

平成9年6月

原 著

有馬温泉に湧出する有馬型温泉水の  
水質に関する研究

- 主溶存成分及び微量溶存成分について -

甲南大学理学部\*1, 兵庫県立衛生研究所\*2

辻 治 雄\*1, 山 崎 良 行\*1, 栗 野 則 男\*1  
茶 山 健 二\*1, 寺 西 清\*2, 磯 村 公 郎\*2  
市 橋 啓 子\*2

(平成9年1月16日受付, 平成9年5月15日受理)

Studies of Arima Type Spring Water in Arima Spa  
of Hyogo Prefecture

- For Major and Trace Elements -

Haruo TSUJ\*1, Yoshiyuki YAMASAKI\*1, Norio AWANO\*1  
Kenji CHAYAMA\*1, Kiyoshi TERANISHI\*2  
Kimio ISOMURA\*2 and Keiko ICHIHASHI\*2

\*1Faculty of Science, Konan University

\*2Public Health Institute of Hyogo Prefecture

Abstract

The concentrations of major (Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO<sub>3</sub>, Fe and Li) and trace (Al, Mn, Cr, Cu, La, Ni, Ti, V, Zn and Zr) elements in Arima Spa located in the southeast of Hyogo Prefecture were measured by using ICP-AES after the preconcentration. The chemical characteristics and the source of these elements were discussed based on the analytical results. Arima type spring water in Arima Spa were classified into three groups according to the concentration of chloride ion and the water temperature. In regard to major elements, the characteristic pattern of the concentration in each group has been clarified before. In this study, the composition of the trace elements was found to be correlated to the major elements for each type of water. As a result, it was suggested that Y, La, Zr, Al and Ti would be eluted from basement rock after the reaction with the brine, and Li and V would be originally included in Arima Spa as well as NaCl.

Key words : Arima Spa, Chemical separation, ICP-AES, Major and trace components,  
Correlations of the chemical compositions

キーワード : 有馬温泉, 化学分離, ICP発光分析, 主および微量成分, 成分間相関性

## 1. はじめに

有馬温泉は、兵庫県南東部の六甲山地北側に位置する温泉であり、多様な温泉水を有することで有名であるが、なかでも塩化ナトリウム濃度を海水の2倍以上有する強塩泉、あるいは含鉄強塩泉は有馬型温泉水の名称で呼ばれ、特色ある温泉水が湧出している。このような水質の温泉水は有馬地区に限らず大阪湾周辺部において、有馬に近い五社、宝塚、西宮、尼崎、さらには大阪府下の豊中市および大阪市港区における1000m級の深層掘削井戸や河内長野市の石仏温泉において広く湧出している。また、有馬周辺地域には、中生代三畳紀～ジュラ紀の丹波層群と、これを不整合に覆う白亜系の有馬層群に属する流紋岩類および上部白亜系の六甲花崗岩が分布している。これらの岩体中には射場山断層を主とする大小の断層が存在しており、温泉群はこれらの断層に近接する位置に存在する<sup>1)</sup>。また、約2 km四方の非常に狭い地域に強塩泉、炭酸泉、ラドン泉、単純泉などの多種多数の泉源があり、その数は合計30余りとされている。各泉源は、有馬町南部に位置する愛宕山を中心に同心円上に分布し、有馬型温泉水の水温は高温泉の湧出する中心部より周辺部に向かって緩やかに低下する傾向にあり、単純泉や炭酸泉は深度20～30mの浅井戸である。ラドン泉は、六甲花崗岩と流紋岩の接する位置に湧出している。このため、地球化学や温泉科学の研究対象として興味を持たれてきた。有馬温泉水、特に有馬型強塩泉の水質の成因や湧出機構については古くから研究が行われており、化学組成の一部については昭和30年に池田ら<sup>2～4)</sup>による報告があり、さらに、鶴巻<sup>5)</sup>、松葉谷ら<sup>6)</sup>、Masuda et al.<sup>7)</sup>らにより総合的な泉質調査が行われてきた。酒井ら<sup>8)</sup>は日本の温泉を有馬型温泉、グリーン・タフ型温泉、海岸温泉、火山性温泉に分類し、その中で非火山地帯に出現する重水素と質量数18の酸素に富んだ正体不明の塩水を有馬型塩水と呼んだ。湧出機構については、Urabe et al.<sup>9)</sup>により温泉ガス中の質量数3と4のヘリウムの同位体比の研究に基づく有馬、宝塚地区での比較的新しいマグマ性の活動の存在が指摘されている。Masuda et al.<sup>10)</sup>は、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た。更に寺西ら<sup>11)</sup>は、本地域の二酸化炭素が地下深部における古生層中のカルサイトと温泉水との溶解平衡に由来すること、またこれが浅層地下水に溶解して有馬の弱食塩泉の炭酸水素イオンと浅層炭酸泉の二酸化炭素の起源の一つにもなっていることを報告した。宇野ら<sup>1)</sup>は泉源のボーリングコア試料の鉱物組成を調べ、地下深部における母岩の鉱物組成、特に熱水変性による粘土鉱物の生成と温泉水の関係について報告している。

しかし、この有馬型温泉水の溶存成分がマグマ起源の塩水そのものによるものか、塩水と湧出基盤岩との反応、あるいは塩水と浅層地下水との混合によるものか等、湧出機構そのものについては明確な考察は加えられていない現状にある。特に、この温泉水は、塩化ナトリウム、カルシウム、鉄などの主溶存成分を極めて高濃度で含むため微量成分分析に誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AESと略記)のような多元素同時分析法にも試料を直接分析に供することはできず、主溶存成分による分析への干渉を避けるため試料を希釈すると分析目的元素が分析法の定量下限以下の濃度になり測定が困難となる。さらにこれら高濃度の主溶存成分が妨害するため微量溶存成分の分離・濃縮もかなりの困難を伴うことになる。このため、これまでに同一試料について主成分から微量成分までの多元素を同時分析した例はない。本報では、有馬型温泉水について主溶存成分を分析するとともに、同一試料について著者らがこの種の温泉水の分析のために確立した水酸化鉄共沈

後鉄分離除去/ICP-AES分析法<sup>12)</sup>を用いていくつかの微量溶存成分の分析を行い、これらの結果を合わせて評価し、この有馬型温泉水の水質ならびにその湧出機構について考察した。

## 2. 実験

### 2.1 分析試料

調査した泉源を表1及び図1に示す。試料の採取は各泉源において可能な限り湧出場所に近い位置、すなわち自然湧水の場合は湧出口から、ボーリングによる泉源の場合にはできるだけボーリング孔に近いパイプから採取した。採水した試料は、現地において直ちに温度、pH及び電導度を測定し、試料に一定量の塩酸又は硝酸を加えて0.1 mol/dm<sup>3</sup>の酸濃度に調整した。

### 2.2 分析法

主溶存成分は鉱泉分析法指針<sup>13)</sup>に基づき分析した。なお、次に記す化学分離に先立って行う鉄の分析は原子吸光光度法により行った。また、微量溶存成分の分析のため主溶存成分ならびに鉄を分離除去してマトリックス効果を減じICP-AESで分析するために、水酸化鉄共沈後鉄分離除去/ICP-AES分析法<sup>12)</sup>を適用し、得られた濃縮物についてICP-AESで定量した。用いた試薬は和光純薬株式会社製の精密分析用試薬ならびに特級試薬、また水酸化ナトリウムはMerck社製特級を用いた。

表1 温泉群所在地

Table 1 Address of spas

Sample No.	Name of Spas	Address
1	Ariake No.2	Higashimonguchi 1401-4, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
2	Tenjin	Higashimonguchi 1402, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
3	Gosyo	Arima-cho 1009-1, Kita-ku, Kobe-shi
4	Uwanari	Arima-cho 1027-3, Kita-ku, Kobe-shi
5	Gokuraku	Arima-cho 1039-1, Kita-ku, Kobe-shi
6	Kampo	Sugiyama, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
7	Hananobo	Ibayama 1730-2, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
8	Onsen Hosp. 1	Yamadayama 1819-3, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
9	Onsen Hosp. 2	Shidagao 1762-5, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
10	Ginsuiso	Nakanohata 199, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
11	Yuwaso	Karato mizunashiyama 4509-87, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
12	Sakiyama Clinic	Otsukuratani 1889-6, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
13	Tamotoishi	Arima-cho 1263-2, Kita-ku, Kobe-shi
14	Health Center 1	Ikenoshiri 300-2, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
15	Ginsen	Arima-cho 833, Kita-ku, Kobe-shi
16	Rich Life 1	Takibatake 1701, Arima-cho, 833, Kita-ku, Kobe-shi
17	Rich Life 2	Takibatake 1229-2, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
18	Arima Grand Hotel	Karato mizunashiyama 4509-22, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
19	Gekkoen	Oyashiki 1554, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
20	Kobe City Rn* <sup>1</sup>	Shidagao 1749, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
21	Kobe-dentetsu Rn* <sup>1</sup>	Shidagao 1764, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
22	Kobe City CO <sub>2</sub> * <sup>2</sup>	Arima Sugigatani 1325-1, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
23	Vivi Arima* <sup>3</sup>	Ishikura 406, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
24	Sogo Keiei* <sup>3</sup>	Ishikura 423, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi
25	Gosha	Arino 863, Arino-cho, Kita-ku, Kobe-shi
26	Choraku	Togedo 1656-5, Arima-cho, Kita-ku, Kobe-shi

\*<sup>1</sup>Rn spring ; \*<sup>2</sup> Carbonated spring ; \*<sup>3</sup> Simple spring

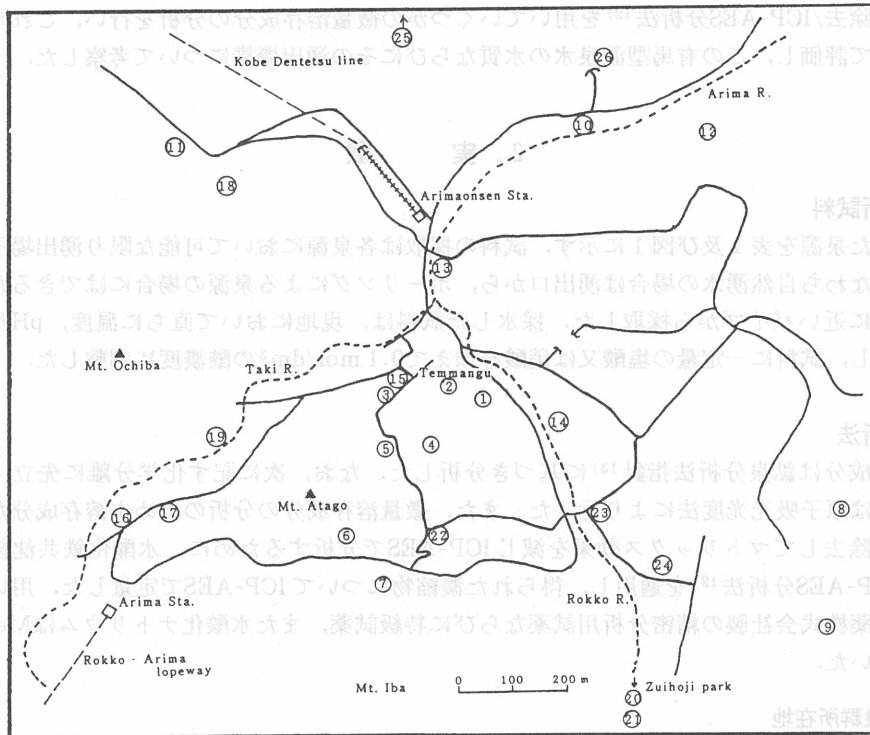


図1 有馬温泉水採取地点位置

Fig. 1 Location of sampling points in Arima Spa

—; Road, - - - - -; River.

Number in the circles is the same as the number described in Table 1.

### 2.2.1 水酸化鉄共沈後鉄分離除去/ICP-AES分析法<sup>12)</sup>

試水を適量(1 dm<sup>3</sup>以内)とり、鉄濃度が30 mg/dm<sup>3</sup>になるように水で希釈した。鉄がこの濃度に満たないときには鉄を必要量加え、全量を1 dm<sup>3</sup>とした。まず、硝酸を加え煮沸し鉄を酸化する。次に6 mol/dm<sup>3</sup>水酸化ナトリウム溶液を加えpH 8.5とした後、水酸化鉄沈殿を遠心分離した。沈殿物を塩酸で溶解し、6 mol/dm<sup>3</sup>塩酸酸性溶液30 cm<sup>3</sup>とし鉄を4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)40 cm<sup>3</sup>加えて1分間振り混ぜ、鉄を抽出除去し、水相を加熱濃縮した。このとき、ケイ酸が析出するので濾別し、十分洗浄後洗液は水相に合わせる。内標準元素としてカドミウム0.2 mgを添加後水で10 mlとし、ICP-AESで定量した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 有馬地域に湧出する有馬型温泉水の水質

今回測定した有馬地域で採取した温泉水の泉温、pH、深度並びに主溶存成分の分析値を表2に、微量溶存成分の分析値を表3に示す。pH値の範囲は神戸市炭酸泉の4.86から神戸市ラドン泉の7.40までであった。これらの温泉水を溶存する塩化物イオン濃度ならびに泉温によって次の4つのグループに分類した。第1のグループの含鉄高温強塩泉は泉温が80℃以上、塩化物イオンを10 g/kg以上含み、特に多量の鉄及び塩化ナトリウムを溶存している。第2のグループの中低温強塩泉は泉温が80℃未満、塩化物イオンを10 g/kg以上含んでいる。このグループも上記の第



表2 有馬温泉水の温度, pH, 深度および主要元素濃度

Table 2 Temperature, pH, depth and concentration of major elements in Arima Spa\*1

Group	Name of Spas	Temp. (°C)	pH	Depth (m)	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO <sub>3</sub>	Fe	Li
I	Ariake No. 2	96	6.16	270	14600	2820	2520	15.8	29100	52	140	40
	Tenjin	94.7	6.10	210	15900	3170	2820	15.8	35000	39	150	47
	Gosyo	87.8	6.67	182	7980	1710	1210	7.47	15900	331	56	23
	Uwanari	88.6	6.54	185	6790	1270	1040	5.37	13100	156	44	18
	Gokuraku	94.7	7.18	223	6590	1330	856	9.04	12600	400	20	19
	Kampo	90.5	6.09	500	20200	4900	3460	25.9	42200	83.8	84	53
	Hananobo	94.6	6.70	500	16100	2900	3370	227	34600	39	73	49
	mean				12600	2590	2180	43.8	26100	157	81	36
	S.D.				5420	1290	1120	81.1	12100	149	48	15
II	Onsen Hosp. 1	42	6.20	600	19200	1960	3570	166	39700	1170	53	52
	Onsen Hosp. 2	63.2	6.53	800	16800	944	1310	140	29500	1580	19	44
	Ginsuiso	32.1	6.02	500	21600	2030	3050	94.2	42700	760	45	51
	Yuwaso	23	5.96	100	5710	1040	826	18.2	14700	438	45	18
	Sakiyama Clinic	23.3	6.45	1000	11300	364	1820	202	19900	1640	150	26
	Tamotoshi	62	6.33	237	3780	763	511	8.16	7450	259	47	12
	mean				13100	1180	1850	105	25700	1030	60	34
	S.D.				7320	670	1230	79	14100	516	46	17
III	Health Center 1	63.4	6.32	220	1660	327	199	5.36	2950	364	12	4.8
	Ginsen	47.2	6.04	67.5	669	150	44.8	0.54	882	464	12	2.1
	Rich Life 1	21.3	5.80	20	496	36.9	170	5.71	921	404	3.1	1.6
	Rich Life 2	20.4	6.05	0	329	62.1	66	1.19	490	1.77	0.49	0.75
	Arima Grand Hotel	14.5	6.14	200	2190	315	437	8.71	2690	706	71	11
	Gekkoen	31.6	6.27	360	1850	232	291	8.61	3400	588	18	5.6
	mean				1200	187	201	5.02	1890	421	19	4.3
	S.D.				794	125	147	3.52	1260	241	26	3.8
IV	Kobe City Rn*2	29.4	7.30	0	207	8.30	40.7	1.72	286	154	0.19	0.74
	Kobe-dentetsu Rn*1	19	7.40	0	45.6	1.82	17.9	0.6	44.5	72.1	0.02	0.15
	Kobe City CO <sub>2</sub> *3	17.8	4.86	15	12.6	1.94	14.1	0.93	9.16	40.3	4.2	0.03
	Vivi Arima*4	16.9	6.51	29.5	72.2	8.92	19.6	1.06	9.35	88.6	4.4	0.21
	Sogo Keiei*4	17.6	6.39	30	24.4	1.74	14.2	1.52	25.3	45.5	0.11	0.05
	mean				72.4	4.54	41.3	1.17	74.9	80.1	1.8	0.23
	S.D.				78.6	3.72	42	0.45	119	45.8	2.3	0.29
	Gosha	32.7	6.75	0	2820	282	675	50.9	5770	1200	9.8	10
	Choraku	46.5	6.54	600	23800	168	3750	665	39800	150	24	37

\*1; All value of concentration are mg/dm<sup>3</sup>, \*2; Rn spring, \*3; Carbonated spring, \*4; Simple spring

1グループと同様に非常に多量の塩化ナトリウム及び鉄を溶存している。第3のグループの中低温弱塩泉は泉温が80℃未満、塩化物イオンが0.5 g/kg以上10 g/kg未満含まれている。この温泉水は弱塩泉であるがその成分比より見て、有馬型温泉水が溶存成分に乏しい地下水で希釈されたものと考えられ、ここでは有馬型温泉水群に加えた。また、塩化物イオン濃度が0.5 g/kg未満のものを単純泉として、炭酸泉・放射能泉を含め第4のグループとした。また兆楽泉は塩化物イオン濃度と泉温からは第2グループに分類されるが、二酸化炭素を伴わず、後述するようにカルシウム、カリウム及び炭酸水素イオンに欠け、マグネシウムに富む特色ある水質を有しているため単独で評価した。なお、第4グループは、塩化ナトリウム濃度からも有馬型温泉水とは考えられないので本報では論及しない。

表2及び表3より各グループにおける主および微量溶存成分の特徴を見ると、第1グループでは、塩化ナトリウム、カルシウム、鉄およびマンガンが高濃度で溶存する。しかし他の微量溶存成分は極めて低濃度である。また、高温のため炭酸水素イオンに欠ける。第2グループでは主溶存成分は第1グループに比べ低温度となるため炭酸塩系成分の濃度が増加し、カルシウム、マグネシウムに富む。また、微量溶存成分としてアルミニウム、チタン、イットリウム及びジルコニ

表3 有馬温泉の微量元素濃度

Table 3 Concentration of trace elements in Arima Spa\*1

Group	Name of Spas	Al	Mn	Zn	Cr	Cu	La	Ni	Ti	V	Y	Zr
I	Ariake No.2	0.061	29	0.21	4	0.58	0.32	12	0.96	3.6	0.15	0.56
	Tenjin	0.047	33	1.6	4.8	1.1	0.40	11	0.91	4.2	0.14	0.38
	Gosyo	0.031	9.5	0.012	1.7	0.38	0.18	5	0.34	0.80	0.046	0.45
	Uwanari	0.025	14	0.05	3.3	0.29	0.083	5.1	0.40	1.1	0.034	0.52
	Gokuraku	0.026	7	0.21	2.2	0.77	0.17	5.8	0.37	0.82	0.039	0.066
	Kampo	0.070	55	0.10	5.1	1.9	0.65	8.4	0.73	4.8	0.36	0.78
	Hananobo	0.14	53	0.37	4	2.1	0.93	6.9	0.80	3.8	2	0.60
	mean	0.057	29	5.6	3.6	1	0.39	7.7	0.64	2.7	0.40	0.48
	S.D.	0.04	20	0.14	1.3	0.72	0.30	2.8	0.27	1.8	1	0.22
II	Onsen Hosp. 1	0.19	9.5	0.83	2.1	0.39	1.2	5.4	0.67	1.8	12	6.5
	Onsen Hosp. 2	0.11	0.96	0.061	0.94	9.6	0.79	5.8	0.44	0.73	4.5	3.1
	Ginsuiso	0.10	7.6	0.23	3.2	0.54	1.5	5.7	0.40	1.7	10	8.7
	Yuwaso	0.89	11	0.041	3.4	0.43	0.60	5.5	12	1.6	1.9	0.79
	Sakiyama Clinic	0.26	0.56	0.11	6.1	9.1	0.56	3.7	6.8	1.2	2.8	1.9
	Tamotoishi	0.26	3.8	0.19	1.2	0.42	0.22	3.1	0.40	0.84	0.46	0.53
	mean	0.30	5.6	0.24	2.8	3.4	0.81	4.9	3.50	1.3	5.3	3.6
	S.D.	0.30	4.4	0.30	1.9	4.6	0.47	1.2	4.90	0.46	4.7	3.3
III	Health Center 1	0.038	2.4	0.0015	—	0.94	0.16	1.2	0.29	0.052	—	0.11
	Ginsen	0.13	3.1	0.011	1.4	0.43	0.058	3.2	0.53	0.48	0.07	0.22
	Rich Life 1	0.18	0.17	0.028	—	0.32	0.37	5.5	0.51	0.16	2.5	0.27
	Rich Life 2	0.035	0.15	0.024	—	0.34	0.18	—	0.15	0.14	1	0.17
	Arima Grand Hotel	0.61	3.2	0.36	20	160	1	37	2	1.2	5.6	0.62
	Gekkoen	0.078	1.6	0.041	11	23	0.49	15	0.78	0.62	1.8	0.28
	mean	0.18	1.8	0.078	11	31	0.38	12	0.71	0.4	2.2	0.28
	S.D.	0.22	1.4	0.14	9.3	64	0.34	15	0.67	0.43	2.1	0.18
IV	Kobe City Rn*2	0.0066	0.033	0.0035	—	0.17	—	—	—	0.07	0.79	—
	Kobe-dentetsu Rn*1	0.0075	0.0002	0.0071	—	0.30	0.16	—	—	0.33	0.45	—
	Kobe City CO <sub>2</sub> *3	0.76	0.067	0.45	—	0.15	0.89	—	0.73	0.32	5.5	0.35
	Vivi Arima*4	0.045	0.034	0.026	—	3.5	0.25	—	1.1	0.35	0.54	0.51
	Sogo Keiei*4	0.025	0.0039	0.056	—	0.59	—	—	0.018	0.095	0.86	0.12
		mean	0.17	0.028	0.11	—	0.94	0.43	—	0.62	0.23	1.6
	S.D.	0.33	0.027	0.19	—	1.4	0.40	—	0.55	0.14	2.2	0.20
	Gosha	0.033	0.66	0.058	0.84	2.1	0.32	5	0.71	0.54	7.2	0.51
	Choraku	0.17	1.1	3.9	1.3	0.91	0.37	5.7	8.3	1.1	0.41	0.91

\*1; All values of Al, Mn and Zn are mg/dm<sup>3</sup> and others are μg/dm<sup>3</sup>. \*2; Rn spring. \*3; Carbonated spring.

\*4; Simple spring

ウムを高濃度に含有する。第3グループの塩濃度は、第1および第2グループの約10%である。また、第2グループと同様に炭酸水素イオンに富み、微量溶存成分はアルミニウム、クロム、銅、ランタン、ニッケル及びイットリウムが高濃度となる。また、兆楽泉の水質は第1グループ、第2グループの水質とは異なり、塩化物イオンを約40 g/kg含む強塩泉であるが、二酸化炭素および鉄をほとんど含まず、カリウムの溶存濃度が低く、マグネシウムを多量に含有している。一方、微量溶存成分はチタンおよびリチウムを除くほとんどの元素が低濃度であった。

グループ毎の特徴を把握するために、第1、第2、第3及び兆楽泉の溶存成分を用い、グループ別に濃度分布プロフィールを作成してみたところ各グループ内でよく似たパターンを示した。まず、始めに主溶存成分のプロフィールを図2に示す。第1グループと第2グループが炭酸水素イオンを除いてよく似たパターンを示した。二酸化炭素の水溶液への溶解度は高温になるほど減少するため、高温泉群である第1グループでは炭酸水素イオン濃度に欠けてくるためと考えられる。一方、第3グループは炭酸水素イオンを除いて第1グループや第2グループと相似し、さらに各元素の濃度が一桁低い値を示している。また、兆楽泉は他の各グループとは異なるパターンを示した。次に、主溶存成分と同様に微量溶存成分の濃度分布プロフィールを図3に示す。この図のようにグループ別のこれらのプロフィールはそれぞれ特色のあるパターンを示し、各グループ

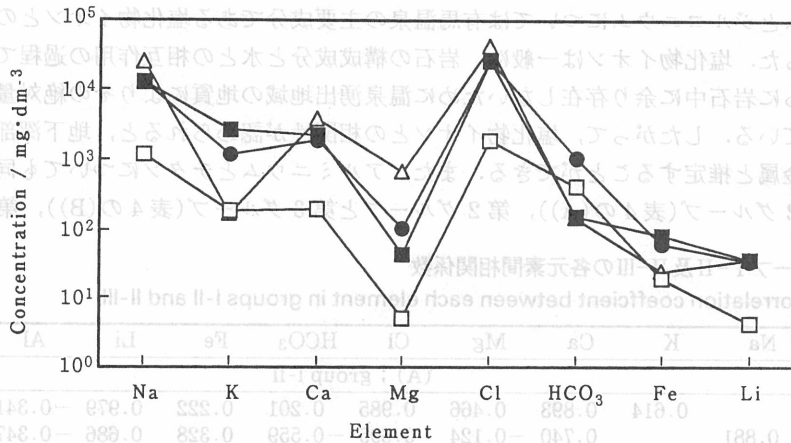


図2 主要元素濃度プロフィール

Fig. 2 Concentration profile of major elements

■; Group I, ●; Group II, □; Group III, △; Choraku

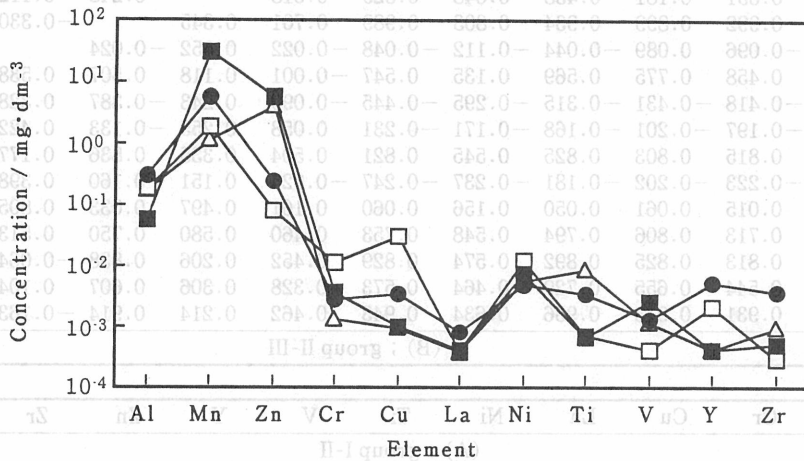


図3 微量元素濃度プロフィール

Fig. 3 Concentration profile of trace elements

■; Group I, ●; Group II, □; Group III, △; Choraku

それぞれの湧出機構を反映したものと推察される。

### 3.2 溶存成分間の相関

一般に正相関が認められる成分比は、それら成分の溶出機構と起源に共通性があると推察される。そこで得られた分析結果を用いて各元素間の濃度相関性について検討した。第1グループと第2グループの泉源を合わせて相関係数を求めたものを表4の(A)に、第2グループと第3グループを合わせたものを表4の(B)に、第1グループと第3グループを合わせたものを表5の(A)に、第4グループを除く全ての泉源を合わせたものを表5の(B)に示す。ここでは、相関係数0.7以上を比較的相関性が高いものと判定し、特に温泉水中の微量溶存成分を中心として考察した。これらの表よりイットリウム、ランタン、ジルコニウムは第1グループと第2グループ(表4の(A))、及び第4グループを除く全て(表5の(B))を含めた相関係数から相互間で相関性が高く、さらに

イットリウムとジルコニウムについては有馬温泉の主要成分である塩化物イオンとの相関性は認められなかった。塩化物イオンは一般に、岩石の構成成分と水との相互作用の過程で余り分別を受けず、さらに岩石中に余り存在しないために温泉湧出地域の地質によりその絶対量が左右されないとされている。したがって、塩化物イオンとの相関性が認められると、地下深部塩水中に含まれる微量金属と推定することができる。また、アルミニウムとチタンについても同様に第1グループと第2グループ(表4の(A)), 第2グループと第3グループ(表4の(B)), 第1グループ

表4 グループI-II及II-IIIの各元素間相関係数

Table 4 Correlation coefficient between each element in groups I-II and II-III

	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO <sub>3</sub>	Fe	Li	Al	Mn
(A) ; group I-II										
Na		0.614	0.893	0.466	0.985	0.201	0.222	0.979	-0.341	0.425
K	0.881		0.740	-0.124	0.695	-0.559	0.328	0.686	-0.347	0.895
Ca	0.936	0.897		0.455	0.935	-0.061	0.396	0.921	-0.294	0.642
Mg	0.819	0.531	0.797		0.415	0.606	0.103	0.456	0.018	0.032
Cl	0.993	0.922	0.954	0.786		0.079	0.249	0.987	-0.277	0.521
HCO <sub>3</sub>	0.701	0.357	0.607	0.912	0.644		-0.107	0.088	0.135	-0.638
Fe	0.351	0.181	0.438	0.648	0.329	0.618		0.243	-0.112	0.360
Li	0.992	0.899	0.934	0.803	0.989	0.701	0.345		-0.330	0.539
Al	-0.096	0.089	-0.044	-0.112	-0.048	-0.022	0.352	-0.024		-0.208
Mn	0.458	0.775	0.569	0.135	0.547	-0.001	0.118	0.507	0.538	
Cr	-0.418	-0.431	-0.315	-0.295	-0.445	-0.090	0.243	-0.387	0.328	-0.259
Cu	-0.197	-0.201	-0.168	-0.171	-0.231	0.058	0.255	-0.133	0.422	-0.093
La	0.815	0.803	0.825	0.545	0.821	0.504	0.335	0.836	0.177	0.532
Ni	-0.223	-0.202	-0.181	-0.237	-0.247	-0.024	0.151	-0.160	0.398	-0.087
Ti	0.015	0.061	0.050	0.156	0.060	0.161	0.497	0.033	0.805	0.444
V	0.713	0.806	0.794	0.548	0.753	0.460	0.580	0.750	0.513	0.792
Y	0.813	0.825	0.892	0.574	0.829	0.452	0.206	0.838	-0.064	0.521
Zn	0.544	0.655	0.729	0.464	0.573	0.328	0.306	0.607	0.104	0.529
Zr	0.931	0.913	0.936	0.634	0.943	0.462	0.214	0.914	-0.163	0.529
(B) ; group II-III										
	Cr	Cu	La	Ni	Ti	V	Y	Zn	Zr	
(A) ; group I-II										
Na	0.281	0.176	0.771	0.443	-0.328	0.562	0.586	0.177	0.619	
K	0.419	-0.328	0.171	0.720	-0.347	0.910	-0.114	0.246	-0.078	
Ca	0.462	-0.081	0.662	0.503	-0.276	0.745	0.466	0.374	0.440	
Mg	0.187	0.581	0.638	-0.237	0.066	0.019	0.546	0.561	0.420	
Cl	0.325	0.053	0.762	0.500	-0.284	0.655	0.552	0.228	0.570	
HCO <sub>3</sub>	-0.125	0.767	0.415	-0.481	0.221	-0.523	0.585	-0.264	0.529	
Fe	0.787	0.151	-0.124	0.564	0.144	0.584	-0.240	0.031	-0.226	
Li	0.268	0.110	0.722	0.527	-0.344	0.656	0.513	0.293	0.510	
Al	0.041	-0.011	0.114	-0.282	0.907	-0.167	0.071	-0.047	-0.031	
Mn	0.510	-0.255	0.063	0.637	-0.199	0.923	-0.298	0.573	-0.316	
Cr		0.143	0.048	0.401	0.338	0.630	-0.193	0.156	-0.160	
Cu	0.915		0.131	-0.211	0.173	-0.203	0.076	-0.011	0.056	
La	0.175	0.283		-0.051	0.008	0.156	0.874	0.247	0.864	
Ni	0.952	0.970	0.324		-0.201	0.796	-0.241	0.077	-0.203	
Ti	0.017	-0.009	0.038	-0.037		-0.124	-0.052	-0.107	-0.126	
V	-0.024	0.151	0.803	0.158	0.455		-0.175	0.371	-0.175	
Y	0.014	0.122	0.928	0.118	-0.174	0.714		-0.042	0.954	
Zn	0.074	0.233	0.652	0.231	-0.132	0.659	0.814		-0.143	
Zr	-0.316	-0.167	0.862	-0.154	-0.130	0.699	0.894	0.604		
(B) ; group II-III										

と第3グループ(表5の(A))並びに第4グループを除く全て(表5の(B))の相関係数は、他の元素とは独立して相互に高かった。これらの結果から、イットリウム、ジルコニウム、アルミニウム並びにチタンの4種の微量溶存成分は有馬地区の基盤岩である流紋岩及び六甲花崗岩からの溶出によるものであって有馬温泉の起源水である塩水中にすでに存在していたものとは考えにくい。また、これら4種の微量溶存成分の含有量は表3より明らかなように第2グループの低温強塩泉の方が第1グループの高温強塩泉より高い値を示している。基盤岩からのこれらの4種の元素の

表5 グループI-III及び全有馬型温泉水の各元素間相関係数

Table 5 Correlation coefficient between each element in group I-III and all Arima type spring water

	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO <sub>3</sub>	Fe	Li	Al	Mn
(A) ; group I-III										
Na		0.987	0.989	0.465	0.998	-0.651	0.803	0.994	-0.238	0.952
K	0.790		0.962	0.374	0.984	-0.630	0.753	0.968	-0.252	0.937
Ca	0.944	0.851		0.571	0.991	-0.658	0.793	0.993	-0.181	0.976
Mg	0.599	0.185	0.592		0.480	-0.347	0.202	0.516	0.045	0.640
Cl	0.993	0.832	0.964	0.568		-0.666	0.796	0.994	-0.253	0.957
HCO <sub>3</sub>	0.221	-0.335	0.045	0.577	0.140		-0.450	-0.622	0.579	-0.647
Fe	0.519	0.544	0.603	0.301	0.529	0.030		0.826	0.053	0.678
Li	0.989	0.826	0.957	0.591	0.991	0.158	0.547		-0.171	0.951
Al	-0.192	-0.230	-0.171	0.013	-0.166	0.196	0.054	-0.155		-0.157
Mn	0.590	0.904	0.726	0.219	0.647	-0.488	0.502	0.656	-0.156	
Cr	-0.317	-0.215	-0.215	-0.150	-0.325	0.050	0.164	-0.281	0.382	-0.082
Cu	-0.236	-0.232	-0.214	-0.108	-0.262	0.165	0.076	-0.190	0.464	-0.167
La	0.642	0.278	0.607	0.610	0.627	0.447	0.157	0.630	0.284	0.165
Ni	-0.132	-0.034	-0.077	-0.185	-0.140	-0.023	0.208	-0.071	0.365	0.024
Ti	-0.058	-0.129	-0.052	0.146	-0.031	0.253	0.251	-0.057	0.809	-0.078
V	0.716	0.927	0.824	0.246	0.765	-0.325	0.711	0.772	-0.058	0.928
Y	0.439	-0.041	0.389	0.506	0.410	0.586	-0.085	0.401	0.188	-0.227
Zn	0.244	0.297	0.387	0.574	0.278	-0.229	0.117	0.319	-0.038	0.581
Zr	0.639	0.157	0.532	0.501	0.607	0.522	0.016	0.569	-0.010	-0.112
(B) ; all Arima type spring water										
	Cr	Cu	La	Ni	Ti	V	Y	Zn	Zr	

	Cr	Cu	La	Ni	Ti	V	Y	Zn	Zr
(A) ; group I-III									
Na	-0.327	-0.243	0.356	-0.082	0.165	0.960	-0.347	0.391	0.679
K	-0.326	-0.252	0.320	-0.103	0.128	0.941	-0.372	0.293	0.680
Ca	-0.271	-0.214	0.442	-0.052	0.205	0.969	-0.262	0.503	0.699
Mg	-0.104	-0.087	0.576	-0.075	0.117	0.460	0.147	0.995	0.361
Cl	-0.336	-0.264	0.354	-0.102	0.148	0.961	-0.352	0.408	0.660
HCO <sub>3</sub>	0.611	0.604	0.116	0.458	0.365	-0.596	0.562	-0.321	-0.259
Fe	0.032	0.087	0.357	0.296	0.501	0.851	-0.116	0.152	0.635
Li	-0.271	-0.180	0.418	-0.021	0.230	0.964	-0.278	0.447	0.686
Al	0.865	0.943	0.681	0.862	0.854	-0.069	0.922	0.053	0.331
Mn	-0.255	-0.218	0.480	-0.090	0.174	0.945	-0.221	0.571	0.712
Cr		0.931	0.695	0.969	0.895	-0.120	0.929	-0.105	0.285
Cu	0.906		0.625	0.940	0.858	-0.098	0.866	-0.083	0.304
La	0.261	0.298		0.691	0.776	0.486	0.745	0.540	0.636
Ni	0.938	0.929	0.301		0.957	0.095	0.822	-0.083	0.409
Ti	0.090	0.045	0.106	-0.016		0.346	0.749	0.094	0.557
V	-0.001	-0.084	0.302	0.142	0.026		-0.185	0.389	0.716
Y	0.128	0.220	0.870	0.137	-0.008	-0.082		0.160	0.222
Zn	-0.034	-0.058	0.256	-0.028	-0.067	0.397	-0.028		0.294
Zr	-0.185	-0.087	0.800	-0.127	-0.043	0.050	0.893	-0.074	
(B) ; all Arima type spring water									



溶出は、低温で多くの二酸化炭素を含んだ第2グループの水によって大きい値となっているものと推察される。また、これらの中でジルコニウムを除く3種の成分の含有量は第3グループの低温の弱塩泉の方が第1グループのそれより高いことから、これらの成分の溶出は温度の影響をほとんど受けていないと考えられる。一方、リチウムとバナジウムは上記4種の微量溶存元素とは異なった結果を示している。リチウムやバナジウムは第1グループと第2グループを含めた相関(表4の(A))においても、全グループの相関(表5の(B))においても、塩化物イオン濃度と高い相関性を示した。また、リチウムやバナジウムの含有量は第1グループと第2グループはほとんど同じ値であり、第3グループよりも高い値を示した。このことからこの2種の微量溶存成分は有馬温泉の起源水である塩水中に存在していたものと推定される。また、ランタンはジルコニウムやイットリウムと高い相関性を示し、ジルコニウムやイットリウムと同じく基盤岩と起源水である塩水との相互作用により溶出してきたものと考えられる。しかしランタンは第1グループと第2グループを含めた相関(表4の(A))や第2グループと第3グループを含めた相関(表4の(B))では塩化物イオンと高い相関性を示す。このことはリチウムやバナジウムと同様に有馬温泉起源水である塩水中に最初から存在していたとも推定できるが、ランタンの含有量は第2グループが一番高く第1グループと第3グループがほぼ同じ値でジルコニウムやイットリウムの場合とよく似た傾向を示している。これらのことより我々の得た結果からは、現在のところランタンはジルコニウムやイットリウムと同じく、塩水と基盤岩の反応により溶出してきたものと考えている。

塩化物イオン濃度とジルコニウム、イットリウム、ランタン濃度との散布図を図4に示す。ジルコニウム、イットリウムとも第1グループ及び第3グループ内は塩化物イオン濃度とは無関係であるが、第2グループ内では高い相関性を示す。このことは、岩水と塩水との溶解平衡反応による基盤岩からの溶出に塩化物イオン濃度が少なからず影響していることがわかる。しかしながら前に述べたように、塩化物イオンが基盤岩と反応して溶出してくるとは考えにくいので、この場合基盤岩と塩水中の元素の交換反応と考えると、炭酸の含有量、塩濃度、酸性度、温度、圧力などの条件に左右される可能性が高い。また、希土類元素が炭酸泉に多く含まれているという報告<sup>14)</sup>があることからそのことが言える。そこでこれらの元素の溶出は主に第2グループの低温で炭酸水素イオンを多く含む塩水によるものと考えられるが塩化物イオンとの相関があることも事実なので、このことについての詳細は今後検討する必要がある。

アルミニウムおよびチタンと塩化物イオンとの散布図を図5に示す。これら2種の元素は第2グループ内でも塩化物イオンの相関性がない。したがってこれら2種の元素がジルコニウム等の項で示したと同様にある条件下で基盤岩から溶出してきたものと考えて差し支えない。アルミニウムは主に浅層の別の帯水層による影響、あるいは岩石と塩水との反応の結果によるものと考えられる。また、日下ら<sup>15, 16)</sup>は第3紀神戸層群及び有馬流紋岩層の地下水中の微量元素群について検討し、神戸層群の特に深層水でアルミニウムの溶存量が多いことを指摘している。このことからアルミニウムは岩石から溶出してきたものと推察できる。リチウムとバナジウムの塩化物イオンとの散布図を図6に示す。図6の(A)からリチウムは塩化物イオンとの関係においてははっきりと正の相関が認められた。リチウムについては温度相関性のある元素といわれている<sup>17)</sup>。また塩濃度の高い温泉水についても塩化物イオンとリチウムの相関性は認められている<sup>18)</sup>。しかし、その起源は現在でも明確に定義されておらずマグマ性あるいは地質由来とも言われているが、一般的に湧出母岩を流紋岩としている強塩水中のリチウムの濃度が高いことは事実である。一方、図6の(B)からバナジウムもリチウムほどではないにしろ塩化物イオンとの相関関係があることがわかる。



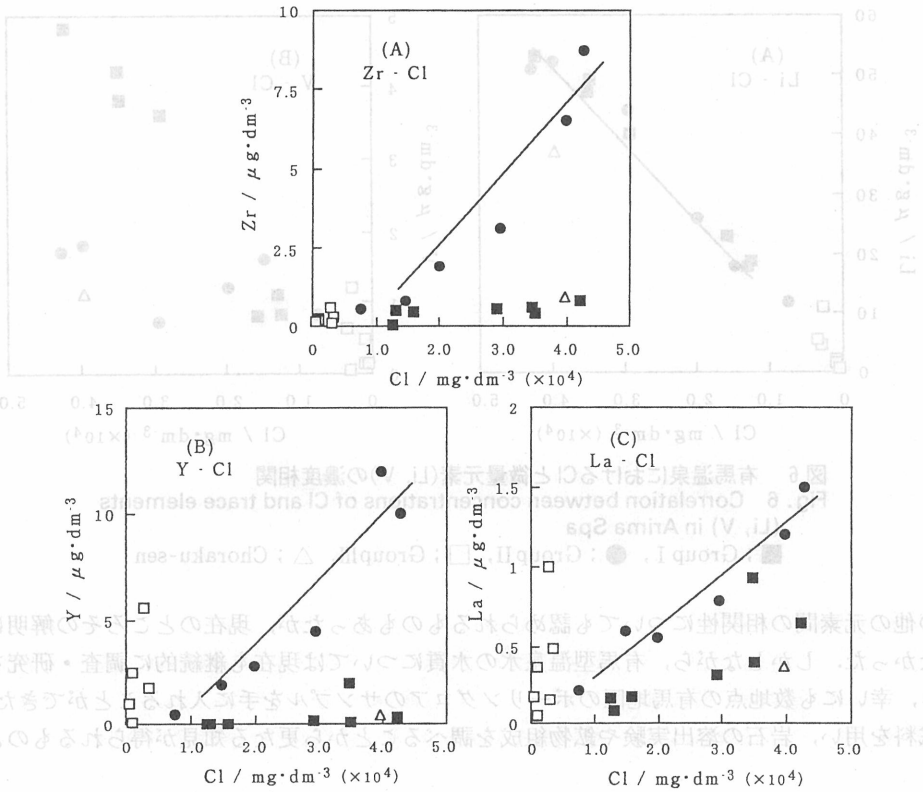


図4 有馬温泉におけるClと微量元素(Zr, Y, La)の濃度相関  
 Fig. 4 Correlation between concentrations of Cl and trace elements (Zr, Y, La) in Arima Spa

■ ; Group I, ● ; Group II, □ ; Group III, △ ; Choraku-sen

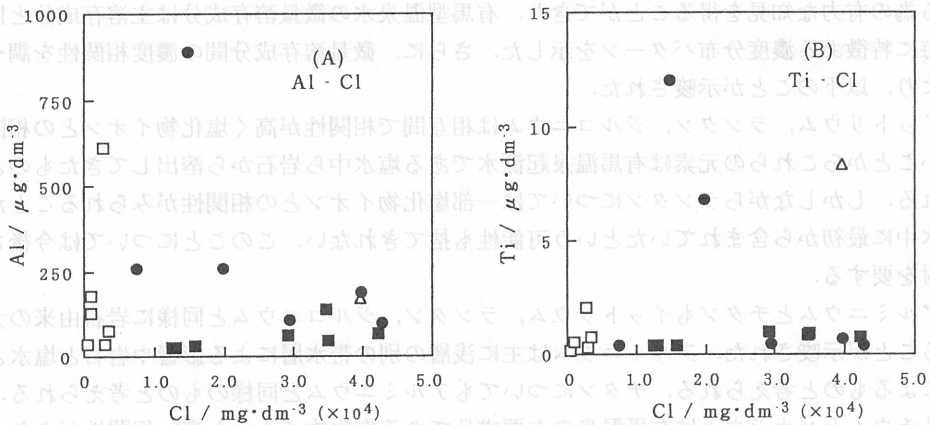


図5 有馬温泉におけるClと微量元素(Al, Ti)の濃度相関  
 Fig. 5 Correlation between concentrations of Cl and trace elements (Al, Ti) in Arima Spa

■ ; Group I, ● ; Group II, □ ; Group III, △ ; Choraku-sen

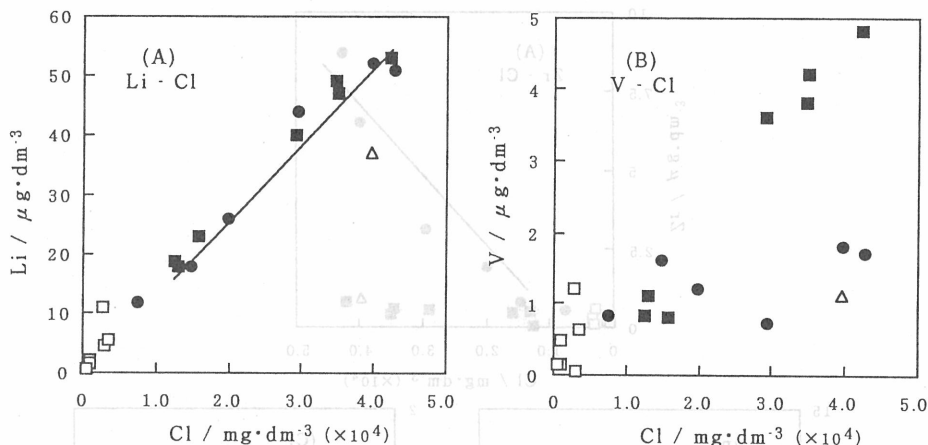


図6 有馬温泉におけるClと微量元素(Li, V)の濃度相関  
 Fig. 6 Correlation between concentrations of Cl and trace elements  
 (Li, V) in Arima Spa  
 ■; Group I, ●; Group II, □; Group III, △; Choraku-sen

その他の元素間の相関性についても認められるものもあったが、現在のところその解明にはいたらなかった。しかしながら、有馬型温泉水の水質については現在も継続的に調査・研究を行っており、幸いにも数地点の有馬地区のボーリングコアのサンプルを手に入れることができたので、この試料を用い、岩石の溶出実験や鉱物組成を調べることから更なる知見が得られるものと思われる。

#### 4. 結 語

今回、主溶存成分に加えて微量溶存元素濃度が明らかになることにより、いくつかの微量成分の分析結果をもとに有馬温泉の様々な水質の特徴を見出し、温泉水の水質の成因、湧出機構を考察する為の有力な知見を得ることができた。有馬型温泉水の微量溶存成分は主溶存成分と同様に泉群毎に特徴ある濃度分布パターンを示した。さらに、微量溶存成分間の濃度相関性を調べることにより、以下のことが示唆された。

1. イットリウム、ランタン、ジルコニウムは相互間で相関性が高く塩化物イオンとの相関性が低いことからこれらの元素は有馬温泉起源水である塩水中から岩石から溶出してきたものと考えられる。しかしながらランタンについては一部塩化物イオンとの相関性がみられることから起源水中に最初から含まれていたという可能性も捨てきれない。このことについては今後さらに検討を要する。
2. アルミニウムとチタンもイットリウム、ランタン、ジルコニウムと同様に岩石由来の元素であることが示唆された。アルミニウムは主に浅層の別の帯水層による影響や岩石と塩水との反応によるものと考えられる。チタンについてもアルミニウムと同様のものと考えられる。
3. リチウムとバナジウムは有馬温泉の主要成分である塩化物イオンと高い相関性があり、塩化ナトリウムと同様に有馬温泉起源水である塩水中に最初から含まれていたという可能性が示唆された。

## 謝 辞

この研究を行うにあたり地質学的な助言を頂いた神戸大学名誉教授中島和一先生、温泉水の採水に協力いただいた兵庫県保健環境部薬務課各位ならびに神戸市北区有馬町の温泉所有者各位に厚く御礼申し上げます。なお、この研究に用いた費用の一部は、兵庫県からの委託研究経費によるものである。

## 文 献

- 1) 宇野泰章, 寺西 清, 磯村公郎: 鉱物学雑誌, **19**, 63-69, 1990.
- 2) 池田長生: 日本化学雑誌, **76**, 716-721, 1955.
- 3) 池田長生: 日本化学雑誌, **76**, 839-844, 1955.
- 4) 池田長生: 日本化学雑誌, **76**, 1079-1082, 1955.
- 5) 鶴巻道二: 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.
- 6) 松葉谷治, 酒井 均, 鶴巻道二: 岡山大学温泉研究所報告, **43**, 15-28, 1974.
- 7) Masuda, H., Sakai, H., Chiba, H., Tsurumaki, M.: *Geochem. J.*, **19**, 19-27, 1985.
- 8) Sakai, H., Matsubaya, O.: *Econ. Geol.*, **69**, 974-991, 1974.
- 9) Urabe, A., Tominaga, K., Wakita, H.: *Geochem. J.*, **19**, 11-26, 1985.
- 10) Masuda, H., Sakai, H., Chiba, H., Matsuhisa, Y., Nakamura, T.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 19-28, 1986.
- 11) 寺西 清, 磯村公郎, 山本研三: 温泉科学, **38**, 141-153, 1988.
- 12) 辻 治雄, 粟野則男, 玉利祐三, 茶山健二, 寺西 清, 磯村公郎: 分析化学, **44**, 471-476, 1995.
- 13) 環境庁自然保護局監修: 鉱泉分析法指針(改訂), 温泉工学会誌, **13**, 1978.
- 14) Wedepohl, K.H., Correns, C.W., Shaw, D.M., Turekian, K.K., Zemann, J.: "Handbook of Geochemistry", Springer Verlag, Germany, 1969.
- 15) 日下 譲, 福井 要, 辻 治雄, 玉利祐三, 藤原儀直: 陸水学雑誌, **43**, 254-262, 1982.
- 16) 日下 譲, 辻 治雄, 玉利祐三, 西村公男, 藤原儀直: 陸水学雑誌, **45**, 93-99, 1984.
- 17) Nicholson, K.: "Geothermal Fluids; Chemistry and Exploration Techniques", Springer Verlag, Germany, 1993.
- 18) Takamatsu, N., Imahashi, M., Kamimura, K., Tsutsumi, S.: *Geochem. J.*, **20**, 143-151, 1986.

Key words: Geothermal water, Silica-scaling, Adsorption, Removal of silica

去総社: 地質学, 水質学, 温泉学, 環境学, 地質学

こめじお

この研究は、神戸大学名誉教授中島和一先生、兵庫県保健環境部薬務課各位、神戸市北区有馬町の温泉所有者各位の協力によるものである。また、この研究に用いた費用の一部は、兵庫県からの委託研究経費によるものである。