

原 著

温泉の地球化学的考察

道後温泉のpH値決定因子と化学成分の起源について

補 文

愛媛県立衛生研究所

真木 強, 石丸 尚志,
田頭 和恵, 大野 智也佳

(平成6年10月4日受付, 平成7年1月17日受理)

Chemical and Geochemical Study on the Hot Spring
The Affecting Factor of pH and
the Origin of Chemical Constituents in Dogo SpringTsuyoshi MAKI, Takashi ISHIMARU,
Kazue TAGASHIRA and Chiyaka OHNO

Ehime Prefectural Institute of Public Health

Abstract

The study of high pH value and origin of chemical constituent in Dogo Spring were carried out through the leaching experiment from boring-core of the Dogo Spring in Ehime Prefecture.

The result are as follows.

- (1) pH value of leaching solution from boring-core changed from 9.14 to 9.77 and were higher than those from typical rock in Ehime Prefecture.
- (2) Chemical constituents in Dogo Spring had correlation with that of leaching experiment from boring-core.
- (3) The high pH value and the chemical constituent in Dogo Spring were correlated to the wall rock (Ryoke granite).

はじめに

温泉の泉質は火山や海水のほか、湧出母岩と密接に関係しているが、火山帯や海岸線に位置する温泉は火山活動や海水が泉質に大きく寄与し、母岩との作用を正確に推測することは困難である。

道後温泉は日本でも代表的な非火山性の温泉(火山と関係がないのではなく、現在、火山活動に伴って湧出する温泉ではないとの意味)で、また、湧出する地域も海岸線から約10km離れて

おり、火山活動や海水による影響も少なく、その泉質は母岩と密接に関係しているものと予想される。

そこで、温泉成分と母岩との関係を調べるため、道後温泉のボーリングコア及び愛媛県下の代表的な岩石の浸出試験を行い、母岩が温泉成分に与える因子及び道後温泉の高pH値と成分の起源について考察を行ったところ若干の知見を得たので報告する。

道後温泉の概要

道後温泉周辺の地質概要を図1に示した。道後温泉は日本最古の温泉のひとつで、愛媛県の中央部の県都、松山市にあり、付近には奥道後温泉、東道後温泉、権現温泉などの温泉郷もある。湧出母岩は領家花崗岩で、東南部から中生代の和泉層郡の砂石、礫岩の互層が重なっている。

一方、愛媛県は中央構造線、みかぶ線、仏像線の3本の大きな断層によって分けられた4つの地質構造帯(北から領家帯、三波川帯、秩父帯、四万十帯)があり、形成時期の異なる4種類の花崗岩(領家花崗岩、広島型花崗岩、面河花崗岩、高月山花崗岩)も存在している。

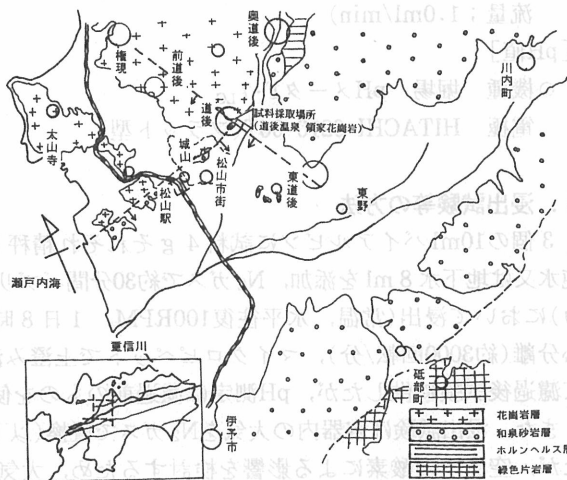


図1 松山平野及びその周辺部の地質

試料の調製等

1. 試料の採取場所

浸出試験に用いた岩石は、昭和52年に松山市が道後地区に掘削した道後温泉第28号源泉のボーリングコア及び愛媛県下の代表的な岩石を用いた。

浸出に用いた純水は、日本ミリポアリミテッド製純水製造装置によって得た超純水を、地下水はNo.1; 愛媛県上浮穴郡面河村の湧水, No.2; 松山市高井の湧水, No.3; 松山市山越の地下水で、溶解成分濃度は、No.1<No.2<No.3である。

なお、道後温泉第28号源泉の地質及び柱状図等の概要は先に報告¹⁾したとおりである。

2. 試料の調製

花崗岩等の岩石試料(以下、バルク試料)は鉄鉢で粉碎、磁石で鉄粉を除去、メノウ鉢で粉碎し、200メッシュの篩を通過させたのち試料に供した。

3. 分析方法

pH値はpHメータにより、Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻はイオンクロマトグラフ法(以下、IC法)により測定した。

なお、使用機器及び使用カラム等は次の通りである。

[イオンクロマト法] 希釈濃縮と岩質分析の予、式を管理するに本館で徳山山火、の

○ダイオネックス社製AQ

○陽イオンカラム：CS12 4 mmID×25cm (溶離液；20mMメタスルホン酸 流量；1.0ml/min)

○陰イオンカラム：AS12 4 mmID×25cm (溶離液；3 mM炭酸ナトリウム、2.5mMヒドロ炭酸ナトリウム 流量；1.5ml/min)

○日立社製 L3720

陰イオンカラム：東ソーTSKgel IC-Anion-PW 4.6mmID×5 cm (溶離液；1.3mMグルクロン酸カリウム、1.3mMホウ砂、30mMホウ酸、10%アセトニトリル、0.5%グリセリン 流量；1.0ml/min)

[pH値]

○機種 堀場 pHメータF-7_{LC}

電極 HITACHI 6210-06T(フラット型)

4. 浸出試験等の方法

3個の10mlバイアルビンに試料4gそれぞれ精秤し、N₂ガスのバブリングにより脱酸素した純水又は地下水8mlを添加、N₂ガスで約30分間バブリング後密封、振盪機(池本理科工業製シェーカ)において浸出(常温、水平往復100RPM、1日8時間振盪)を行い、その間、必要に応じて遠心分離(約3000回転/分)、マイクロピペットで上澄み液を採取、0.2 μ mのメンブランフィルターで濾過後試験に供したが、pH測定は濾過前のものを使用し、結果は3試料の平均値とした。

また、浸出試験は容器内の大気をN₂ガスで置換(以下；N₂ガス置換下)し、無酸素の状態で行ったが、空気中の酸素による影響を検討するため、大気下での浸出試験も行い結果を比較した。

一方、2の(2)の愛媛県下の代表的岩石の浸出液のpH値の測定は、3mlのプラスチック容器に試料1gと脱酸素した浸出液(純水)2mlを加え、前述の浸出試験と同様の方法で2時間浸出した。

なお、pH値の浸出試験は1試料を使用、浸出時間は2時間とした。また、ガラス製バイアルビンを用いた空試験においてpH値についてのみわずかな上昇が見られ、アルカリ物質の溶出が懸念されたことから、空試験でpH値に影響が認められなかったプラスチック容器を用いた。

分析結果

道後温泉及び岩石の浸出液等の分析結果は次のとおりである。

○道後温泉(14源泉)の分析結果(表1)

○道後温泉ボーリングコア及び愛媛県下の代表的な花崗岩の浸出液(240時間浸出)の分析結果(表2)

○地下水等を用いた道後温泉ボーリングコア(深度69,385,756m)の浸出液等の分析結果(表3)

表1 道後温泉の泉質 92.4.1 採水(源泉数；14)

項目	平均値	標準偏差
泉温(℃)	46.3	6.51
pH値	9.05	0.24
蒸発残留物(mg/l)	232.5	18.0
Li ⁺	0.18	0.02
Na ⁺	70.79	6.87
K ⁺	0.77	0.14
Ca ²⁺	3.86	4.71
Mg ²⁺	0.13	0.33
F ⁻	11.52	4.14
Cl ⁻	32.84	6.18
SO ₄ ²⁻	17.79	10.53
HCO ₃ ⁻	90.31	25.64
CO ₃ ²⁻	3.13	1.27

表2 道後温泉ボーリングコア及び愛媛県下の岩石の浸出液の分析結果(N₂ガス置換下, 浸出240時間)

岩石の種類 及び採取場所	pH			陽イオン					陰イオン					
	1時間	24時間	240時間	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	
道後温泉 ボーリング コア	69m	9.51	9.40	9.32	0.02	57.9	5.7	1.3	0.1	3.7	4.5	1.4	16.7	59.6
	120	9.40	9.50	9.37	0.02	58.4	4.0	2.3	0.5	3.6	1.8	0.6	8.1	70.7
	211	9.73	9.60	9.18	0.04	33.8	21.9	1.5	0.5	1.7	8.3	0.2	2.7	48.9
	385	9.76	9.66	9.46	0.01	35.4	13.2	0.7	0	2.0	1.9	0.5	3.7	48.4
	488	9.63	9.54	9.25	0.03	48.9	18.3	2.5	0.3	2.2	2.2	0	3.9	68.2
	587	9.68	9.57	9.44	0.04	31.5	28.4	4.2	0.5	2.7	2.3	0.2	4.4	61.0
	654	9.77	9.45	9.17	0.05	38.2	21.8	3.8	1.0	3.4	3.2	0.2	2.8	68.5
	756	9.77	9.68	9.57	0.01	39.8	19.8	2.1	0	3.7	3.9	0.1	2.9	62.9
	895	9.69	9.65	9.42	0.06	31.1	22.4	1.3	0.2	3.2	5.8	0.1	1.3	46.9
	963	9.58	9.65	9.06	0.02	42.0	33.0	2.8	0.6	3.1	5.7	0.1	4.0	72.6
平均	9.68	9.57	9.32	0.03	41.7	18.9	2.3	0.4	2.9	4.0	0.3	5.1	60.8	
標準偏差	0.07	0.10	0.16	0.02	10.2	9.1	1.1	0.3	0.8	2.2	0.4	4.4	9.7	
高月山花崗岩	8.93	8.50	8.27	0.02	29.5	30.4	19.6	4.5	1.1	31.2	0.5	32.3	49.8	
大三島花崗岩	8.91	8.90	8.15	0.14	32.7	13.8	1.2	0.2	15.0	3.7	0.9	5.4	39.0	
面河花崗岩	9.01	8.99	8.88	0.01	25.0	22.3	2.9	1.3	2.5	4.0	0.1	5.8	50.6	
緑色片岩	7.24	7.04	6.58	0	17.1	11.6	8.5	26.7	0.2	5.9	0.1	183	0	
黒色片岩	9.00	8.68	8.07	0.03	37.0	62.8	44.4	7.0	0.9	2.7	0.4	188	57.9	
和泉砂岩	7.82	7.58	7.36	0	26.6	4.7	0.2	0	1.3	3.1	0.3	29.9	14.9	

註) CO₃²⁻の値はHCO₃⁻をCO₃²⁻に換算しCO₃²⁻に合した値

表3 純水及び地下水による道後温泉ボーリングコア浸出液の分析結果(N₂ガス置換下, mg/l)

浸出液の種類	使用岩石の深度	浸出時間	pH	陽イオン				陰イオン				
				Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
純水	69m	1	9.71	49.8	7.4	1.0	0	1.6	3.7	1.0	15.3	53.9
地下水No.1	"	"	8.92	80.3	14.2	5.5	0.7	1.8	16.4	19.7	50.7	57.7
" No.2	"	"	9.30	63.1	11.1	2.6	0	0.9	8.7	5.5	38.8	51.0
" No.3	"	"	9.42	54.8	9.2	1.7	0	1.2	6.4	3.6	20.3	57.5
純水	"	96	9.32	60.4	7.6	1.3	0.1	3.4	4.0	0.1	20.4	68.0
地下水No.1	"	"	8.34	86.6	12.2	9.6	1.4	3.1	18.3	13.6	60.1	73.1
" No.2	"	"	8.71	73.3	10.6	4.7	0.7	3.1	10.0	2.0	47.2	66.6
" No.3	"	"	8.61	68.6	10.0	4.7	0.6	3.1	7.5	0.2	24.8	77.0
純水	385m	1	9.87	29.8	13.7	1.0	0	1.0	1.5	0.5	4.7	44.4
地下水No.1	"	"	8.97	55.0	24.2	6.2	1.2	1.3	14.1	20.1	43.8	48.0
" No.2	"	"	9.36	40.7	19.6	2.7	0	0.8	6.6	5.5	29.2	45.3
" No.3	"	"	9.47	33.1	16.7	1.5	0	0.7	4.0	0.1	9.8	51.7
純水	"	96	9.57	38.3	16.2	1.3	0	2.3	2.0	0.2	5.9	48.4
地下水No.1	"	"	8.46	58.1	24.8	8.9	1.4	2.6	17.2	18.1	47.5	61.8
" No.2	"	"	8.66	50.2	23.4	6.5	0.5	2.5	7.4	2.3	32.3	56.6
" No.3	"	"	8.81	42.7	19.9	4.1	0.4	2.7	4.2	0	9.8	63.1
純水	756m	1	9.83	24.5	12.7	0.9	0	1.4	2.8	0.4	3.5	44.1
地下水No.1	"	"	8.94	47.4	22.1	8.4	2.5	1.2	16.1	21.0	43.8	38.9
" No.2	"	"	9.28	32.8	17.6	3.4	0.4	1.1	7.9	5.4	28.5	35.1
" No.3	"	"	9.38	27.9	15.4	2.0	0	1.1	5.2	3.0	8.8	40.1
純水	"	96	9.39	32.1	15.8	1.4	0	3.0	3.1	0.1	3.7	44.5
地下水No.1	"	"	8.64	59.6	27.5	9.9	2.4	4.1	18.9	18.2	46.5	51.7
" No.2	"	"	8.91	42.6	21.8	5.2	0.5	4.1	9.2	4.0	30.0	42.8
" No.3	"	"	8.87	42.0	22.3	4.5	0.5	5.2	6.9	0.2	10.3	52.5
地	No.1		6.5	19.8	1.1	30.0	6.6	0.6	12.4	18.2	35.9	45.0
下	No.2		6.4	6.4	1.2	16.6	2.3	0.2	4.9	4.6	22.8	21.3
水	No.3		7.3	2.3	0.4	14.0	1.8	0.2	3.7	2.4	4.9	23.0

結果及び考察

1. 道後温泉の泉質

道後温泉は表1に示すとおり高濃度のフッ素イオンを含むアルカリ性の単純温泉で、湯の柔らかさと湯上がりの爽快さを特徴としている²⁾。

道後地区においては、これまでに28カ所の源泉の掘削が行われ、これらのうちpH値が測定された23源泉^{2, 3, 5)}のpH値の状況をヒストグラムとして図2に示した。

道後温泉はほとんどが8.5以上のアルカリ性で、最高値し16号源泉の9.35、平均値は9.0(標準偏差0.26)であった。

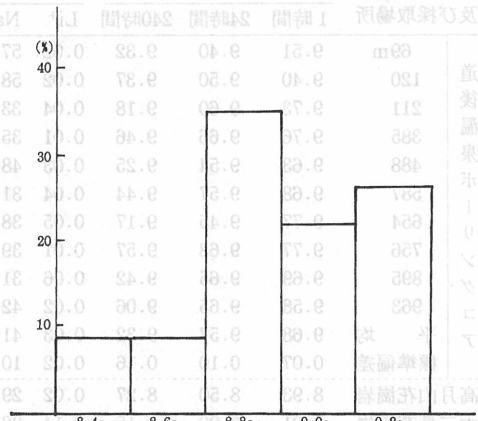


図2 道後温泉pH値のヒストグラム

2. 道後温泉ボーリングコア及び愛媛県の代表的岩石の浸出液のpH値

(1) 浸出試験におけるpH値の経時変化

道後温泉ボーリングコア及び広島型花崗岩の気相下及びN₂ガス置換下での純水による浸出液のpH値の経時変化を図3に示した。

道後温泉ボーリングコアの気相下での浸出液のpH値は、浸出直後(約1時間)に9.6~9.8の高い値を示したが、時間の経過とともに徐々に低下し、69mのボーリングコアでは240時間後に8.02まで低下した。

このような経時的なpH値の低下にあわせてSO₄²⁻増加が認められ、硫酸の生成によるpH値の低下が示唆されたが、個々の浸出液のpH値とSO₄²⁻濃度には相関は認められなかった。

一方、容器内の大気を窒素ガスで置換することにより、浸出液のpH値の低下をある程度制御

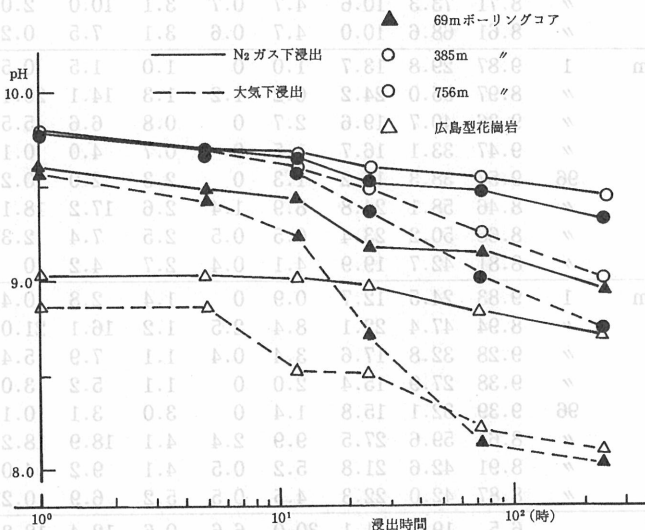


図3 浸出液pH値の経時変化

することができた。道後ボーリングコア69mを例にすると249時間後のpH値は8.94となり、約1の差を認めた。

また、広島型花崗岩(越智郡大三島町)の浸出液のpH値は領家花崗岩と比較して低い値を示したが、時間経過に伴うpH値の低下やN₂ガス置換によるpH値の低下の抑制など領家花崗岩と同様の傾向が認められた。

(2) 愛媛県下の代表的岩石の浸出液のpH値

愛媛県の代表的な岩石の純水による浸出液のpH値の状況を図4に示した。

道後温泉のボーリングコア(領家花崗岩)の浸出液のpH値がもっとも高く、次いで、高月山花崗岩、広島型花崗及び面河花崗岩等の火成岩で、領家帯ホルンフェルス、和泉砂岩、緑色片岩及び黒色片岩などは比較的低い値であった。このように道後温泉ボーリングコアの浸出液のpH値が他の岩石と比較して高いことから、道後温泉の高pH値と母岩の領家花崗岩との密接な関係が示唆された。

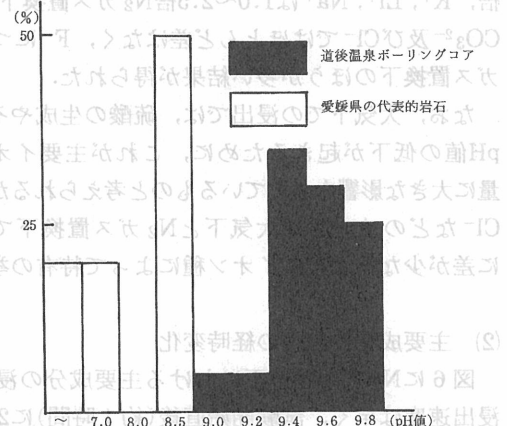


図4 浸出液pH値のヒストグラム

一方、大木ら⁶⁾は、丹沢山地に湧出する高pH値の地下水の成因について、石英閃緑岩や丹沢山地を構成する丹沢層群中の火成岩鉱物、特に灰長石の加水分解と不均一溶解によってローモンタイトが生じるためであると報告しているが、道後温泉においても温泉水の上昇通路と推定される箇所にもローモンタイトの形成が認められ(温泉掘削時におけるボーリングコアの目視による調査結果)、大木らの報告条件と一致するが、道後温泉ボーリングコア浸出液のpH値が高いことから、一義的に母岩からアルカリ性物質の浸出が起り、アルカリ性下で熱水と長石との平衡状態においてローモンタイトが生成するものと推定したい。

なお、道後温泉第27号源泉の掘削時に深度778.3m付近で採取した代表的な沈殿物のX線回折チャートを図5に示したが、純粋な濁沸石(ローモンタイト)⁷⁾の形成が認められた。

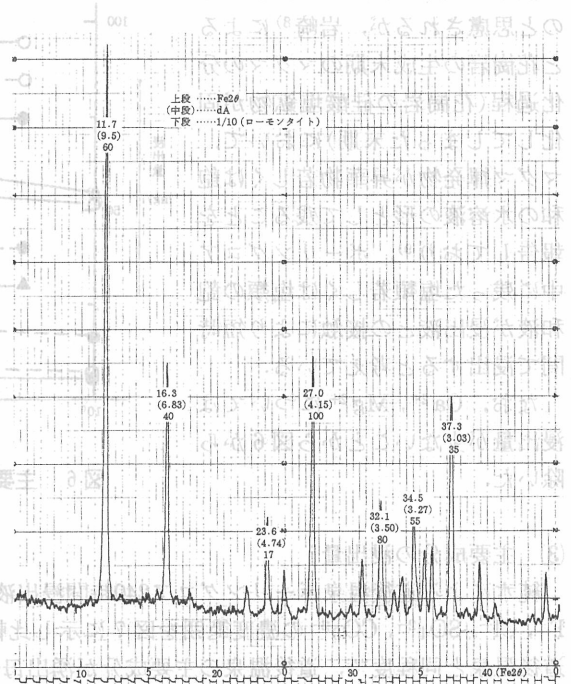


図5 温泉上昇通路における温泉沈殿物X線チャート

3. 道後温泉ボーリングコアの浸出試験における主要成分の挙動

(1) N₂ ガス置換下及び大気下の浸出量の比較

道後温泉ボーリングコア(深度; 69,385,756m)の大気下とN₂ ガス置換下の浸出試験における主要成分浸出量を比較するため大気下の浸出量とN₂ ガス置換下での浸出量の比を表4に示した.

表4 大気下の浸出量とN₂ ガス置換下の浸出量の比

項目	平均値	範囲
Li ⁺	1.4	1.1~1.7
Na ⁺	1.2	1.0~1.5
K ⁺	1.6	1.1~2.5
Ca ²⁺	4.3	3.3~5.7
Mg ²⁺	4.0	3.0~6.0
F ⁻	0.8	0.3~1.1
Cl ⁻	0.8	0.7~1.0
SO ₄ ²⁻	3.9	2.4~7.8
CO ₃ ²⁻	1.1	0.9~1.2

大気下のほうがCa²⁺, Mg²⁺ 及びSO₄²⁻ では2.4~7.8倍, K⁺, Li⁺, Na⁺ は1.0~2.5倍N₂ ガス置換下より多く, CO₃²⁻ 及びCl⁻ ではほとんど差はなく, F⁻ についてはN₂ ガス置換下のほうが多い結果が得られた.

なお, 大気下での浸出では, 硫酸の生成やそれに伴うpH値の低下が起きるために, これが主要イオンの浸出量に大きな影響を与えているものと考えられるが, CO₃²⁻, Cl⁻ などのイオンは大気下とN₂ ガス置換下では浸出量に差が少ないなど, イオン種によって特有の挙動を示す興味ある結果が得られた.

註) 浸出; 240時間
 数値 = $\frac{\text{大気下の浸出量}}{\text{N}_2 \text{ ガス置換下の浸出量}}$

(2) 主要成分浸出量の経時変化

図6にN₂ ガス置換下における主要成分の浸出量の経時変化を示した. ボーリングコアからの浸出速度は早く, 試験開始直後(約1時間)に240時間後の浸出量の約50%以上浸出した.

このように主要成分のほとんどが試験開始直後に浸出することから, 花崗岩から供給される浸出液中の成分は極めて水溶性のものと思慮されるが, 岩崎⁸⁾によると花崗岩の生成末期のマグマの分化過程(花崗岩の硅酸塩鉱物が固化してしまった末期)において, マグマ揮発物が昇華物若しくは飽和の水溶液の形として残ることを報告しており⁹⁾, ボーリングコア中に残った塩類若しくは塩類の飽和液が浸出液との接触により短時間で浸出すると考えている.

なお, Ca²⁺, Mg²⁺ については浸出量が少ないことから図6から除いた.

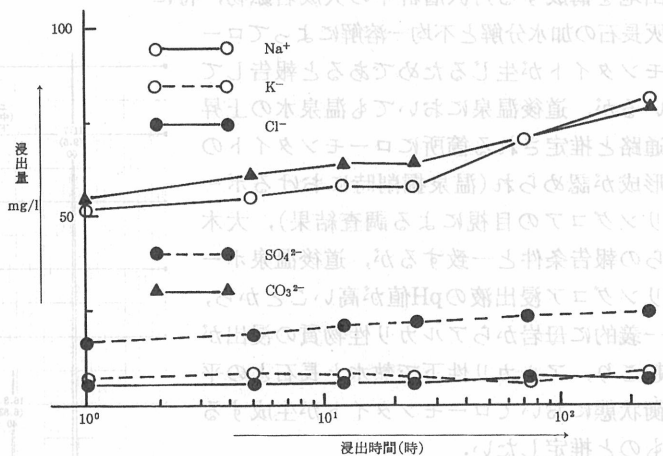


図6 主要成分浸出量の経時変化(窒素ガス置換下)

(3) 主要成分の浸出量

純水による道後温泉ボーリングコア240時間浸出液と道後温泉のpH値, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ の濃度範囲を図7に示し比較した. 浸出液のほとんどのイオンの濃度は道後温泉と同程度で, 道後温泉の主要成分が湧出母岩と関係のあることが示唆された.

一方, 濃度の異なる3種類の地下水による道後温泉のボーリングコアの浸出試験を行い, 主要イオンの動向をイオンの増減率として表5に示した.

その結果

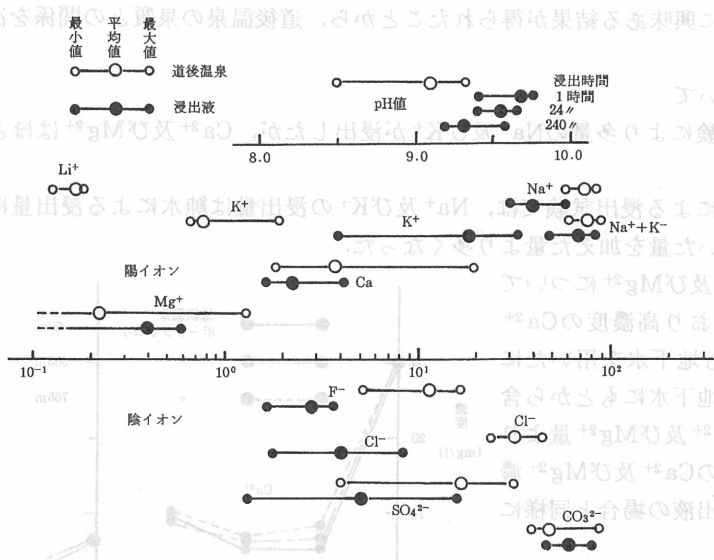


図7 道後温泉及びボーリングコア浸出液の主要成分等の濃度比較

表5 道後温泉ボーリングコアの浸出試験(N₂ガス置換下)による地下水のイオン増減率(%)

浸出液の種類	使用岩石の深度	陽イオン								陰イオン							
		Na ⁺		K ⁺		Ca ²⁺		Mg ²⁺		Cl ⁻		NO ₃ ⁻		SO ₄ ²⁻		CO ₃ ²⁻	
		1時間	96時間	1	96	1	96	1	96	1	96	1	96	1	96	1	96
地下水No.1	69m	15	8	67	40	△82	△69	△89	△79	2	1	3	△25	△1	△1	△42	△35
	385m	11	0	63	43	△80	△72	△82	△79	1	8	7	△2	8	2	△46	△44
	756m	6	15	60	63	△73	△69	△62	△64	6	10	1	△1	11	6	△56	△42
地下水No.2	69m	12	10	29	20	△85	△74	△100	△71	1	1	△2	△57	2	3	△32	△25
	385m	12	12	32	34	△85	△64	△100	△78	3	△3	8	△52	6	1	△31	△34
	756m	6	11	27	28	△81	△71	△83	△78	3	4	8	△14	8	2	△46	△35
地下水No.3	69m	5	9	18	25	△89	△69	△100	△68	△14	△12	6	△92	0	△5	△25	△15
	385m	3	5	18	20	△90	△73	△100	△78	△2	△26	△10	△100	2	△9	△23	△28
	756m	4	22	18	38	△87	△71	△100	△72	△20	△9	7	△92	5	8	△40	△22
平均値		8	10	37	35	△84	△70	△91	△74	0	0	4	△48	5	2	△38	△31
標準偏差		4	6	21	14	5	3	13	6	6	9	4	39	4	3	11	9

注：△はマイナスの意味

地下水の主要イオンは岩石との接触によって次のような変化を示した。

- 増加傾向のあるイオン……………Na⁺, K⁺
 - 変化が少ないイオン……………Cl⁻, SO₄²⁻
 - 減少傾向のあるイオン……………Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃⁻, CO₃²⁻
- なお、イオン増加率(R)は表3の結果に基づき、次の計算式に基づき計算した。

$$R = \frac{A - (B + C)}{B + C} \times 100$$

地下水での浸出液のイオン濃度……………A

浸出液に使用する地下水のイオン濃度……………B

純水による浸出液のイオン濃度……………C

今回、純水や濃度の異なる3種類の地下水による道後温泉ボーリングコアの浸出試験において、

主要成分の挙動に興味ある結果が得られたことから、道後温泉の泉質との関係を次のとおり推定した。

○陽イオンについて

純水による試験により多量の Na^+ 及び K^+ が浸出したが、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} はほとんど浸出しなかった。

一方、地下水による浸出試験では、 Na^+ 及び K^+ の浸出量は純水による浸出量にもともと地下水に含有されていた量を加えた量より多くなった。

しかし、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} については図8に示すとおり高濃度の Ca^{2+} 及び Mg^{2+} を含む地下水を用いたにもかかわらず、地下水にもとから含有されていた Ca^{2+} 及び Mg^{2+} 量より減少し、浸出液の Ca^{2+} 及び Mg^{2+} 濃度は純水での浸出液の場合と同様に低濃度となった。

このことは、地下水が岩石との接触によってイオン交換若しくは吸着のほか炭酸塩の沈殿などの現象が起こり、水溶液中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が岩石へ移行した結果であろう。

このような現象は道後温泉においても起きていることが予想され、その結果、陽イオンのほとんどが Na^+ となり、極端に Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が低濃度の軟水の温泉が生成するものと考えられ、道後温泉の泉質の決定因子として母岩が重要な役割を果たしていることが示唆された。

なお、浸出液の K^+ 濃度は、道後温泉と比較して1桁高濃度であったが、粘土層におけるカリウムの固定も報告⁷⁾されており、温泉水の上昇過程において K^+ の吸着等による減少も考えられ、今後の研究課題である。

また、 Ca^{2+} 濃度は浸出時間の経過とともに増加の傾向を示したが、これは、 Ca^{2+} と CO_3^{2-} の溶解度積が一定($[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8.3}$)の条件下で、pH値の低下に伴い、総炭酸中の CO_3^{2-} の割合が減少し、その結果、 Ca^{2+} 量を増加させるため、地下深部の無酸素の状態においては、pH値の変動はほとんどないことから、 Ca^{2+} の経時的な増加は起きないものとする。

○陰イオンについて

浸出液中の陰イオンの挙動については、陽イオンが互いに関連しながら変化するのに対して、個々のイオンが独自の変化を示す。そこで、個々のイオンについて次のとおり考察を行った。

Cl^- の濃度は図6に示すとおり道後温泉と比較して1桁低い結果が得られたが、 Cl^- は岩石との接触過程において吸着や化学変化等は少なく、その濃度は流入する地下水の濃度と岩石からの浸出量によって決定すると考えられる。

武智ら¹⁰⁾は、松山平野の地下水の Cl^- 平均濃度を17.2mg/l(標準偏差; 3.2)と報告しており、この程度の Cl^- 濃度の地下水が大量の岩石と接触すれば、 Cl^- 約30mg/lの温泉水の生成は不可能ではない。

しかし、道後温泉の Cl^- (平均値; 32.84mg/l)のすべてを母岩から供給するためには1mlの地下水が約4倍量の領家花崗岩(200メッシュに粉碎した試料)と接触する必要があることから、道後温泉の Cl^- の起源は母岩のほか外部からの供給も考える必要性が示唆された。

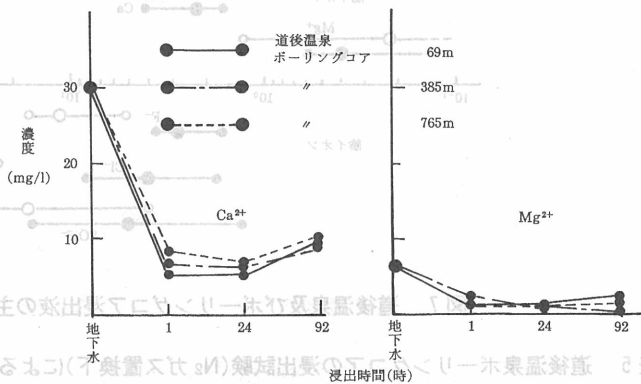


図8 地下水(No.1)を用いた浸出試験における Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の経時変化

表6 道後温泉ボーリングコアの炭酸濃度等(単位はmg/kg及びmg/l)

試料数	平均	標準偏差	最大	最小
道後温泉ボーリングコア	12	3392	5314	11274
ボーリングコア浸出液(240時間)	10	60	9.7	72.6
				48.4

註) 測定方法: 試料を硫酸酸性下で過熱, 発生する炭酸ガスを水酸化バリウムに吸収, 塩酸による逆滴定

また, SO_4^{2-} 量については, 酸素の存在下における SO_4^{2-} の生成や道後温泉ボーリングコアの試料間の SO_4^{2-} 浸出量の違いなど, 溶存酸素の有無や環境によって変化することが今回の浸出試験においても確認できた。

ちなみに, 道後温泉の SO_4^{2-} 濃度は他のイオンと比較して源泉間に濃度差(濃度範囲; 4~38mg/l, 平均; 17.8mg/l, 標準偏差; 10.5)があり, 今回の実験結果と一致した。

一方, 温泉水中の CO_3^{2-} の起源については, 従来から火山や生物の活動により発生した炭酸ガスと母岩との反応が指摘されていたが, 今回の道後温泉ボーリングコアの浸出試験において, 多量の CO_3^{2-} (CO_3^{2-} と HCO_3^- の合計) が浸出したことから, 花崗岩中には水溶性の炭酸塩が存在し, 火山活動や生物活動がほとんど認められない花崗岩地域の地下深部においても, 母岩の花崗岩自身が温泉の CO_3^{2-} の供給源となることが分かった。

なお, 道後温泉ボーリングコア中の炭酸の含有量及び道後温泉ボーリングコア浸出液の CO_3^{2-} 濃度は表6のとおりで, ボーリングコアの炭酸含量は変動が大きいかかわりなく, 同じボーリングコアを使用した浸出液の CO_3^{2-} 濃度は変動が小さい興味ある結果が得られた。今回の浸出試験の結果から, 道後温泉の CO_3^{2-} 濃度は, 侵入する地下水の CO_3^{2-} 濃度とは関係が少なく, 母岩が重要な役割を果たし, 母岩の種類によって CO_3^{2-} 濃度が決定すると考える。すなわち, 水溶液の CO_3^{2-} 濃度は, Ca^{2+} と pH 値との間で次の(1)及び(2)式が成立し, 互いに密接に関連していることから, 母岩と接触した地下水は, 一義的に岩石から供給される成分により pH 値及び Ca^{2+} 濃度が決定し, 次いで(1)及び(2)式が成立するために CO_3^{2-} 濃度が決まると考えられる。

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = k \dots\dots\dots(1)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{\text{総炭酸} \times k_1 \cdot k_2}{[H^+]^2 + [H^+] \cdot k_1 + k_1 \cdot k_2} \dots\dots\dots(2)$$

5. 道後温泉の溶解成分の生成機構

道後温泉ボーリングコア等岩石の粉末試料を用いた浸出試験の結果, 浸出液の pH 値は他の岩石のものと比較して高いことや, 温泉水や地下水に含まれる Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} などの主要成分が浸出し, その濃度のほとんどが道後温泉と一致していることから, 道後温泉の組成が領家帯花崗岩と密接に関係していることが示唆された。

また, 深層地下水が道後地域の地下深部に侵入し, 母岩との反応後, 湧出していると仮定すれば, 地下深部に侵入した地下水は, 母岩の領家花崗岩との接触において, 岩石からのイオンの浸出やイオン交換若しくは吸着等により, 陽イオンについては $Na^+ \gg Ca^{2+} > K^+$, Mg^{2+} が, 陰イオンについては, $CO_3^{2-} > Cl^- > F^- > SO_4^{2-}$ の関係が成立することとなる。

その結果, 道後温泉特有の高濃度の F^- を含む, アルカリ土類金属が低濃度 (Mg^{2+} は極端に低濃度) のアルカリ性の単純温泉が生成するものと考えられる。

6. 三角座標及び鍵座標図を用いた道後温泉の泉質の成因の推定について

著者らはこれまでの道後温泉の化学的な調査において、道後温泉は高縄半島を形成する山脈に供給された天水が、地下水として道後温泉の地下深部に侵入した後、温泉水として湧出していると推定しており¹⁾、道後温泉の生成過程およびボーリングコア浸出液との関係について図9の三角座標及び鍵座標図を用いて説明すると次のとおりである。

三角座標図において、地下水の水質が道後温泉の区域へ変化していると考えた時、道後温泉ボーリングコア浸出液について、陽イオンは地下水の変化過程に位置するが、陰イオンは、道後温泉の区域とは異なった場所に位置した。

しかし、陰イオンについても、長時間の岩石との接触により F^- または Cl^- が増加すると考えられることから、三角座標の位置は陽イオンと同様に道後温泉の区域と一致することになると思慮される。

一方、地下水(道後平野北部の地下水¹⁰⁾)から道後温泉が生成すると仮定し、酒井¹²⁾が報告している方法で鍵座標図を説明すると、地下深部に侵入した地下水の水質は、図9 道後温泉及び岩石浸出液の三角座標及び鍵座標図岩石との接触等によって変化し、鍵座標図のIの区画(普通の地下水)から、Vの区画(中間の水質)を経て、II(被圧性深層地下水)若しくはIIIの区画(海水が侵入する地下水)図9に示した道後温泉の区域の位置に変化することとなる。また、道後温泉ボーリングコア浸出液は、鍵座標図のIIの区画(被圧性深層地下水)に位置しており、道後温泉の泉質と密接に関係していることが鍵座標図からも示唆された。

なお、道後温泉はIIに近いIIIの区画(海水が侵入する地下水)に位置するが、溶解性成分濃度から考えて海水の侵入は否定でき、成分組成等から地下深部に長時間滞留する被圧性深層地下水の一種と考えている。

まとめ

道後温泉のボーリングコア等の浸出試験に基づき、道後温泉の高いpH値の決定因子及び温泉成分の起源について考察を行った。

- (1) 道後温泉ボーリングコアの浸出液のpH値は、愛媛県の代表的な岩石の浸出液と比較し高く、道後温泉の高pH値が湧出母岩(領家花崗岩)と関係のあることが示唆された。
- (2) 道後温泉と道後温泉ボーリングコア浸出液の溶解成分の濃度は同程度で、道後温泉の溶解成分が構成母岩(領家花崗岩)と密接に関係していることが示唆された。

文 献

- 1) 真木強：道後温泉のフッ素イオンの起源について，温泉工学会誌，Vol.11, 8, p22～, 1983.
- 2) 桃井齊ほか：温泉今昔物語—道後温泉—，地熱エネルギー，Vol.18, 4, p24～, 1993.

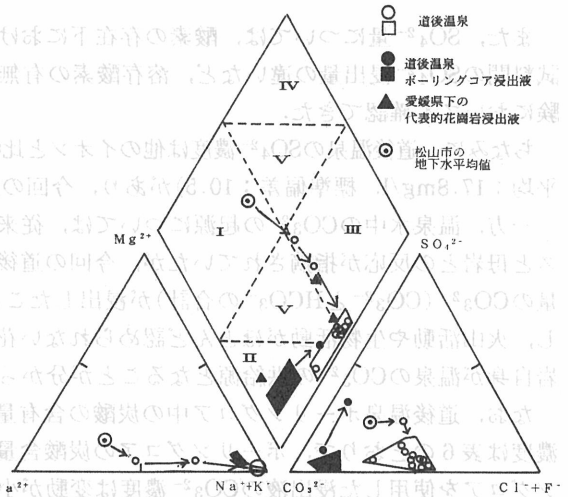


図9 道後温泉及び岩石浸出液の三角座標及び鍵座標図

