



原 著

福島県の岳温泉および高湯温泉の地球化学的特徴と 化学成分の起源

真田哲也^{1)*}, 井上源喜²⁾, 長島秀行³⁾

(平成 25 年 3 月 11 日受付, 平成 25 年 6 月 10 日受理)

Geochemical Characteristics and Chemical Components in Dake and Takayu Hot Springs, Fukushima Prefecture in Japan

Tetsuya SANADA^{1)*}, Genki I. MATSUMOTO²⁾ and Hideyuki NAGASHIMA³⁾

Abstract

We studied water quality, major chemical components and rare earth elements (REE, Ce-Lu) in Dake and Takayu Hot Spring sources to clarify their geochemical characteristics, and carried out chemical analyses of rock samples and dissolution experiments of REE in rocks with different pH and time variation to elucidate their chemical components in the hot spring waters as well as to estimate alteration levels of parent source rocks.

Water temperature, pH, oxidation-reduction potential (ORP) and electric conductivity of Dake Hot Springs ranged from 31.2-87.1°C, 2.5-2.9, -112-198 mV and 73-194 mS/m, respectively. Major cations were Ca²⁺, Na⁺, Al³⁺, Mg²⁺ and K⁺ with decreasing abundance, whereas anions were mostly SO₄²⁻ with small amounts of Cl⁻. Dake and Takayu Hot Springs are characterized by the abundance of Al³⁺ with sulfuric acid acidity. REE were detected ppb levels following Oddo-Harkins's rule. Two types of REE patterns were observed. Namely, pattern 1 and 2 were extensive erosion of parent rocks, relatively small erosion of parent rocks, respectively. Dissolution experiments of REE from parent rocks revealed that light REE (LREE, Ce-Eu) dissolved more easily than that of heavy REE (HREE, Gd-Lu). The latter is considered to be present in relatively decomposable minerals such as feldspar.

¹⁾ 東邦大学大学院理学研究科 〒274-8510 千葉県船橋市三山 2-2-1. 現在: (公財)日本分析センター, むつ分析科学研究所, 〒035-0064 青森県むつ市港町 4-24. ¹⁾ Graduate School of Science, Toho University, Miyama 2-2-1, Funabashi, 274-8510, Japan. Present address: Mutsu Analytical Sciences Laboratory, Japan Chemical Analysis Center, Minatomachi 4-24, Mutsu, Aomori 035-0064, Japan. *Corresponding author: E-mail t-sanada@jcac.or.jp, TEL +81-0175-22-9190, FAX +81-0175-31-0873.

²⁾ 大妻女子大学社会情報学部 〒206-8540 東京都多摩市唐木田 2-7-1. ²⁾ School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Karakida 2-7-1, Tama, Tokyo 206-8540, Japan.

³⁾ 東京理科大学理学部 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3, 連絡先: 〒349-0144 埼玉県蓮田市椿山 2-2-10. ³⁾ Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan. Contact address: Tsubakiyama 2-2-10, Hasuda, Saitama 349-0144, Japan.

Key words : Dake Hot Springs, Takayu Hot Springs, Water quality, Major chemical components, Rare earth elements, Source rocks

要 旨

福島県北西部には活火山の安達太良火山(安達太良山, 鉄山, 箕輪山などからなる)があり, 鉄山山頂近くのくろがね小屋付近には岳温泉の源泉がある. 岳温泉の源泉はくろがね小屋付近の十数カ所から温泉水が集められ, 約 8 km 流下して岳温泉に供給されている. また, 岳温泉の北方 12 km には火山性酸性泉の高湯温泉の源泉がある. 本研究では岳温泉および高湯温泉源泉の水質, 主要化学成分および希土類元素(Ce~Lu)などの化学的特徴を明らかにし, 化学成分の起源を解明するために岩石の分析および岩石から硫酸溶液による希土類元素の溶出実験を行った. 岳温泉と高湯温泉の温泉水は酸性(pH 2.5~2.9)で, 水温は 31.2~87.1°C, 酸化還元電位は -112~198 mV, 電気伝導度は 73~194 mS/m であった. 主な陽イオンは Ca^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} および K^+ で, 陰イオンは SO_4^{2-} が大部分で少量の Cl^- が含まれていた. 特に Al^{3+} 濃度が高く, 硫酸酸性であることが岳温泉および高湯温泉の特徴である. 希土類元素濃度は ppb レベルで Oddo-Harkins 則に従っていることが示された. 岳温泉および高湯温泉では, 湧出母岩の変質の程度により 2 種類の REE パターンがみられた. 岩石の溶出実験結果より, 軽希土類元素(Ce~Eu)は重希土類元素(Gd~Lu)より分解されやすい鉱物(例えば, 長石類)に相対的に多く含まれていると考えられる.

キーワード: 岳温泉, 高湯温泉, 水質, 主要化学成分, 希土類元素, 湧出母岩

1. はじめに

安達太良火山は, 東北日本火山フロント沿いの北緯 37 度 37 分, 東経 140 度 17 分付近に位置する安達太良山(標高 1,700 m), 鉄山(1,709 m), 箕輪山(1,718 m)などからなる火山で, 数万年前までマグマ噴火を繰り返していた活発な活火山である(藤縄・鎌田, 2005). 山元・坂口(2000)は安達太良火山のテフラ層序から, 過去約 25 万年間の噴火活動を明らかにし, 最近 1 万年間では, 沼の平火口においてブルカノ式噴火が 0.5~2 千年間隔で繰り返され, 最後のマグマは 2.4 千年前に起きていると報告している. 安達太良火山の主要山体は安山岩溶岩や安山岩火砕流などで構成され(山元・坂口, 2000; 藤縄・鎌田, 2005), 鉄山山頂近くのくろがね小屋付近には岳温泉の源泉がある. 岳温泉の源泉は代表的な火山性の酸性泉で, くろがね小屋付近の十数カ所からの温泉水が集められ, 約 8 km 流下して岳温泉に供給されている. さらに, 岳温泉から北へ 12 km の位置には火山性の酸性泉である高湯温泉がある. 高湯温泉の近くには吾妻連峰の火山群があり, いまでも一切経山(標高 1,949 m)では活発な噴気活動が見られる(国土交通省, 2013).

火山地域の温泉の成因, 湧出機構の解明および温泉水の流動経路の地球化学的解明には, 主要化学成分(高松, 1986; 木川田ら, 2002)や δD や $\delta^{18}\text{O}$ などの安定同位体比(Sakai and Matsubaya, 1974; 武藤・松葉谷, 2002)などの研究が行われている. 中村ら(1973)は安達太良山周辺の地球化学的研究を行い, 標高と化学成分の関係を報告している. 近年では, 微量化学成分を用いた地球化学的研究も行われており, 温泉水や地下水の起源の推定ならびに地球化学的プロセスを解明するために, REE は有効な手段となっている(Kikawada *et al.*, 1993, 1995; 真田ら, 2002). また, REE 濃度を太陽系形成初期の隕石(コンドライト)の REE 濃度で規格化したものは REE パターンと呼ばれ, 地球進化におけるマントルと大陸地殻などでの固相と液相の分離, 水-岩石相互作用などの固体と液体の間で起こった作用ならびに溶解または固化の進行状況などを知る手がかりに利用されている. 真田ら(2002)は秋田県の玉川温泉大沸泉における長期間の REE 濃度の変動の研究から, REE 濃度の経年変化は硫酸イオン濃度の変動と同期しており, 温泉水中の硫酸イオン濃度の

増加に伴い, REE 濃度が高くなることを見いだしている. また, その際すべての REE が均一に増加するのではなく, 軽希土類元素 (LREE, La~Eu) の濃度が重希土類元素 (HREE, Gd~Lu) よりも相対的に増加することを示している. さらに, 真田ら (2006) は, 福島県裏磐梯沼尻水系における酸性河川水中の REE の地球化学的研究により, REE パターンは未変質岩石のそれと同様であると報告している.

本研究では福島県の岳温泉および高湯温泉の水質, 主要化学成分および微量成分として REE の濃度を測定し, これらの温泉の地球化学的特徴を明らかにした. また, 岩石の主要化学成分および硫酸溶液による岩石からの REE の溶出実験を行い, これらの化学成分の起源を推定した. さらに, 主要化学成分, REE 濃度およびコンドライトで規格化した REE パターンを指標として各温泉を相互に比較検討し, 岳温泉および高湯温泉の湧出母岩の変質の度合いを見積もった. なお, 希土類元素 (REE) はスカンジウム (Sc), イットリウム (Y) およびランタノイド (La~Lu) の 17 元素からなる元素群であるが, 本研究ではランタノイド 15 元素のうちの放射性元素のプロメチウム (Pm) を除く 14 元素を REE として扱った.

2. 材料と方法

2.1 試料, 試薬および試料の調製

1) 温泉および岩石試料

試料は 2007 年 9 月 15 日に高湯温泉 2 カ所, 11 月 9 日に岳温泉源泉 15 カ所で採取した. 試料採取地点を Fig. 1 に示す. また, 同年 9 月 15 日には高湯温泉で比較的未変質の岩石の採取を行い, 11 月 9 日には岳温泉の源泉付近で変質の程度の異なる 3 種類の岩石を採取した.

2) 試薬

試薬は全て特級 (和光純薬工業) および分析用超高純度試薬 (多摩化学工業製, TAMAPURE-AA-100) を用いた. REE 標準液は多元素同時標準溶液 10 ppm (SPEX Industries, Inc 製) を用いて希釈した. 試薬の希釈および器具の洗浄には超純水製造装置 (日本ミリポア社製 Milli-Q Element A-10) により製造した超純水を用いた.

3) 温泉試料の調製

主要成分分析および Ca, Mg, Al 測定用としては, 温泉水を孔径 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過して 10 mL をスピッツ管に採取し, SiO_2 測定用として 10 mL をスピッツ管に採取した. Ca, Mg, Fe 測定用には 10 mol/L 硝酸 0.01 mL を添加し, SiO_2 測定用には 10 mol/L 塩酸 0.01 mL を添加し保存した. REE 測定用試料は孔径 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過後スピッツ管に採取し, 10 mol/L 硝酸 0.01 mL を添加して保存した.

4) バッチ法による岩石の溶出実験

溶出実験はバッチ法により行った (Fig. 2; 真田ら, 2003). 岳温泉と高湯温泉の主要成分が共に硫酸酸性であること, さらに pH と温度を考慮して溶出実験に用いた溶液の硫酸イオン濃度は, (a) pH 約 1 (約 5×10^{-2} mol/L), (b) pH 約 2 (約 5×10^{-3} mol/L), (c) pH 約 3 (約 5×10^{-4} mol/L) の溶液とした. 温度は $60 \pm 3^\circ\text{C}$ に設定し, 回転速度は 200 rpm で実験を行った.

硫酸溶液 300 mL を Fig. 2 に示す反応容器に入れ, 岳温泉源泉付近で採取した岩石 (岳岩石 1) を 200 メッシュ以下に粉碎して正確に 5 g 秤りとり, 反応容器に入れテフロン製の攪拌子で攪拌した. 今回の実験では 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 360 min の一定時間ごとに試料を 10 mL 採取した. 採取した試料は直ちに $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し, 分析試料として保存した.

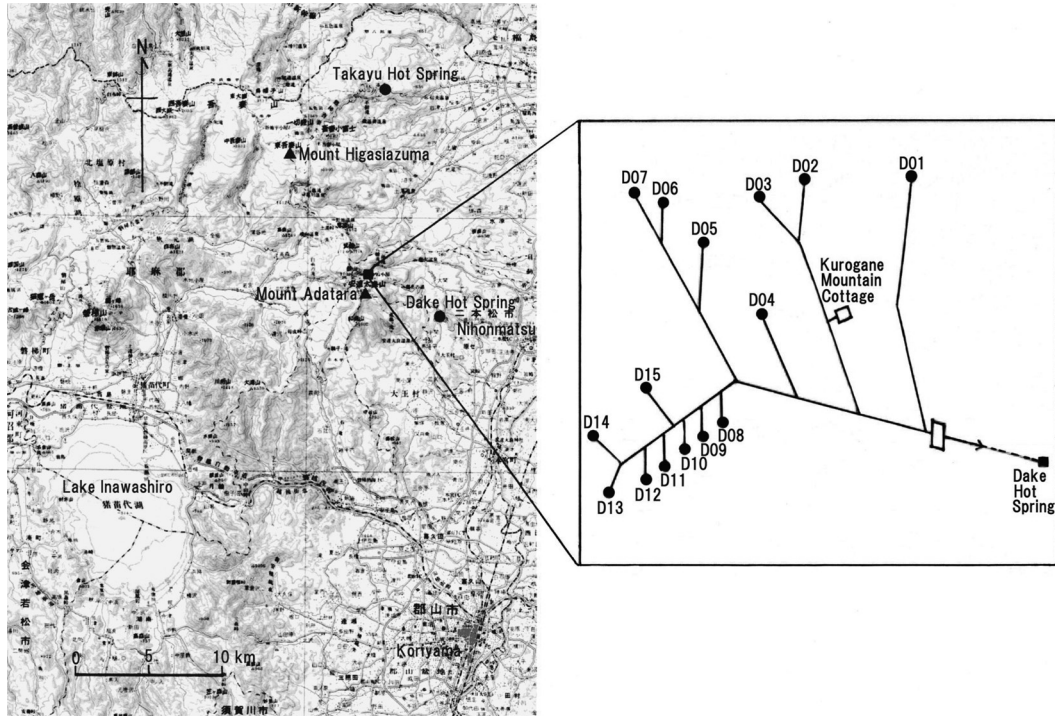


Fig. 1 Sampling localities of Dake and Takayu Hot Springs in Adataru and Azuma Volcanoes, Northwest Fukushima Prefecture. Most Dake Hot Springs are located within 100m.

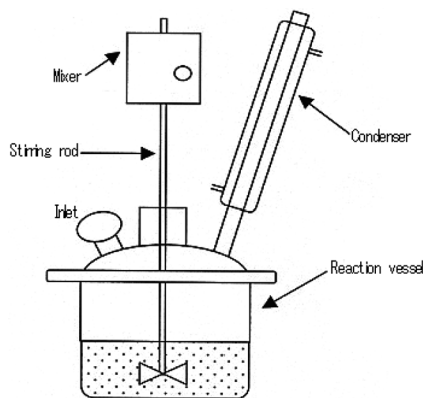


Fig. 2 Experimental apparatus used in the dissolution of chemical elements in rock samples (Sanada *et al.*, 2003).

2.2 測定

1) 温泉水

温泉水の水温は CUSTOM 製 CT-500, pH, ORP は東亜電波工業製 HM-14P, 電気伝導度は東亜電波工業製 CM-14P を用いて採取時に現地でそれぞれ測定した。また、主要成分の陽イオンは原子吸光光度計 (HITACHI 製 A-1000), 吸光光度計 (HITACHI 製 U-3210) 及び誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (SEIKO 製 SPS3000), 溶存ケイ素はモリブデン青法で定量し SiO_2 で示した。陰イオンはイオンクロマトグラフ (Dionex 製 ICS-90) を用いて測定した。

2) 岩石

試料 0.05 g を精秤したのち硝酸, フッ化水素酸および過酸化水素水を加え, 加圧分解装置 (サンプラテック製 Super 耐圧分解容器) で分解した。その後, 分解液をテフロン皿へ移し, ホットプレート上で蒸発乾固させフッ化水素酸を完全に取り除いた。これに 1.0 mol/L 硝酸を添加し 100 mL に定容した。また, SiO_2 は試料をアルカリ溶融後, 塩酸で溶解し残渣をろ過した。これを白金ろ過しに入れ灰化し秤量した後, フッ化水素酸を加えて蒸発乾固し放冷後, 秤量して SiO_2 濃度を求めた。

主要成分の陽イオンは原子吸光光度計 (HITACHI 製 A-1000 型) および誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (SEIKO 製 SPS3000 型) を用いて測定した。SiO₂, H₂O (+), H₂O (-) は重量法で定量した。また, REE 濃度は誘導結合プラズマ質量分析装置 (Hewlett Packard 製 HP 4500) を用いて内標準元素に In を添加し測定した。なお, La はバックグラウンドが高く定量下限値が高かったため, 今回の結果からは除外した。また, 岩石に含まれる鉱物を同定するため, 粉末 X 線回折分析計 (リガク製 RINT 2500 VHF) による測定も行った。

3. 結果および考察

3.1 岳温泉および高湯温泉の水質および化学成分の特徴

1) 水質

岳温泉および高湯温泉の水温, pH, 酸化還元電位 (ORP), 電気伝導度を Table 1 に示す。岳温泉の水温は 31.2~87.1℃で源泉により大きく異なった。また pH は, 2.5~2.9 と変動は小さかったが, ORP は -112~198 mV と大きく変動した。また, 電気伝導度は, 73~194 mS/m で 2 倍以上の大きな変動となっている。岳温泉の水温, ORP および電気伝導度の違いは, 湧出経路が異なるためと考えられ, 特に D01, D02 および D15 は, 水温が低く ORP がプラスであった。一方, 高湯温泉の水温 (44.2, 50.7℃), pH (2.9, 2.9), ORP (-94, -100 mV) および電気伝導度 (159, 171 mS/m) は大きく異ならず湧出経路が同様と推定される (Table 1)。

Table 1 Water temperature, pH, oxidation-reduction potential (ORP) and electric conductivity of Dake and Takayu Hot Springs.

Sample No.	Water Temp. (°C)	pH	ORP* (mV)	Electric cond. (mS/m)	Sampling date
Dake Hot Spring					Nov. 9, 2007
D01	33.0	2.9	198	97	
D02	47.8	2.5	89	194	
D03	63.3	2.7	- 13	166	
D04	57.2	2.8	- 39	110	
D05	75.2	2.6	- 26	191	
D06	79.7	2.6	- 42	182	
D07	84.2	2.7	- 57	147	
D08	81.8	2.8	- 71	104	
D09	76.9	2.9	- 87	99	
D10	79.4	2.7	- 63	135	
D11	73.3	2.5	- 21	171	
D12	87.1	2.9	- 95	100	
D13	84.0	2.8	-101	106	
D14	52.6	2.9	-112	97	
D15	31.2	2.9	14	73	
Takayu Hot Spring					Sep. 15, 2007
Tamagonoyu	44.2	2.9	- 94	159	
Takinoyu	50.7	2.9	-100	171	

*: Platinum combination type electrode (PTS-2019C)

2) 主要化学成分

岳温泉の陽イオン濃度は、 Na^+ が 11.7~25.6 mg/L, K^+ が 2.22~8.92 mg/L, Ca^{2+} が 16.4~37.9 mg/L, Mg^{2+} が 3.78~11.6 mg/L および Al^{3+} が 6.37~37.2 mg/L と 2 倍以上変動した (Table 2). 我が国の代表的な酸性泉である秋田県の玉川温泉 (岩崎, 1979; 梅津, 1993; 吉池, 1993) や草津温泉 (木川田ら, 2006) でも陽イオンの主要成分として Al^{3+} がかなり多く含まれている. 岳温泉の酸性泉でも Al^{3+} 濃度がかなり高いことが示された. 岳温泉の陽イオンの当量値の割合をみると Al^{3+} は D02 や D03, D05, D06 ではかなり高く, 最大 57% (D02) となっている (Fig. 3). 高湯温泉も硫酸酸性泉のため, Al^{3+} 濃度も岳温泉と同様に比較的高いことが明らかになった (Table 2).

岳温泉の陰イオンは, Cl^- が 1.12~4.98 mg/L, SO_4^{2-} が 219~674 mg/L であった (Table 2). 陰イオンの大部分は SO_4^{2-} であり Cl^- はそれと比較してわずかである. 玉川温泉や草津温泉の温泉水は SO_4^{2-} と Cl^- が多く含まれているのと比較すると大きく異なる点である (梅津, 1993; 吉池, 1993; 木川田ら, 2006). なお, 高湯温泉の Cl^- 濃度は岳温泉と比較して一桁高い値となっており, 陰イオンの組成が岳温泉と異なる. 岳温泉の可溶性のシリカ濃度は 35.3~74.9 mg/L (SiO_2) と多く含まれており, 母岩の変質が進行していると思われる. 岳温泉の鉄 (ΣFe) は少量 (0.05~4.75 mg/L) 含まれており, 高湯温泉も岳温泉と同様の主要陽イオン成分組成であり, 安達太良火山や吾妻連峰地域の火山性温泉の特徴といえる. このことは中村ら (1973) が安達太良火山の鉄山付近で採取した温泉水の特徴とも調和的である.

3) 希土類元素

岳温泉の REE 濃度の範囲は, Ce が 1.96~8.74 $\mu\text{g/L}$, Pr が 0.33~1.32 $\mu\text{g/L}$, Nd が 1.46~6.01 $\mu\text{g/L}$, Sm が 0.47~1.59 $\mu\text{g/L}$, Eu が 0.18~0.48 $\mu\text{g/L}$, Gd が 0.79~1.96 $\mu\text{g/L}$, Tb が 0.18~0.40 $\mu\text{g/L}$, Dy が 0.94~2.38 $\mu\text{g/L}$, Ho が 0.21~0.51 $\mu\text{g/L}$, Er が 0.55~1.39 $\mu\text{g/L}$, Tm が 0.08~0.19 $\mu\text{g/L}$, Yb が 0.41~

Table 2 Major chemical components of Dake and Takayu Hot Springs (mg/L).

Sample No.	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	ΣFe	Cl^-	SO_4^{2-*}	SiO_2
Dake Hot Spring									
D01	13.2	4.53	31.2	8.56	12.4	1.27	1.12	296	64.6
D02	15.5	5.10	31.6	9.45	37.2	4.75	1.40	674	72.3
D03	17.3	4.34	33.3	10.2	35.1	0.86	1.69	578	74.9
D04	17.6	5.19	24.6	6.97	11.4	1.37	3.08	306	48.7
D05	16.7	4.83	35.3	11.4	31.2	0.68	1.81	650	53.8
D06	17.6	4.80	36.9	11.6	29.5	0.05	2.03	654	52.8
D07	20.6	4.56	37.9	11.3	16.2	0.16	3.14	495	50.0
D08	23.9	6.56	33.5	9.05	7.00	0.24	4.41	340	48.1
D09	22.4	6.23	29.7	8.06	6.37	0.21	4.26	293	41.4
D10	23.0	5.05	36.7	10.0	8.39	0.53	4.36	395	46.4
D11	22.1	5.57	36.2	9.45	11.8	1.34	4.03	484	44.3
D12	25.3	6.97	32.1	8.46	7.54	0.32	4.82	331	44.5
D13	25.6	7.33	32.9	8.66	7.81	0.41	4.77	357	45.7
D14	25.0	8.92	31.0	6.57	11.4	0.28	4.98	294	35.6
D15	11.7	2.22	16.4	3.78	10.7	0.67	1.46	219	35.3
Takayu Hot Spring									
Tamagonoyu	24.9	24.9	88.7	27.4	25.2	0.09	61.0	605	76.9
Takinoyu	59.8	23.6	90.8	26.2	30.2	0.01	61.6	673	75.4

*Containing HSO_4^- .

1.14, Lu が 0.09~0.19 $\mu\text{g/L}$ であり ppb レベルで検出された (Table 3). 原子番号が偶数の REE 濃度が高く奇数の原子番号の REE 濃度が低い, 典型的な Oddo-Harkins 則に従うことが確認された. 高湯温泉の REE 濃度も岳温泉と同様であった (Table 3).

岳温泉および高湯温泉の REE パターンを Fig. 4 に示す. また, REE パターンを 2 種類に分類し

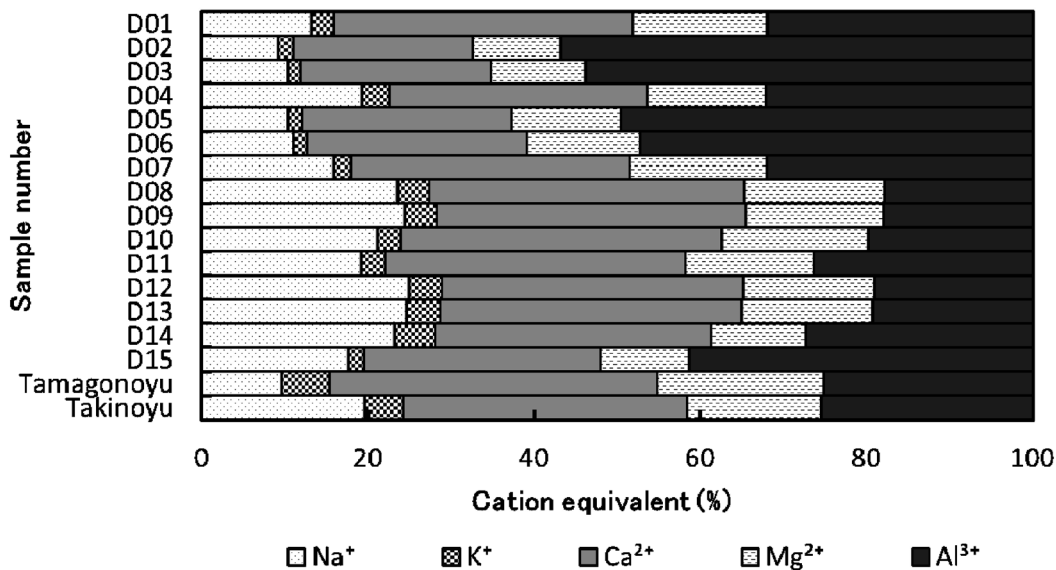


Fig. 3 Relative abundance of cation equivalents in Dake and Takayu Hot Springs.

Table 3 Concentration of REE in Dake and Takayu Hot Springs ($\mu\text{g/L}$).

Sample No.	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Dake Hot Spring													
D01	1.96	0.33	1.71	0.70	0.25	1.04	0.23	1.41	0.30	0.88	0.13	0.76	0.14
D02	7.41	1.09	4.99	1.32	0.42	1.69	0.36	2.10	0.45	1.23	0.17	1.00	0.17
D03	6.93	1.12	5.39	1.47	0.46	1.90	0.40	2.38	0.51	1.39	0.19	1.14	0.19
D04	2.87	0.45	2.08	0.70	0.23	1.10	0.26	1.52	0.33	0.89	0.13	0.66	0.12
D05	8.74	1.32	5.97	1.59	0.48	1.96	0.40	2.24	0.48	1.32	0.18	1.02	0.17
D06	8.42	1.28	6.01	1.55	0.46	1.93	0.39	2.31	0.48	1.35	0.17	1.00	0.17
D07	4.98	0.82	4.06	1.19	0.37	1.73	0.38	2.23	0.48	1.33	0.18	0.98	0.17
D08	2.28	0.41	2.05	0.74	0.25	1.31	0.33	2.00	0.44	1.17	0.15	0.89	0.14
D09	1.98	0.35	1.77	0.68	0.22	1.12	0.29	1.79	0.39	1.05	0.14	0.77	0.13
D10	2.47	0.44	2.25	0.81	0.27	1.46	0.35	2.21	0.48	1.30	0.17	0.94	0.16
D11	3.09	0.49	2.42	0.81	0.27	1.35	0.33	2.01	0.45	1.19	0.16	0.91	0.15
D12	2.00	0.35	1.84	0.67	0.23	1.19	0.31	1.97	0.44	1.16	0.15	0.84	0.14
D13	2.22	0.39	1.95	0.69	0.24	1.21	0.31	1.84	0.41	1.13	0.15	0.80	0.14
D14	2.80	0.33	1.46	0.47	0.18	0.79	0.20	1.19	0.26	0.70	0.10	0.56	0.10
D15	3.64	0.52	2.41	0.66	0.20	0.81	0.18	0.94	0.21	0.55	0.08	0.41	0.09
Takayu Hot Spring													
Tamagonoyu	4.03	0.83	4.91	1.66	0.48	2.13	0.40	2.28	0.48	1.34	0.18	1.15	0.19
Takinoyu	4.61	0.88	5.09	1.67	0.48	2.10	0.38	2.28	0.49	1.33	0.19	1.10	0.18

Table 4 Classification of REE pattern of Dake and Takayu Hot Springs.

Classification	REE pattern	Hot spring
Pattern 1	Enrichment abundance of HREE and slightly decreasing	D01, D04, D07, D08, D09, D10, D11, D12, D13, D14
Pattern 2	Convex LREE and decreasing abundance of HREE with weak negative Eu anomaly	D02, D03, D05, D06, D15, Takayu Tamagonoyu, Takayu Takinoyu

た結果を Table 4 に示す。温泉水中の REE は主として、水-岩石相互作用によって岩石から溶出してくると考えられる。このことは REE 濃度および REE パターンが、湧出母岩の種類ばかりでなく湧出母岩の変質度の推定に利用できると考えられる。秋田県の玉川温泉大沸泉における長期間の経年変化の調査から、 SO_4/Cl 比が大きいと、LREE と HREE では LREE の変化が著しく、LREE/HREE 比が高くなることが報告されている (真田ら, 2002)。すなわち、硫酸酸性の熱水が未変質の岩石を通過すると、REE パターンは LREE 側が持ち上がるパターンになると考えられる。

このことを岳温泉および高湯温泉でみると、D01, D04, D07, D08, D09, D10, D11, D12, D13, D14 の温泉では REE 濃度が低く、かつ LREE 濃度が HREE 濃度より低いパターン (パターン 1) となっている。これに対して D02, D03, D05, D06, D15, 卵の湯, 滝の湯は他のパターンと比較して REE 濃度が相対的に高く LREE が凸型で HREE より高くなっており、全体的には右下りのパターン (パターン 2) に分類される (Fig. 4)。

REE は通常 3 価であるが、岩石が還元的な雰囲気でもグマから晶出した場合、Eu は 2 価に還元され 3 価のものと共存する。その際、 Eu^{2+} は他の REE と比較してイオン半径が異なることからマグマからの分化の過程で他の REE と異なる挙動を示す。従って、岩石中の REE 濃度を測定しコンドライトで規格化して Eu の異常 (アノマリー) の有無を調べることで、マグマから晶出する際の分別作用の程度や酸化還元状態を推定することが出来る。温泉水中の希土類元素は、湧出母岩が起源であると考え、その希土類元素濃度は温泉水に反映されることになる。パターン 2 に分類した試料は程度の差はあるが Eu の負のアノマリーがみられ、湧出母岩が還元的環境で晶出したと推定される。

3.2 化学成分の起源

1) 岩石の主要成分と硫酸溶液による希土類元素の溶出実験

岳温泉および高湯温泉付近で採取された岩石の主要成分組成を Table 5 に示す。これらの岩石の化学成分の合計は 99% 以上で分析結果は妥当と考えられる。岳温泉の SiO_2 濃度は 3 試料とも 70% 以上と高く、X 線回折分析においても結晶性の鉱物種が見出されなかったことから安山岩の変質岩石であると判断される。通常、安達太良火山の岩石 (主として安山岩) の SiO_2 濃度は 60% 程度である (藤縄, 1980; Fujinawa, 1992; 藤縄・鎌田, 2005)。岳温泉の岩石 (主として安山岩) は Al_2O_3 濃度が 1.52~8.03% と著しく低く、硫酸酸性による溶出が進んでいると考えられる。安達太良火山の岩石の Al_2O_3 濃度は通常 15~20% である (藤縄, 1980; 藤縄・鎌田, 2005)。また、高湯温泉付近で採取された岩石の SiO_2 は 58.24%、 Al_2O_3 が 17.58% であることから安山岩であるといえる (藤縄・鎌田, 2005, 大久保・藤田, 2007)。さらに、 $H_2O (-)$ が低いので未変質であると考えられる。

溶出実験は未変質岩石を用いるのが理想的であるが、今回は採取が不可能であったので、岳温泉付近で採取した岩石 3 つのうちで最も変質していないと考えられる岳岩石 1 を用いて溶出実験を

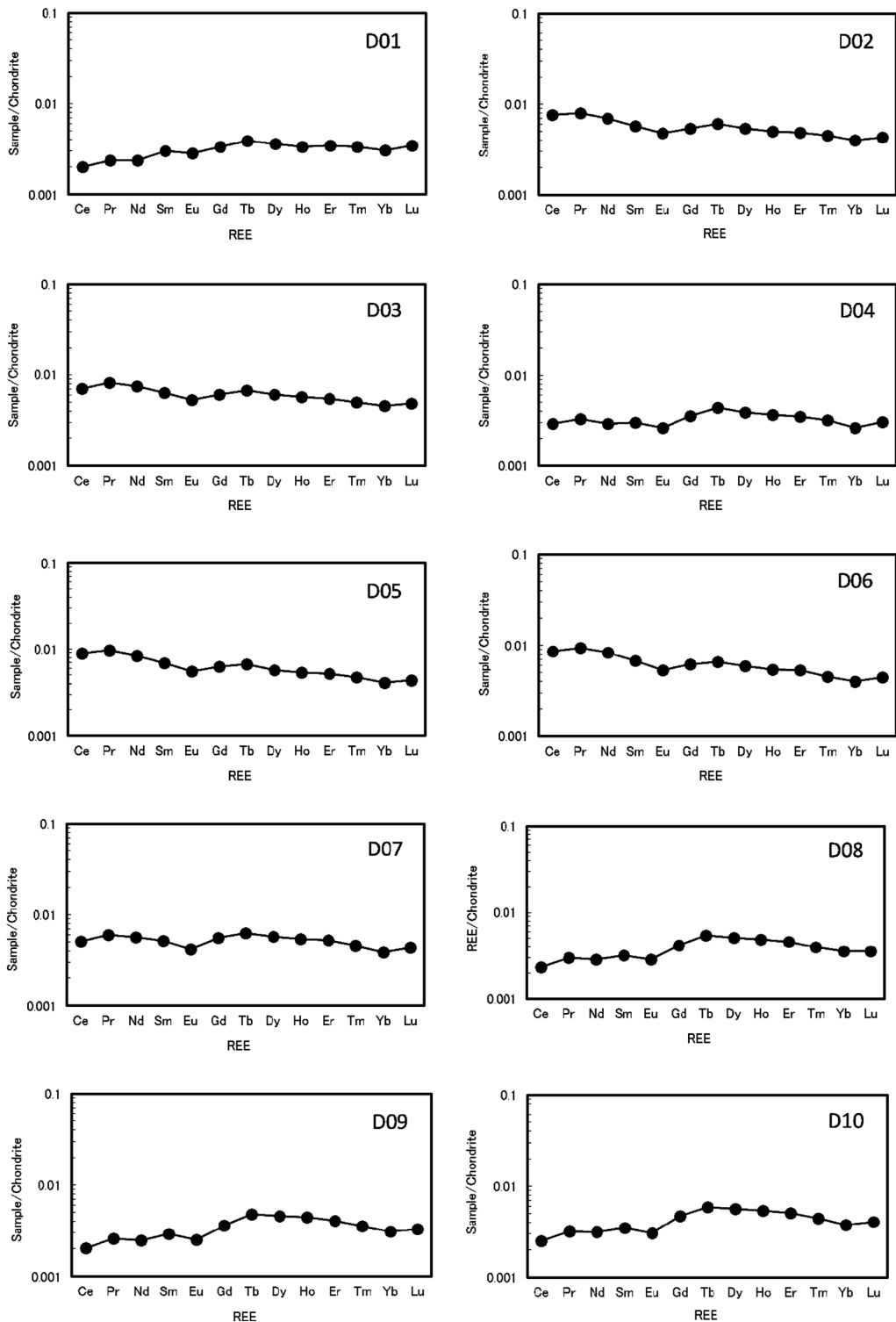


Fig. 4 Leedy Chondrite normalized REE patterns of Dake and Takayu Hot Springs.

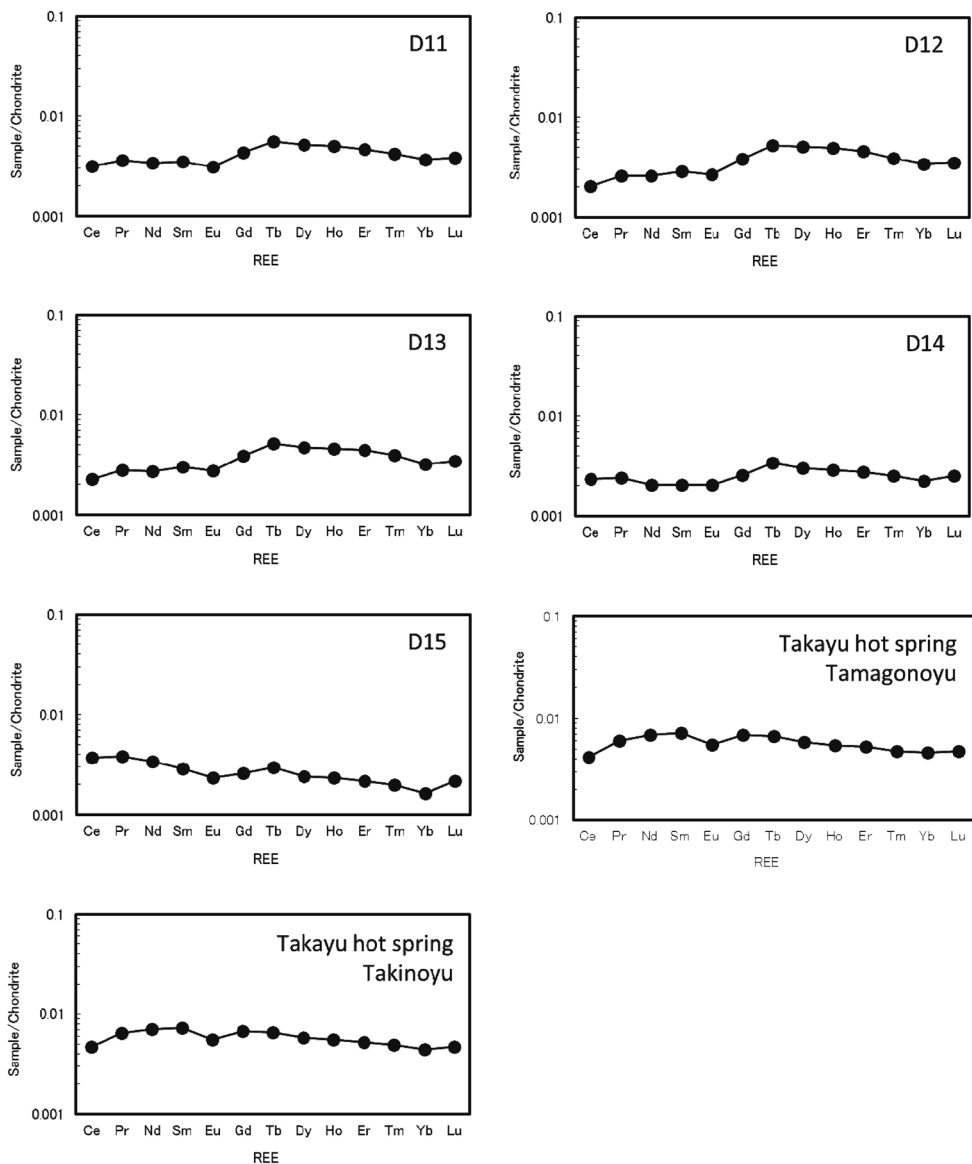


Fig. 4 (Continued).

行った。岳岩石 1, 2 および高湯温泉付近で採取した岩石の REE 濃度と REE パターンを、それぞれ Fig. 5 と Fig. 6 に示す。岳岩石の REE 濃度は ppm オーダーであり、他の火山地域における安山岩を対象とした先行研究（例えば、真田ら、2003）と同程度の濃度レベルであり、かつ Oddo-Harkins 則に従っていることが示された (Fig. 5)。岳岩石の REE 濃度を Leedey コンドライト (Masuda *et al.*, 1973 ; Masuda, 1975) で規格化した REE パターンは Eu の負のアノマリーを有する、Ce から Lu まで緩やかな右下がりのパターンを示す安山岩の代表的なパターンであった (Fig. 6)。

次に、各 pH で溶出した 360 min における溶出液中の REE 量を溶出実験に用いた岳岩石 1 の

Table 5 Chemical composition of rock samples from Dake and Takayu Hot Springs.

Composition (%)	Dake			Takayu
	Rock 1	Rock 2	Rock 3	Rock 1
SiO ₂	70.55	76.32	93.00	58.24
Na ₂ O	2.09	1.03	0.16	3.43
K ₂ O	4.60	2.96	0.38	3.92
MgO	1.49	1.65	0.00	2.33
CaO	1.67	1.05	0.08	6.02
TiO ₂	0.96	0.93	1.03	0.40
Al ₂ O ₃	8.03	3.65	1.52	17.58
MnO	0.06	0.10	0.00	0.08
T-Fe ₂ O ₃	2.45	8.17	1.19	5.33
H ₂ O (+)	4.87	0.63	2.05	1.84
H ₂ O (-)	2.46	2.93	0.00	0.30
Total	99.23	99.42	99.41	99.47

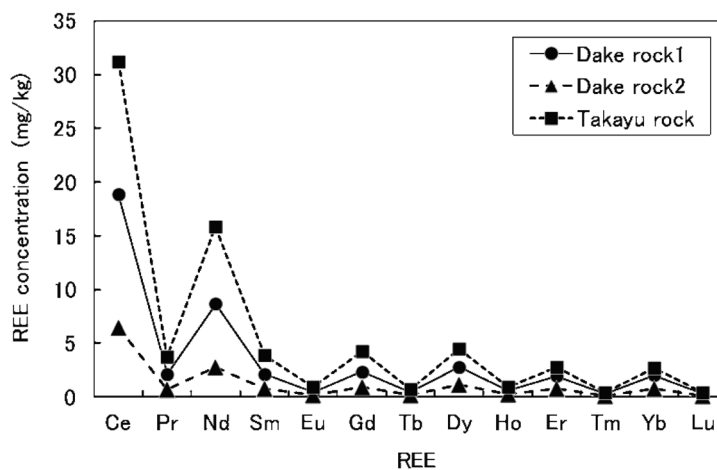


Fig. 5 REE concentrations of dissolution experiments of rocks from Dake and Takayu Hot Springs.

REE量で規格化した希土類パターンを Fig. 7 に示す. この図の縦軸は一定時間ごとに一定量採取した溶出液中のREE濃度から求めた溶出量を溶出実験に用いた岳岩石1のREE量で除した値である. この結果から, pHが低くなるに従い溶出量が多くなり, 例えばpH3ではCeは岩石粉末から10%程度溶出していることがわかる. また, LREEからHREEにかけて緩やかな右下がりのパターンを示しており, LREEとHREEが均一に溶出するのではなく, LREEが相対的に多く溶出していることを示している. この結果は玉川温泉で採取された安山岩の溶出実験と同様な傾向を示しており, 長石などに含まれるLREEが溶出に寄与しているものと考えられる(真田ら, 2003). なお, 一定時間ごとに採取した結果からは, 溶出初期の10minから終了の360minまでのREEパターンは溶出が進むに従いLREEの方がHREEと比較して溶出量が増加する傾向であり, pHが低いほどその傾向が顕著であった.

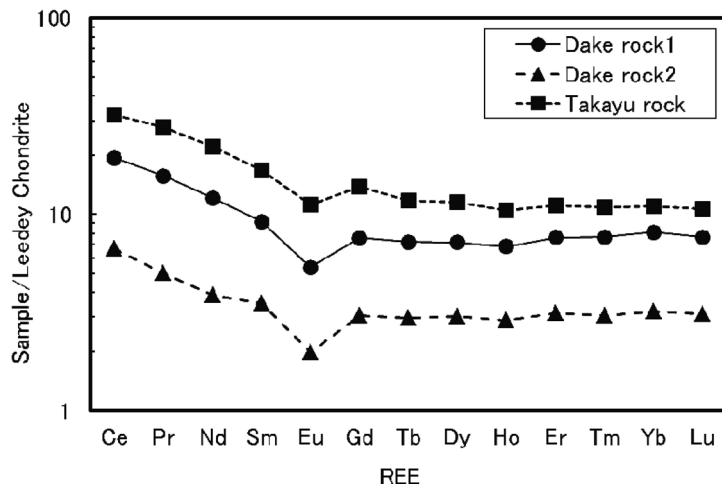


Fig. 6 Leedy Chondrite normalized REE patterns of dissolution experiments of rocks from Dake and Takayu Hot Springs.

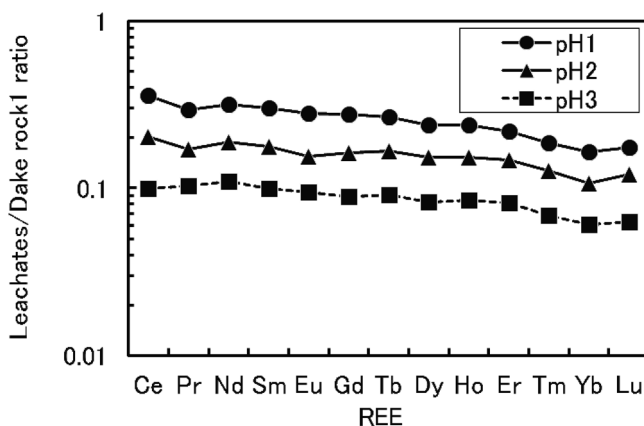


Fig. 7 Leachates/Dake rock 1 REE concentration ratios in the dissolution experiments with different pH.

2) 主要化学成分

岳温泉および高湯温泉の主要化学成分の大きな特徴は、陽イオンでは Al^{3+} が多く、陰イオンではその大部分が SO_4^{2-} ということである (Table 2). 一般に硫酸酸性泉はマグマから発生した二酸化硫黄が地表付近で自己酸化還元反応により硫酸となり (岩崎, 1979), その硫酸が岩石を溶解することによって陽イオンが溶出すると考えられている. 主要化学成分が温泉により異なるのは (Table 2), 場所によって変質度の異なる湧出母岩を通過してきていることも要因の1つとして考えられる.

岳温泉および高湯温泉の Al^{3+} 濃度と SO_4^{2-} 濃度の相関係数はかなり高く、決定係数 (R^2) は 0.781 であった (Fig. 8). Al^{3+} 濃度の高い D02, D03, D05, D06, 滝の湯および卵の湯は、 SO_4^{2-} 濃度も高く、一方 Al^{3+} 濃度の低い温泉 (D01, D04, D08, D09, D10, D13, D14, D15) は SO_4^{2-} 濃度も低い. しかし、 SO_4^{2-} 濃度と他の陽イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) および陰イオン (Cl^-) との間には有意な相関関係はみられなかった. したがって、温泉水中の硫酸により水-岩石相互作用で母岩

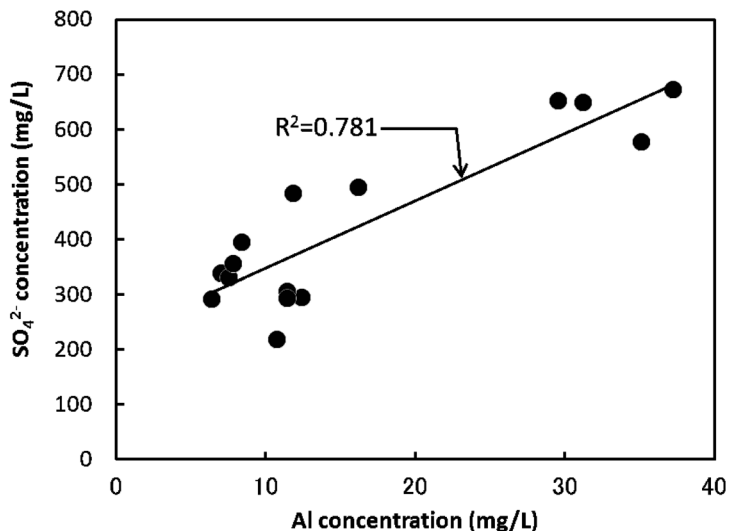


Fig. 8 Correlation between aluminum ion and sulfate ion concentrations in Dake and Takayu Hot Springs.

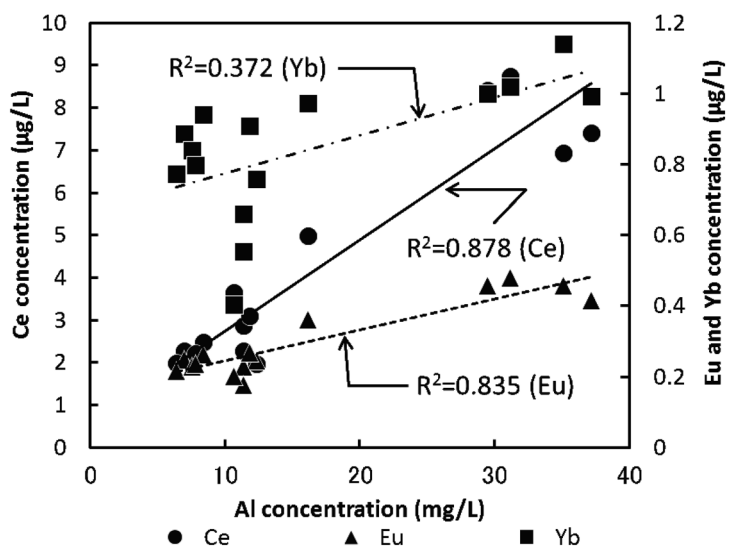


Fig. 9 Correlation between aluminum ion, cerium ion, europium ion and ytterbium ion concentrations in Dake and Takayu Hot Springs.

から Al^{3+} の溶出が促進されると考えられる。

3) 希土類元素

前述のとおり, 岳温泉および高湯温泉の REE パターンをみると (Fig. 4), パターン 1 (D01, D04, D07, D08, D09, D10, D11, D12, D13, D14), およびパターン 2 (D02, D03, D05, D06, D15, 卵の湯, 滝の湯) の 2 種類に分類される (Table 4). また, Al^{3+} 濃度と REE 濃度には正の相関 (Fig. 9) が見られ, これは両元素の起源が同じことを示しており, Al^{3+} 濃度と SO_4^{2-} 濃度の相関も良いこと

を考慮すると、REE は母岩から Al^{3+} とともに硫酸によって溶出していると考えられる。さらに、HREE よりも LREE の方が Al^{3+} との相関が良いのは、耐酸性が比較的低い鉱物で Al^{3+} を含む、例えば長石類中に LREE が HREE より相対的に多く含まれているためと考えられる。

3.3 湧出母岩の変質度の推定

岳温泉の主要化学成分濃度をみるとパターン 1 の温泉 (D01, D04, D07, D08, D09, D10, D11, D12, D13, D14) は Na^+ , Ca^{2+} の当量値の割合は相対的に高く Al^{3+} は低い (Fig. 3)。REE パターンは、Eu を境に LREE が HREE より低い形になっている。酸性泉において長い年月をかけて水-岩石相互作用が起こった場合は、LREE の選択的な溶出が長期にわたり続くため、LREE の濃度は減少していくと考えられる。つまり、LREE が相対的に低い REE パターンほど温泉水が通過している湧出母岩の変質の程度が進んでいると考えられる。千葉 (1962) の報告によると、高湯温泉の安山岩を用いた動的な溶出実験では主要化学成分の溶出速度は $Ca > Al > Fe > Mg > SiO_2$ であり、溶出の初期段階では主に長石に含まれている Ca の溶出が進むと考えられる。また、真田ら (2003) の報告によると、LREE は溶出の初期段階において Ca 等の主要化学成分よりも溶出率が高いことが明らかとなっている。これは酸性の温泉水が岩石と接触した場合、水-岩石相互作用でまず LREE が溶出することを示しており、その後 Ca 等の主要化学成分の溶出量が卓越すると考えられる。パターン 1 の温泉水は LREE が相対的に少ないパターンを示していることから、LREE はすでに枯渇し Ca 等の溶出が卓越しているものと考えられる。従って、パターン 1 に分類した温泉水は岳温泉の中でも湧出母岩の変質が相対的に進んでいる温泉と考えられる。

一方、パターン 2 の温泉 (D02, D03, D05, D06, D15) は Na^+ , Ca^{2+} の当量値の割合が低く、 Al^{3+} は高い (Figs. 3 and 4)。また、LREE が HREE と比較して高く凸型で、全体的には右下がりのパターンとなっており、さらにそれらの濃度は D15 を除いてパターン 1 と比べると高い。これは LREE や Al^{3+} が湧出母岩との水-岩石相互作用により温泉水にもたらされていることを示しており、湧出母岩の変質が進んでいない温泉と考えることができる。

なお、D15 は水温と硫酸イオン濃度が低いため母岩からの溶出が進んでいない、あるいは湧出の過程で希釈を受けているため REE 濃度が低いと考えられる。また、高湯温泉は同パターンの他の温泉水と異なり Al^{3+} のイオン当量の割合は高くないが (Fig. 3)、REE 濃度は他と同様に高い。これは Cl^- 濃度が高く陰イオンの組成が岳温泉と異なることが影響していると考えられる。

これらの結果から、 Al^{3+} 、REE 濃度および REE パターンは、湧出母岩の変質の程度を推定する指標となる可能性を示していると考えられる。

4. 結 論

福島県の岳温泉および高湯温泉の水質、主要化学成分と REE の地球化学的特徴、岩石の化学分析および岩石の硫酸酸性溶液による溶出実験から次のようにまとめられる。

- 1) 岳温泉と高湯温泉は硫酸酸性 (pH 2.5~2.9) で、水温は 31.2~87.1°C、酸化還元電位は -112~198 mV、電気伝導度は 73~194 mS/m とかなり大きく変動し、これは湧出経路が異なるためと考えられる。
- 2) 岳温泉の温泉水中の主な陽イオンは Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} および Al^{3+} で、陰イオンは SO_4^{2-} と Cl^- であり SO_4^{2-} が大部分を占めていた。特に Al^{3+} 濃度が高く硫酸酸性であることがこれらの温泉の特徴である。
- 3) 主要化学成分と REE 濃度との関係を見ると、REE が相対的に多く含まれている温泉水には

Al^{3+} が多く含まれており, Al^{3+} が少ない温泉は REE も相対的に少なかった.

- 4) 温泉水の REE 濃度は ppb レベルで Oddo-Harkins 則に従っていることが示された. 岳温泉および高湯温泉では 2 種類の REE パターンがみられ, パターン 1 (10 カ所) は湧出母岩の変質が相対的に進んでおり, 一方パターン 2 (5 カ所) は湧出母岩の変質が進んでいない温泉であることがわかった.
- 5) 岩石の溶出実験の結果より, LREE は耐酸性が比較的低い鉱物 (例えば, 長石類) 中に HREE より相対的に多く含まれていると考えられる.
- 6) 温泉水中の Al^{3+} , REE 濃度および REE パターンは, 各温泉の湧出母岩の変質の程度を推定する指標になることが示された.

今後は REE パターンを数量的に分類する手法を用いて解析し主要化学成分との関連をより詳細に検討して, 精度を高めることが重要である. また, 湧出母岩の変質が比較的に進んでいないと考えられたパターン 2 の温泉水は, Al^{3+} 濃度が高く溶出速度において整合性がないのでこれについても検討することが必要である.

謝 辞

本研究を実施するに当たり, 東邦大学理学部化学科の古賀 翼氏には実験などでご協力頂き心より感謝申し上げます. 試料採取には, 岳温泉株式会社代表取締役木村光泰氏に採取の許可および採取場所の案内をしていただきました. 深く感謝申し上げます. また, 高湯温泉では試料採取に際しご理解とご協力をいただきました. 記してお礼申し上げます. 最後に, 的確かつ有益なコメントをいただいた 3 名の査読者に感謝申し上げます.

引用文献

- 千葉 茂 (1962): 希硫酸による安山岩成分の溶出, 福島大学学芸学部理科報告, **11**, 19-29.
- 藤縄明彦 (1980): 安達太良火山の地質と岩石. 岩鉱, **75**, 385-395.
- Fujinawa, A. (1992): Distinctive REE patterns for tholeiitic and calc-alkaline magma series co-occurring at Adataro volcano, Northeast Japan. *Geochem. J.*, **26**, 395-409.
- 藤縄明彦, 鎌田光春 (2005): 安達太良火山の最近 25 万年間における山体形成史とマグマ供給系の変遷. 岩鉱, **34**, 35-58.
- 岩崎岩次 (1979): 玉川温泉の地球化学的研究. 温泉科学, **30**, 104-117.
- Kikawada, Y., Oi, T. and Honda, T. (1993): Lanthanoid abundances of acidic hot spring and crater lake waters in the Kusatsu-Shirane volcano region, Japan. *Geochem. J.*, **27**, 19-33.
- Kikawada, Y., Oi, T., Ohsaka, T., Kakihana, H. and Honda, T. (1995): Leaching of lanthanoids from andesitic rocks by acidic aqueous solutions. *Geochem. J.*, **29**, 67-84.
- 木川田喜一, 大井隆夫, 小坂丈予 (2002): 群馬県万座地域主要源泉の溶存成分濃度経年変化. 地球化学, **36**, 35-49.
- 木川田喜一, 川井 智, 大井隆夫 (2006): 草津温泉主要源泉における溶存ヒ素濃度変化とヒ素負荷量の見積. 地球化学, **40**, 125-136.
- 国土交通省 東北地方整備局 福島河川国道事務所 (2013): 吾妻山一火山災害に備えて— <http://www.thr.mlit.go.jp/fukushima/sabo/400/index.html> (2013 年 2 月 13 日閲覧).
- Masuda A., Nakamura N. and Tanaka T. (1973): Fine structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 239-248.
- Masuda, A. (1975): Abundance of monoisotopic REE consistent with the Leedey chondrite values.

- Geochem. J., **9**, 183-184.
- 武藤倫子, 松葉谷治 (2002): 秋田県玉川温泉における地熱水の成因及び地球化学的経年変動. 地球化学, **36**, 81-88.
- 中村喜一, 坂田 朗, 国分信英 (1973): 安達太良山周辺の温泉の化学的研究. 温泉科学, **24**, 7-19.
- 大久保雅弘, 藤田至則 (2007): 地学ハンドブック第 6 版, p. 119. 築地書館, 東京.
- Sakai H. and Matsubaya, O. (1974): Isotope geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solutions. Econo. Geol., **69**, 974-991.
- 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希土類元素の経年変化と地球化学的挙動. 陸水学雑誌, **63**, 137-147.
- 真田哲也, 高松信樹, 吉池雄蔵, 今橋正征, 樋口英雄 (2003): 安山岩の溶出実験による秋田県玉川温泉における希土類元素濃度の経年変化の解明. 温泉科学, **52**, 146-155.
- 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希土類元素の地球化学. 陸水学雑誌, **67**, 13-21.
- 高松信樹 (1986): 主成分分析による海岸型食塩泉の分類. 温泉科学, **36**, 158-66.
- 梅津芳生 (1993): 玉川温泉酸性水の中和と水質改善. 温泉科学, **43**, 69-77.
- 山元孝広, 坂口圭一 (2000): テフラ層序からみた安達太良火山, 最近 25 万年間の噴火活動. 地質学雑誌, **106**, 865-882.
- 吉池雄蔵 (1993): 秋田県玉川温泉の化学成分の経年変化. 温泉科学, **43**, 57-67.