

# 塩化物主成分の温泉でのカルシウム濃度の限界

京都大学理学部地球物理学研究施設 吉川 恭三

(昭和44年7月31日受理)

## The Apparent Limit of Calcium Concentration in Salty Mineral Spring Water

Kyozo KIKKAWA

Geophysical Research Station, Kyoto University

Correlations between Ca and Cl contents were analyzed and found that the former approaches, but never exceeds 1/2 of the latter in equivalent ratio in many salty hot springs in which equivalent ratio of Cl ion are higher than 90% of total anion. Such high concentrations must be caused by cation exchange as described in reports of Beppu Hot Springs since several of those salty springs have been classified as springs contaminated by sea water or connate water. It is interesting to note that increases of Ca content seem to be limited under the condition when values of (Ca+Mg)/total anion are not higher than 50%. Such a condition producing the upper limit of cation exchange may be considered originating from the constitution of cation in the original chloride type water.

### 1. 別府南部温泉域での化学組成

かなり規模の大きい温泉地では各泉源の泉温と  $\text{Cl}^-$  含有量との間に正の相関のみられる場合が多く、 $\text{Cl}^-$  に富んだ源温泉水系に冷地下水が混合しつつこの地の温泉水が形成されていると考える主要な根拠となってきた。その後、これら温泉地背後の山岳部に泉源開発が進み沸騰泉として深層の高温水を採取する機会がふえてきたことから、従来仮定された源温泉水系をつきつめてゆくと、山岳部深層(主として火山の基底岩層内)のかなり広い範囲にわたって存在する中性熱水の姿が浮んできた。すでに多くの文献で紹介されているように、この熱水は  $\text{NaCl}$  型と呼ばれる如く陰イオンとしては  $\text{Cl}^-$ 、陽イオンとしては  $\text{Na}^+$  が最も主要な成分で、一般の温泉水に普遍的な  $\text{Ca}^{2+}$  の含有量が非常に少ない。これはこの熱水存在環境の地層中にカルサイトや硬石膏の沈殿物が見られること、それら鉱物の溶解度が温度の上昇と共に急速に減少する事実や、高温になる程  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  の溶出は小さくなり逆に  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  の溶出がふえるというオートクレーブ内の溶出実験から少なくとも定性的には容易に理解される。

この熱水が山岳部から堆積層中へと流動するにつれて地下水による稀釈が進み、含塩量も温度も低下するが、一方炭酸成分の供給と共に地層からの溶出で  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  が加わり  $\text{HCO}_3^-$  も増加する。杉崎はこの過程で Ca, Mg イオンの一部がイオン交換により  $\text{Na}^+$  におき変り水中の  $\text{Na}^+$  も増加すると述べている<sup>1)</sup>。大ざっぱにいうと、地殻表層に近くある限られた範囲に中性熱水として一たん貯留された火山エネルギーが地下水の流動を通じてより広範囲に拡散してゆくという典型的な温泉生成の過程を通じて、水中の陰イオンとしては  $\text{HCO}_3^-$  の占める割

合がふえ、陽イオン中では  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  の割合の増加、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  の低下がおこる。

別府温泉について見ると、この状態は観海寺から別府市街を含む南半部の温泉について特に顕著にみられ、高地部での噴気、沸騰泉から海岸に近づくとき  $\text{Cl}^-$ 、泉温は低下し逆に  $\text{HCO}_3^-$  は増加する。沸騰泉地域でもやや浅層の泉源からは比較的低温で  $\text{HCO}_3^-$  の多い温泉水の得られる場合が多い。この別府南部温泉域における従来の化学分析資料の一部から<sup>2), 3)</sup>  $\text{HCO}_3^-$  と  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  を対応させた図 1 ではこの両者の間に大ざっぱには一次関係のあることがみられ、地層よりの溶出効果がうかがわれる。これから見ると、 $\text{HCO}_3^-$  の増加に対する  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  の増加には限界があるらしく、その限界線は  $\text{HCO}_3^-$  の約 6 meq/l までは図中に引いた等当量線とほぼ一致するがそれ以上では  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  で約 2~4 meq/l 程度小さく、その差に対応する  $\text{Na}^+$  あるいは  $\text{K}^+$  の溶出のあることが推定される。これらの温泉の大部分はエアリフトを使用しているため湧出途中で若干の pH 変化のあることは推定されるが、湧出管内にアラゴナイト沈殿物を示すものは図 1 で  $\text{HCO}_3^-$  の少ない方の泉源ばかりであることからこれもこれにより上記の傾向に与える影響は小さいとしてよいであろう。

以上のように別府南部温泉域では下流に行くほど  $\text{Cl}^-$  の減少と  $\text{HCO}_3^-$  の増加が見られ、陽イオン中アルカリ金属イオンの占める割合が低下する。縦軸に  $\text{Cl}^-$  含有量、横軸に総カチオン中  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  の当量 % をとった図 2 中の小黑円の分布はこの状態を示したもので、 $\text{Cl}^-$  濃度の大きい範囲では  $(\text{Na} + \text{K})/\text{総カチオン}$  が 80~90% 以上を示し、中性熱水の性質に近づく。一方  $\text{Cl}^-$  濃度が小さいとアルカリ金属イオンの占める割合が低下し、上流部浅層のやや低温の温泉

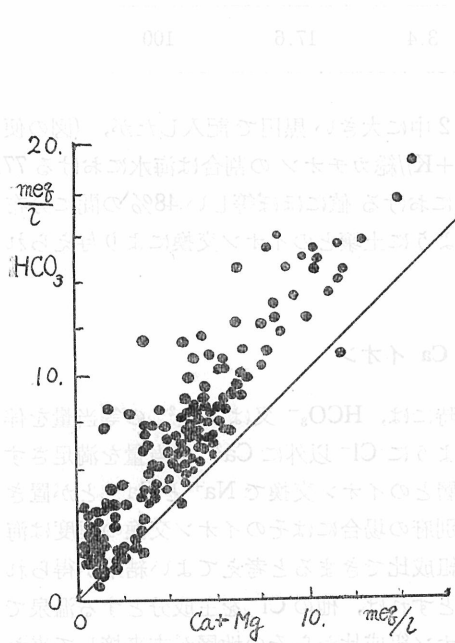


図 1. 別府南部温泉地域における  $\text{HCO}_3^-$  と濃度  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

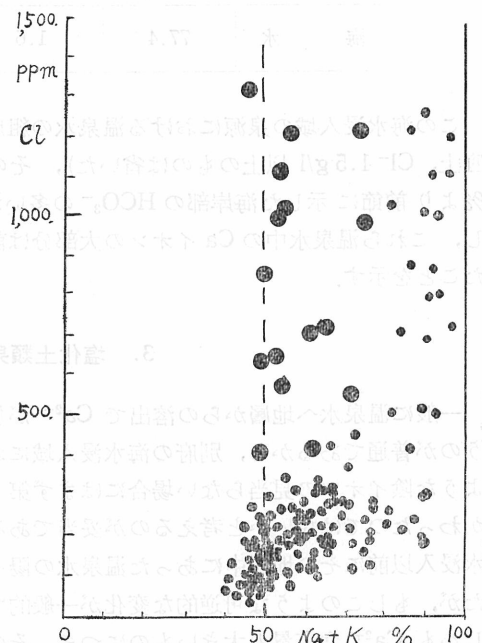


図 2. 別府南部温泉地域における  $\text{Cl}^-$  濃度と  $(\text{Na} + \text{K})/\text{総カチオン}$ . 大黒円は海水浸入域、小黒円はその他の地域。

ではその割合が30%台にまで小さいものもあるが、海岸部の  $\text{Cl}^-$  濃度が100~200 ppm 程度の範囲では45~55%程度の温泉が多くそれ以下の値を示すものは見当たらない。

## 2. 海水浸入と陽イオン交換

別府南部温泉地域の南東端である浜脇地区から温泉水中への海水の浸入が始まり、その後その浸入域がやや北部にまで広がったことについては既に報告され、著者等はこの浸入海水中に  $\text{Ca}$  イオンの占める割合の大きいことから地層との間の陽イオン交換の効果を求めた。その解析のさい、海水浸入以前にこの地域にあった8孔の泉源での化学組成から次表のような組成の温泉水が永く地層中を流動していたとし、そこに浸入して来た海水は元来の温泉水の陽イオン組成比に近づくよう土壌とイオン交換をおこし、浜脇地区のように次々と新しい海水の浸入を受け続けてきた所では土壌は既に海水との平衡関係に達してイオン交換は殆どおこらず浸入海水の陽イオン組成比は浸入の前面に近い所ほど本来の温泉水における比に近いという結果を得た。

表 1. 海水浸入以前の温泉水の陽イオン組成(当量%)と海水との比較

|     | Na   | K   | Ca   | Mg   | Total |
|-----|------|-----|------|------|-------|
| 温泉水 | 48.3 | 3.2 | 26.4 | 22.1 | 100   |
| 海水  | 77.4 | 1.6 | 3.4  | 17.6 | 100   |

この海水浸入域の泉源における温泉水の組成を図2中に大きい黒円で記入したが、(図の便宜上、 $\text{Cl}^-$  1.5 g/l 以上のものは省いた)、その  $(\text{Na}+\text{K})/\text{総カチオン}$  の割合は海水における77%より前節に示した海岸部の  $\text{HCO}_3^-$  の多い温泉水における値にほぼ等しい48%の間に分布し、これら温泉水中の  $\text{Ca}$  イオンの大部分は前記のように土壌とのイオン交換により与えられたことを示す。

## 3. 塩化土類泉中の $\text{Ca}$ イオン

一般に温泉水へ地層からの溶出で  $\text{Ca}^{2+}$  が加わる時には、 $\text{HCO}_3^-$  又は  $\text{SO}_4^{2-}$  の等当量を伴うのが普通であるから、別府の海水浸入域におけるように  $\text{Cl}^-$  以外に  $\text{Ca}^{2+}$  の当量を満足するような陰イオンの見当たらない場合にはまず第一に地層とのイオン交換で  $\text{Na}^+$  と  $\text{Ca}^{2+}$  とが置きかわったのではないかと考えるのが妥当であろう。別府の場合にはそのイオン交換の程度は海水浸入以前にその地層中にあった温泉水の陽イオン組成比できまると考えてよい結果が得られたが、もしこのような可逆的な変化が一般的であるとすれば、他の  $\text{Cl}^-$  を主成分とする温泉でしかも  $\text{Ca}^{2+}$  含有量の大きいものにつき、その陽イオン組成比からその地層が古来接して来た水の履歴を推定する端緒が得られるに違いない。

このような温泉として、便宜上、総アニオン中当量比で90%以上の  $\text{Cl}^-$  を持ち、しかもその  $\text{Cl}^-$  に対して海水比より大きい  $\text{Ca}^{2+}$  含有量を持つ温泉水を選ぶことにし、さし当って入手

できた分析資料中からその  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Ca}^{2+}$  との関係求めて図3を得た。資料は日本鉱泉誌<sup>5)</sup>や学会誌などで<sup>6), 7), 8)</sup>, 温泉水のほか炭鉱坑内水の分析資料でも上に該当するものは含めた。それに前記別府の海水浸入温泉の資料や、昭和42年に採水分析をした城崎、芦原、片山津、和倉温泉の資料も加えた。図中の黒円は前者の既存の資料のもので、白円は後者の分析資料により、一温泉地で  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の間にはほぼ一次関係のある多くの泉源を含むものではその一つ又は数個の泉源の値で以って代表させた。図中×印で示したのは熱海温泉での値で、ここでは  $\text{SO}_4^{2-}$  含有量の大きい泉源が多数あって全国の温泉の中で特異な型を示すが、日本鉱泉誌所載の分析資料中、 $\text{Cl}^-$  を主成分とする上記の定義に合うものだけを選んでこの図中に記入したものである。

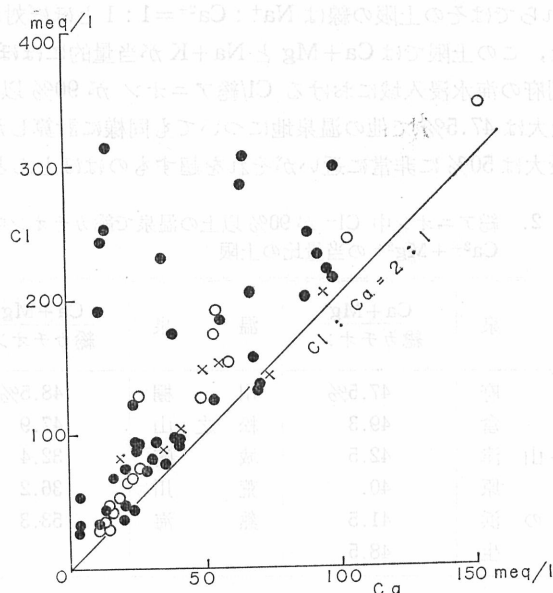


図 3. 総アニオン中で  $\text{Cl}^-$  を 90% 以上含む温泉での  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Ca}^{2+}$ . ○は別府、城崎、芦原、片山津、和倉温泉の値、×は熱海温泉

この図3から、 $\text{Ca}^{2+}$  に対する陰イオンとしてどうしても  $\text{Cl}^-$  以外に考えようがないような  $\text{CaCl}_2$  型ともいべき温泉がかなりたくさんあることがわかり、たとえば、山口県川棚温泉では陰イオン中に  $\text{Cl}^-$  が 95% を占めるのに対し、 $\text{Ca}^{2+}$  は陽イオンの 48% に及び、この泉質はほとんど  $\text{NaCl}$  と  $\text{CaCl}_2$  だけで説明されるといってもよい状態である。これらの温泉の  $\text{Cl}^-$  源についてはまだ定説がないが、皆生<sup>8)</sup>、湯の浜<sup>6)</sup>については現海水の浸入という線が有力で、和倉、荒川(長崎県五島)もその地理的条件からその可能性は大きい。松之山や炭鉱水には往古海水の影響が考えられ、芦原、城崎、川棚なども往古海水かどうかには問題はあるにしても少なくとも現在のは無理である火山性のガス又は岩石からの寄与でこの  $\text{Cl}^-$  を説明しようとするろう。したがって、図3中の  $\text{Ca}^{2+}$  含有量の大きい温泉の多くでは、 $\text{Cl}^-$  や  $\text{Na}^+$  に富んだ水系が地層中に閉じこめられ又は流動途中にイオン交換により  $\text{Na}^+$  を失い、 $\text{Ca}^{2+}$  を得たに違いない。

図3に見られる大きな特徴は、 $\text{Ca}^{2+}$  のふえ方に上限がある如く、この上限は図中に引いた  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Ca}^{2+}$  が当量比で2:1の線にほぼ沿って分布し、それ以上に  $\text{Ca}^{2+}$  の大きいものが見当たらない点である。前記のようにこの Ca イオンの大部分がイオン交換で得られたものであれば、地層のかつて接していた水の性質や粘土のイオン交換能により  $\text{Na}^+$  を失い  $\text{Ca}^{2+}$  を得る反応が進み、それらは場所により地層により決して一定してはいないだろうからもっとばらばらな分布となってよいように考えられるが、この図で得られた  $\text{Ca}^{2+}$  増加の限界はただの偶然として見逃すにはあまりにも明瞭である。

この上限に近い、すなわち  $\text{Ca}^{2+}$  総カチオンが40%以上のものは湯の浜、和倉、片山津、皆生、川棚、下加茂、熱海の温泉と炭鉱水の幾つかで、それらでは  $\text{Mg}^{2+}$  含有量がかなり小さく、 $\text{Cl}^-$  に対応する陽イオンとしては  $\text{Na}^+$  と  $\text{Ca}^{2+}$  とだけを考えて実際的にはさしつかえない程度であるから、これらではその上限の線は  $\text{Na}^+ : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1$  とほぼ対応する。これをさらに一般的に拡大すると、この上限では  $\text{Ca} + \text{Mg}$  と  $\text{Na} + \text{K}$  が当量的にはほぼ等しいという結果となる。前節で述べた別府の海水浸入域における  $\text{Cl}^-$  /総アニオンが90%以上の泉源での  $(\text{Ca} + \text{Mg})$  /総カチオン の最大は47.5%で他の温泉地についても同様に計算した表2に見られるように、その比の値の最大は50%に非常に近いがそれを超すものはほとんどない。

表2. 総アニオン中  $\text{Cl}^-$  が90%以上の温泉で総カチオン中  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  の当量比の上限

| 温 泉   | $\frac{\text{Ca} + \text{Mg}}{\text{総カチオン}}$ | 温 泉   | $\frac{\text{Ca} + \text{Mg}}{\text{総カチオン}}$ |
|-------|--|-------|--|
| 別 府   | 47.5%  | 川 棚   | 48.5%  |
| 和 倉   | 49.3   | 松 之 山 | 47.9   |
| 片 山 津 | 42.5   | 城 崎   | 32.4   |
| 芦 原   | 40.  | 荒 川   | 36.2   |
| 湯 の 浜 | 41.5   | 熱 海   | 53.3   |
| 皆 生   | 48.5   |       |  |

このことから、陰イオンとして  $\text{Cl}^-$  を主成分とする温泉で、地層とのイオン交換によりその  $\text{Ca}^{2+}$  が増加しても、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  の含有量がアルカリ金属イオンとの等当量をこすことはないという特徴的な事実を経験的に見出すことができ、これを逆にいうと、その等当量近くまで  $\text{Na}^+$  が減少、 $\text{Ca}^{2+}$  が増加し得る場合が多いという状態が示される。また、そのような上限に

表3. Morere : Baths 1 and 2<sup>12)</sup>

| 温度 62°C                                      |          | pH 6.7                           |           |
|--|----------|----------------------------------|-----------|
| Na   | 6100 ppm | Cl                               | 16000 ppm |
| K  | 100      | $\text{SO}_4$                    | 21        |
| Ca   | 3900     | Total $\text{CO}_2$              | 25        |
| Mg   | 137      | Br                               | 8         |
| $\frac{\text{Ca} + \text{Mg}}{\text{総カチオン}}$ | 44%      | $\frac{\text{Cl}}{\text{総アニオン}}$ | 95%       |

近い状態が日本海側の温泉に多く見られることは、これら高塩水の生成や地層中で温泉水のたどった歴史などに日本海側各地に共通した何かの原因があるのではないかとの疑も持たれる。

なお九大温研の古賀教授より御教示を受けたニュージーランドの Morere 泉 (たぶん現海水混入とみられる) における化学組成も表のように前記の  $\text{Ca}^{2+}$  増加の限界に近い値を示している。

#### 4. 全国温泉での関係

前節では地層から溶出した  $\text{Ca}^{2+}$  の効果を省くために  $\text{HCO}_3^-$  や  $\text{SO}_4^{2+}$  の非常に少ない温泉ばかりを対象とした。次に第1節で別府温泉について考えたように、この溶出効果も加えた  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  の含有比の状態をみるため、日本鉱泉誌やその他の文献に示されている全国の温泉での  $\text{Cl}^-$  含有量が 300 ppm 以上のものにつき、横軸に  $(\text{Na} + \text{K}) / \text{総カチオン}$ 、縦軸に  $\text{Cl}^- / \text{総アニオン}$  の当量比で以って図4を求めた。

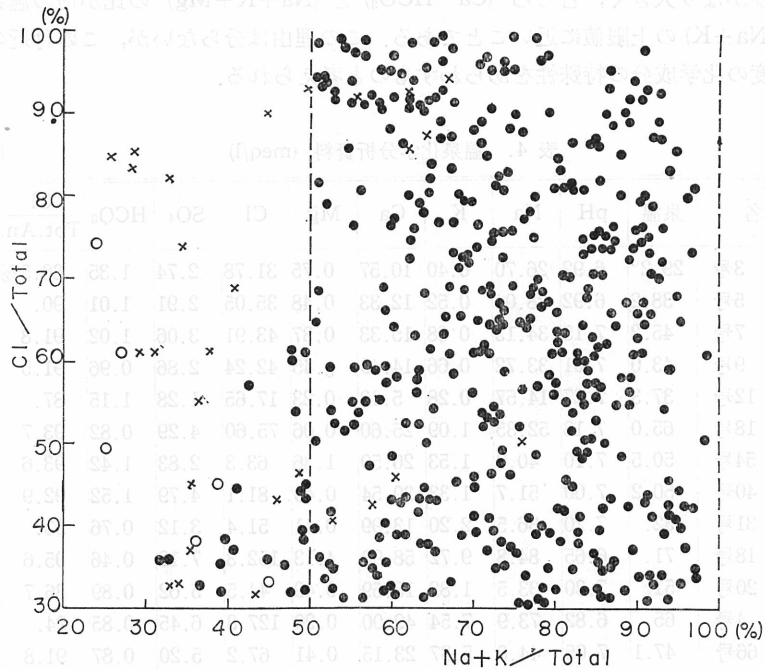


図4. 全国の温泉における陽イオン中に占めるアルカリ金属イオンの割合.  
(当量%)  
× 熱海温泉 ○ 松代周辺の湧水

これによると多くの温泉ではアルカリ金属イオンは陽イオン中50%以上を占め、特に  $\text{Cl}^-$  がアニオンの60%以上を占める温泉では前節で90%以上の温泉について見出したと同様、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  の下限としてカチオンの約50%が見出されそれがまた  $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$  の上限に当る。 $\text{Cl}^-$  の割合がそれ以下の温泉では他の陰イオンを伴う溶出の効果加わるため  $\text{Ca}^{2+}$  の割合が増してくるが、少なくともここにあげた  $\text{Cl}^-$  が 300 ppm 以上の温泉では  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  が 50%

以上のものは比較的少ないことに注目したい。ただ例外として図中×印で示した熱海温泉、○印の松代周辺の湧水<sup>13)</sup>、温泉水<sup>14)</sup>がある。熱海温泉の一部では $\text{SO}_4^{2-}$ の含有量が大きく石膏の溶出とみられており、 $\text{Ca}^{2+}$ にはその溶出とイオン交換の両方の供給があるとされている<sup>15)</sup>。図4で $(\text{Na}+\text{K})/\text{総カチオン}$ の値の小さい温泉でその $\text{Ca}^{2+}$ 含有量から $\text{SO}_4^{2-}$ と等当量の $\text{Ca}^{2+}$ を引き去った残りのカチオンにつき $\text{Na}^++\text{K}^+$ の割合を求めると50%をこすものもあるがなお40%に満たないものもあり、ここではイオン交換が他の一般的な温泉水における上限よりさらに進んで $\text{Ca}^{2+}$ の増加があるとみなしなければならない。これは本来石膏の溶出が行なわれるような地層では海水侵入以前の温泉水の組成も $\text{Ca}^{2+}$ に富んでおり、浸入海水の陽イオン組成もそれに近づくべく他地域より大きいイオン交換の行なわれたものと考えられる。

松代周辺の湧水、温泉水については炭酸成分が非常に大きいのでその影響を除くため、 $\text{Ca}^{2+}$ 含有量から $\text{HCO}_3^-$ と等当量を引き去った残りとして $\text{Cl}^-$ 含有量とを比較すると図3の $\text{Cl}^-:\text{Ca}^{2+}=2:1$ の線に近づく。しかしこの場合興味のあることは $\text{Mg}^{2+}$ 含有量もかなり大きくて $\text{Cl}^-$ に対する陽イオンとして無視できぬ程度であり、しかも $(\text{Ca}-\text{HCO}_3)+\text{Mg}$ と $\text{Na}+\text{K}$ の比をとると1よりかなり大きく、むしろ $(\text{Ca}-\text{HCO}_3)$ と $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})$ の比が他の温泉における $(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Na}+\text{K})$ の上限値に近いことである。この理由は分らないが、この付近の湧水にみられる高濃度の化学成分の特殊性をあらわすものと考えられる。

表4. 温泉化学分析資料 (meq/l)

昭和42年

| 温泉名   | 泉温  | pH    | Na   | K     | Ca   | Mg    | Cl   | SO <sub>4</sub> | HCO <sub>3</sub> | Cl      |          | Ca+Mg |
|-------|-----|-------|------|-------|------|-------|------|-----------------|------------------|---------|----------|-------|
|       |     |       |      |       |      |       |      |                 |                  | Tot.An. | Tot. Ca. |       |
| 城崎温泉  | 3号  | 29.2° | 6.92 | 26.70 | 0.40 | 10.57 | 0.75 | 31.78           | 2.74             | 1.35    | 88.5%    | 29.6% |
| "     | 5号  | 38.2  | 6.92 | 28.04 | 0.52 | 12.33 | 0.48 | 35.05           | 2.91             | 1.01    | 90.      | 31.   |
| "     | 7号  | 45.2  | 7.15 | 34.13 | 0.68 | 15.33 | 0.37 | 43.91           | 3.06             | 1.02    | 91.8     | 31.2  |
| "     | 9号  | 43.0  | 7.01 | 33.72 | 0.66 | 14.49 | 0.45 | 42.24           | 2.86             | 0.96    | 91.5     | 30.7  |
| "     | 12号 | 37.3  | 7.27 | 14.57 | 0.28 | 5.43  | 0.23 | 17.65           | 1.28             | 1.15    | 87.      | 27.7  |
| "     | 18号 | 65.0  | 7.18 | 52.35 | 1.09 | 25.60 | 0.06 | 75.60           | 4.29             | 0.82    | 93.7     | 32.4  |
| 芦原温泉  | 54号 | 50.5  | 7.10 | 40.9  | 1.53 | 20.59 | 1.36 | 63.3            | 2.83             | 1.42    | 93.6     | 34.   |
| "     | 40号 | 50.2  | 7.00 | 51.7  | 1.33 | 30.54 | 0.49 | 81.1            | 4.79             | 1.52    | 92.9     | 37.   |
| "     | 31号 | 32.   | 7.20 | 36.5  | 2.20 | 13.99 | 0.41 | 51.4            | 3.12             | 0.76    | 93.      | 27.2  |
| "     | 18号 | 71.   | 6.65 | 84.8  | 9.72 | 58.90 | 4.13 | 152.3           | 7.12             | 0.46    | 95.6     | 40.1  |
| "     | 20号 | 51.   | 7.30 | 33.5  | 1.82 | 13.69 | 0.49 | 44.5            | 5.62             | 0.89    | 86.7     | 28.7  |
| "     | 4号  | 65.   | 6.82 | 73.9  | 7.54 | 49.00 | 0.20 | 127.8           | 6.45             | 0.85    | 94.      | 37.7  |
| "     | 66号 | 47.1  | 7.05 | 44.6  | 5.37 | 23.15 | 0.41 | 67.2            | 5.20             | 0.87    | 91.8     | 32.3  |
| "     | 67号 | 42.0  | 7.28 | 33.0  | 1.18 | 11.53 | 0.59 | 39.2            | 3.81             | 1.23    | 88.6     | 26.2  |
| "     | 2号  | —     | 7.20 | 37.2  | 1.48 | 17.83 | 0.80 | 52.4            | 5.18             | 0.93    | 89.4     | 32.9  |
| "     | 71号 | 34.5  | 7.40 | 25.9  | 0.69 | 14.58 | 1.18 | 31.6            | 2.98             | 0.65    | 89.6     | 37.2  |
| 片山津温泉 | 2号  | 72.   | 6.55 | 137.0 | 4.40 | 104.6 | tr.  | 242.5           | 5.66             | 0.51    | 97.5     | 42.5  |
| 和倉温泉  | 5号  | 93.   | 6.90 | 156.5 | 3.91 | 153.7 | 1.57 | 342.6           | 3.75             | 0.28    | 98.6     | 49.3  |

以上二つの例外を除いて $\text{CaCl}_2$ 型ともいえるような温泉水につき、 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ の含有量が $\text{Na}^++\text{K}^+$ と等当量を上限とするという経験則はかなり明瞭で一般的なものであることが示されたが、この関係が非常に簡単な形であることからそういう上限のおこるべき根拠が注目さ



れる。しかし著者の現在までの知識ではこれについての解答を求めることはできなかったの  
で、ただ関係がありそうだと思うような資料を述べるにとどめて今後の研究の一助となるこ  
とを期待しつつまとめとしたい。

## 5. ま と め

地層内の陽イオン交換につきこれまで著者がとってきた考え方の基礎は異種の水系が浸入し  
て来た時、それまで地層と接していた水の陽イオン組成比に近づけるような交換がおこるとい  
うことであった。この交換は完全な可逆性ではないといわれているが、かなりの程度にそれに  
近づくものと考えられる。そうすると塩化土類泉型の温泉中の  $\text{Ca}^{2+}$  の増加に上限のあること  
につきまづ第一に考えられることは、そのような地層が過去に接していた水中での  $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{総カチオン}$  が 50% をこえることがなかったのではないかということである。事実別府  
温泉の海水浸入域周辺やそれ以外でも別府南部温泉地域の海岸部の温泉水では、かなりの  
 $\text{HCO}_3^-$  を含むものでもほぼ上記の比の値を上限としていることが図 2 で示された。しかし別  
府でも上流部の比較的浅層の温泉水では  $\text{Ca}^{2+}$  の占める割合はもっと大きく、また図 4 に示  
されるように、他の温泉地でも  $\text{HCO}_3^-$  の多いものでは比較的少数ではあるが、 $(\text{Na} + \text{K})/\text{総カチオン}$  の比が 50% 以下のものもかなり存在する。だからもし上記の考に固執するならば、比  
較的深層である程度高温な温泉水の通路となっている地層では  $\text{HCO}_3^-$  と共に  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出す  
る時にも  $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{総カチオン}$  は 50% をこえないということがいわれねばならない。図 1 に  
示すように別府南部温泉域での  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出は  $\text{HCO}_3^-$  と等当量には達せず必ず  $\text{Na}^-$  を伴な  
っており、その結果としてほぼ上記の上限値が保たれていることをただ偶然と考えないならば、  
このような地層の受けた履歴をさらに過去にさかのぼって考えてみる必要がうまれる。

ここで一つ注目されることは、この論文の主旨である陽イオン組成比の限界値にかなりよく  
似た資料が A. B. Ronov<sup>12)</sup> により与えられていることである。彼は Azoic 初期の地殻は主と  
して玄武岩、安山岩質から成り、その頃の海水に含まれる陽イオンは現在それと同様な地質条  
件下にある塩酸を含む強酸性火山性温泉での陽イオン組成に類似していたであろうとして次の  
ような組成比を推定した。(当量%に換算)

| Mg | Ca | Na | K | Total |
|----|----|----|---|-------|
| 38 | 28 | 25 | 9 | 100   |

彼がこの値を得るために利用した酸性温泉の化学組成や、玄武岩を 0.1N HCl で溶出した  
場合の組成についての資料が一般的なものとして用いられてよいのかどうかについては、著者  
はこれまで本邦での火山岩の組成や溶出実験でこのような結果を一般的なものとして与えられ  
たことを知らないのので何ともいえない。しかし、上表で陽イオン中にアルカリ金属イオンの占  
める割合が別府海岸部の温泉の陽イオン組成比や  $\text{Cl}^-$  を主成分とする温泉水の陽イオン交換の  
限度にかなりよく似ている点に興味がかれる。もしこれらの間に関連を見出そうとすれば、  
まさかこれら温泉水の流れる地層が 10<sup>9</sup> 年以前の海水における組成比の影響を残しているとは  
考えられないから、先にあげた  $\text{Cl}^-$  を主成分とする温泉ではこのような地層中で塩酸酸性条件  
下に出発した温泉水が岩石を溶出しつつそのまま残存してきたのか、またはその後、他種水系  
の混入、温度など物理条件の変化や他の陰イオンの供給があっても、なお以前の陽イオン組成  
比に近づけるべくイオン交換が行なわれて来たとしなければならない。上表の  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$



の比が表1の別府海岸部温泉における比の値に近いことにも一応の注意は払われてよいが、しかし、別府海岸部温泉の地層中のようにかなりの  $\text{HCO}_3^-$  を含む温泉水が常に流動し続けてもなお過去の陽イオン組成比を保つだけの能力が残されていると考えるのも無理な気がする。

この問題にこれ以上立ち入って推測してゆくことは現状では困難であるが、前節までに述べたように、全国各地にみられる塩素イオンを主成分とする温泉で、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度を高め、 $\text{Na}^+$  濃度を減少さすイオン交換反応に限度があり、総陽イオン中に占めるアルカリ金属イオンの当量比が約50%以下にはならないという事実は、それらの温泉水を含む地層の性質や温泉生成の歴史と関係づけて考えられてよい問題であり、ひいては地殻水圏を通じての金属イオンの動きを考える上にも役立つ資料に違いない。

終に当り温泉水の採水、分析に力を尽くされた大分大志賀史光、京大由佐悠紀の両氏に感謝をささげる。

#### 参 考 文 献

- 1) 杉崎 隆一： 用水と廃水，5, 6 (1963).
- 2) 大分県温泉調査報告，温泉分析書 17~19号 (1966)~(1968).
- 3) 吉川恭三，由佐悠紀： 大分県温泉調査研究会報告 19, 57~58 (1968).
- 4) 吉川恭三，志賀史光，岩上寿子： 同上 15, 6~12 (1964).
- 5) 厚生省国立公園部： 日本鉱泉誌 (1954).
- 6) 加藤武雄： 温泉科学 15, 136~137 (1965).
- 7) 同上： 同上 15, 8~15 (1964).
- 8) 野口喜三雄他： 同上 18, 10~11 (1967).
- 9) 室住正世，渡辺憲人，安孫子勤： 温泉工学会誌 3, 10 (1965).
- 10) 益子安，甘露寺泰雄： 同上 3, 168 (1965).
- 11) 長崎県衛研所報 III, 35~43 (1961).
- 12) Ronov A. B.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 718 (1964).
- 13) Kitano Y., R. Yoshioka, S. Okuda and K. Okunishi: Bull. Disaster Prev. Research Inst. Kyoto Univ., 17, 47~71 (1967).
- 14) 野口喜三雄： 温泉科学, 18, 50~53 (1967).
- 15) Yuhara K.: Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ., Ser. A., XXIX, 283~295 (1961).