

京都大学理学部附属地球物理学研究施設 山下幸三郎

(昭和49年7月31日受理)

別府温泉中のアルカリイオンについて
On the Alkali Metal Ions in the Beppu Hydrothermal System

Kosaburo YAMASHITA

Geophysical Research Station, Faculty of Science, Kyoto University

ABSTRACT

The alkali metal ions are contained with high concentration in the water of the boiling springs which are an excellent geothermal area in the west part of the system. The linear relation could be found between Na and Li, K and Rb, Li and Cs content, but the relationship between Rb and Cs is disturbed by the rapid increase of Rb ion content with the rising of the water temperature. It is inferred that the alkali metal ions in the thermal water are derived by the leaching of the rocks in the area.

1. まえがき

温泉水中のアルカリイオンで Na^+ , K^+ は重要な陽イオンであり, 又 Li^+ , Rb^+ , Cs^+ の溶存量は他の陸水と比較して著しい相違がある, 温泉水を特長づける成分である。特に, 温泉水の生成や湧出過程における物理的, 化学的な環境を指示する成分として注目されている。

同一地域内の温泉では, これらの元素相互間には可成明確な相関関係を持つ例が多く, 温泉水系の識別や温泉水の流动, 扩散などの考察に有力な手がかりになっている。

別府温泉では, 既に Li^+ の分析を行い, その分布やアルカリ元素間の相関関係などから, 地下水の混入割合や, 海水混入の割合などの試算において指標元素として採用した^{1,2)}.

今回は別府温泉中の200口について分析し, 更に温泉水の通路や滞留層を形成している岩石のこれらの成分分析も行い, 含有量や溶出割合などから, 温泉水中のこれらの元素の起源についても考察した。

2. 分析方法

各成分共に原子吸光法によった。測定精度以下の濃度のものは蒸発濃縮を行い, 又共存イオンの影響を除くため標準添加を行った。

岩石分析では資料粉末をテフロン容器中で王水とフッ化水素酸によって分解し, 塩酸で溶解した後アルカリ性にして Al や重金属を除き, 更に陽イオン交換によって Li^+ , Rb^+ , Cs^+ を分離溶出を行って原子吸光分析を行った。この場合 Li^+ と Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ の完全分離は困難であるので各成分量を添加した標準液を用いた。

3. 各成分の分布

測定温泉数は200口程度であるので別府温泉全体からすれば1/10以下であるから地域的な詳しい分布は無理で、図1～4の程度の分布しか得られない。しかし現在までに判明している重要地点の温泉はすべて調査した。

(1) Na の分布

図1によれば^{3,4)} Na^+ の多い地域は中央部に東西に亘る地帯があり、特に西部が多い。ここは鉄輪の地獄地帯で、 Na^+ の多い温泉は沸騰泉か、これに近い高温泉で、泉質は殆んどが食塩泉である。又南部及び北部の海岸に高濃度のものがあるが、これらの温泉については既に多くの報告^{3,4)}によって指摘されているように海水の直接混入によるものである。これらの温泉については次の Li^+ , Rb^+ , Cs^+ の分布で述べるように海水では Li^+ , Rb^+ , Cs^+ の溶存量が著しく少ないので、これらの分布の比較によっても明瞭である。

(2) Li の分布

Li^+ の分布については南部の別府旧市街地の温泉及び北部の亀川温泉について既に詳しい調査結果を報告している。^{5,6)}

Li^+ の高濃度の地域は図2に示すように中央部に東西に亘る地帯があり、特に西部鉄輪の地獄地帯にある沸騰泉に多い。この分布は Na^+ の分布状態と一致する。 Na^+ の分布と比較して南部及び北部の海岸で Na^+ の高濃度の地帯では Li^+ は少なく、中央部における Na 源と異なることを暗示している。即ち Na が多く Li の少ない海水（別府湾における溶存量 $\text{Na}^+ = 10.18 \text{ g/l}$, $\text{Li}^+ = 0.16 \text{ mg/l}$ ）が直接混入していることを示している。

(3) Rb の分布

K^+ の分布状態は Na^+ の分布と大差なく、又特長的な分布状態も示さないので省略した。一般に温泉水では K^+ と Rb^+ とは行動を共にすることが認められているが⁷⁾ 海水では全般的に高濃度であるのと両者の関係が温泉水と異なることから Rb^+ の分布では南部及び北部の海岸で海水の直接混入する地帯では K^+ の分布状態と一致しない。これについては後述の両者の相関関係において詳述する。

Rb^+ の分布は中央部の東西に亘る高濃度の地帯があり、西部鉄輪の沸騰泉が最も高濃度である。又南部及び北部の海水の浸入地帯では濃度が低く全般的に Li^+ の分布と略一致する。このことは両者の起源に共通性のあることを示している。

(4) Cs の分布

Cs の分布（図4）も亦中央部において濃度が高く、西部鉄輪の沸騰泉が最も高濃度であり、 Li^+ , Rb^+ の分布状態と全く一致する。

4. 成分相互間の関係

アルカリ元素は化学的に共通した性質を持ち、又各成分の分布にも共通した分布状態を示すことから、各成分相互間には相関関係が存在することが予測される。

(1) Na と Li の関係

Na^+ 量と Li^+ 量との関係は図5に示すように両者間には一次関係が成立する（黒丸）。しか

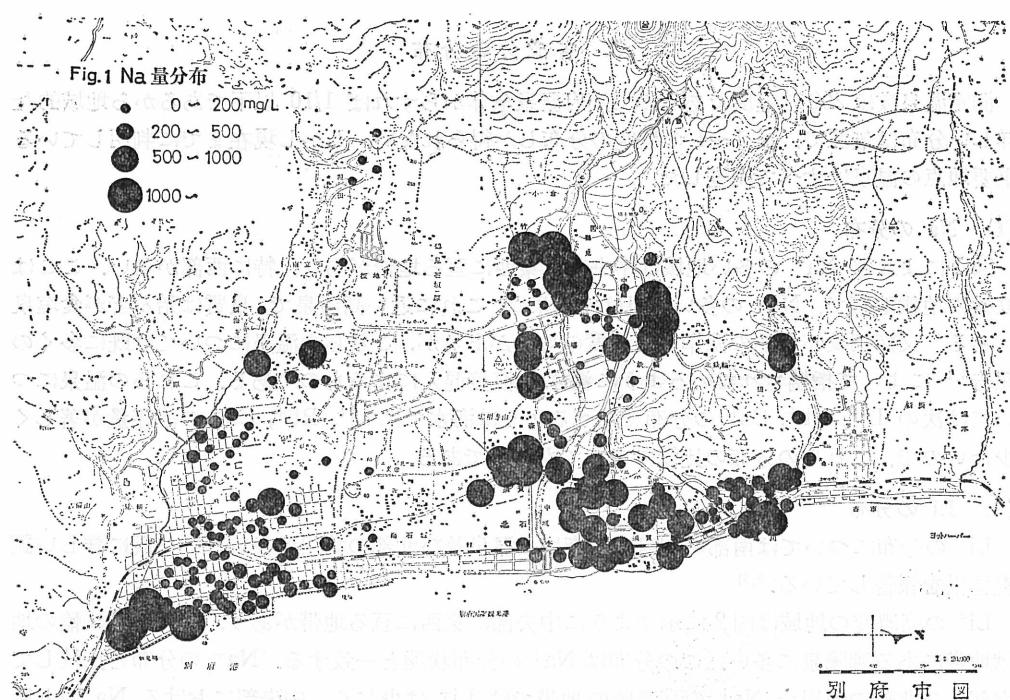


Fig. 1. Na 量分布

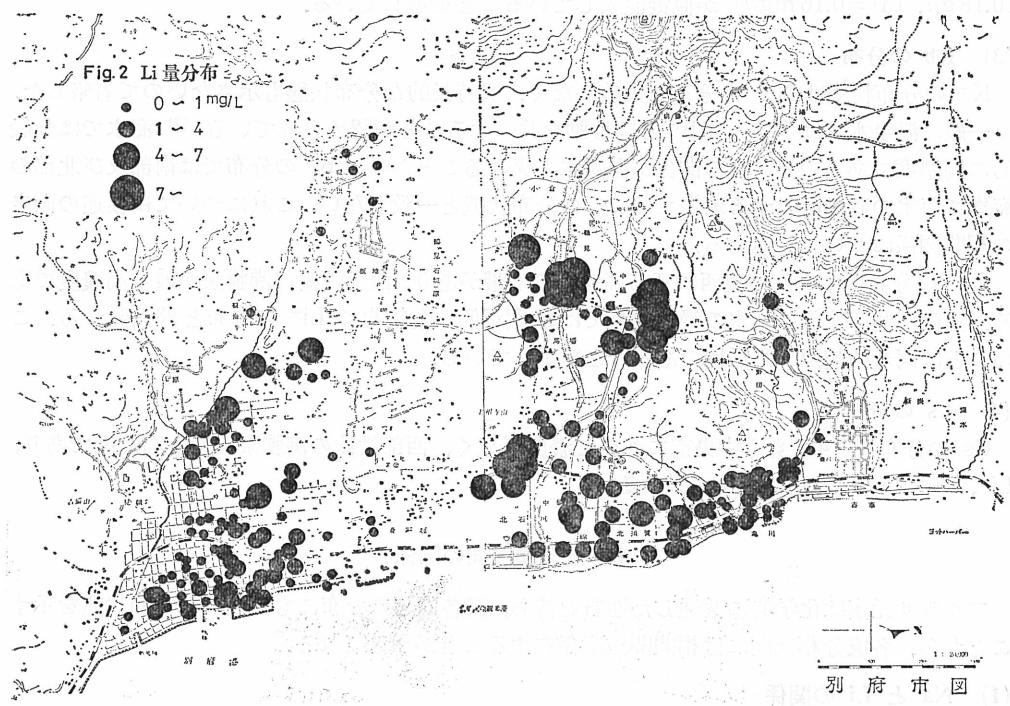


Fig. 2. Li 分布量

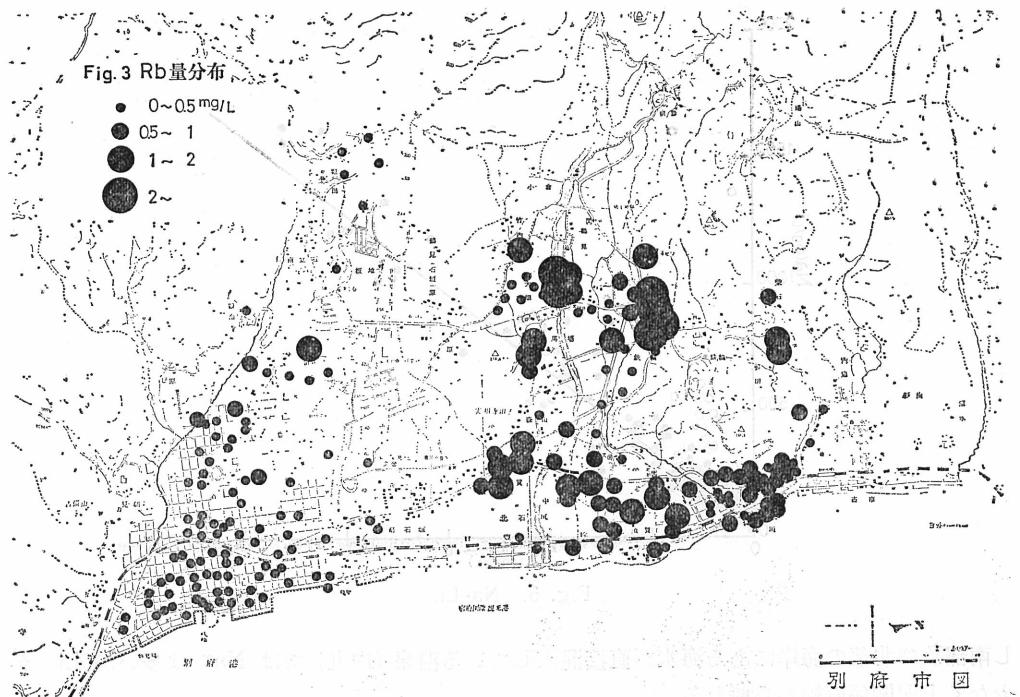


Fig. 3. Rb 量分布

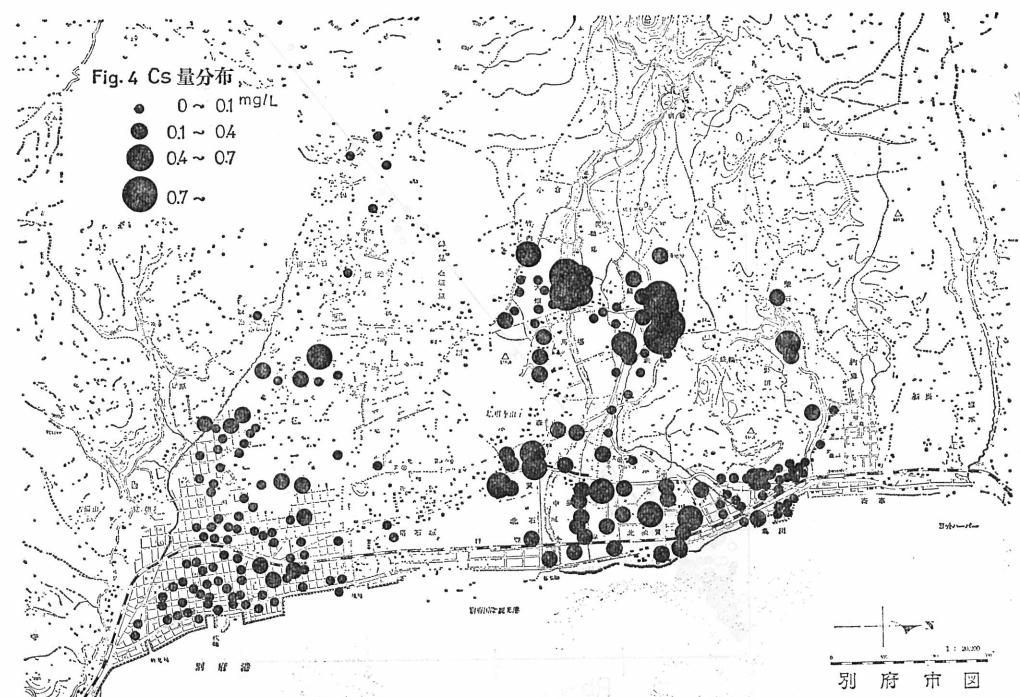


Fig. 4. Cs 量分布

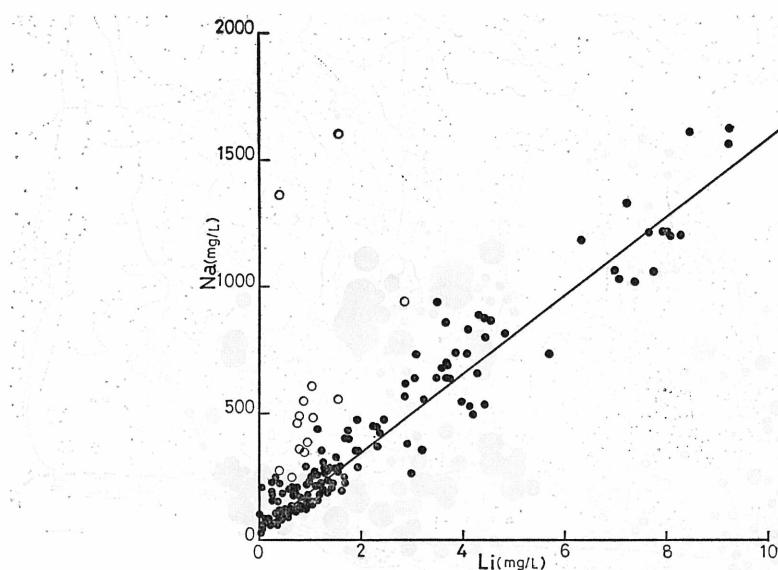


Fig. 5. Na-Li.

し南部及び北部の海岸にある海水が直接混入している温泉(白丸)では Na^+ は多いが Li^+ が少なく上記関係直線から離れる。

九重火山地域にある温泉について調べた結果⁸⁾によれば高温な食塩泉型の熱水では泉温に關

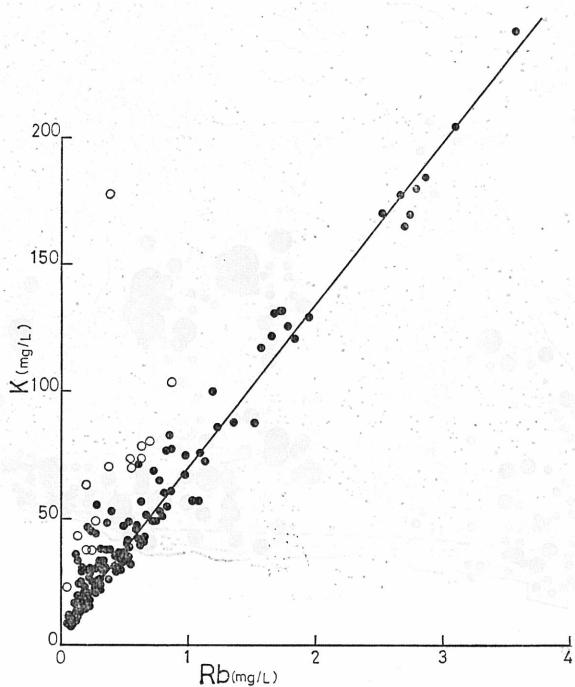


Fig. 6. K-Rb.

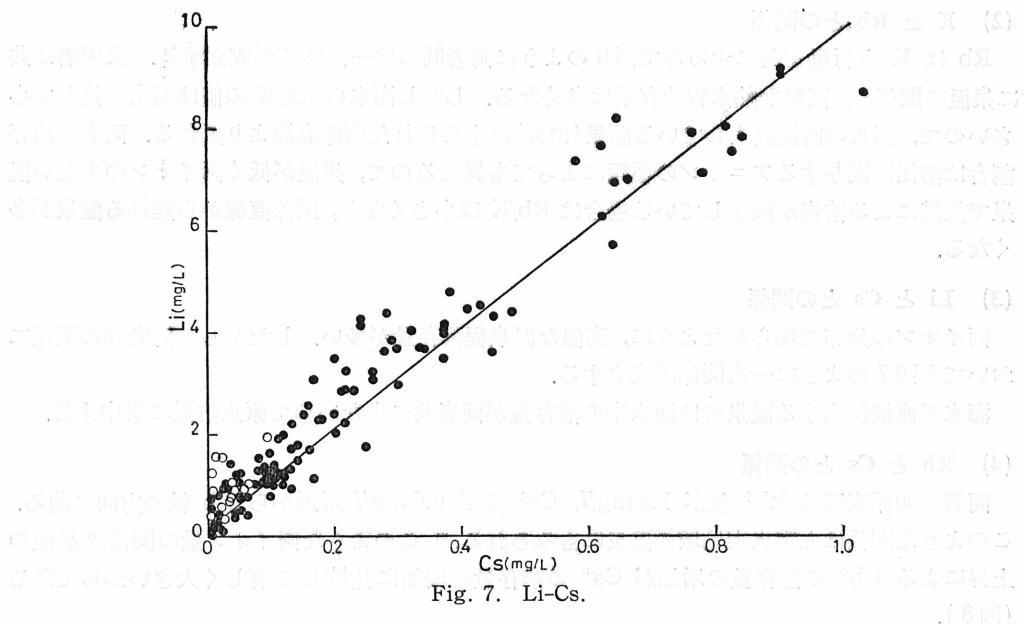


Fig. 7. Li-Cs.

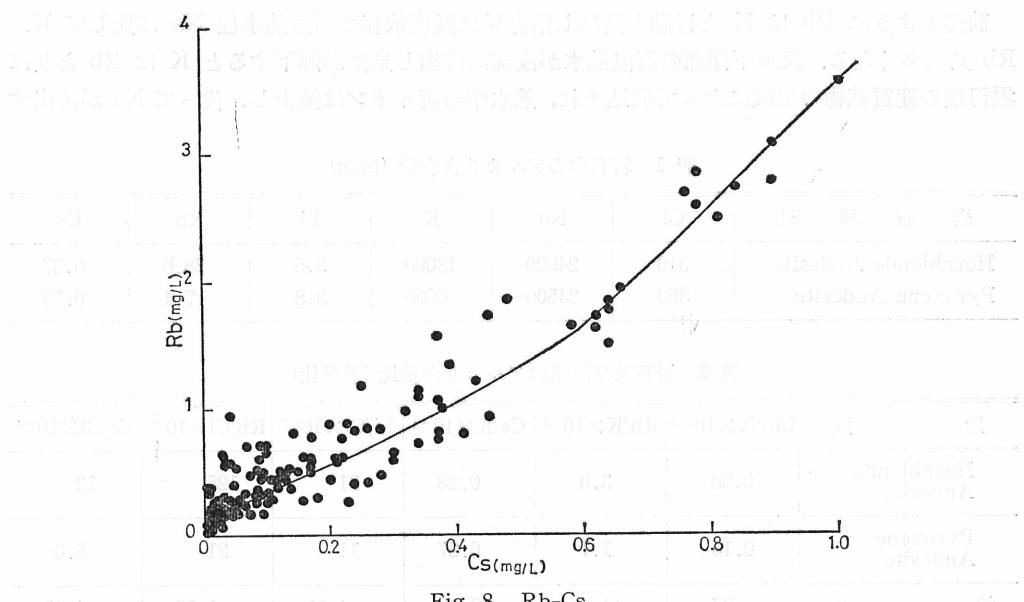


Fig. 8. Rb-Cs.

係し、高温になれば Li は Na に比して著しく増大する。したがって関係直線は Li 軸の方向に曲り、Li/Na の値は大きくなる。その変曲点は Li^+ 量が 7~8 mg/l 程度である。図では直線関係として示したが、8 mg/l 以上の温泉が少ないので明確には出来なかった。しかし温泉水の流動過程において低温から高温へ、或は高温から低温へと流動しているかによって溶存関係に幾分の相違が起ることも推測され、したがって変曲点の位置も変る。これについては別府温泉の湧出機構や、上記溶存関係を更に精査しなければならない。

(2) K と Rb との関係

Rb は K と行動を共にするので図 6 のように両者間には一次関係が成立する。又両者は共に泉温に関係し、高温な熱水程溶存量は多くなる。しかし海水の Rb/K の値は温泉に比して小さいので、海水の直接混入している温泉(白丸)は求められた関係直線より離れる。両者の溶存割合は溶出に関与するアノンの種類によって異なるので、泉温が低く両イオンの少ない温泉で炭酸による溶出が関与している場合は Rb/K は小さくなり、関係直線から離れる温泉が多くなる。

(3) Li と Cs との関係

両イオンの分布で明らかなように、高温な温泉程溶存量が多い。したがって両者間の関係においても図 7 のように一次関係が成立する。

海水が直接混入する温泉では海水中の溶存量が両者共に少ないので原点附近に集中する。

(4) Rb と Cs との関係

両者の関係直線は Rb^+ 量が 1.8 mg/l , Cs^+ 量が 0.6 mg/l 附近から Rb 軸の方向に曲る。このような関係は九重火山地域の温泉にもみられる。⁹⁾ このような両イオン量の関係は泉温の上昇による Rb^+ の溶存量の増加が Cs^+ の溶存量の増加に比較して著しく大きいからである(図 8)。

前述のように Rb は K と行動を共にし溶存量は温度依存で高温熱水程 Na に比して K, Rb 共に多くなる。又地下深部の高温熱水が浅部に流出し泉温が降下すると K は Rb と共に雲母類の変質鉱物の生成によって取込まれ、熱水中の両イオンは減少し、代って Na が溶出す

表 1 岩石中のアルカリ含有量 (ppm)

岩 石 種 別	Cl	Na	K	Li	Rb	Cs
Hornblende Andesite	310	24900	13000	9.5	38.6	0.37
Pyroxene Andesite	360	24500	6600	3.8	7.4	0.18

表 2 岩石及び温泉のアルカリ含量比(重量比)

地 区	$Li/Na \times 10^{-3}$	$Rb/K \times 10^{-3}$	$Cs/K \times 10^{-4}$	$Li/Cl \times 10^{-3}$	$Rb/Cl \times 10^{-3}$	$Cs/Cl \times 10^{-4}$
Hornblende Andesite	0.38	3.0	0.28	31	125	12
Pyroxene Andesite	0.16	1.1	0.27	11	21	5.0
鉄 輪	5.37	14.0	39.8	4.51	1.55	4.42
亀 川	4.94	12.9	32.1	3.85	1.22	3.03
別 府 南 部	5.49	9.5	27.7	5.22	1.14	3.32
湧 水 (別 府)	0.18	6.8	2.9	0.23	3.7	1.5
大岳, 八丁原 (九重火山)	岩石	0.32	1.0	0.21	21	12
	熱水	4.5-8.5	16-19	58-74	3.0-4.9	1.4-2.3
						5.3-7.8

る。したがって Na/K , Na/Rb は増大する。一方 Cs はアルカリ元素中で最も活性が強いのであるが、後述の如く岩石中の含有量(表1参照)は Li , Rb に比して著しく少なく、高温になって壁岩から殆んどが溶出したとしても濃度が急激には高くならないからであろう。尚後述の岩石及び熱水中の Cl 量との存在比(表2参照)の比較において Cs が他の元素より最も両者の存在比が近い値を示すことが注目される。

Cs^+ の溶存量が 0.6 mg/l 以下の温泉では両者は直線関係を示すが、これは浅層地下水の混入が岩石からの溶脱や沈積の関係より両者間の関係を大きく支配するからであろう。

この変曲点の地下温度はこの点附近にある温泉の地中温度の実測から $140^\circ \sim 160^\circ\text{C}$ と推測される。

5. 温泉水中のアルカリイオンの起源

温泉水中の陽イオンは温泉水が岩石中を流動するとき壁岩からの溶出が主要な供給源になっていると考えなければならないが、これらの元素の温泉水中の濃度が岩石からの溶出で十分供給出来るか否かが重要な論拠になる。岩石中の成分で Na や K は $4 \sim 1\%$ 程度は存在するのでこれらの熱水中への供給は十分であると考えられ、問題は Li , Rb , Cs である。この場合 Li , Rb , Cs については供給が十分である Na , K との存在割合について岩石と温泉水とを比較して推論することが一般的な方法であり、 Li については Na との存在割合が比較され、又岩石では Rb , Cs は K に随伴すると云われている¹⁰⁾。

別府温泉における地層の岩石には角閃安山岩と輝石安山岩の2種があり、後者が深部にあって高温な热水はこの岩石層中に滞留している。岩石の分析結果は表1に示すようにアルカリ元素については輝石安山岩が少なく、特に Li , Rb , Cs は著しく少ない。

前述の比を取って比較しますと表2のように Li , Rb , Cs は共に Na , K に比して温泉水は著しく高濃度になっている。この原因は岩石中のこれらの元素を含む鉱物の結晶構造による溶出の難易や、化学的な性質の相違などに關係すると思われるが、又地熱地帯における热水変質による変質鉱物の生成における温度や热水の性質などによって、各元素の鉱物中に取込まれる割合の相違が热水中の溶存割合を変化させると思われる。したがって岩石からの溶出を考える場合、 Na や K との比較は適切でない。

筆者は別府及び九重火山地域の大岳地熱地帯におけるボーリングで得られた地下岩石中の Cl 分析を行い、変質地帯では原岩に比較して著しく減少している。^{11,12)} したがって温泉水中の Cl 源として岩石中の Cl が主要な役割をしていることが判明した。 Cl は変質鉱物を作らないので、温泉水中の Cl が岩石からの溶出であるとすれば、これとの比較が最も適切ではないかと思われる。したがって Cl 量との比を取って比較しますと表2のように、 Li , Rb , Cs は共に Cl の溶出に比較しますと温泉水中では少ない。この中で Cs が両者の差が最も小さく、殆んど近い値を示している。 Li , Rb は変質鉱物中に取込まれて岩石中に残るから、热水中は岩石に比して可成り小さくなっている。特に Rb の溶出が少ない。

大岳及び八丁原の九州電力株式会社の地熱発電井について調べた結果は表2のように数値に幾分の違いはあるが、別府と略同じ結果が得られた。

以上の結果を総合すれば温泉水中のアルカリイオンはすべて岩石からの溶出であると推察される。

6. 結 語

1. 別府温泉水中のアルカリイオンの溶存量は西部の高温な地帯に湧出する高濃度の食塩泉に多く、海岸部で海水の直接混入する温泉では Li, Rb, Cs は Na, K に比して著しく少ない。

2. 温泉水中の Na-Li, K-Rb, Li-Cs の間には一次関係が成立するが、Rb と Cs との間では両者が高濃度の温泉で一次関係が乱れ、Rb が著しく多くなる。これは Rb の溶存量が泉温の上昇によって急激に増大するからである。

3. アルカリ元素の含有量の Cl 量に対する割合を母岩と温泉水とについて比較した結果、温泉水中のアルカリイオンは岩石からの溶出であると推察された。

最後に本研究の採水に協力した地球物理学研究施設の由佐悠紀、川村政和の両氏に感謝する。

感 謝 の 文

文 献 収 録

- 1) 山下幸三郎： 大分県温泉調査研究会報告， 16, 44~47 (昭和 40 年)。
- 2) 山下幸三郎、森忠敬： 同上， 17, 12~17 (昭和 41 年)。
- 3) 濑野錦蔵： 地球物理， 7, 2, 131~147 (昭和 18 年)。
- 4) 吉川恭三、志賀史光、岩上寿子： 大分県温泉調査研究会報告， 15, 6~14 (昭和 39 年)。
- 5) 1) に同じ。
- 6) 2) に同じ。
- 7) 山下幸三郎： 大分県温泉調査研究会報告， 23, 20~29 (昭和 47 年)。
- 8) 7) に同じ。
- 9) 7) に同じ。
- 10) Goldschmidt: Geochemistry, 163~173 (1954)。
- 11) 山下幸三郎： 第 21 回温泉科学会大会講演 (1968)。
- 12) 山下幸三郎： 大分県温泉調査研究会報告， 20, 1~8 (昭和 44 年)。