

原 著

泉質の異なる温泉水の混合における希土類元素の挙動
—別府温泉の酸性食塩泉—

真田哲也¹⁾, 高松信樹¹⁾, 山崎 一¹⁾, 網田和宏²⁾, 大沢信二³⁾

(平成 20 年 6 月 26 日受付, 平成 20 年 8 月 20 日受理)

Behavior of Rare Earth Elements in Mixing of Different
Type Hot Spring Waters : Acidic Saline Hot Springs
in the Northern Beppu Geothermal Area,
Oita Prefecture, Japan

Tetsuya SANADA¹⁾, Nobuki TAKAMATSU¹⁾, Hajime YAMASAKI¹⁾,
Kazuhiro AMITA²⁾ and Shinji OHSAWA³⁾

Abstract

The rare earth elements (REE) concentrations of the hot spring waters in the northern Beppu geothermal area were determined to clarify their behavior in the hot spring mixing system. It was clarified that REE was removed from the H-SO₄ type hot spring waters by the mixing of them with Na-Cl type hot spring waters. It was confirmed by the experiments using the two type hot spring waters that Fe and Al concentrations decreased with decrease of REE concentration, and the light REE (LREE : La, Ce, Pr and Nd) was removed selectively from the H-SO₄ type hot spring waters. The LREE may be substituted with the elements in alunite and/or co-precipitated with hematite during the mixing process. The REE is very useful tool for interpretation of the mixing process of the hot spring waters.

Key words : Beppu, rare earth elements, hot spring, geochemistry, ICP-MS

¹⁾ 東邦大学理学部化学科 〒274-0072 船橋市三山 2-2-1. ¹⁾ Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University, Miyama 2-2-1, Funabashi-shi, Chiba 274-8510, Japan.

²⁾ 秋田大学工学資源学部地球資源学科 〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1. ²⁾ Department of Earth Science and Technology, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-machi, Akita-shi, Akita 010-8502, Japan.

³⁾ 京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設 〒874-0903 別府市野口原. ³⁾ Beppu Geophysical Research Laboratory, Graduate School of Science, Kyoto University, Noguchibaru, Beppu-shi, Oita 874-0903, Japan.

要 旨

温泉水の混合系における希土類元素 (REE) の挙動を考察するために, 泉質の豊富な別府北部熱水地域における温泉水中の REE 濃度を測定した. その結果, H-SO₄ 型温泉水が Na-Cl 型温泉水と混合することで軽希土類元素 (LREE: La, Ce, Pr および Nd) が温泉水中から選択的に除去されることが明らかとなった. それらの温泉水が混合した場合, 温泉水中の Fe および Al 濃度が LREE とともに減少すること, および LREE が選択的に取り込まれることを, 二つの型の温泉水を用いた室内水熱実験で確認した. このことから, 熱水混合過程で LREE がアルナイト中の元素と置換するか, あるいはヘマタイトと共沈し, 除去されると推定した. REE は熱水の混合系を解釈する上で有用な指標であり, REE パターンを用いて解析することにより, 温泉水の流動過程がより明確にできることがわかった.

キーワード: 別府, 希土類元素, 温泉, 地球化学, ICP-MS

1. はじめに

温泉水中の溶存成分は一般にマグマからの揮発成分の寄与, 水-岩石相互作用による溶解, 泉質の異なる温泉水との混合などによりもたらされ, 火山活動, 溶出母岩や温泉水の流動経路等によって大きく変わると考えられている (例えば, 小坂ら, 1997). これまで温泉水の流動経路や湧出機構の推定には主要成分の濃度 (吉田, 1990; 大沢ら, 1994; Sturchio *et al.*, 1996), 温泉水の水素・酸素同位体比 (Matsubaya *et al.*, 1973) 等が用いられてきた. 近年, 分析機器の発達により主要成分のみならず微量成分についての研究も多く, それらの温泉水中での挙動が注目されており (例えば, 加藤ら, 1994), その中でも陸水中の希土類元素 (REE) に関する研究が盛んに行われるようになった. 最近では, 極低濃度の REE の測定方法や分離濃縮方法の検討が行われている (例えば, 高久ら, 2002) が, わが国の硫酸酸性の温泉水の REE に関する研究報告は多くはない (Kikawada *et al.*, 1995; 木川田ら, 1999).

REE は種々の地球化学的過程で, イオン半径の効果が大きく寄与する興味深い元素群であり, その類似性と規則的な分別が重要な指標として用いられており, 天然水の流動過程を推測する上でも, 有力な情報源となることが期待される.

Sanada *et al.* (2006) は秋田県玉川温泉大沸泉の 30 年間にわたる REE 濃度の変動について考察し, 水-岩石相互作用により温泉水中にもたらされる REE 濃度と硫酸イオン濃度との相関を明らかにした. すなわち, マグマ活動の変動により二酸化硫黄のガス分圧等が変化し温泉水に溶けて亜硫酸となり, これが自己酸化還元反応により硫酸となり硫酸イオン濃度が増加して, 大沸泉岩石 (安山岩) と硫酸酸性熱水との地表面での相互作用により軽希土類元素 (LREE: La, Ce, Pr および Nd) が選択的に溶出されることを明らかにした. また, 真田ら (2006) は福島県裏磐梯沼尻水系における硫黄廃坑から流出する酸性河川の流下に伴う REE の挙動について検討し, 硫黄川から猪苗代湖へ流入するまでの過程で, REE は支流の河川の流入による希釈と, pH の上昇に伴う水酸化鉄沈殿の生成による共沈作用により, 河川水から除去されていることを明らかにした. これらの結果は酸性河川水中の REE が, 水-岩石相互作用による溶解, 支流からの流入による希釈, 鉄等との共沈作用などの複雑な過程を考察する上で有用であることを示した.

本研究では泉質の種類が豊富なことで知られている別府温泉において, 温泉の基本的な泉質に対応づけられる Na-Cl 型と H-SO₄ 型の熱水が地下で混合し, H-Na-Cl-SO₄ 型の酸性食塩泉の温泉水が形成される場合の REE の挙動を REE パターンで解析し, REE が泉質の異なる温泉水の混合条件や熱水の流動過程などを考察する上で有用な指標になり得るかどうかの検討を行った.

2. 試料の調製と分析方法

2.1 試料

2.1.1 温泉水

温泉水の採取は、2002 年 8 月に地熱温泉活動の熱源域に当たる鶴見連山の地下深部からもたらされる高温の Na-Cl 型熱水と明礬地区から地下浅所を流下してきた強酸性の H-SO₄ 型熱水に由来する温泉，ならびにそれらの混合によってできた H-Na-Cl-SO₄ 型の酸性食塩泉の温泉が混在する（大沢・由佐，1996），別府北部地域の 20 ヶ所で行った（①塚原温泉，②明礬地蔵泉，③山田屋旅館，④ゑびすや旅館，⑤紺色屋地獄，⑥平和園，⑦柴石温泉，⑧柴石温泉の下流，⑨血の池地獄，⑩亀川温泉，⑪神和苑，⑫A 邸，⑬久香園，⑭B 邸，⑮サカエ家旅館，⑯白池地獄源泉，⑰海地獄流入口，⑱大分県温泉熱花卉研究指導センター，⑲黒木記念病院，⑳C 邸）。また，Na-Cl 型熱水への海水の寄与を考察するため，マリンパレス水族館において別府湾の中層海水試料も採取した。これらの採取場所を Fig. 1 に示す。

主要成分分析用の試料水は，あらかじめ硝酸で洗浄したポリエチレン製の容器に入れ密栓して持ち帰った。pH，酸化還元電位 (ORP) および電気伝導度 (EC) の測定は，現地において行った。REE および微量成分測定用の試料は採取後，孔径 0.45 μm のアドバンテック社製のメンブランフィルターを用いてろ過し，0.01 mol L⁻¹ 硝酸溶液となるように調整した。なお，混合実験に使用した山田屋旅館および平和園の温泉水試料は，空気中の酸素の浸入による溶存成分の変質（特に二価鉄の酸化）をできる限り防ぐため，保存容器ごと室温の水槽中に保存した。

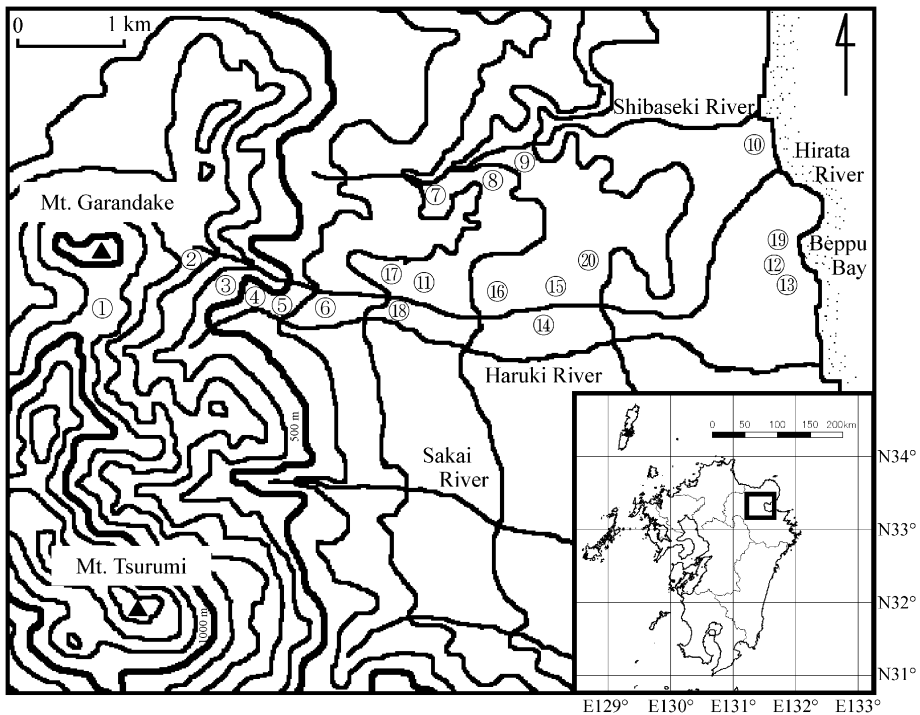


Fig. 1 Sampling sites (arabic figures) of hot spring waters in the northern Beppu geothermal area, central Kyushu, Japan. Sample names are shown in Table 3.

図 1 別府北部地域の温泉水の採取場所

2.1.2 鶴見岳岩石

主要成分と同様に REE もそのほとんどが水-岩石相互作用により温泉水中にもたらされると考えられるので, 温泉周辺の岩石に含まれる成分が重要となってくる. そこで, 別府温泉地域の母岩と考えられる鶴見岳の未風化の岩石を 2002 年 8 月に採取し, 主要成分および REE の分析を行った.

2.2 試薬

使用した試薬はすべて特級(和光純薬工業製)または分析用超高純度試薬(多摩化学工業製 TAMAPURE-AA-100)を用いた. REE 標準液は ICP-MS 用多元素同時分析標準溶液 10 mg L^{-1} (SPEX Industries Inc. 製)を希釈して用いた. 試薬の調製, 希釈, ガラス器具等の洗浄には超純水(日本ミリポア社製 Milli-Q 超純水製造装置)を用いた.

2.3 主要成分および REE の測定

2.3.1 主要成分の測定

主要成分(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} および Mg^{2+})の測定には原子吸光光度計(HITACHI 製 170-10 型), 陰イオン(Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- および NO_3^-)濃度の測定にはイオンクロマトグラフ(Dionex 製 QIC Analyzer), ΣFe の測定には分光光度計(HITACHI 製 U-3210 型), Al^{3+} の測定には ICP-AES (SEIKO 製 SPS3000 型)をそれぞれ用いた.

2.3.2 REE の測定

REE 濃度の測定には四重極型 ICP-MS (ELAN 6100 型)を用いた. プラズマトーチおよび同軸型のネブライザーは石英ガラス製で, 試料溶液はペリスタルティックポンプを用いてネブライザーに導入した. 測定中の感度補正には内標準元素として ^{103}Rh を用い, 最終測定溶液中の Rh 濃度が $10 \mu\text{g L}^{-1}$ となるように 1 mol L^{-1} 硝酸を用いて希釈した. 検量線は ICP-MS 用多元素同時分析標準溶液を $0-1 \mu\text{g L}^{-1}$ になるように調製した.

2.4 試料の予備濃縮

試料の pH が 7 付近の中性泉で, Fe や Al をほとんど含まない温泉水は, REE 濃度も極めて低いと考えられる. また, Na-Cl 型熱水や海水の場合は塩濃度も高いことから, それに起因する物理干渉や分子イオンなどの分光干渉が問題となるため, ICP-MS を用いた測定ではそのまま測定試料に供することは困難である.

近年, キレート樹脂を用いた予備濃縮法が開発され, 環境水中の REE の定量に適用されている(高久ら, 2002). 本研究では, 塚原温泉, 明礬温泉, 山田屋旅館, 糸びすや旅館および紺色屋地獄以外の REE 濃度が極めて低いと考えられる試料あるいは塩濃度が高い試料については, イミノ二酢酸キレートディスク(スリーエム製)を用いて 100~250 倍に濃縮し, 同時にマトリックスの除去を行い, 測定感度の低下や妨害に対処した. 操作のフローを Fig. 2 に示す.

なお, La はバックグラウンドが他の REE よりも高かったため, 測定試料の La 濃度が 10 ppt 以下の試料については検出下限値以下 (ND) とした.

2.5 岩石試料の前処理方法

岩石試料はハンマーを用いて周りを削り取り, 続いてタングステンカーバイド製乳鉢を用いて約 5 mm 以下の粒径に粉碎した. 次に自動粉碎機(日陶科学製 AMN-1000)を用いて 200 メッシュ以下に微粉碎し分析試料とした. 分析試料をマイクロウェーブ分解装置で分解し, 孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで吸引ろ過して試料溶液を調製した.

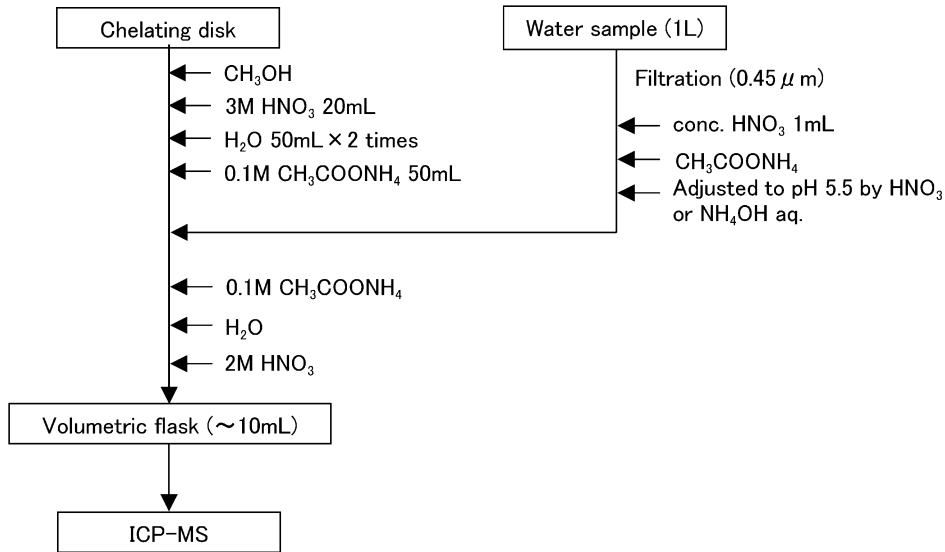


Fig. 2 Pre-concentration procedure of hot spring waters using chelating resin disk.

図 2 キレートディスクを用いた温泉水試料の予備濃縮方法

2.6 混合実験

REE が高濃度であることが期待される H-SO₄ 型熱水（強酸性）と高温で弱アルカリ性（pH 8 程度）の Na-Cl 型熱水の混合による H-Na-Cl-SO₄ 型熱水の形成の際に生成すると予想される、熱水性の鉄質沈殿物や硫酸塩鉱物への REE の取り込みなどの挙動の把握は特に重要と思われるため、Na-Cl 型熱水の性質を有する平和園の温泉水と H-SO₄ 型熱水の性質を有する山田屋旅館の温泉水を使用した混合実験を行った。

混合実験は、日電理化硝子(株) ミニオートクレーブ MAC-2 を用いて 150°C と 200°C の水熱条件で行った。テフロン製内部容器に山田屋旅館の温泉水と平和園の温泉水試料を 20 mL ずつ入れ混合し、送風定温乾燥機に入れて 4 時間および 8 時間加熱し沈殿を生成させた。放冷した後、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで吸引ろ過して沈殿を分離し、ろ過した溶液中の主要・微量成分ならびに REE の濃度を温泉水試料と同じ方法で測定した。混合により生成した沈殿物の元素定性分析には蛍光 X 線装置 (JEOL 製 SX-3220 Element Analyzer) を用い、鉱物種同定には粉末 X 線回折装置 (マックサイエンス製 MXP3AHF 型, Cu-Kα) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 鶴見岳岩石の REE 濃度および REE パターン

鶴見岳で採取した未変質岩石の主要成分、REE 濃度およびコンドライト (Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975) の REE 濃度で規格化した REE パターンを Table 1, 2 および Fig. 3 にそれぞれ示す。鶴見岳の岩石は二酸化ケイ素の含有量が 56.2% であり、安山岩と考えられる。また、REE 含量は、LREE から重希土類元素 (HREE: Er, Tm, Yb および Lu) に向けて漸減する安山岩に見られる典型的なパターン (例えば、真田ら, 2002) が認められた (Fig. 3)。

Table 1 The concentrations of major elements in Tsurumidake unaltered rock sample.

表 1 鶴見岳岩石の主要成分濃度

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ΣFe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻
	(%)									
Tsurumidake unaltered rock	56.2	0.95	17.2	6.72	0.14	3.41	7.35	3.33	1.06	0.07

* The total concentration of iron regarded as Fe₂O₃.

H₂O⁻ : adsorption water

Table 2 The concentrations of REE in Tsurumidake unaltered rock sample.

表 2 鶴見岳岩石の希土類元素濃度

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	(μg g ⁻¹)													
Tsurumidake unaltered rock	13	29	3.5	14	3.2	1.3	3.7	0.59	3.2	0.66	2.0	0.29	1.9	0.30

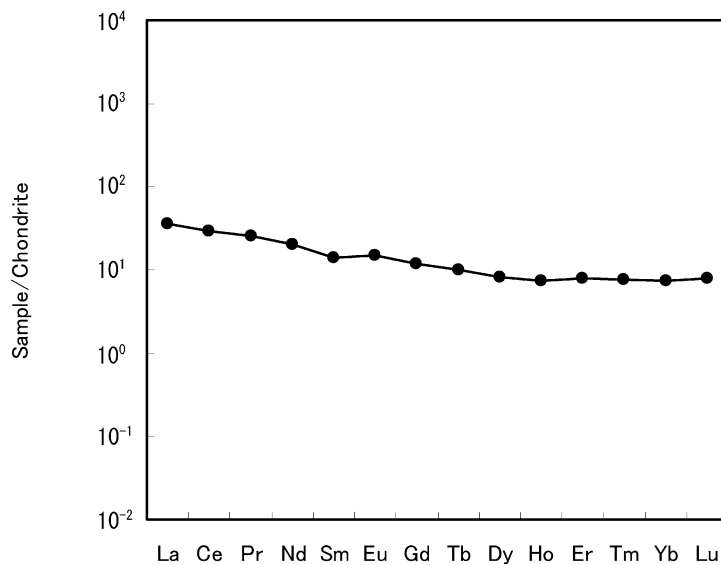


Fig. 3 REE pattern of Tsurumidake unaltered rock sample.

図 3 鶴見岳岩石の REE パターン

3.2 別府北部地域の温泉水の主要成分濃度および REE 濃度

別府北部地域の温泉水の主要成分濃度および REE 濃度をそれぞれ, Table 3 および Table 4 に示した.

研究対象とした別府北部地域では, 地熱温泉活動の熱源域にあたる鶴見連山の地下深部からもたらされる高温の Na-Cl 型熱水と, 明礬地区に分布する強酸性の H-SO₄ 型熱水が地下を流下する過程で混合し, H-Na-Cl-SO₄ 型の酸性食塩泉の温泉水が形成され, さらに, それぞれが複雑な流動経路を経て流下していることが明らかにされている (大沢・由佐, 1996). 柴石温泉, 血の池地獄, 久

Table 3 The concentrations of major dissolved components of hot spring waters in the northern Beppu geothermal area.

表 3 別府北部地域の温泉水中の主要成分濃度

Sampling location	pH	Tw		EC	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Cl	SO ₄	Br	NO ₃
		°C	mV											
mg L ⁻¹														
① Tsukahara spa	1.78	44.8	485	1106	89.2	43.2	191	78.3	191	549	1.11	6460	ND	ND
② Myoban jizou	3.54	46.7	-163	37	13.0	2.66	14.2	5.68	0.28	0.93	2.55	276	ND	ND
③ Yamadaya hotel	2.04	62.3	-9	638	36.9	13.7	138	33.2	65.2	184	2.39	2910	ND	ND
④ Ebisuya hotel	2.99	59.1	-99	105	23.3	13.7	37.7	10.4	14.6	19.5	3.06	455	ND	ND
⑤ Konya jigoku	3.26	36.5	-41	52	10.9	3.07	32.9	4.25	2.11	ND	5.03	179	ND	ND
⑥ Heiwaen	7.85	98.8	-293	—	1090	73.6	65.4	0.002	0.002	0.38	1590	106	5.47	ND
⑦ Shibaseki spa	4.83	88.3	113	265	378	68.9	54.5	11.4	2.09	0.01	445	388	1.54	ND
⑧ Lower reaches of Shibaseki spa	3.66	52.5	219	107	138	30.1	14.4	5.14	2.20	0.55	143	219	0.42	ND
⑨ Chinoike jigoku	2.77	64.4	528	432	557	104	61.4	18.9	3.89	1.47	791	562	2.52	0.46
⑩ Kamegawa spa	6.64	65.3	-49	254	363	54.8	65.6	30.1	0.25	ND	590	153	1.84	ND
⑪ Kannawaen	6.76	84.0	99	660	1160	165	59.9	2.61	0.07	0.039	1670	360	5.33	0.58
⑫ Private well A	4.00	99.6	147	393	646	94.2	24.0	3.76	1.34	0.078	833	428	2.33	ND
⑬ Kyukouen	4.38	90.0	214	345	597	81.0	22.9	2.53	0.50	0.065	594	571	1.69	ND
⑭ Private well B	8.16	92.8	-192	415	730	72.7	51.7	0.25	0.002	0.048	928	378	2.60	ND
⑮ Sakaeya hotel	3.86	100.0	-11	540	1060	145	45.6	5.14	1.30	0.055	1510	416	4.36	ND
⑯ Source of Shiraike jigoku	7.75	92.2	-317	251	409	26.1	81.0	1.27	0.06	0.018	471	393	0.87	ND
⑰ Spout of Umi jigoku	4.17	94.9	150	785	1390	188	55.1	2.63	0.24	0.081	2180	304	5.79	ND
⑱ Floricultural center	2.82	97.2	194	899	1510	263	36.2	12.9	5.21	0.071	2360	438	6.24	ND
⑲ Kuroki memorial hospital	7.99	77.0	57	231	412	36.0	40.0	1.03	ND	0.013	310	443	0.95	ND
⑳ Private well C	3.13	99.0	378	474	721	113	50.1	10.8	3.47	0.55	988	549	1.62	ND

ORP : Oxidation reduction potential

EC : Electric conductivity

ND : not detected

Table 4 REE concentrations of hot spring waters in the northern Beppu geothermal area.

表 4 別府北部地域の温泉水中の希土類元素濃度

Sampling location	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\mu\text{g L}^{-1}$														
① Tsukahara spa	51.3	123	15.6	69.0	16.4	5.7	16.9	2.7	17.5	3.7	11.3	1.7	10.7	1.7
③ Yamadaya hotel	13.4	44.3	6.8	34.1	8.2	2.4	8.1	1.3	7.7	1.5	4.5	0.6	4.1	0.6
④ Ebisuya hotel	12.2	32.1	4.7	24.8	7.1	3.4	9.7	1.8	12.6	2.8	8.9	1.4	9.8	1.5
ng L^{-1}														
② Myoban jizou	332	627	67.3	233	35.2	11.7	31.1	3.9	23.7	4.6	14.1	2.4	11.5	ND
⑤ Konya jigoku	23.2	86.1	16.9	90.4	33.6	13.1	47.4	8.0	51.7	11.8	35.0	5.8	38.4	6.8
⑥ Heiwaen	ND	3.8	0.3	1.4	0.3	0.2	0.4	0.1	0.4	0.1	0.2	0.04	0.2	0.04
⑦ Shibaseki spa	ND	2.1	0.3	1.3	0.4	0.4	5.3	1.8	19.0	5.1	13.3	1.3	5.4	0.8
⑧ Lower reaches of Shibaseki spa	ND	2.9	0.5	3.4	11.4	13.2	101	28.4	236	52.5	151	20.4	121	16.6
⑨ Chinoike jigoku	82.1	224	37.2	226	159	83.1	423	130	1103	239	710	99.7	576	71.7
⑩ Kamegawa spa	ND	2.0	0.3	1.2	0.3	0.1	0.5	0.1	0.7	0.2	0.5	0.1	0.4	0.1
⑪ Kannawaen	ND	7.3	0.7	2.6	0.4	1.3	0.5	0.1	0.6	0.2	0.6	0.1	0.8	0.2
⑫ Private well A	ND	1.5	0.3	2.4	7.9	11.5	111	32.4	204	32.8	69.2	7.0	33.2	3.8
⑬ Kyukouen	ND	1.6	0.3	1.6	3.9	5.6	52.9	17.4	120	20.4	44.7	4.6	21.9	2.5
⑭ Private well B	ND	0.3	0.05	0.2	ND	0.04	0.1	ND	0.2	0.04	0.1	0.02	0.1	0.03
⑮ Sakaeya hotel	40.3	66.5	8.5	39.7	15.4	11.3	69.0	22.6	182	34.1	81.7	9.6	51.1	6.4
⑯ Source of Shiraike jigoku	ND	1.0	0.1	0.6	0.2	0.1	0.4	0.1	0.6	0.1	0.5	0.1	0.6	0.1
⑰ Spout of Umi jigoku	12.5	37.1	7.0	43.2	23.6	12.6	46.9	9.3	63.3	12.6	33.7	4.3	24.2	3.2
⑱ Floricultural center	ND	13.3	1.9	9.6	6.2	5.2	40.8	13.1	110	25.2	79.5	12.6	86.9	12.5
⑲ Kuroki memorial hospital	ND	0.7	0.1	0.6	0.2	0.1	0.3	0.05	0.3	0.1	0.3	0.04	0.2	0.04
⑳ Private well C	173	402	44.5	191	67.1	42.3	261	80.5	653	127	312	37.3	201	27.3
Marine Palace (Aquarium)	ND	1.0	0.6	3.1	0.7	0.2	1.2	0.2	1.8	0.5	1.8	0.3	1.7	0.3

ND : not detected

香園, サカエ家旅館, 海地獄, 花卉センターは, pH が比較的低く, Na, Cl および SO_4 濃度が比較的高いので, これらの地域は Na-Cl 型および H- SO_4 型温泉水が混合している地域である. 明礬地区の塚原温泉, 明礬地蔵, 山田屋旅館の温泉水は, 本研究においても H- SO_4 型の泉質であることが確認された.

山田屋旅館の温泉水は pH が 2.04 で湧出温度が 62.3°C, Fe, Al, SO_4 等の成分を数十から数千 ppm のオーダーで含む典型的な H- SO_4 型の温泉水であった. 一方, REE 濃度も ppb オーダーで含まれており, 酸性条件下の水-岩石相互作用により母岩から温泉水中に溶出したものと考えられる.

平和園の温泉水は pH が 7.85 で湧出温度が 98.8°C であり, Na および Cl を多く含み Fe や Al をほとんど含まない典型的な Na-Cl 型の温泉水であった. また, REE 濃度は極めて低く, 4 ng L^{-1} 以下であった. これは, 地下深部からもたらされる中性の Na-Cl 型熱水中には REE は含まれておらず, 地上へ湧出するまでの過程において水-岩石相互作用により, 温泉水中にわずかにもたらされていると考えられる.

3.3 別府北部地域の温泉水の REE パターン

別府北部地域の温泉水の REE パターンを Fig. 4 に示す. この地域の温泉水の REE パターンは, ①フラットで濃度比が比較的高いパターン, ②LREE が HREE と比較して低くなるパターン, ③

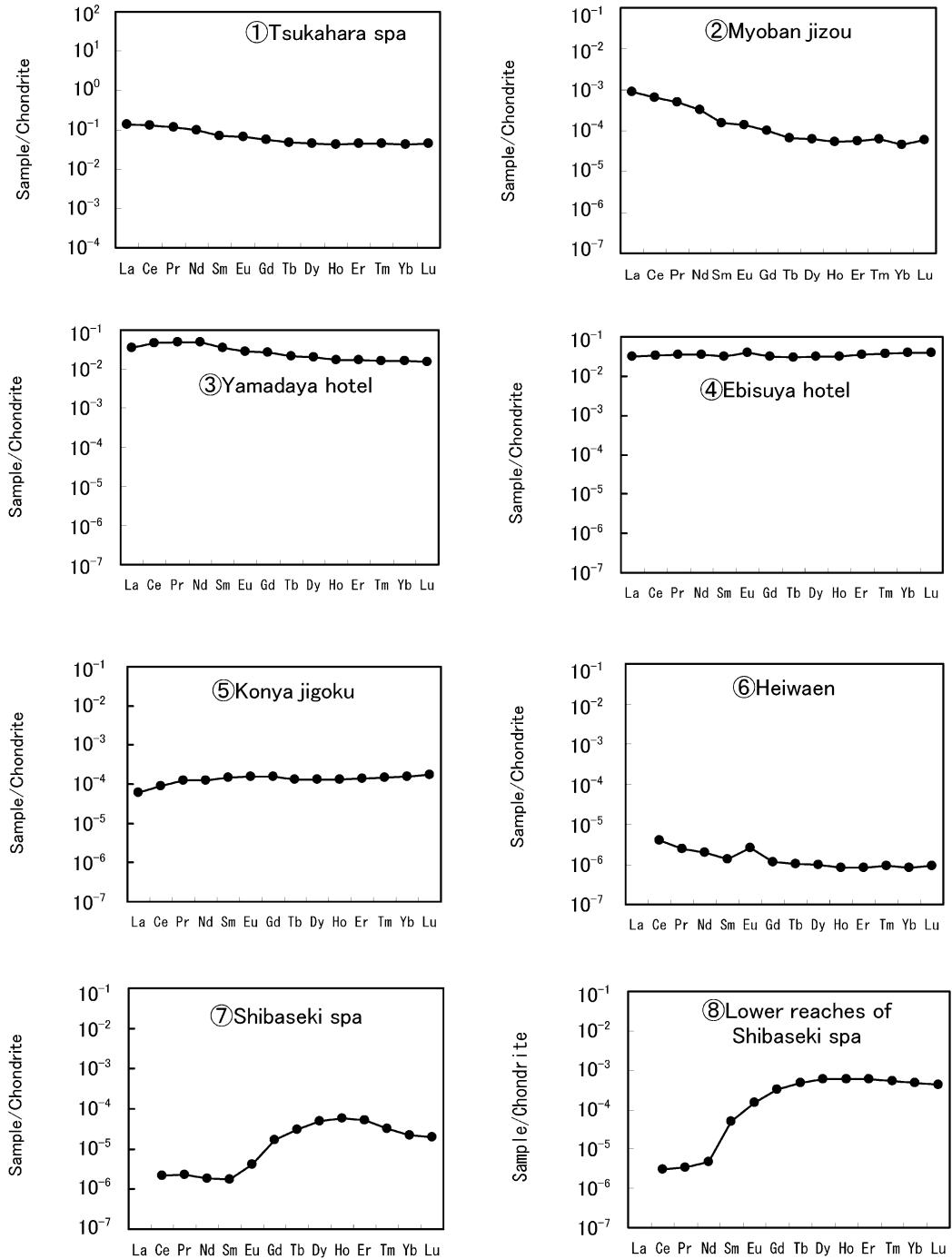


Fig. 4-1 REE patterns of hot spring waters in the northern Beppu geothermal area.

図 4-1 別府北部地域における温泉水の REE パターン

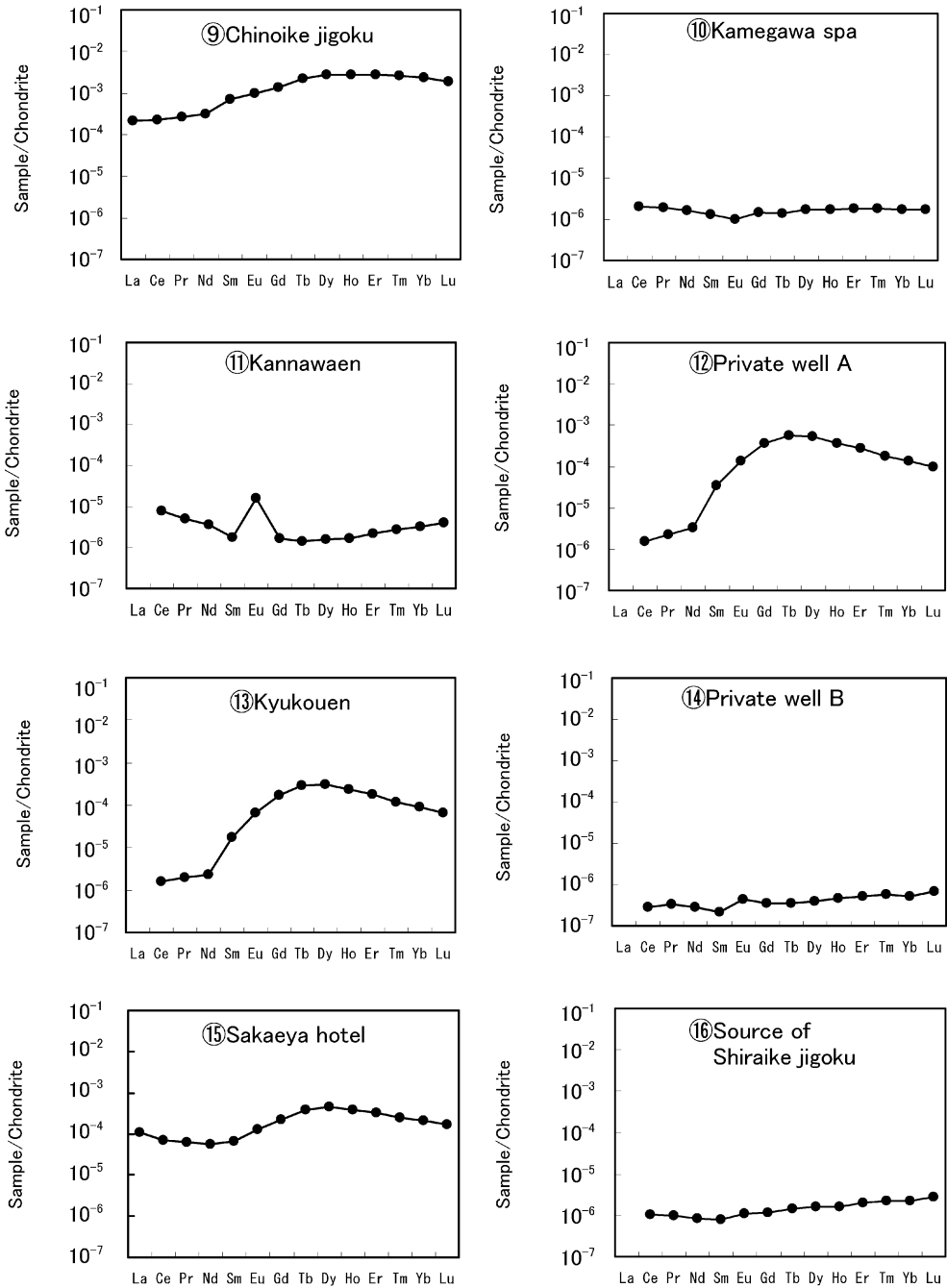


Fig. 4-2 REE patterns of hot spring waters in the northern Beppu geothermal area (continued).

図 4-2 別府北部地域における温泉水の REE パターン (続き)

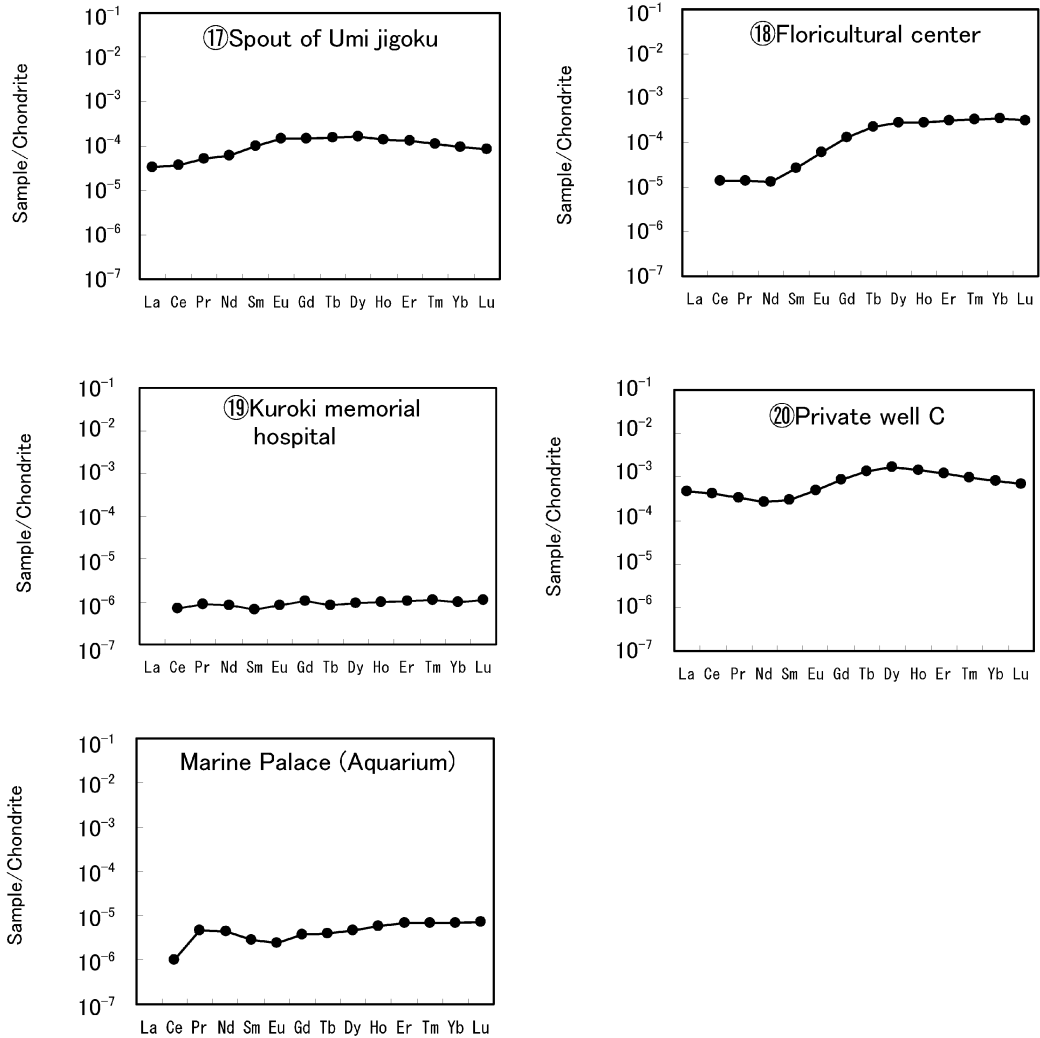


Fig. 4-3 REE patterns of hot spring waters in the northern Beppu geothermal area (continued).

図 4-3 別府北部地域における温泉水の REE パターン (続き)

濃度比が比較的低いパターンの大きく三つに分類できる。

フラットで濃度比が比較的高いパターン①は塚原温泉, 明礬地藏泉, 山田屋旅館, 蛭びすや旅館, 紺色屋地獄が該当し, H-SO₄型の泉質を有する温泉水である。これらの温泉水には LREE と HREE が分別なく存在し, 他の温泉水と比較して高濃度である。特に最も pH の低い塚原温泉は, 今回採取した温泉水の中で REE 濃度が最も高く, 母岩である鶴見岳岩石と同様な La から Lu まで緩やかに減少する傾向を示している。これは, REE が酸性条件下で岩石からのほぼ均一溶解によってもたらされていることを示唆しており, H-SO₄型の温泉水の特質と考えられる。

②のパターンを示す温泉水はいわゆる混合系の温泉であり, 柴石温泉, 柴石温泉の下流, 血の池地獄, A 邸, 久香園, サカエ家旅館, 海地獄流入口, 花卉センター, C 邸が該当し, 泉質は全て H-Na-Cl-SO₄型である。このパターンの特徴は HREE と比較して LREE 濃度が低く, 分別が生じ

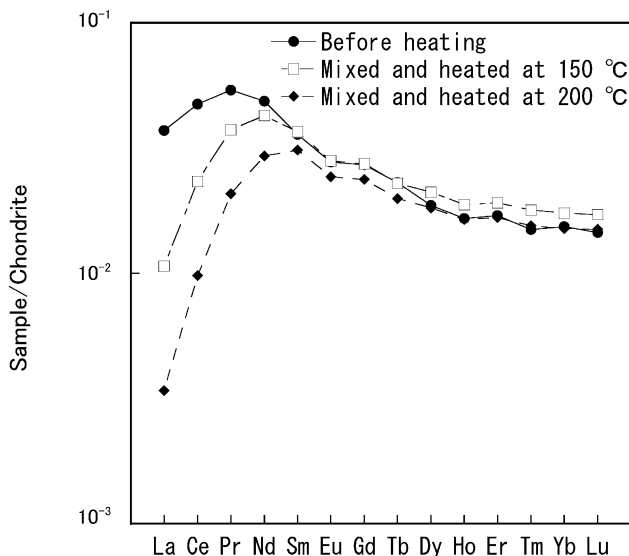


Fig. 5 REE patterns of the solutions prepared by mixing Yamadaya hotel hot spring water (20 mL) with Heiwaen hot spring water (20 mL).

図 5 加熱前後の溶液の REE パターン (加熱温度: 150°C および 200°C, 混合水量: 山田屋旅館の温泉水 20 mL + 平和園の温泉水 20 mL)

Table 5 The concentrations of major dissolved components in the solutions prepared by mixing Yamadaya hotel hot spring water with Heiwaen hot spring water (before and after heating).

表 5 混合実験における加熱前後の温泉水中の主要成分濃度

	pH	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Cl	SO ₄
mg L ⁻¹									
Yamadaya hotel (20 mL)+Heiwaen (20 mL)									
Before heating	—	563	43.7	102	16.6	32.6	87.7	890	1573
Heated at 150°C for 4 hr	1.9	524	33.3	104	20.0	13.2	30.8	907	1420
Heated at 150°C for 8 hr	1.9	527	31.8	107	19.9	0.59	17.9	917	1400
Heated at 200°C for 4 hr	1.7	528	35.6	103	20.0	0.56	7.0	925	1390
Yamadaya hotel (40 mL)									
Before heating	—	36.9	13.7	138	33.2	65.2	175	2.4	3040
Heated at 150°C for 4 hr	1.7	38.7	8.2	142	40.3	7.3	150	2.2	3016
Heated at 150°C for 8 hr	1.7	36.6	3.9	141	40.6	3.9	129	2.4	2966
Heated at 200°C for 4 hr	1.6	25.7	0.53	135	40.1	5.2	36.3	2.5	2700

— : not measured

ていることである。これは、LREE が選択的に温泉水中から取り除かれたことを示しており、詳細については後ほど議論する。

③の濃度比が比較的低いパターンの温泉は、平和園、亀川温泉、神和苑、B 邸、白池地獄源泉、黒木記念病院が該当し、これは Na-Cl 型の温泉水である。比較対照のために測定したマリーンパレス水族館で採取した海水の REE パターンは海水に特徴的な Ce の負のアノーマリーを示しており、

温泉水とは明らかに異なるパターンを示した。したがって、この地域の Na-Cl 型温泉水への海水による影響は極めて少ないと解釈でき、水の同位体組成からみた温泉水の成因論と整合的である (北岡ら, 1993)。なお、平和園および神和苑については Eu の正のアノーマリーが認められた。

3.4 混合実験

H-SO₄型温泉水 (山田屋旅館) と Na-Cl 型温泉水 (平和園) を混合した溶液を、加熱しないもの (加熱前)、150°C および 200°C で加熱したものに分け、それらの溶液の REE パターンを Fig. 5 に示した。また、主要成分の濃度を Table 5 に示す。

加熱温度により REE パターンは大きく変化し、特に LREE においてその変化は顕著であり、加熱温度が高いほど LREE が大きく減少した。これは、高温ほど多量の沈殿物が生成し、その沈殿物に LREE が取り込まれ、溶液中から除去された結果であると考えられる。さらに、K, Fe, Al および SO₄ の主要成分も同時に減少しており、加熱していないものと比較して、Fe は約 60 分の 1, Al は約 10 分の 1 に減少していた。

加熱後生じた沈殿物の蛍光 X 線分析 (定性分析) では、150°C で加熱し生成した沈殿物には Al, Fe, S および Si のピークが、また、200°C で加熱した試料は Al, Fe および S のピークが認められた。このことから、生成した沈殿物は Al および Fe 質の沈殿物であることが示唆された。

次に、沈殿物の粉末 X 線回折図を Fig. 6 に示す。この図から、アルナイト [KAl₃(SO₄)₂(OH)₆] およびヘマトイト (Fe₂O₃) のピークが認められ、ベースラインがフラットで非晶質の鉱物の含有は少ないと判断できることから、沈殿物は主としてこれらの鉱物から構成されていることが確認された。

アルナイトの一般式は AB₃(XO₄)₂(OH)₆ として与えられており、A には陽イオン (Na, U, K, Ag, NH₄, Pb, Ca, Ba, Sr および REE) が、B には Al, Fe, Cu および Zn 等の八配位のイオンが入る。さらに、XO₄^{y-} には SO₄²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, CrO₄²⁻ 等のイオンが入ることが知られている (Dill, 2000)。一般に元素が鉱物のどこに入るかは、イオン半径が大きく寄与する結晶構造支配則に

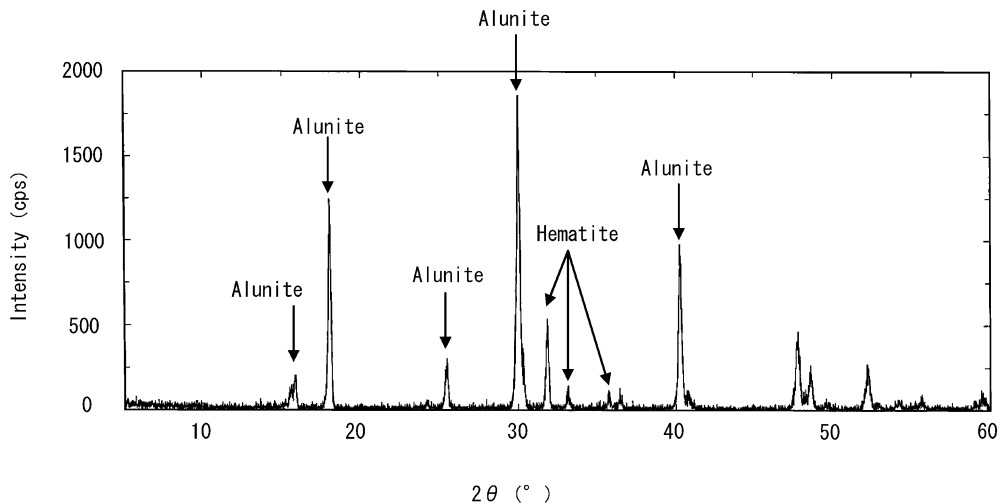


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of deposit produced from heating of the solutions prepared by mixing Yamadaya hotel hot spring water with Heiwaen hot spring water.

図 6 山田屋旅館及び平和園温泉水の混合実験により生成した沈殿物の X 線回折分析結果

従う。生成した沈殿物がアルナイトであれば、A サイトには K および Na のイオン半径 (K : 138 pm, Na : 102 pm ; イオン半径の値は全て Shannon and Prewitt, 1969, 1970) に近い, LREE が置換すると考えられる。また、同様に B サイトには, Fe または Al が, XO_4^{2-} には SO_4^{2-} が入ると考えられる。また、混合実験の加熱前後において溶液中に含まれる含量が減少した元素は Table 5 より Na, K, Fe および Al であることから、これらの元素からなるアルナイトが生成したとすることは妥当である。

試験液中の微量成分についても同様に説明できる。すなわち、LREE とイオン半径の類似する Sr (イオン半径 : 113 pm) および Ba (イオン半径 : 136 pm) の加熱後の濃度が減少しており (Table 6)、これらの元素も LREE と同様に比較的容易に置換していると解釈できる。なお、Rb (イオン半径 : 152 pm) および Cs (イオン半径 : 170 pm) は加熱前後で濃度は減少しなかった。これは、これらの元素は K よりイオン半径が大きく、容易に置換できないためと考えられる。

3.5 LREE と Fe および Al 濃度の減少傾向

混合実験における加熱前後の温泉水中の REE と Fe および Al 濃度とその減少率 (%) を Table 7 および 8 に示す。この結果から Al および Fe 濃度の減少率と LREE の減少率に相関が見られ、特に Al と La との間に強い相関関係が認められた。このことは、LREE は Al とともに沈殿物に取り込まれ、加熱の結果 Al を含む沈殿物 (アルナイト) が生成し、その結果 LREE が温泉水から除去された可能性が高いことを示している。他の合成実験においてもアルナイト中に LREE が相対的に多く取り込まれる傾向が報告されており (長谷川ら, 2004)、アルナイトが生成することにより分別が生じることが強く示唆された。

血の池地獄は高温で中性の Na-Cl 型の熱水と、比較的低温で Fe を多く含む硫酸酸性の熱水の混合により形成されているジャロサイト [$KFe_3(SO_4)_2 \cdot OH_6$] とヘマタイト (Fe_2O_3) が沈殿物として生成している池である (大上ら, 1998 ; 高松ら, 1998)。この池は泉質の異なる温泉水が混合していることから、池水は LREE が相対的に低い REE パターンを示すと考えられたが、A 邸や久香園のように極端に低いパターンではなかった。これは、鉄を含むジャロサイトまたはヘマタイトでは

Table 6 The concentrations of minor elements in the solutions prepared by mixing Yamadaya hotel hot spring water with Heiwaen hot spring water (before and after heating).

表 6 混合実験における加熱前後の温泉水中の微量成分濃度

	V	Mn	Co	As	Rb	Sr	Cs	Ba
	$\mu\text{g L}^{-1}$							
Yamadaya hotel (20 mL)+Heiwaen (20 mL)								
Before heating	80.5	1680	4.6	910	269	759	126	86.8
Heated at 150°C for 4 hr	21.1	1720	4.9	45.8	284	161	123	1.8
Heated at 150°C for 8 hr	13.2	1590	4.8	17.9	287	107	123	1.9
Heated at 200°C for 4 hr	27.4	1760	5.2	52.3	299	150	124	1.9
Yamadaya hotel (40 mL)								
Before heating	161	3350	9.2	ND	92.4	168	4.4	30.5
Heated at 150°C for 4 hr	2.9	3560	10.3	ND	96.6	118	4.6	ND
Heated at 150°C for 8 hr	10.0	3300	9.9	ND	96.3	84.3	4.6	ND
Heated at 200°C for 4 hr	31.6	3730	10.8	ND	89.1	8.3	4.5	ND

ND : not detected

Table 7 The concentrations of REE in the solutions prepared by mixing Yamadaya hotel hot spring water with Heiwaen hot spring water (before and after heating).

表 7 混合実験における加熱前後の温泉水中の希土類元素濃度

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	$\mu\text{g L}^{-1}$													
Yamadaya hotel (20 mL)+Heiwaen (20 mL)														
Before heating	7.0	23.2	3.7	17.5	4.1	1.2	4.2	0.68	3.6	0.74	2.2	0.29	1.9	0.28
Heated at 150°C for 4 hr	2.5	12.1	2.5	14.7	4.1	1.2	4.1	0.64	3.9	0.79	2.3	0.32	2.1	0.31
Heated at 150°C for 8 hr	2.0	11.4	2.5	15.3	4.2	1.2	4.3	0.67	4.1	0.83	2.4	0.34	2.2	0.33
Heated at 200°C for 4 hr	0.64	4.8	1.4	10.5	3.6	1.1	3.7	0.59	3.6	0.73	2.1	0.30	1.9	0.29
Yamadaya hotel (40 mL)														
Before heating	14.0	46.3	7.4	34.9	8.3	2.4	8.4	1.4	7.3	1.5	4.3	0.58	3.8	0.56
Heated at 150°C for 4 hr	10.9	39.9	6.6	33.4	8.3	2.4	8.1	1.3	7.6	1.5	4.5	0.63	4.0	0.60
Heated at 150°C for 8 hr	8.8	35.6	6.3	32.9	8.3	2.4	8.2	1.3	7.8	1.6	4.6	0.65	4.2	0.62
Heated at 200°C for 4 hr	0.36	4.8	2.1	19.2	7.1	2.1	7.6	1.2	7.3	1.5	4.3	0.61	3.9	0.60

Table 8 The decrease rate of concentrations of LREE, Al and Fe in the solutions prepared by mixing Yamadaya hotel hot spring water with Heiwaen hot spring water (before and after heating).

表 8 混合実験における加熱前後の温泉水中軽希土類元素, Al および Fe 濃度の減少率

	La	Ce	Pr	Nd	Al	Fe
	%					
Yamadaya hotel (20 mL)+Heiwaen (20 mL)						
Heated at 150°C for 4 hr	64.5	47.8	31.5	15.7	64.9	59.5
Heated at 150°C for 8 hr	71.3	50.9	30.8	12.4	79.6	98.2
Heated at 200°C for 4 hr	90.9	79.4	61.5	39.6	92.0	98.3
Yamadaya hotel (40 mL)						
Heated at 150°C for 4 hr	22.6	13.8	9.9	4.3	14.3	88.8
Heated at 150°C for 8 hr	37.7	23.3	14.9	5.8	26.3	94.0
Heated at 200°C for 4 hr	97.4	89.6	71.1	45.0	79.3	92.0

REE の大きな分別を生じないことを示しており, LREE が選択的に沈殿物に取り込まれるにはアルナイトが大きく寄与しているものと考えられる。

3.6 アルナイトの過飽和度の試算

混合実験により生成した沈殿物の蛍光 X 線装置を用いた元素定性分析と粉末 X 線回折による鉱物種同定, さらに沈殿生成前後の温泉水中の主要・微量成分の測定により, アルナイトが生成し, REE の挙動をコントロールした可能性が高いことが示された。

そこで, 混合実験においてアルナイトが沈殿したことを, 加熱前後のアルナイトの過飽和度を熱力学的に計算して評価した。計算方法は以下の通りである。

- (1) 溶液中の各化学種の濃度からイオン強度を算出する。
- (2) このイオン強度と各種イオンの大きさを考慮し評価するため, Extended Debye-Hückel 式

Table 9 Saturation index for alunite of the solutions prepared by mixing Yamadaya hotel hot spring water with Heiwaen hot spring water (before and after heating).

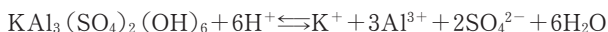
表 9 混合実験におけるアルナイトの過飽和度

Temperature	Heating period	Saturation index
150°C	Before heating	6.15
	Heated for 4 hr	3.90
	Heated for 8 hr	2.88
200°C	Before heating	9.53
	Heating for 4 hr	4.14

Mixture ratio : Yamadaya hotel (20 mL) + Heiwaen (20 mL)

を用いて活量係数を計算する。

- (3) 前項で算出した活量係数およびアルナイトの溶解平衡式



から活動度積 Q を算出する。

- (4) アルナイトの溶解度積 K_{sp} (Reed and Spycher, 1992) と, (3) で算出した活動度積を用いて飽和指数 SI を計算する。

ここで, $SI < 1$ のとき不飽和, $SI = 1$ のとき飽和, $SI > 1$ のとき過飽和を示す。

飽和指数の計算結果を Table 9 に示す。150°C, 200°C のいずれにおいても, 加熱後のアルナイトの飽和指数は加熱前と比較して大きく減少したことが示されており, アルナイトが溶液から析出したことを支持する結果が得られた。

4. ま と め

大分県別府北部の熱水地域で採取した温泉水中の REE 濃度, REE パターンを解析した結果, 泉質によって REE パターンに明瞭な違いが認められた。すなわち, 塚原温泉や明礬温泉のような pH2 以下の H-SO₄ 型の温泉水は REE 濃度が高く, 温泉母岩 (安山岩) の REE パターンを示した。ジャロサイトやヘマタイトからなる鉄質沈殿物の見られる pH3 付近の血の池地獄の温泉水 (H-Na-Cl-SO₄ 型) では若干 LREE が少ない REE パターンを示し, さらに pH が上昇した pH4 付近の H-Na-Cl-SO₄ 型温泉水では, 極端に LREE が低い REE パターンを示した。pH6 以上の Na-Cl 型温泉水は, REE 濃度が低く, REE パターンがフラットであった。

温泉水を用いた室内での水熱混合実験から, Na-Cl 型熱水と H-SO₄ 型熱水が混合して H-Na-Cl-SO₄ 型の酸性食塩泉の温泉水が生成する場合, LREE は析出したアルナイト $[\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ に取り込まれ, 温泉水から選択的に除去されることを確認し (LREE とイオン半径の近い, 沈殿物中の K が LREE と置換していると考えられる), 実際の H-Na-Cl-SO₄ 型温泉水の特徴を説明できることを示した。

以上の結果から, REE は泉質の異なる熱水の混合条件やその流動過程などを考察する上で有用な指標であることが明らかとなった。

今後は, ジャロサイト $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2\text{OH}_6]$ では, LREE が極端に低い REE パターンを示さない理由を明らかにする必要がある。また, 沈殿物に LREE が取り込まれる過程を解明するためには, SEM-EDS (走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置) 等を用いた解析が有用であると考

える。さらに、REE パターンを数値化した評価方法の検討や LREE と HREE 間で分配が生じる理由を解明することも重要な研究課題になると考える。

謝 辞

温泉水の採取に際しては、多くの方々のご理解とご協力をいただいた。記して感謝の意を表します。

引用文献

- Dill, H.G. (2000) : The geology of aluminum phosphates and sulfates of the alunite group minerals : a view, *Earth-Science Reviews*, **53**, 35-93.
- 長谷川潤, 木川田喜一, 大井隆夫 (2004) : 合成アルナイトにおけるランタノイド元素の相互分別, 第 51 回日本地球化学会年会講演要旨集, 264.
- 加藤尚之, 高松信樹, 北岡豪一, 大沢信二, 由佐悠紀 (1994) : Rb 及び Cs 含量から見た別府温泉における地熱流体の移動過程. *温泉科学*, **44**, 183-198.
- Kikawada, Y., Oi, T., Ossaka, T., Kakihana, H. and Honda, T. (1995) : Leaching of lanthanoids from andesitic rocks by acidic aqueous solutions, *Geochemical Journal*, **29**, 67-84.
- 木川田喜一, 大井隆夫, 本多照幸 (1999) : 本邦中性温泉水中のランタノイド元素存在量, *温泉科学*, **49**, 8-17.
- 北岡豪一, 由佐悠紀, 神山孝吉, 大沢信二, Stewart, M.K., 日下部実 (1993) : 水素と酸素の安定同位体比からみた別府温泉における地熱流体の移動過程. *地下水学会誌*, **35**, 287-305.
- Masuda, A., Nakamura, N. and Tanaka, T. (1973) : Fine structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**, 239-248.
- Masuda, A. (1975) : Abundance of monoisotopic REE consistent with the Leedey chondrite values. *Geochemical Journal*, **9**, 183-184.
- Matsubaya, O., Sakai, H., Kusachi, I. and Satake, H. (1973) : Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems. *Geochemical Journal*, **7**, 123-151.
- 大沢信二, 由佐悠紀, 北岡豪一 (1994) : 別府温泉南部地域における温泉水の流動経路. *温泉科学*, **44**, 199-208.
- 大沢信二, 由佐悠紀 (1996) : 温泉水の化学組成から推定される別府北部地域の地下温泉水の流動経路 (研究課題番号 05452078). 地熱流体流動過程と地下構造に関する研究. 平成 7 年度科学研究費補助金 (一般研究 B) 研究成果報告書, 103-114.
- 大上和敏, 大沢信二, 中川理恵子, 高松信樹, 由佐悠紀 (1998) : 別府血の池地獄の色彩変化に関わる沈殿物の鉱物組成・温泉水の化学組成の変化. *温泉科学*, **47**, 157-165.
- 小坂丈予, 小坂知子, 平林順一, 大井隆夫, 大場 武, 野上健治, 木川田喜一, 山野眞由美, 油井瑞明, 福原英城 (1997) : 群馬県草津白根山火口湖“湯釜”の水質変化と火山活動. *地球化学*, **31**, 119-128.
- Reed, M.H. and Spycher, N. (1992) : SOLTHERM : Data base of equilibrium constants for aqueous gas equilibria, Department of Geological Science, University of Oregon.
- 真田哲也, 高松信樹, 吉池雄蔵, 今橋正征, 樋口英雄 (2002) : 秋田県玉川温泉における温泉水中の REE の経年変化と地球化学的挙動. *陸水学雑誌*, **63**, 135-145.
- 真田哲也, 田中佳孝, 山崎 一, 高松信樹 (2006) : 福島県裏磐梯沼尻水系における酸性河川水中の

- REE の地球化学. 陸水学雑誌, **67**, 13-21.
- Sanada, T., Takamatsu, N. and Yoshiike, Y. (2006) : Geothermal interpretation of long-term variations in rare earth element concentrations in acidic hot spring waters from the Tamagawa geothermal area, Japan. *Geothermics*, **35**, 141-155.
- Shannon, R.O. and Prewitt, C.T. (1969) : Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallography*, B25, 925-946.
- Shannon, R.O. and Prewitt, C.T. (1970) : Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallography*, B26, 1046-1048.
- Sturchio, N.C., Ohsawa, S., Sano, Y., Arehart, G., Kitaoka, K., Yusa, Y. (1996) : Geochemical characteristics of the Yufuin outflow plume, Beppu hydrothermal system, Japan. *Geothermics*, **25**, 215-230.
- 高久雄一, 工藤友華, 木村盛児, 林 匠馬, 太田郁子, 長谷川英尚, 植田真司 (2002) : 環境水中の希土類元素のイミノ二酢酸キレート樹脂ディスク予備濃縮/誘導結合プラズマ質量分析法による定量. *分析化学*, **51**, 539-544.
- 高松信樹, 大上和敏, 大沢信二, 加藤尚之, 由佐悠紀 (1998) : 別府血の池地獄沈殿物コアの主要および微量元素の鉛直分布. *温泉科学*, **48**, 36-43.
- 吉田 裕 (1990) : 北海道濁川盆地および周辺の温泉に関する化学的考察. *地球化学*, **24**, 65-77.