

昭和63年10月

原 著

有馬温泉と近隣泉源での
塩水—カルサイト相互作用

兵庫県立衛生研究所

寺西 清, 磯村 公郎, 山本 研三

(昭和63年1月6日受付, 昭和63年4月13日受理)

The Interaction between the Brine-Calcite in Arima
and its Vicinity of Hyogo Prefecture

Kiyoshi TERANISHI, Kimio ISOMURA and Kenzo YAMAMOTO

Public Health Institute of Hyogo Prefecture

(Received January 6th, Accepted April 13th, 1988)

Abstract

The chemical compositions of 44 Na (Ca)-Cl and Na (Ca)-Cl-HCO₃⁻ type spring waters in Arima, Takarazuka, Kawanishi-Inagawa, Touban and Shiota were determined and the minerals contained in deep cores from eight wells in Arima and Takarazuka were identified by powder X-ray diffractometry. In this paper, the origin of HCO₃⁻ was discussed from the standpoint of calcite-brine equilibrium.

Four low temperature (<80°C) brines of high Cl content (> 10g/kg) in Takarazuka and the five low temperature brines of low Cl content (<10g/kg and > 0.5g/kg) in Takarazuka, Kawanishi-Inagawa and Shiota were found to be oversaturated with calcite. The values of partial CO₂ pressure were calculated on the ground of the equilibrium equations with calcite under a subsurface condition at the respective well are almost constant (3.85 atmospheric pressure at 50°C) for all the wells studied. In addition the presence of calcite was proved by the powder X-ray diffractometry on the samples of the deep core of Paleozoic age from Miroku well in Takarazuka. These findings indicate that the carbonate species in these spring waters come from the calcite in the Paleozoic Sedimentary rocks.

The oversaturations with calcite at a presumed temperature of 80°C were also observed for the low temperature waters with high Cl content in Arima. Calcite was found in the deep cores from these wells too. Carbonate species of these brines in Arima seem to come from calcite in wall rocks.

緒 言

有馬温泉は六甲山地の北側に湧出している。湧出母岩は白亜期後期の流紋岩であり、その南側にはほぼ同期の六甲花崗岩帯が貫入している。有馬温泉の化学成分については池田¹⁾の研究を始め

古くから調査されているが総合的な泉質調査は1964年の鶴巻ら²⁾の報告が最初である。

有馬, 宝塚, 川西・猪名川, 東播, 塩田等兵庫県南部に広く分布している食塩泉の湧出機構は複雑で, 特に塩素イオンと炭酸の起源について以前から多くの研究者によって論議されてきた。最近, URABEら³⁾は温泉ガス中のヘリウム3とヘリウム4の同位体比の研究結果から有馬, 宝塚地区での比較的新しいマグマ性の活動の存在を示唆している。また, 益田ら⁴⁾⁵⁾は, ボーリングコアの鉱物成分と泉質の調査結果からマグマ起源の塩水と炭酸水素イオンに富む浅層地下水との混合モデルを提唱している。

我々は鶴巻らの報告以降新しく掘削された7泉源を含む有馬地区の28泉源および宝塚, 川西・猪名川, 東播, 塩田の合計44泉源の水質と泉源のボーリングコアの鉱物を分析し, 温泉水中の炭酸の起源について検討した。有馬の高温強塩泉および中低温弱塩泉を除いて, 調査した地域の温泉の炭酸は地下深部でのカルサイト-塩水平衡由来であること, これが浅層地下水となって有馬の食塩泉の炭酸の起源の一つにもなっていると考えられる結果を得たので報告する。

調査と測定方法

1) 試料

採水は自然湧出の場合は湧出口から, ボーリングの場合にはできるだけボーリング孔にちかいパイプから採水した。採水した試料は直ちに温度, pHを測定し, また炭酸水素イオンを測定した。さらに採水した試料は直ちに鉱泉分析法指針(環境庁自然保護局)に従い現地処理し実験室に持ち帰り分析を行った。

2) 分析方法

分析方法は主に鉱泉分析法指針に依った。

- a) 温度: 標準温度計を用い, 高温の場合は標準温度計で校正した留点温度計もしくはサーミスタ温度計を用いて測定した。
- b) pH: ガラス電極を用いたpH計にて測定した。
- c) 炭酸水素イオン, 炭酸イオン: フェノールフタレイン及びメチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合試薬を用いて塩酸標準液で測定した。
- d) 総炭酸: 現地で二酸化炭素, 炭酸水素イオン, 及び炭酸イオンをCaOにすべて炭酸イオンとして固定し, 実験室にて塩酸を加えて二酸化炭素を発生させその重量を秤量し総炭酸量を定量した。
- e) 塩素イオン: 試料中の塩素イオンをクロム酸カリウムを指示薬として標準硝酸銀溶液で滴定した。
- f) Na, K: 0.1N 塩酸酸性溶液として蛍光光度計もしくは原子吸光光度計にて測定した。標準は原子吸光標準液(和光)をもちい, また酸等の試薬は原子吸光分析用試薬(和光)もしくは有害金属分析試薬(和光)を用いた。
- g) Ca, Mg: 塩化ランタンをランタンイオンとして1000ppmになるように加え0.1Nの硝酸酸性溶液として原子吸光光度計で測定した。標準は原子吸光標準液(和光)をもちい, また酸等の試薬は原子吸光分析用試薬(和光)もしくは有害金属分析用試薬(和光)を用いた。
- h) ボーリングコアの粉末X線回折: 理学電気製Geigerflex, 対陰極; Cu, Filter; Ni: 管電圧35kV, 管球電流15mA, 操作速度1°/minの条件で測定した。

結 果

1) 温泉のグループ別と泉源の位置

調査した温泉の水質分析結果の一部を表1に示す。調査した兵庫県南部の44泉源は塩素イオンと温度によって4つのグループに大別した。塩素イオン濃度10g/kg以上を強塩泉, 0.5g/kg以上10g/kg未満を弱塩泉グループとし, 0.5g/kg未満を単純泉とした。さらに強塩泉で泉温80℃以上を高温強塩泉グループとし, 他の食塩泉は中低温強塩泉, 中低温弱塩泉とした。単純泉は伏流水を主とする単純CO₂泉及び単純Rn泉で有馬の7泉源(No. 22-28)及び宝塚の泉源(No. 41)がこれに含まれる。塩素イオン濃度によって区分される強塩泉は有馬の14泉源と宝塚の4泉源であり, そのうち有馬の7泉源のみが高温強塩泉である。高温強塩泉を除いた有馬の7強塩泉とみかえり橋泉(No. 42)を除いた宝塚の4泉源が中低温強塩泉に, また塩田, 東播, 川西・猪名川の泉源群はすべて中低温弱塩泉に分類される。第4の単純泉グループについては表1に結果を示すのみで以後の解析と考察から除外した。

有馬地区の28泉源の位置を図1に示す。高温強塩泉は射場山断層の北側有馬天満宮周辺0.5km以内に局在している。第3グループの中低温弱塩泉は六甲川, 滝川にそって高温強塩泉を囲む形で分布している。中低温強塩泉は高温強塩泉グループの北側の唐櫃から歯染の尾山へ向けて直線上に広く分布している。図2で示すように宝塚温泉のグループは有馬の東約8kmの武庫川沿いに, 川西・猪名川グループは有馬の北東16-24kmの猪名川沿いに位置している。東播グループ, 塩田グループは有馬の西北西20kmおよび西54kmに点在している。

2) 塩素イオン濃度と主要陽イオンとの相関

塩素イオン濃度とナトリウムイオン濃度の相関を図3に示す。高濃度領域では, 有馬の単純CO₂泉とRn泉を除く全ての温泉と宝塚の温泉が同じ勾配の直線に乗り, これは東播グループと明確に区別される。また低濃度領域では, 川西・猪名川の温泉グループは有馬, 宝塚グループより勾配の大きい直線関係を示した。塩田の2泉源(Nos. 33, 34)のNa/Cl比は東播グループと相違し, 有馬および猪名川グループに類似している。

塩素イオンとカリウムイオン濃度の相関を図4に示す。塩素イオンとナトリウムイオンの相関で同じ勾配を示した有馬, 宝塚のグループが2つの異なった勾配の直線関係を示した。有馬の高温強塩泉と中低温弱塩泉が同じ勾配を示し, 他方有馬の中低温強塩泉と宝塚, 川西・猪名川の温泉が同一の直線関係を示した。東播グループはNa/Cl比の場合と同様に他の2つの直線と相違し, K/Cl比がきわめて低い直線関係を示した。低濃度領域でも明確に区別された3つの直線関係を示している。

それぞれのグループのNa/ClとK/Cl比の平均値をまとめると表2のようになる。平均値の差の検定から, これらのグループのNa/ClとK/Cl比の平均値はそれぞれ1%の危険率で統計的に有意の差を示した。また同様の検定から, 有馬の高温強塩泉グループと有馬の中低温弱塩泉グループのK/Cl比は統計的有意差がなく, 両グループのK/Cl比は同一のグループの属していると考えられる。

これら温泉水のNa/Cl比の結果は, 兵庫県南部の温泉が有馬・宝塚, 川西・猪名川, 東播の3つのグループに大別されることを示している。このことは兵庫県南部の温泉を, 水質成分と酸素, 水素同位体比から3つのグループに分類した益田らの結果を支持している。東播グループは益田らのグループ分けに従えば, 流紋岩質変性岩を基盤とするIII型であり, 川西・猪名川グループは古生代堆積岩を基盤とするII型の温泉群になる。

表1 温泉水の化学成分

No.	泉 源 名	泉温(℃)	残渣(g/kg)	pH	Na
1	御所	87.8	28.41	6.17	8740
2	妬	88.6	30.27	6.30	9010
3	極楽	94.7	26.59	6.86	8630
4	天神	94.7	57.77	6.10	15900
5	有明1号	86.6	39.50	5.96	11800
6	有明2号	96.0	35.83	6.38	11400
7	花の坊	94.6	64.02	6.70	16100
8	温泉病院1号	42.0	63.43	6.22	17200
9	温泉病院2号	63.2	54.88	5.90	16500
10	銀水荘	32.1	73.27	6.10	24900
11	有和荘	23.0	37.90	5.62	8340
12	龍泉閣	21.5	32.39	6.81	9230
13	大和観光	28.2	38.112	6.06	10800
14	袂石	62.0	28.352	6.03	9410
15	月光園	31.6	8.620	5.70	2460
16	ヘルスセンター1号泉	63.4	5.134	6.41	1710
17	ヘルスセンター2号泉	31.2	2.194	7.27	736
18	銀泉	47.0	2.420	5.78	692
19	天野泉	36.8	3.149	6.30	963
20	リッチライフ1号泉	21.3	3.648	5.93	896
21	リッチライフ2号泉	20.4	2.949	5.41	942
22	有馬グランドホテル	14.5	2.045	6.36	590
23	神戸市R n 泉	29.4	0.749	7.01	263
24	山之内泉	12.4	0.220	4.56	16.3
25	神戸市CO ₂ 泉	17.8	0.163	4.00	10.8
26	神鉄R n 泉	19.0	0.202	6.70	46.5
27	ヴィヴィ有馬	16.9	0.242	6.28	39.1
28	総合経営	17.6	0.228	6.36	47.0
29	社沢田泉(嬉野)	—	3.912	7.20	827
30	社夢園泉	—	14.529	7.48	2160
31	東篠川原	21.5	9.827	7.36	1920
32	加古川見登呂	—	2.671	7.65	393
33	塩田知新荘	16.6	2.690	6.21	520
34	塩田上山旅館	14.8	4.330	6.30	1250
35	猪名川杉生	14.2	2.208	5.89	696
36	川西石道	16.6	5.542	6.14	1740
37	川西平野北	26.5	5.612	6.29	1650
38	川西平野南	27.5	5.482	6.31	1520
39	西宮生瀬(細谷)	15.8	24.322	6.28	6960
40	宝塚寿	19.1	28.302	6.17	8240
41	宝塚寿楼地下	18.6	0.792	6.29	210
42	宝塚見返り橋	16.7	10.096	6.02	2760
43	宝塚若水	20.2	27.382	6.22	8750
44	宝塚ミクロ	36.8	29.440	6.57	9410

(mg/kg)				
K	Ca	Cl	HCO ₃ ⁻	CO ₂ gas
1520	866	17000	201	227
1530	916	17200	131	110
1730	720	16100	432	100
3410	3180	34900	28.2	37.6
1570	1430	22600	29.7	54.6
2170	1510	23300	60.5	42.3
2900	3370	34600	88.8	52.4
1840	1560	38300	994	1000
1180	1630	32800	552	1350
1480	2030	43200	963	1410
1280	1380	17800	205	825
1100	1790	18800	1100	290
1560	2360	20630	1084	1697
1200	1160	16920	287	450
443	435	5090	352	1180
329	132	3015	515	336
74.7	8.3	1190	319	28.7
168	26.4	1520	268	747
90.5	211	1620	482	185
42.4	266	1810	508	1010
120	96.1	1530	101	661
97.3	49.4	474	568	416
8.40	27.4	418	125	20.5
3.60	16.0	26.1	19.7	912
2.17	24.0	27.7	10.0	1680
1.94	17.9	69.4	45.8	34.9
5.92	21.3	45.8	65.6	57.7
4.14	14.8	79.0	39.9	29.2
7.19	905	3187	47.1	4.98
11.5	2950	8010	43.3	2.41
12.5	2030	6522	33.7	2.47
5.00	937	2158	906.3	855
5.47	567	926	2101	2173
16.1	181	1633	1911	1606
30.6	97.6	735	880	1774
65.0	202	2130	1550	1880
54.6	301	1960	2430	1150
55.7	303	1870	2200	1110
999	1140	11300	3800	1600
841	1680	14000	2410	1760
20.6	59.7	320	310	266
237	649	5180	842	1550
755	740	13300	3380	1060
934	1310	16100	3310	1490

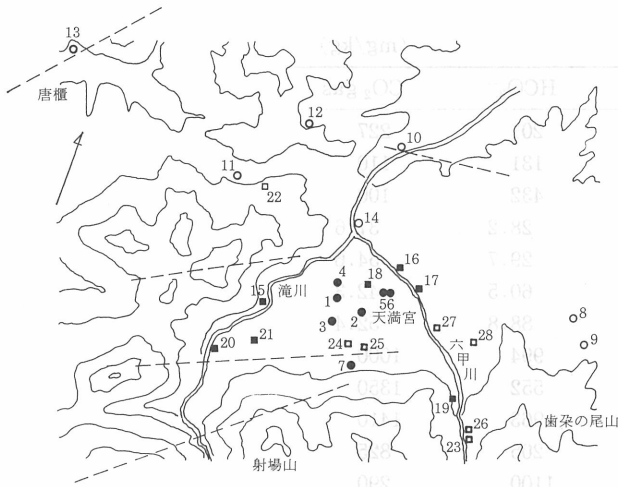


図1 有馬地域の泉源の分布

注) 泉源の番号は表1と同じ, 断層は笠間の文献⁶⁾を参考にした

- : 高温強塩泉(表1のNo. 1-7)
- : 中低温強塩泉(表1のNo. 8-14)
- : 中低温弱塩泉(表1のNo. 15-21)
- : 単純CO₂, Rn 泉(表1のNo. 22-28)
- : 断層

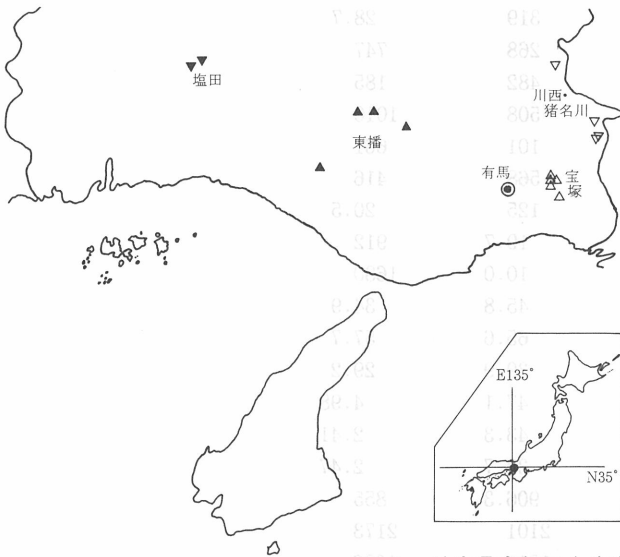


図2 兵庫県南部の食塩泉の分布

- : 有馬(表1のNo. 1-28)
- △ : 宝塚(表1のNo. 39-44)
- ▽ : 川西・猪名川(表1のNo. 35-38)
- ▲ : 東播(表1のNo. 29-32)
- ▼ : 塩田(表1のNo. 33, 34)

表2 各温泉グループのNa/ClおよびK/Cl比

	Na/Cl 比(mol/mol)	K/Cl 比(mol/mol)
有馬高温強塩泉	0.827	0.075
有馬中低温弱塩泉		
有馬中低温強塩泉		
宝 塚	1.328	0.0485
川西・猪名川		
東 播	0.388	0.00180

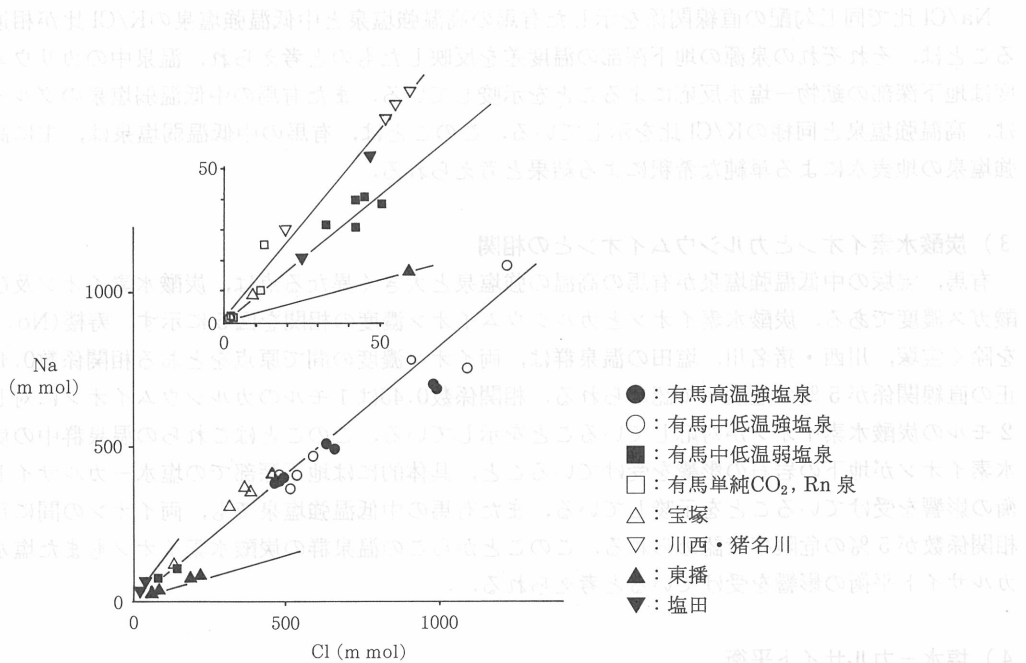


図3 塩素イオンとナトリウムイオン濃度の相関

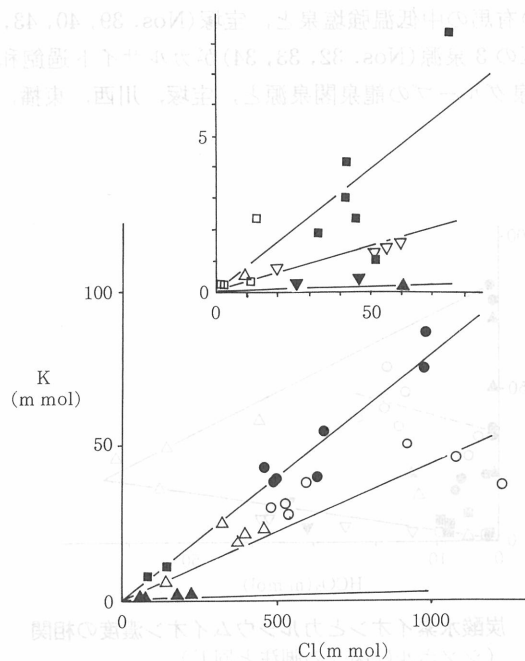


図4 塩素イオンとカリウムイオン濃度の相関
(シンボルは図3の脚注と同じ)

Na/Cl 比で同じ勾配の直線関係を示した有馬の高温強塩泉と中低温強塩泉のK/Cl 比が相違することは、それぞれの泉源の地下深部の温度差を反映したものと考えられ、温泉中のカリウム濃度は地下深部の鉱物-塩水反応によることを示唆している。また有馬の中低温弱塩泉のグループは、高温強塩泉と同様のK/Cl 比を示している。このことは、有馬の中低温弱塩泉は、主に高温強塩泉の地表水による単純な希釈による結果と考えられる。

3) 炭酸水素イオンとカルシウムイオンとの相関

有馬、宝塚の中低温強塩泉が有馬の高温の強塩泉と大きく異なる点は、炭酸水素イオン及び炭酸ガス濃度である。炭酸水素イオンとカルシウムイオン濃度の相関を図5に示す。寿楼(No. 40)を除く宝塚、川西・猪名川、塩田の温泉群は、両イオン濃度の間で原点をとる相関係数0.45の正の直線関係が5%の危険率で認められる。相関係数0.45は1モルのカルシウムイオンに対し約2モルの炭酸水素イオンが対応していることを示している。このことはこれらの温泉群中の炭酸水素イオンが地下の岩石の影響を受けていること、具体的には地下深部での塩水-カルサイト平衡の影響を受けていることを示唆している。また有馬の中低温強塩泉でも、両イオンの間に正の相関係数が5%の危険率で認められる。このことからこの温泉群の炭酸水素イオンもまた塩水-カルサイト平衡の影響を受けていると考えられる。

4) 塩水-カルサイト平衡

有馬の御所泉(No. 1)で133℃の孔底温度が上治ら⁷⁾により、また天神泉(No. 4)の孔底温度122℃の実測値が上月⁸⁾により報告されている。これらを参考にして地下温度100℃での塩水-カルサイト平衡を仮定して、各泉源の飽和度(Saturation Index)を計算した。結果を図6に示す。有馬の高温強塩泉では極楽泉(No. 3)を除いて他の6泉源全てがカルサイト不飽和であった。古泉閣(No. 14)、有和荘(No. 11)以外の有馬の中低温強塩泉と、宝塚(Nos. 39, 40, 43, 44)、川西(Nos. 37, 38)の泉源、東播、塩田地区の3泉源(Nos. 32, 33, 34)がカルサイト過飽和であった。地下深部温度50℃では、有馬の強塩泉グループの龍泉閣泉源と、宝塚、川西、東播、塩田グループが過飽和であった。

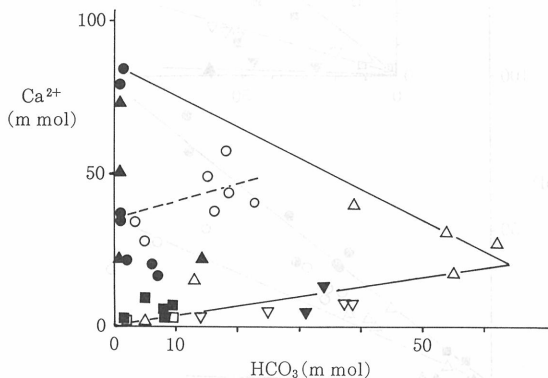


図5 炭酸水素イオンとカルシウムイオン濃度の相関
(シンボルは図3の脚注と同じ)

最近掘削された宝塚のマイクロ泉(No. 44)は、地下温度の最高が、湧出地点付近の760mの深度で41.2℃であった。このことから有馬以外の泉源での地下深部の温度は50℃を越えないと考えられる。従って、有馬の中低温強塩泉をのぞいた泉源について50℃で、以下に示すカルサイト-塩水平衡反応を仮定して地下深部でのpHと炭酸ガス分圧を計算した。各平衡式と平衡定数は表3に示す。この平衡式と総炭酸量の式(5)からpH値とCO₂分圧を計算した。

$$\Sigma \text{CO}_3 = (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) \dots\dots\dots(5)$$

50℃でカルサイト過飽和を示した各泉源のpH値は、有馬龍泉閣(No. 12)と加古川の見登呂泉(No. 32)をのぞいて、pK₁(6.3)以下であったので、pH値は平野ら⁹⁾の以下の式で計算した。

$$\text{pH} = 1/2\{\log(K_c/K_1K_2) - \log(\text{Ca}^{2+})\gamma_{\text{Ca}^{2+}} - \log(\Sigma \text{CO}_3)\} \dots\dots\dots(6)$$

$$\log P_{\text{CO}_2} = \log K_c/K_p/K_1K_2 - \log(\text{Ca}^{2+})\gamma_{\text{Ca}^{2+}} - 2\text{pH} \dots\dots\dots(7)$$

カルシウムイオンおよびCO₃²⁻イオンの活量係数は、イオン強度(IS)0.2以下の場合、Debye-Huckelの式から求め、ISが0.2以上の濃厚溶液の場合はWhitefield¹⁰⁾の表からISとそれぞれのイオンの活量係数をプロットし、各泉源のISから活量係数を読みとった。

地下深部50℃でのCa²⁺濃度とpH値、CO₂分圧の関係を図7に示す。加古川の見登呂と有馬の龍泉閣泉源をのぞいて、カルサイト過飽和であった7箇所の泉源はCO₂分圧が約3.8気圧の直線

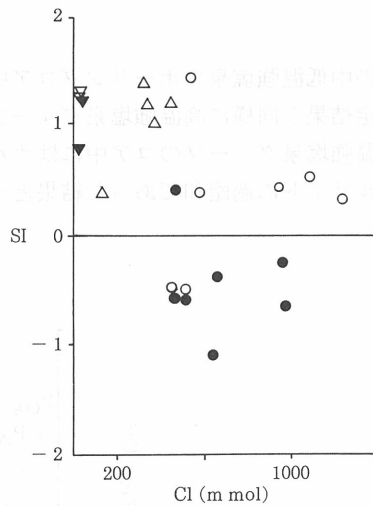


図6 カルサイト飽和指数(SI)と塩素イオン濃度の相関(100℃)
(シンボルは図3の脚注と同じ)

表3 カルサイト-水の平衡定数

平衡系	平衡定数	25℃	50℃	60℃	100℃	
CaCO ₃ → Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	K _C	8.37	8.62	8.74	9.39(1)
CO ₂ + H ₂ O → H ₂ CO ₃	K _D	1.46	1.705*1)	—	1.99(2)
H ₂ CO ₃ → H ⁺ + HCO ₃ ⁻	K ₁	6.35	6.31	6.32	6.45(3)
HCO ₃ ⁻ → H ⁺ + CO ₃ ²⁻	K ₂	10.32	10.17	10.15	10.16(4)

*1) H. C. Helgeson; Amer. J. Sci., **267** (1969) 729

上にある。このことは、これらの7泉源は宝塚、川西・猪名川、塩田と広く分布しているが温泉中の炭酸の起源は同一で地下深部でのカルサイト-塩水平衡によるものであることを示唆している。しかも地下深部での平衡反応の条件である炭酸ガス分圧も一定であることを示している。また塩水中カルシウム濃度は塩水のpHに左右されていることを示している。有馬の中低温強塩泉グループの銀水荘泉(No. 10)の孔底温度は、地下400mで73℃温泉病院2号泉(No. 9)のそれは、地下810mで94℃であった。このグループの地下深部の温度は有馬の高温泉の坑底温度(120-135℃)よりも低く75℃から95℃の範囲にあると推定できる。この範囲の温度でのpK_c値は報告されていないが、表3の温度依存性から推定すると100℃でのpK_cの値より0.25小さいだけであろう。このグループの100℃での飽和度は0.28以上であり75℃から95℃の孔底温度であっても過飽和であると推定される。この温度範囲でのK_c以外の平衡定数の実測値も報告されていないので、このグループの炭酸ガス分圧とpH値の計算には100℃を仮定した。この仮定でカルサイト-塩水平衡から計算したCO₂分圧とpH値の結果を図8に示す。龍泉閣(No. 12)を除く4泉源はCO₂分圧4.89気圧の直線上にある。このことはこれらの泉源の炭酸も宝塚や川西と同様に地下深部のカルサイト由来であることを示唆している。これらの泉源のボーリングコア中にカルサイトが検出されていることはこのことを支持している。袂石泉(No. 14)は有明泉に近く、その化学成分も高温強塩泉に類似している。従って袂石泉は高温強塩泉と同様カルサイト不飽和と考えられる。

5) ボーリングコア中の鉱物

有馬の高温強塩泉と有馬、宝塚の中低温強塩泉のボーリングコア中の鉱物をX線回折で同定した結果を表4に示す。益田らの測定結果と同様に高温強塩泉グループのコア中にはカルサイトは検出されなかったが、有馬の中低温強塩泉グループのコア中にはカルサイトが検出された。このことは、有馬の中低温強塩泉がカルサイトに過飽和であった結果と一致する。ボーリングコア中

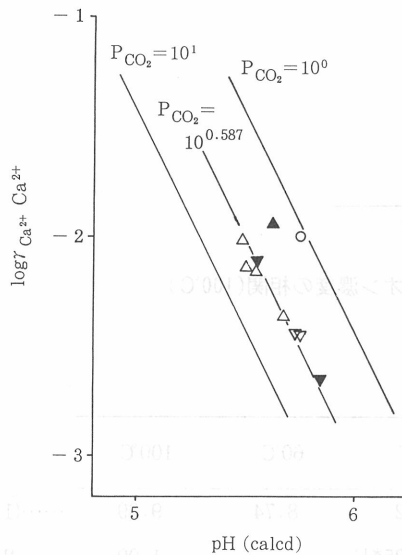


図7 カルサイト-塩水平衡におけるカルシウムイオン活量とpHとの相関 (50℃)

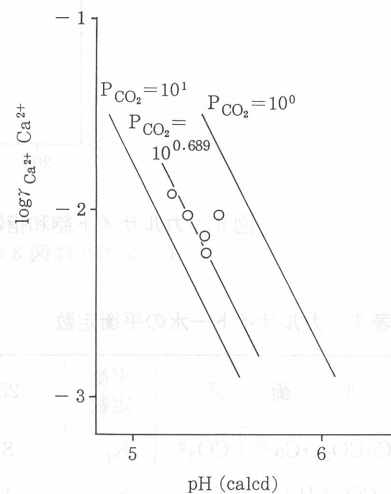


図8 有馬の中低温強塩泉のカルサイト-塩水平衡におけるカルシウムイオン活量とpHとの相関 (100℃)

表4 ポーリングコア中の鉱物分析結果

	Depth	Qz	Crist.	Felds.	Sericite	Kaolinite	Laum.	Calcite	Siderite
有明1号	220	+++		+	++				+
	230	+++		+	+	+			++
2号	220	+++		+	++	+			++
	210	+++			+	++			
天神極楽	210	+++			+	++			
	200	+++		+	+	+		+	+
花の坊	400	++	+	++	+	+			+
	400	++	+	++	+	+		+	+
銀水荘	400	++	+	++	+	+		+	+
	500	++	+	++	+	+		+	+
温病2号	600	++	+	++					+
	860	++	+	++				+	
大和龍泉閣	340	+++	+	++			++	+	
	700	++	+	++	+	+		+	
宝塚ミクロ	630	+++				+		+	
	678	++		+	++		+	+	
	730	++	+	++	++		+	+	

のカルサイトは小さな亀裂の中に認められ、これは現在の温泉がポーリング孔底付近の古い温泉の沈澱物と平衡にあることを示唆している。また最近掘削された宝塚のミクロ泉は地下630m付近はチャートであり、さらにその下部はホルンフェルス状で両者とも古世層の堆積岩であった。740mの地下深部から上部のチャート岩へ向けて白色細脈になったカルサイトが析出していた。これは地下深部での古世層堆積岩中のカルサイトが温泉水の上昇過程で過飽和になり析出していることを示している。

考 察

益田らは有馬の泉源の炭酸は、宝塚、猪名川等の HCO_3^- に富む浅層地下水の混入によってもたらされたモデルを提唱し、有馬の高温強塩泉でカルサイト過飽和を示すのはこの HCO_3^- に富む浅層地下水の混合の結果であるとしている。高温強塩泉の中で唯一カルサイト過飽和を示した極楽泉は1953年の掘削以降Cl濃度は3分の1以下に大幅に低下しており、表流水の混合が認められる。このことは、この泉源が、 HCO_3^- の豊富な浅層地下水の混合の結果過飽和になったと考えられ益田らの結論を支持している。

カルサイト過飽和を示す有馬の中低温強塩泉のCl濃度は高温強塩泉の極楽泉より高い。温泉病院1, 2号泉(Nos. 8, 9)および銀水荘泉のCl濃度は、高温強塩泉の中で最高濃度を示す天神泉(No. 4)と同等かそれ以上であり、浅層地下水の混入はあったとしても僅かであろう。従って有馬の中低温強塩泉でのカルサイト過飽和が、 HCO_3^- に富む浅層地下水の混入の結果とは考えにくい。

我々の結果からは、有馬の高温強塩泉とその近辺の中低温弱塩泉の炭酸は HCO_3^- に富む浅層地下水の混入によるものと考えられる。

HCO_3^- に富む地下水の炭酸は、宝塚、川西・猪名川等の地下水深部でのカルサイトと塩水の平衡反応に由来するものと推定できる。またこのカルサイト-塩水平衡に由来する浅層地下水には宝塚、川西だけでなく有馬の中低温強塩泉からのものも含まれると考えられる。

有馬の中低温強塩泉では、塩素イオン濃度と炭酸水素イオン濃度との間には正の相関も認められ、塩素イオンがマグマ性と仮定すれば、炭酸の起源も同様になる。有馬の中低温強塩泉の炭酸はカルサイト-塩水平衡でもマグマ性でも説明できることになる。どちらが主な寄与をしているのか、両者の混合と考えられるのかは今後、温泉水中微量成分、ガス成分等の詳細な研究が必要とされよう。

結 論

1. 宝塚の低温強塩泉グループ及び川西、塩田の弱塩泉の炭酸水素イオン及び炭酸ガスは地下深部でのカルサイトと塩水平衡反応によってその濃度が決定されており、この平衡反応での炭酸ガス分圧は調査した泉源では一定であり約3.8気圧であった。また塩水と平衡にあるカルサイトは、少なくとも宝塚、川西では古世代堆積岩中のものである。
2. 有馬の高温強塩泉および弱塩泉の炭酸は上記のカルサイト-塩水平衡由来の HCO_3^- に富む浅層地下水の混入の結果であると考えられる。しかし有馬の中低温強塩泉の炭酸の由来は HCO_3^- に富む浅層地下水の混入によるものとは考えられず、地下深部でのカルサイト-塩水平衡由来と考えられ、宝塚、川西と同様、有馬の中低温強塩泉からの HCO_3^- に富む地下水が上昇し浅層地下水となって流入し、それが有馬の高温強塩泉の炭酸の由来の1つになっていると考えられる。
3. 有馬の中低温強塩泉の炭酸の起源が、カルサイト-塩水平衡かマグマ性のものかについては今後温泉ガス成分等の分析で詳細な研究が必要とされる。

謝 辞

ポーリングコアのX線回折を指導していただいた大阪大学教養部地学教室宇野泰章博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 池田長生：有馬温泉の化学的研究；日本化学雑誌 **76** 716(1955)
- 2) 鶴巻道二：有馬温泉の泉源について。神戸市有馬温泉に関する地質及び泉源調査，神戸市経済局 8-47(1964)
- 3) Urabe A., K. Tominaga, Y. Nakamura, and H. Wakita: Chemical compositions of natural gases in Japan.; *Geochem. J.* **19** 11-25(1985)
- 4) Masuda H., H. Sakai, H. Chiba and M. Tsurumaki: Geochemical characteristics of Na-Ca-Cl- HCO_3 type waters in Arima and its vicinity in the western Kinki district in Japan.; *Geochem. J.* **19** 149-162(1985)
- 5) Masuda H., H. Sakai, H. Chiba, Y. Matsuhisa and T. Nakamura: Stable isotopic and mineralogical studies of hydrothermal alteration at Arima Spa southwest Japan; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50** 19-28(1986)
- 6) 笠間太郎：有馬温泉周辺の地質と構造；神戸市有馬温泉に関する地質及び泉源調査；神戸市経済局 4-7(1962)

- 7) Ueji T.: Study of the underground temperature gradients of several wells at Arima Spa district, near Kobe, Japan; *J. Geomorph.* **67** 31(1958)
- 8) 上月順次: 有馬温泉の研究; 日本書院 p65(1958)
- 9) T. Hirano: Hydrothermal Alteration of Volcanic Rocks in the Hakone and Northern Izu Geothermal Areas; *Bull. Hot Springs Res. Inst. Kanagawa Pref.* **17** 152-157(1986)
- 10) M. Whitefield: The extension of chemical models for seawaters to include trace elements at 25 °C and 1 atm pressures.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39** 1545(1975)

工学部化学科 藤野 隆一
 工学部化学科 藤野 隆一
 工学部化学科 藤野 隆一

Computer-aided Batimaton of Precipitation Mechanism of Hokuto

SHIMIZU OHSAWA, KANAIKO WAJUNIKI and HOKEMITSU TAKANO
 Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo
 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan (1987)

Abstract

A formation mechanism of Hokuto is proposed on the basis of high temperature reaction of chemical components in hot spring water. It is explained why the barite precipitation is confined to Yamagawa and Hokuto hot springs and not observed at Naka and Akana hot springs. All high temperature chemical species containing Ba^{2+} , Ca^{2+} and SO_4^{2-} in cold hot spring water are BaCl^+ , BaHCO_3^+ , BaCO_3 , BaSO_4 , CaCl^+ , CaHCO_3^+ , CaCO_3 , CaSO_4 , HCO_3^- and HSO_4^- . The temperature is likely to control the formation of barite.

要 約

有馬温泉の形成機構を、高温での化学反応に基づいて提案する。これは、有馬温泉の成分組成と、有馬温泉の地質学的環境との関係から導き出されたものである。有馬温泉の成分組成は、 Ba^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} などのイオンを含んでおり、これらのイオンは、有馬温泉の地質学的環境の中で、 BaCl^+ , BaHCO_3^+ , BaCO_3 , BaSO_4 , CaCl^+ , CaHCO_3^+ , CaCO_3 , CaSO_4 , HCO_3^- 及び HSO_4^- などの化学種として存在する。有馬温泉の形成機構は、有馬温泉の地質学的環境と、有馬温泉の成分組成との関係から導き出されたものである。有馬温泉の形成機構は、有馬温泉の地質学的環境と、有馬温泉の成分組成との関係から導き出されたものである。有馬温泉の形成機構は、有馬温泉の地質学的環境と、有馬温泉の成分組成との関係から導き出されたものである。