるものであるが、かなりの部分が当研究会の会員の研究成果に依るものであることを記して、謝意に代える。また、この稿の一定部分が筆者の「大分川流域の温鉱泉と河川水の水質」大分川流域—自然・社会・教育—(大分大学教育学部 1986)と重複していることを、お断りする。

2 温泉群の概要と主要化学成分組成

表1に各温泉群を代表する泉源の化学成分の測定値を示す。

表1 大分川流域温泉の化学成分測定例

温 泉	年 月 日	泉温 (°C)	pH	Na	K	Ca (mg/l)	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	Σ CO ₂ (mmol/l)	
由 布 院	1	86.12.15	42.6	7.2	236	14.7	18.9	1.0	187	84.5	270	
	2	86.12.15	36.1	6.9	211	16.7	32.4	8.3	218	75.6	229	
	3	86.12.15	63.0	7.7	151	15.7	14.1	5.9	107	53.4	214	
	4	86.12.15	61.8	8.3	208	14.7	6.4	0.9	156	47.0	254	
湯 の 平	1	86.12.14	51.7	7.6	264	13.7	23.4	0.5	336	85.0	146	
白 水 鉱 泉	1	75.12.15	9.3	5.2	9.8	1.3	34.4	3.5	2.2	16.3	113	37.2
阿 蘇 野 鉱 泉	1	75.12.15	20.0	6.2	117	29.8	156	143	36.6	193	1210	33.7
長 湯	1	75.12.17	40.0	6.4	351	61.6	171	258	151	332	2120	49.3
庄 内	1	85.12.10	41.0	7.9	51	12.2	1.5	0.4	22.6	31.1	99.6	
	2	85.12.10	36.0	8.2	780	175	60.1	2.7	226	1570	219	
狭 間 温 泉	1	75.11.16	40.1	6.7	3860	236	486	464	5900	0.5	3900	77.7
塚 野 鉱 泉	1	75.11.13	18.5	6.3	1650	46.0	110	116	1840	0.4	1970	53.0
大 分 市 街 地	1	82.12.10	46.9	8.6	234	33.1	2.6	0.4	16.0	3.8	725	
	2	82.11.11	45.3	7.5	2660	23.2	305	5.9	5230	1.3	189	

1) 由布院, 湯の平温泉

由布院温泉は由布院盆地のほぼ全域にわたって分布する温泉群である。由佐は¹⁾, この地の温泉は大正11年当時は自然湧出と掘さくされた自噴泉の合計が95口にすぎなかったものが, 昭和49年には720口, さらに昭和57年現在では温泉総口数は820口に達していると報告している。

川村と山下²⁾は昭和47年に, 由布院温泉のほぼ全域の中から288口の温泉を抽出して化学成分の測定を行った結果, この温泉群は四つの水系によってかん養されていることを報告している。表中の四つの測定例は, それぞれの水系に属する温泉を挙げている。化学成分組成の上での水系の特徴はHCO₃/Clにみられ, 表中に由布院3で示した温泉の比の値は2.0(重量比)になり, 由布院2のそれは1.1を示す。

湯の平温泉は, かつて, 支流花合野に沿った約300mの間に十数口の泉源があったが, その後湧出量が減退したり枯渇したりして泉源数が減り, 現在では残った泉源を集中管理方式を採って旅館等に配湯している。一般に温泉活動が衰退傾向にある時は, 泉温が低下してNa, Cl濃度が減少し, HCO₃が増加する。表2に昭和40年と昭和50年の同一泉源の化学成分の測定値を対比してしめす。

表2 湯の平温泉の化学成分濃度の変化
上欄志賀³⁾, 下欄は野田, 古賀⁴⁾の測定値

化学成分濃度の単位はmg/l

	泉温	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	Cl/HCO ₃
大 正 館	69.6	7.4	265	19.5	46.2	1.4	300	86.1	265	1.13
	57.0	7.3	222	12.0	24.6	1.3	210	86.0	259	0.81
大湯(金湯)	87.2	7.5	500	28.8	54.0	1.1	607	123	311	1.95
	88.4	7.4	395	19.5	40.5	1.6	467	138	312	1.50
白 雲 荘	—	7.3	389	21.5	42.5	1.5	470	108	254	1.85
	52.4	7.3	324	17.2	38.1	2.5	396	113	259	1.52
北 部 屋	70.6	7.5	415	25.5	47.1	2.0	509	137	267	1.91
	36.4	7.4	384	21.6	41.4	2.7	480	162	258	1.86

この表は10年間の経緯によって泉温やNa, Cl濃度が低下し, それに伴ってCl/HCO₃の値の減少を示しており, 湯の平温泉の衰退傾向を物語っている。

2) 長湯温泉⁵⁾

長湯温泉は芹川に沿って約3kmの帯状範囲に分布している。温泉水はCO₂を伴って湧出し, 泡沸泉の状態を呈し, 湧出口や温泉水路には炭酸カルシウムの析出がみられる。

源泉31口の内2/3は昭和50年以降に掘さくされた。それ以前にも20口程度あったので, 新たな源泉が掘さくされたほかに相当数の源泉で改掘や増掘が行われたことがわかる。近時の掘さく深度は200~300mにおよび, より深部の温泉水が採取されるようになった。

表3に昭和41年から昭和58年にかけての長湯温泉の各要素の算術平均値を示す。泉温や化学成分濃度は掘さくや改掘の影響を受けるので, 単なる算術平均値の経年変化をしらべても科学的な意味はあまりない。しかし, 温泉利用の面からは多少意味があるものと思われる。

昭和40年から50年にかけての平均泉温は40℃前後で大きな変動はないが, 58年の値は44.7℃と上昇している。化学成分濃度も掘さく深度が深くなった近時は以前に比べてNa, K, Ca, Cl, HCO₃が顕著に高くなっている。一方, 溶存CO₂は近年になって減少傾向を見せている。

表3 泉温・化学成分濃度の長期変化

調査時期 昭和年月	口数	泉温 ℃	pH	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	HCO ₃ mg/l	CO ₂ mg/l
41.10	18	40.5	6.54	357	66.1	190	268	169	331	2,271	862
42.10	23	39.9	6.27	—	—	204	241	153	274	2,161	799
43.10	22	39.1	6.65	330	64.2	187	261	173	311	2,135	1,000
48.7	18	41.1	6.89	350	64.0	165	266	162	318	2,255	—
50.12	20	41.1	—	377	63.4	187	285	164	381	2,237	771
58.10	30	44.7	6.79	411	77.7	242	285	196	360	2,653	733

水中の二酸化炭素濃度の平均値は733mg/l、約170mmol/lで分圧はほぼ1 atmに近い値である。この時の、CO₂ ガスの排出量を測定したところ、各源泉の値は0.5~0.8l/min. であった。また、この気体を乾燥して赤外線ガス分析計でCO₂ 濃度を測定したところ、ほぼ100%の測定値を得た。

3) 庄内・狭間温泉

庄内と狭間の各温泉群は、図1にみるように大分川の中流域に位置する温泉群である。昭和62年現在で、庄内町58口、狭間町15口の源泉が温泉台帳に記載されている。

庄内温泉の泉質は表1中の庄内1に代表されるNaHCO₃型の単純泉と庄内2の例でみるNa₂SO₄型の二つに分類される。前者の型は一般に、掘さく深度600m以浅のものに多く、後者の型はそれより深い温泉にみられる。

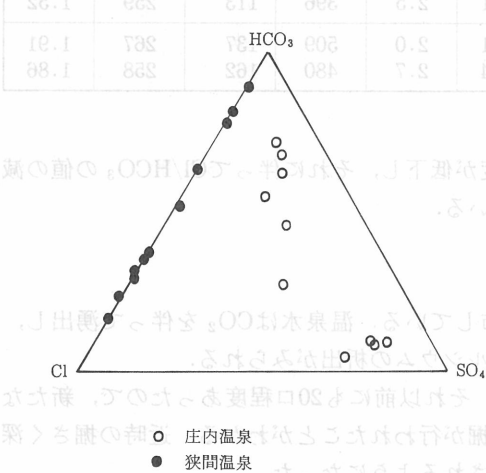


図2 庄内温泉と狭間温泉の陰イオン三角図

狭間温泉は庄内温泉の下流域に位置する温泉であるが、その泉質は庄内温泉とは大きく異なり、Naを2.5~6g/l、Clを3~10g/lを含有し、SO₄を殆ど含有しない。また表1にみるように、多量の二酸化炭素を含む炭酸泉である。従って、この狭間温泉群の陰イオンを三角図で表すと図2のように、各源泉はClとHCO₃の辺にプロットされる。

野田と北岡⁶⁾は、この温泉の主要成分と微量元素を化石海水のもつ特徴と比較検討をして、狭間温泉の化学成分の起源が海水に由来するものであると述べている。

大分川の支流七瀬川の流域に塚野鉱泉をはじめとするいくつかの炭酸泉が分布しているが、これらの泉質は狭間温泉に類似している。

4) 大分市街地の温泉

大分市街地の温泉開発は昭和39年頃から始まり、現在では100口を越す源泉が市内に分布している。殆どの温泉の掘さく深度は700m程度である。表1に二例の化学分析値を示している。主

要化学成分組成から泉質を分類すると1)NaHCO₃型, 2)NaCl型, 3)1), 2)の中間型に分けることができる. 一般に市内西部に1)の型が多く分布し, 2)の型の温泉は大分川右岸に分布している. この市街地の温泉の特徴のひとつに, 有機物を含有して温泉水が茶褐色を呈していることが挙げられる. 筆者がこれらの温泉水中のDOC (溶存有機体炭素)を測定したところ濃度範囲は1~9 mg/lで, 20源泉中口の源泉で5 mg/l以上の測定値を得た.

3 炭酸泉のカルシウムについて

表1中にΣCO₂(全炭酸)の測定値を示している温泉は炭酸泉である. この炭酸泉についてMg/Ca(当量比)の値を計算すると白水鉱泉以外の炭酸泉ではすべてこの値が1より大きくなる. このように, 大分河流域の炭酸泉はマグネシウムが当量でカルシウムを上回るという特徴がある. 図3はこれらの炭酸泉について(Ca+Mg)とHCO₃⁻との関係を, 図4はCaとMgをHCO₃⁻と対比して示したものである. 炭酸泉中のCa+MgとHCO₃⁻との関係は図3に見るように正の相関関係を示している. 図中に示した点線は等当量線であるが, 25meq/lまではこの線上に両者の関係がプロットされているが, 50meq/l付近では(Ca+Mg)<HCO₃⁻の関係を示している. 図4はHCO₃⁻の増加に対して, Mgはそれに対応して増えるが, Caは頭打ちになることを表している. これらのことは, 炭酸泉では湧出までの過程でカルシウムの一部が液層から分離されることを示唆するものである. 因みに長湯温泉について, CaとCO₃²⁻, CaとSO₄²⁻のイオン積を計算したところ平均値で[Ca][CO₃]=4.8×10⁻⁸の値と[Ca][SO₄]=2.3×10⁻⁵の値を得た. カルサイトの25℃の溶解度積は4.5×10⁻⁹であり, CaSO₄の50℃のそれは0.91×10⁻⁵であることから, 湧出までの過程でCaCO₃とCaSO₄の沈澱を生じることを伺うことができる. また, 図4中にも示しているが, 狭間温泉のCa濃度は長湯温泉のそれに比べて高い. これは狭間温泉の場合, SO₄濃度が極めて小さいためにCaSO₄の形成が無視できることに依るものと思われる.

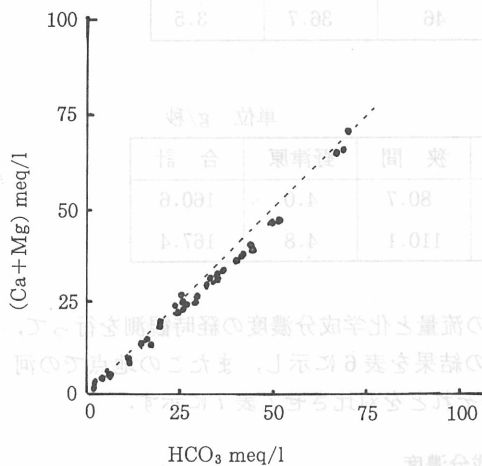


図3 (Ca+Mg)とHCO₃⁻との関係

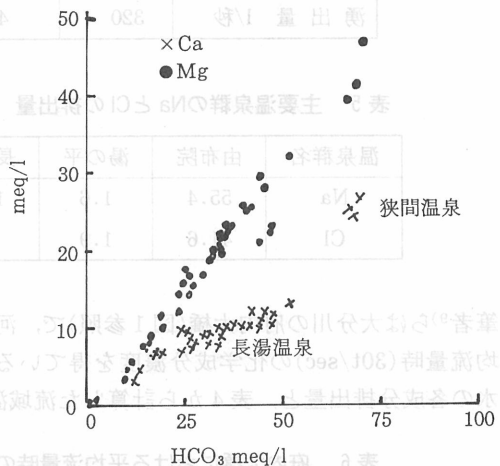


図4 Ca, MgとHCO₃⁻との関係

HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl	Mg	Ca	K	Na
8.89	14.4	10.6	3.6	12.4	3.4	12.0

4 主要温泉群の化学成分排出量

以上述べたように、大分川水系には本川と殆どの支川の流域に温泉が分布している。従ってこれらの温泉水は河川水となって別府湾に注ぐことになる。ここでは、温泉から河川に排出される化学成分の見積りをする。

表4に大分川水系の温泉群の平均化学組成と湧出量を示す。湧出量の把握は炭酸泉のような自噴泉の場合比較的容易であるが、近年のように掘さく深度が増して、動力揚水になった温泉では大変困難である。表中に示した湧出量の値は、由布院と湯の平温泉については「管内温泉概況⁷⁾」の数値を引用した。また長湯温泉は筆者らの実測値を、狭間と野津原は吉川ら⁸⁾の値を記している。庄内温泉については、化学成分濃度が低い事と、動力揚水泉であるために、一日の内でも利用時間が限られているので、化学成分の排出量が少ないと判断されるので考察を割愛した。また、大分市街地の温泉についても、直接大分川に流入するものは少ないのでここでは省略した。各成分の排出量は濃度と湧出量の積になる。表5にNaとClの排出量を示す。この中で狭間温泉の排出量が大きく、五つの温泉群の合計量に対して、Naは50%、Clは66%に達している。

表4 主要温泉群の平均化学組成と湧出量

温泉群名	由布院	湯の平	長湯	狭間	野津原
平均濃度 Na mg/l	173	345	411	2200	1150
K	19.5	15.6	77.7	156	58.5
Ca	13.9	41.4	242	176	159
Mg	6.6	1.3	285	170	182
Cl	130	404	196	3020	1370
SO ₄	57.6	106	360	0	0
HCO ₃	258	240	2650	2180	2090
湧出量 1/秒	320	4.7	46	36.7	3.5

表5 主要温泉群のNaとClの排出量

単位 g/秒

温泉群名	由布院	湯の平	長湯	狭間	野津原	合計
Na	55.4	1.6	18.9	80.7	4.0	160.6
Cl	41.6	1.9	9.0	110.1	4.8	167.4

筆者⁹⁾らは大分川の府内大橋(図1参照)で、河川水の流量と化学成分濃度の経時観測を行って、平均流量時(30t/sec)の化学成分濃度を得ている。この結果を表6に示し、またこの地点での河川水の各成分排出量と、表4から計算した流域温泉のそれとを対比させて表7に示す。

表6 府内大橋における平均流量時の化学成分濃度

単位 mg/l

Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃
12.0	2.4	12.4	3.6	10.6	14.4	62.2

表7 府内大橋における化学成分の排出量と温泉群の化学成分排出量

単位 g/秒

	河川水 Q・Cm	温泉水 Qh・Cm	$\frac{Qh \cdot Ch}{Q \cdot Cm}$
Na	360	161	0.44
K	72	16	0.22
Ca	372	23	0.06
Mg	108	21	0.19
Cl	318	167	0.53
SO ₄	432	28	0.06
HCO ₃	1870	303	0.16

いま、河川水と温泉水とが閉鎖系内で完全混合しているとすれば、表中の $\frac{Qh \cdot Ch}{Q \cdot Cm}$ の値は河川水の成分排出量に占める温泉起源の成分の寄与率を示す。この値はNaとClが高くそれぞれ、44%、53%になっている。

小林¹⁰⁾によれば、九州の河川水のCl濃度の平均値は4.6mg/lである。府内大橋の10.6mg/lの値から、温泉起源のClを差し引けば5.0mg/lになり、小林の値とほぼ等しくなる。このことから大分川流域の温泉の平均化学組成や湧出量の見積りが概ね正しい事を示すものと思われる。

引用文献

- 1) 由佐悠紀：大分県温泉調査研究会報告，第34号，18-29 (1983)
- 2) 川村政和，山下幸三郎：大分県温泉調査研究会報告，第24号，7-21 (1973)
- 3) 志賀史光：大分県温泉調査研究会報告，第18号，37-43 (1967)
- 4) 野田徹郎，古賀昭人：大分県温泉調査研究会報告，第27号，46-52 (1976)
- 5) 由佐悠紀，神山孝吉，志賀史光，川野田実夫：大分県温泉調査研究会報告，第35号，5-9 (1984)
- 6) 野田徹郎，北岡豪一：大分県温泉調査研究会報告，第28号，31-46 (1977)
- 7) 管内温泉概況，大分保健所(1972)
- 8) 吉川恭三，北岡豪一，野田徹郎：大分県温泉調査研究会報告，第27号，25-33 (1976)
- 9) 川野田実夫，志賀史光，矢野哲郎：大分県温泉調査研究会報告，第30号，43-48 (1979)
- 10) 小林 純：農学研究48,2,63-106 (1961)