

昭和61年12月

原 著

食塩泉中のストロンチウム濃度および Sr/Ca比の変動について

東邦大学化学教室

三好登和子, 今橋正征, 高松信樹, 上村京子

(昭和61年9月26日受付, 昭和61年10月1日受理)

Strontium Concentration and Variation of Sr/Ca Ratios in Saline Spring Waters

Towako MIYOSHI, Masayuki IMAHASHI,
Nobuki TAKAMATSU and Kyoko KAMIMURA

Department of Chemistry, Toho University

Abstract

The Sr content of saline spring waters collected from the green-tuff and coastal areas in Japan was determined and the Sr/Ca ratios were calculated to consider the reasons for variation of the ratios in the waters. The results of this study can be summarized as follows ;

- 1) The Sr content of 63 water samples analyzed ranges from 0.43 to 154mg/l, and the waters have various Sr/Ca ratios ranging from 0.265×10^{-2} to 23.3×10^{-2} .
- 2) The variety of Sr/Ca ratios in the spring waters is considered to have reflected the precipitation of CaCO_3 and CaSO_4 minerals, or the dissolution of the minerals and wall rocks.

1. はじめに

わが国には、塩化ナトリウムを溶存主成分とする食塩泉が多く存在している。これら食塩泉の湧出起源の分類や生成機構などの検討が、酸素・水素などの同位体組成から、例えば松葉谷ら^{1) 2) 3)}、水谷ら⁴⁾によって行われている。同様にアルカリ金属元素やハロゲン元素の比などを用いたものが例えば水谷ら⁴⁾、酒井、松葉谷⁵⁾、甘露寺ら^{6) 7) 8)}により報告されてきた。また、ストロンチウム含量とカルシウム含量の関係も、太秦ら⁹⁾、野口ら¹⁰⁾によっていくつか報告されている。

今日までに報告されてきた食塩泉の化学成分をみると、一般的に食塩泉以外のものよりストロンチウム含量が高く^{11) 12)}、ストロンチウムは同じアルカリ土類金属元素のカルシウムと似た挙動をとるようである。一方、Sr/Ca比が温泉水の分類に、例えば酸性泉や単純泉などは $n \times 10^{-3}$ 以下、食塩泉や油田塩水などは $n \times 10^{-2}$ の値を持つ⁹⁾ ことを利用し、使用された。今回、焦点を食塩泉にしぼってこれらのストロンチウム濃度を測定しSr/Ca比を求めたところ

ろ、かなりの変動がみられたので、食塩泉中のSr/Ca比を上下させる要因について考察した。温泉水中のSr/Ca比の正確な値を多く求めることは、カルシウムを主成分とする温泉析出物である炭酸カルシウムや硫酸カルシウム鉱物の生成環境を推定するのにも役立つと思われる。

2. 試料および分析法

2-1. 試料

塩水は、図1に示した各地点において採取した47温泉および海水の合計64試料である。ここでは食塩泉は便宜上、塩化物イオンを1000mg/l以上含むものを対象にし、グリーンタフ地域、海岸地域、その他の地域のものをとりまぜ、試料とした。なお、pHと泉温は現地で測定し、陽イオン分析用試料については、採取後塩酸酸性とした。

- | | | |
|---------|---------|-----------|
| 1 湯の沢 | 19 白根 | 35 伊豆山 |
| 2 相乗 | 20 寺泊 | 36 網代 |
| 3 日景 | 21 越の湯 | 37 伊東 |
| 4 矢立 | 22 柏崎 | 38 大川 |
| 5 森岳 | 23 兎口 | 39 片瀬 |
| 6 長沼 | 24 松之山 | 40 稲取 |
| 7 湯野浜 | 25 塩原元湯 | 41 峰 |
| 8 田麦俣 | 26 塩ノ湯 | 42 下賀茂 |
| 9 湯殿山 | 27 和倉 | 43 宝塚 |
| 10 熱塩 | 28 片山 | 44 有馬 |
| 11 北塩 | 29 磯部 | 45 神津島 |
| 12 湯倉 | 30 八塩 | 46 八丈島 |
| 13 大塩 | 31 青倉 | 47 習志野ガス田 |
| 14 滝沢 | 32 塩ノ沢 | |
| 15 西山 | 33 鹿塩 | |
| 16 新津 | 34 湯河原 | |
| 17 高坪 | | |
| 18 越後長野 | | |



Fig. 1 Sampling map

2-2. ストロンチウムの定量

カルシウムとして50-70mg含むように試料を分取(含有カルシウム量が少ないときは、塩化カルシウム溶液を添加して調節)し、シュウ酸カルシウムにストロンチウムを共沈させた¹³⁾¹⁴⁾。その沈殿に炭酸ナトリウム溶液を加え複分解を行い、シュウ酸塩を炭酸塩に変化させ¹⁵⁾、塩酸に溶解し定容とした後、原子吸光分析法で測定した。なお、試水に鉄、アルミニウムが含まれてい

る場合は、上の方法を行う前に、水酸化物として鉄、アルミニウムを除去したのち同様の操作を行った。この方法で、ストロンチウムは97%以上の共沈率で測定できた。

2-3. 他のイオンの定量

カルシウムはNN指示薬を使ったEDTA滴定法で、Na, K, Li, Mgは原子吸光分析法でそれぞれ定量した。塩化物イオンはMohr法で、硫酸イオンはイオンクロマトグラフィーで、炭酸水素イオンはアルカリ度から、それぞれ求めた。

3. 結 果

各食塩泉中のストロンチウム濃度および他成分の濃度を表1に示した。なお源泉の番号は、図1の番号と一致している。

Table 1. Strontium and other components in some saline springs (mg/l)

No.	Name	Tw °C	pH	Sr	Ca	Sr/Ca × 10 ²	Cl	HCO ₃	SO ₄
1	湯の沢	53.0	7.1	6.83	518	1.32	6549	1075	9
2	相乗	43.5	6.2	8.04	499	1.61	4627	828	44
3	日景	42.2	6.5	6.68	627	1.07	5554	758	11
4	矢立	28.5	6.3	10.3	745	1.38	7977	1468	2
5	森岳	64.2	7.9	32.2	2710	1.19	13780	19	235
6	長沼	21.0	7.4	19.8	1649	1.20	16090	90	4
7	湯野浜	61.5	8.3	8.72	803	1.09	3295	16	388
8	田麦俣	23.8	6.5	58.1	3394	1.71	12530	226	0
9	湯殿山	50.6	5.8	14.4	1757	0.820	8290	139	451
10	熱塩	59.0	6.8	23.1	939	2.46	5730	127	354
11	北塩原	47.5	6.9	40.3	1250	3.22	12100	367	678
12	湯倉	59.0	6.7	4.38	334	1.31	1510	715	1470
13	大塩	38.0	6.4	4.12	422	0.976	4230	2385	1200
14	滝沢	55.5	6.4	9.66	692	1.40	10700	2351	1250
15	西山	71.5	8.2	1.40	40.3	3.47	2670	658	345
16	新津	41.4	7.7	2.48	26.2	9.46	5426	2914	2
17	高坪	24.9	7.1	1.88	39.2	4.79	5366	3483	0
18	越後長野	12.0	7.0	0.696	106	0.657	3254	498	22
19	白根	14.3	7.3	1.49	75.7	1.97	5213	3028	0
20	寺泊1	33.5	8.0	23.9	126	19.0	9149	3004	0
	“ 2	32.7	7.8	21.3	128	16.6	8019	2481	0
21	越の湯	13.2	7.3	13.0	536	2.42	22420	1002	0
22	柏崎	18.4	7.0	11.9	266	4.46	9095	603	0
23	兎口1	35.5	7.2	11.2	202	5.53	9020	717	0
	“ 2	24.3	8.1	27.1	1911	1.42	8945	80	92
24	松之山	73.2	7.3	28.2	1825	1.55	8991	52	89
25	塩原元湯1	54.0	6.9	1.62	92.3	1.76	1060	539	133
	“ 2	53.2	6.6	1.79	152	1.18	1172	704	74
26	塩ノ湯	53.0	6.7	3.02	254	1.19	2085	198	56
27	和倉1	76.3	8.0	40.7	2670	1.52	10970	26	200
	“ 2	87.0	8.0	44.1	3030	1.46	12050	19	200
28	片山津	72.5	7.3	30.6	2150	1.42	8860	32	282

No.	Name	Tw℃	pH	Sr	Ca	Sr/Ca ×10 ²	Cl	HCO ₃	SO ₄
29	磯部	22.7	7.6	4.18	123	3.40	11650	7560	6
30	八塩	21.7	6.8	12.1	283	4.29	10200	3155	1090
31	青倉	20.1	6.7	5.74	365	1.57	8237	879	28
32	塩ノ沢	14.8	6.4	8.58	495	1.73	6042	580	74
33	鹿塩1	16.1	7.9	154	661	23.2	18800	104	0
	〃 2	12.4	8.1	78.6	404	19.5	13300	128	0
34	湯河原	84.1	8.1	0.975	218	0.447	1380	49	393
35	伊豆山	67.3	8.0	8.98	3380	0.266	8586	31	1053
36	網代	78.8	7.8	9.98	3773	0.265	12290	20	648
37	伊東	39.5	7.9	4.65	1220	0.381	16340	104	2000
38	大川	56.8	7.9	4.12	774	0.532	4550	112	766
39	片瀬	100	8.2	1.42	154	0.922	1030	133	716
40	稲取	71.0	8.2	2.66	451	0.590	2270	51	748
41	峰	100	8.6	0.627	82.4	0.761	1060	54	163
42	下賀茂	100	8.2	15.8	2307	0.685	10370	20	153
43	宝塚生瀬	17.2	6.4	11.7	643	1.82	7340	2070	2
	〃 見返橋	15.3	6.4	21.4	963	2.22	8900	1600	0
44	有馬有明2	97.0	6.8	31.2	1710	1.82	22500	202	1
	〃 〃 1	96.2	6.6	44.4	2860	1.55	31900	123	1
	〃 天神	98.2	6.4	45.8	3020	1.52	34700	36	0
	〃 妬	86.5	6.8	20.2	1430	1.41	17700	232	7
	〃 御所	86.8	6.8	19.4	1260	1.54	17700	381	7
	〃 極楽	78.5	6.8	14.4	990	1.45	15100	475	0
	〃 銀泉	46.5	5.6	0.88	50.3	1.75	1100	449	45
	〃 蛇谷	21.5	7.0	38.7	1610	2.40	17400	1270	7
	〃 G.H.	17.2	5.8	4.74	322	1.47	5050	356	16
45	神津島錆崎	41.0	7.4	6.71	403	1.66	17870	140	2340
	〃 湯柱	53.0	8.1	6.87	408	1.68	19680	135	2610
46	八丈島八丈	38.0	6.7	0.629	149	0.422	2085	228	185
	〃 汐間	45.4	7.3	0.430	138	0.310	1101	391	134
47	習志野ガス田	34.3	7.9	7.21	310	2.32	19460	—	0
	鳥島沖海水	—	—	7.28	416	1.75	19700	—	2720

3-1. 食塩泉中のストロンチウム濃度

64個の食塩泉，油田塩水および海水のストロンチウム濃度は，0.43-154mg/lの広い範囲をとり，鹿塩1(33)の154mg/lは今回測定した食塩泉水中の最高値であった．一般的には後に示すように，カルシウム濃度の高い源泉はストロンチウム濃度も高い傾向にあったが，カルシウム濃度の高い伊豆半島付近の食塩泉はカルシウムに比べてストロンチウム濃度が小さいことが，同表に付したSr/Ca比からもみられた．

3-2. ストロンチウムとカルシウムの関係

ストロンチウムは同じアルカリ土類金属元素のカルシウムと挙動がよく似ると考えられるので，カルシウム濃度とストロンチウム濃度の関係を見てみた(図2)．なお，図2では同一温泉地域で2つ以上の源泉がある場合，ストロンチウム濃度の高いものを採用した．

図2を一見すると，ストロンチウム濃度とカルシウム濃度の間に正の相関関係があるようである．しかし，Sr/Ca比の値は表1にも示したようにならかなり変動している．食塩泉は起源的に海

水と密接に関係していると考えられるので、便宜上海水を基準にすると、海水のSr/Ca比 1.75×10^{-2} よりも大きい源泉、例えば鹿塩1の 23.2×10^{-2} 、寺泊の 19.0×10^{-2} 、磯部の 3.40×10^{-2} など、次に小さい源泉、例えば伊豆半島地域、峰の 0.761×10^{-2} 、伊豆山の 0.266×10^{-2} など、そして海水の比に近い源泉、例えば神津島湯柱の 1.68×10^{-2} 、有馬銀泉の 1.75×10^{-2} など、広い範囲にわたっている。しかし、これらの比はヒストグラムで表わした図3からわかるように、全体的に海水の比よりも小さいものが多いが、著しく高い比をもつものもいくつかあった。

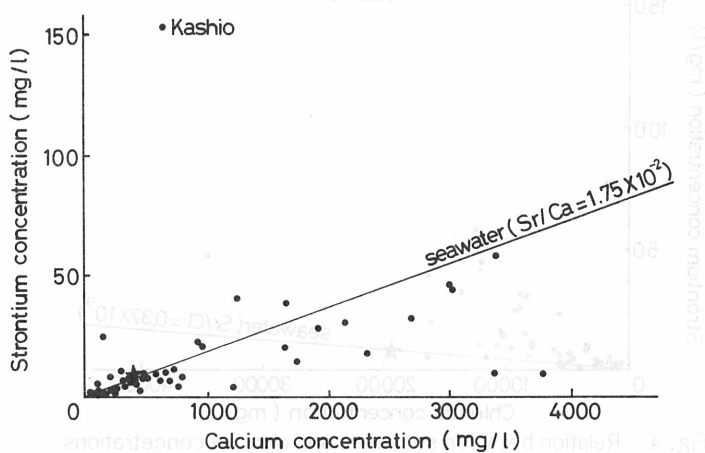


Fig. 2 Relation between strontium and calcium concentrations

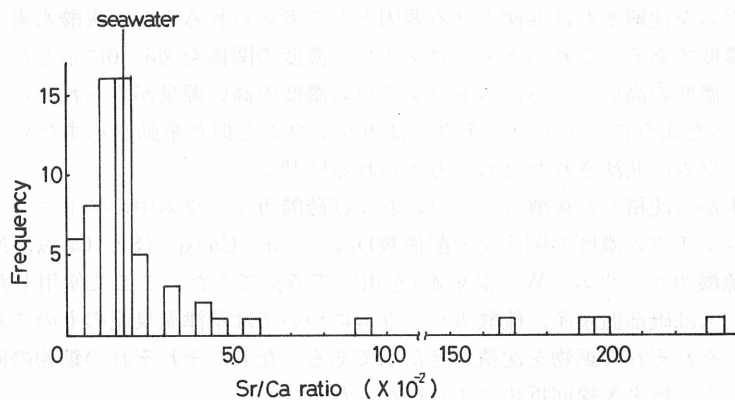


Fig. 3 Histogram Sr/Ca ratio in saline spring waters

3-3. ストロンチウムと塩化物イオンの関係

食塩泉中の主成分である塩化物イオン濃度とストロンチウム濃度の関係を図4に示した。塩化物イオン濃度が高くなると、温泉中のストロンチウム濃度も増加する傾向がみられた。また、ほとんどの温泉水が海水のSr/Cl比よりも高いSr/Cl比の値をもっていた。

海水のSr/Cl比と似た比をもつ温泉水に神津島(45)や伊豆半島の峰(41)、伊東(37)があるが、これらは海岸に近いので、海水と岩石の相互作用の時間が短く、海水と似た比をもつと考えられる。しかし、磯部(29)のような内陸にある源泉にも、海水と同じような比をもつものが見られた。これは化石海水起源のためと考えられるが、他の化石海水起源の温泉水、例えば森岳(5)¹⁶⁾のSr/Cl

比は磯部に比べて約7倍も大きい。したがって内陸部で海水に近いSr/Cl比をもつ温泉水(例えば磯部)のストロンチウム濃度が何らかの要因により下げられていると思われる。このようなストロンチウム濃度に変化を与える要因として考えられるのが、炭酸水素イオン濃度や硫酸イオン濃度であろう。これらは温泉沈積物としての炭酸カルシウム、硫酸カルシウムを生成させ、ストロンチウムがこれに共沈することでストロンチウム濃度を変化させるからである。

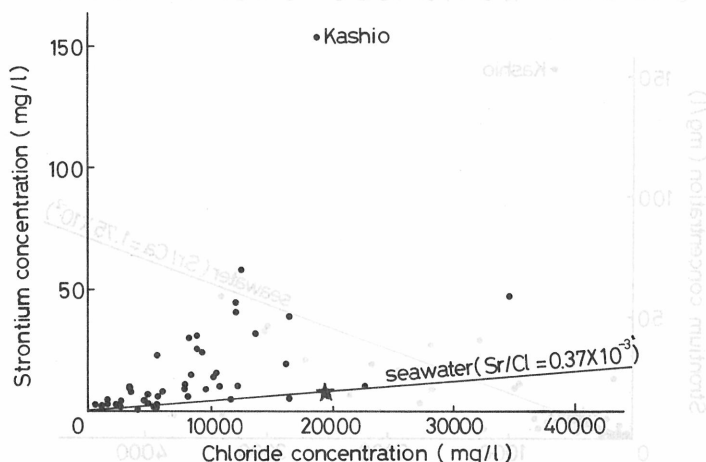


Fig. 4 Relation between strontium and chloride concentrations

3-4. ストロンチウムと炭酸水素イオンおよび硫酸イオンの関係

ストロンチウムを沈殿または共沈させる要因として考えられるのが、炭酸水素イオン濃度および硫酸イオン濃度である。これらとストロンチウム濃度の関係を図5, 6に示した。どちらの図からも両陰イオン濃度の高いところにストロンチウム濃度の高い源泉がみられないことがわかる。これは3-2で述べたように、ストロンチウムはカルシウムと似た挙動を示すため、ストロンチウムが炭酸カルシウムに共沈されたためと考えられる¹⁷⁾¹⁸⁾。

ここで温泉水から沈積した炭酸カルシウムおよび硫酸カルシウム中のストロンチウム濃度と温泉水中のストロンチウム濃度の関係を分配係数 $D_{Sr} (= (Sr/Ca)_M / (Sr/Ca)_W)$, M = 炭酸カルシウムあるいは硫酸カルシウム, W = 温泉水)を用いて考えてみた。ここで使用した試料は炭酸カルシウムについては磯部温泉産, 硫酸カルシウムについては草津温泉産のものである。また温泉水については、それぞれの鉱物を沈積させた水である。なお、それぞれの鉱物の同定は、赤外吸収スペクトルおよび粉末X線回折法により行なった。

それぞれの鉱物、温泉水中のストロンチウム濃度および鉱物-水溶液間の D_{Sr} 値を表2に示した。 D_{Sr} 値から、両鉱物中にはストロンチウムが取り込まれにくく、水溶液中に存在しやすいことがいえる。すなわち、カルシウムに対してストロンチウムが濃縮している温泉は、硫酸カルシウムあるいは炭酸カルシウムとしてカルシウムが除去されたため、 Sr/Ca 比が大きくなることが予想される。そこで各々の温泉水について各鉱物の飽和度をイオン活量係数¹⁹⁾からもとめてみた。なお、塩化ナトリウム溶液中の硫酸カルシウムの各温度における溶解度積 K_{sp}° はMarshall and Slusher²⁰⁾によった。

石コウについて過飽和であるのが伊豆山(35), 硬石コウについては網代(36)であった。硫酸カルシウムについて飽和付近にあるもののいくつかを表3に示したが、伊豆半島の伊東(37), 大川(38), 稲取(40)は、硫酸カルシウムについて飽和付近にあった。伊豆半島の温泉水は、甘露寺、

田中⁶⁾⁷⁾の報告にもあるように硬石コウを母岩として湧出しているものが多い。表4に黒鉱鉍床地域の硫酸カルシウム鉍物のSr/Ca比を示したが、これらは伊豆半島の温泉水のSr/Ca比と似ている。伊豆半島の温泉は、グリーンタフが形成されたところに生成したと思われる硬石コウを湧出母岩としているため、このようなSr/Ca比をもつと考えられる。これに対して同じく飽和付近にあった湯殿山(9)、湯倉(12)、大塩(13)のSr/Ca比は、先の伊豆半島の温泉のSr/Ca比よりも大きい。これらは石コウあるいは硬石コウを沈積させて湧出したため、伊豆より大きなSr/Ca比をもつと考えられる。

炭酸カルシウムについてはほとんどの源泉が飽和付近にあるが、特に過飽和であるのが表5にあげた磯部(29)、越の湯(21)、兎口2(23)および寺泊(20)である。前三者のSr/Ca比は $3.0-5.5 \times 10^{-2}$ 、寺泊は $16.6-19.0 \times 10^{-2}$ と他の温泉水よりもカルシウムに対してストロンチウムが濃縮している。つまりカルシウムが炭酸カルシウムとして沈積してしまったためストロンチウムに富んでいるのである。磯部(29)は、先に示したように炭酸カルシウムを沈積させているので、このよい例である。

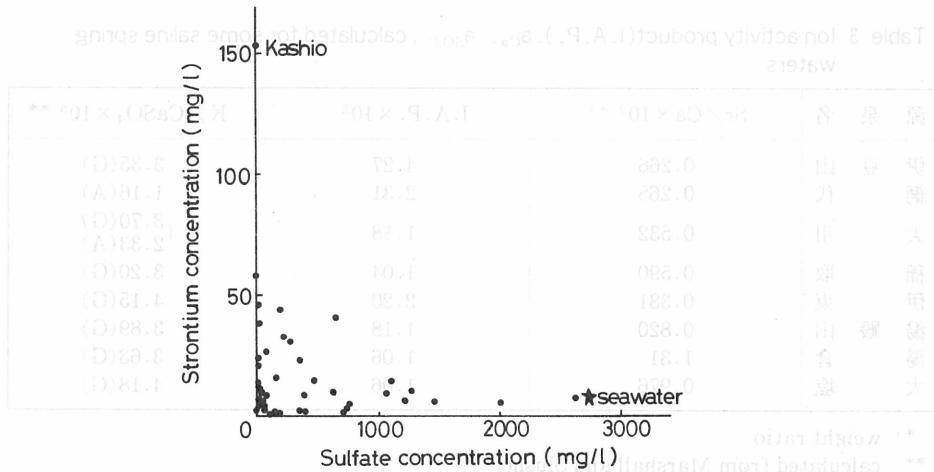


Fig. 5 Relation between strontium and sulfate concentrations

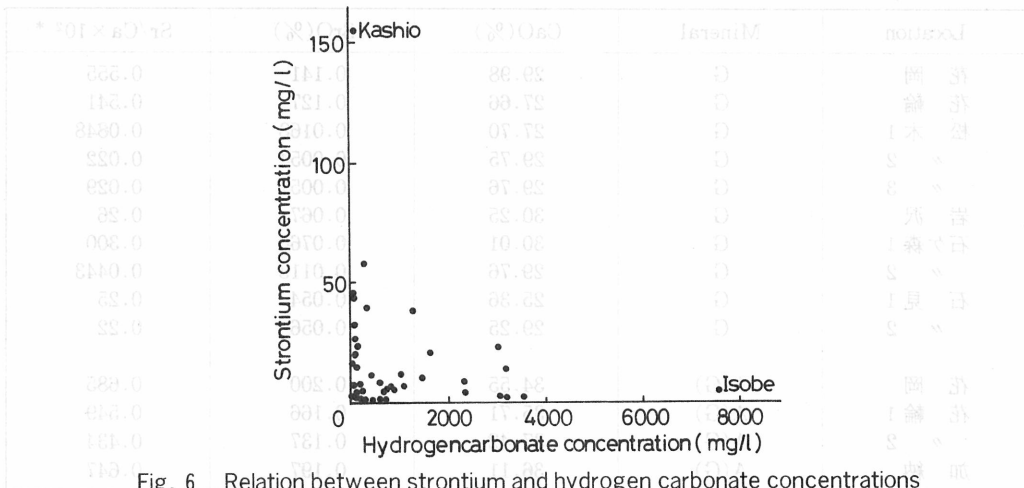


Fig. 6 Relation between strontium and hydrogen carbonate concentrations

Table 2 Chemical composition of calcite and anhydrite and calculated D_{Sr} values between the minerals and spring waters

Component (%)	Calcite(磯部)*)	Anhydrite(草津湯畑)
Insol.	0.18	20.05
R ₂ O ₃	1.00	1.53
CaO	49.15	27.68
SrO	0.474	0.07
MgO	0.375	0.15
H ₂ O(±)	—	4.94
CO ₂	43.1	—
SO ₃	—	45.37
Sr/Ca × 10 ² (mineral)	1.14	0.30
" (water)	3.40	0.47
D _{Sr}	0.335	0.64

*) containing some aragonites

Table 3 Ion activity product(I. A. P.), $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$, calculated for some saline spring waters

源泉名	Sr/Ca × 10 ² *)	I. A. P. × 10 ⁵	K _{sp} CaSO ₄ × 10 ⁵ **)
伊豆山	0.266	4.27	3.35(G)
網代	0.265	2.31	1.16(A)
大川	0.532	1.18	3.70(G)
稲取	0.590	1.04	2.33(A)
伊東	0.381	2.20	3.20(G)
湯殿山	0.820	1.18	4.15(G)
湯倉	1.31	1.06	3.89(G)
大塩	0.976	1.06	3.63(G)
			4.18(G)

*) weight ratio

**) calculated from Marshall and Slusher²⁰⁾Table 4 Strontium content and Sr/Ca ratios in calcium sulfate minerals from some Kuroko deposits²⁷⁾

Location	Mineral	CaO(%)	SrO(%)	Sr/Ca × 10 ² *)
花岡	G	29.98	0.141	0.555
花輪	G	27.66	0.127	0.541
松木1	G	27.70	0.0168	0.0848
" 2	G	29.75	0.0054	0.022
" 3	G	29.76	0.0057	0.029
岩沢	G	30.25	0.067	0.26
石ヶ森1	G	30.01	0.0760	0.300
" 2	G	29.76	0.0113	0.0443
石見1	G	25.36	0.054	0.25
" 2	G	29.25	0.056	0.22
花岡	A(G)	34.55	0.200	0.685
花輪1	A(G)	35.71	0.166	0.549
" 2	A(G)	37.42	0.137	0.434
加納	A(G)	36.11	0.197	0.647

*) weight ratio

G: gypsum, A: anhydrite, A(G): A)G

Table 5 Ion activity product (I. A. P.), $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$, calculated for some saline spring waters

Springs	Sr/Ca $\times 10^2$ *)	I. A. P. $\times 10^7$	$K_{sp} CaCO_3 \times 10^9$ **)
磯部	3.40	1.51	} 4.9
寺泊	16.5-19.0	2.10	
越の湯	2.42	3.00	
兎口2	1.42	1.04	

*) weight ratio

**) 化学便覧(日本化学会編)による.

4. 考 察

4-1. Sr/Ca比の変動の理由

以上のことからSr/Ca比を変動させる理由として次のことが考えられる.

1) Sr/Ca比が高くなる場合

まず3-4で示したように, 炭酸カルシウムおよび硫酸カルシウム鉱物が沈積してカルシウム濃度が低下することが考えられる. ストロンチウムの炭酸カルシウム, 硫酸カルシウムと水溶液間の分配係数 D_{Sr} は1より小さいため, もし炭酸カルシウム, 硫酸カルシウム鉱物が沈殿したあとの残液が温泉水として湧出したならば, Sr/Ca比の高い水が得られる. 例えば八塩泉が炭酸イオン, 硫酸イオンに富んでいるのに比べてカルシウムが少なく, Sr/Ca比が比較的大きいのもこの理由によると思われる.

次にストロンチウムに富む岩石を湧出母岩とした場合が考えられる. 例えば花コウ岩はSr/Ca比が平均 2.15×10^{-2} (範囲: $0.047 - 3.62 \times 10^{-2}$)²³⁾ と他の岩石例えば玄武岩 (平均 0.636×10^{-2} : 範囲 $0.112 - 1.38 \times 10^{-2}$)²³⁾ などに比べて大きいため, Sr/Ca比を高くする要因の一つになるであろう.

2) Sr/Ca比が低くなる場合

3-4で示したように, 炭酸カルシウムや硫酸カルシウム鉱物の溶解が考えられる. 例えば伊豆地方の温泉は甘露寺, 田中⁷⁾が示しているように海水と密接な関係をもっている. 海水と岩石(玄武岩や流紋岩など)が高温で反応すると一般に硬石コウが生成する. このような硬石コウ鉱床に地下水などが接触すればそれを溶かし出し, Sr/Ca比の低い温泉水が得られるであろう. また, 塩基性岩のようなカルシウムに対してストロンチウムに乏しい岩石を湧出母岩とした場合もSr/Ca比の低い温泉水となると思われる.

3) Sr/Ca比が変化しない場合

その良い例は有馬-宝塚温泉である. 有馬温泉はある一つの塩水が天水で希釈されて生成したと考えられているが^{24) 25)}, Sr/Ca比をみてもそのことが言える. 有馬, 宝塚温泉のストロンチウムとカルシウムの関係を図7に示したが, これらの温泉水は相関係数 $r = 0.91$ をもつ直線上にはほぼ乗っている. しかし蛇谷泉についてはイオン活量積の計算から他の有馬泉よりも炭酸カルシウムに対して飽和に近く, また炭酸水素イオン濃度が高い. このことから, 炭酸カルシウムを沈殿した残液と考えれば, 多少Sr/Ca比が高くなることは明らかである.

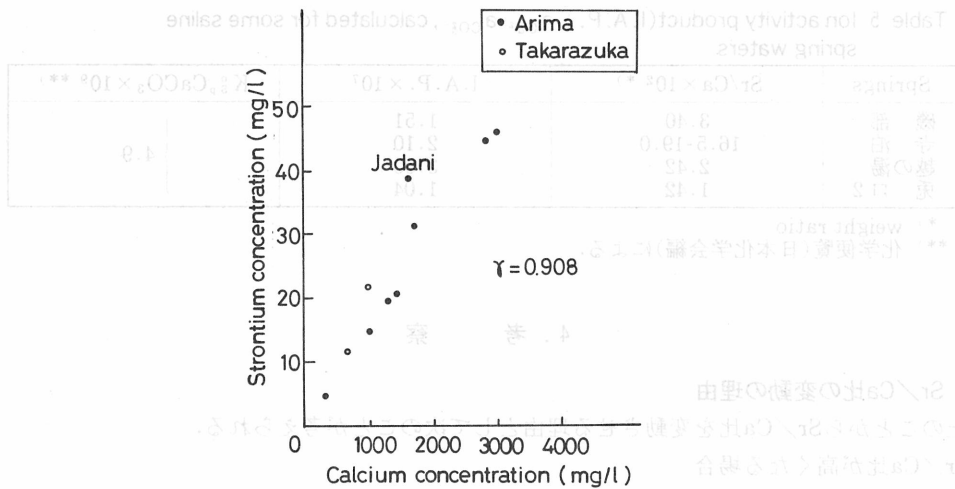


Fig. 7 Relation between strontium and calcium concentrations in water samples from the Arima-Takarazuka district

4-2. Sr/Ca比からみた食塩泉の分類

4-1から各食塩泉をSr/Ca比をもとにして分類してみた。塩水(または海水)が岩石等と反応したとき塩化物イオンは溶液中に保存されていると仮定し、各温泉水中の塩化物イオンに対してカルシウム、ストロンチウムの比をとる。これらの比が海水のそれらの値と比較して、I. Sr/Ca比が大きくCa/Cl比が小さいもの、II. Sr/Cl比、Ca/Cl比共に小さいもの、III. Sr/Cl比は小さくCa/Cl比が大きいもの、IV. Sr/Cl比、Ca/Cl比共に大きいものに分け、各温泉水についてその代表的な例を表6にまとめた。

Iについては、まずSr/Ca比の大きい岩石と塩水が反応して若干Sr/Ca比が大きくなり、さらに炭酸カルシウム(あるいは硫酸カルシウム)が沈積すれば、このような温泉水が得られるであろう。これは、Sr/Cl比がいくぶん高いのに比べ、Ca/Cl比が小さいこと、また炭酸カルシウムについてかなり過飽和であることによる。寺泊は表5にも示したように、炭酸カルシウムについてかなり過飽和である。IIについては、岩石との反応は少なく、炭酸カルシウムが少量のストロンチウムを共沈して沈積後湧出したと考えられる。これはSr/Cl比に大きな変化はないが、Ca/Cl比が小さいこと、また炭酸カルシウムについて過飽和であることによる。先にも示したが、磯部はその良い例である。IIIについては、炭酸カルシウムおよび硫酸カルシウム、またはそれらを含む岩石の溶解が考えられる。越後長野は炭酸カルシウムに対する飽和度から炭酸カルシウムの溶解により、伊東は硫酸カルシウムの溶解、そして八丈は玄武岩質岩石(Sr/Ca比: $av. 0.64 \times 10^{-2}$)²⁴⁾の溶解によると思われる。それぞれのSr/Ca比はどれも海水に比べて小さく、それぞれの鉱物および岩石のSr/Ca比に近い値をとっている(表2, 4)。IVについては、塩水がSr/Ca比の大きい岩石と反応した後、炭酸カルシウムあるいは硫酸カルシウムを沈殿させ湧出したと考えられる。鹿塩泉についてはSr/Ca比の大きい岩石と長い年月接触し、また長期に炭酸カルシウムを沈殿させたため、ストロンチウムに対して濃縮したと考えられる。これは鹿塩泉が石灰質起源の結晶片岩をとまなっている²⁶⁾ことを考えれば説明がつく。もちろん温泉の湧出には岩石との反応速度や圧力など複雑な因子が多々あり、簡単に説明づけられるものではないが、Sr/Ca比とカルシウム濃度に変化を与える要因との関連で、おおまかな分類はできると考えられる。

Table 6 Classification of saline springs based on Sr/Ca ratios

Type		Springs	Sr/Cl ×10 ³	Ca/Cl ×10 ²	Sr/Ca ×10 ²	CaCO ₃	CaSO ₄	
I	Sr/Cl>sw	西山 新津 寺泊	0.524	1.51	3.47	○	×	
	Ca/Cl<sw		0.461	0.49	9.46	○	×	
	Sr/Ca>sw		2.61	1.37	19.0	●	×	
II	Sr/Cl<sw	高坪 白根 磯部	0.35	0.37	4.79	○	×	
	Ca/Cl<sw		0.29	1.47	1.97	○	×	
	Sr/Ca<sw		0.36	1.64	3.40	●	×	
III	Sr/Cl<sw	越後長野 伊東 八丈	0.21	3.20	0.657	~	×	
	Ca/Cl>sw		0.285	7.48	0.381	○	~	
	Sr/Ca<sw		0.302	7.16	0.422	-	-	
IV	Sr/Cl>sw	Sr/Ca>sw	北塩原	3.33	10.3	3.22	○	~
			熱塩	4.03	16.4	2.46	○	×
			越の湯	0.58	2.40	2.42	●	×
			柏崎	1.31	2.49	4.46	○	×
			八塩	1.45	3.38	4.29	○	×
			鹿塩1	8.17	3.52	23.2	○	×
	Ca/Cl>sw	Sr/Ca<sw	宝塚見返橋	2.40	10.8	2.22	○	×
			日景	1.20	11.2	1.07	○	×
			和倉2	3.66	25.1	1.46	○	~
			青倉	0.70	4.44	1.57	~	×
V	sw	Sr/Ca≐sw	神津島湯柱	0.349	2.08	1.68	○	×
			鳥島沖海水	0.370	2.11	1.75	-	-

sw : 海水, ○ : 過飽和, ● : かなり過飽和, ~ : 飽和付近, × : 不飽和

5. ま と め

今回測定した63試料の食塩泉中には0.43-154mg/lと、かなり広い範囲でストロンチウムが含まれていた。しかしそれらのSr/Ca比を求めると、ストロンチウムがカルシウムと似た挙動をとると考えられているにもかかわらず、 $0.265 \times 10^{-2} - 23.2 \times 10^{-2}$ (重量比)とかなり変動していることがわかった。これはそれらの温泉が、炭酸カルシウムや硫酸カルシウム鉱物の沈殿や溶解によること、あるいはその湧出母岩を反映しているためであると考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、多くの御助言を賜りました東邦大学理学部吉野諭吉教授ならびに甲木和子講師に深く感謝いたします。また試料採取にご協力下さいました東邦大学医学部相川嘉正教授、千葉大学理学部中川良三助教授および日本分析センター荒木 匡氏に感謝致します。

文 献

- 1) 松葉谷治, 酒井 均, 鶴巻道二(1974) 有馬地域の温泉, 鉱泉の水素と酸素の同位体比について; 岡山大学温泉研究所報告 **43**, 15-28.
- 2) 松葉谷治, 酒井 均, 佐々木昭(1975) 秋田県, 青森県の黒鉱地域およびその周辺の温泉水についての同位体化学的研究; 地質調月報 **26**, 1-11.
- 3) 松葉谷治(1981) 水素および酸素同位体比からみた温泉水の起源; 温泉科学 **31**, 47-56.
- 4) 水谷義彦, 浅井 寛, 浜砂武聖(1975) 伊豆半島東南部の中性塩化物泉の起源; 火山第2集 **19**, 139-150.
- 5) 酒井幸子, 松葉谷治(1985) 群馬県下谷川温泉の化学的特徴; 日本地熱学会誌 **7**, 99-110.
- 6) 甘露寺泰雄, 田中 昭(1979) 南熱海温泉の塩化物泉と硫酸塩泉について; 温泉工学会誌 **13**, 160-168.
- 7) 甘露寺泰雄, 田中 昭(1980) 伊豆半島南西部の塩化土類泉について; 温泉工学会誌 **14**, 88-97.
- 8) 甘露寺泰雄, 堀内公子, 村上悠紀雄(1983) 伊豆半島諸温泉におけるRn/Ra比, Na/K比と温泉の湧出流動状況に関する考察; 温泉科学 **33**, 113-123.
- 9) 太秦康光, 那須義和, 瀬尾淑子(1960) 温泉水中のストロンチウムについて; 日化 **81**, 413-418.
- 10) 野口喜三雄, 荒木 匡, 野村練一(1968) 伊豆, 箱根地方の温泉水のストロンチウム含量; 温泉科学 **19**, 61-68.
- 11) 太秦康光, 那須義和, 瀬尾淑子(1960) 青森県温泉についての二, 三の考察; 日化 **81**, 395-400.
- 12) 山本 淳, 近平雅嗣, 橋本清澄, 金田吉男, 大路正雄(1979) 温泉分析に応用のための基礎的条件の検討; 温泉工学会誌 **13**, 129-138.
- 13) 太秦康光, 那須義和, 瀬尾淑子(1960) 炎光法による天然水中のストロンチウム, カルシウムの同時定量法; 日化 **81**, 430-434.
- 14) 中川良三(1980) 温泉中のストロンチウムの定量に関する研究; 温泉科学 **30**, 176-181.
- 15) Mellor, J.W. (1937) A Comprehensive Treatises of Inorganic and Theoretical Chemistry **3**, 3rd ed., (Longman) p642.
- 16) 酒井 均, 大木靖衛(1978) 日本の温泉; 科学 **48**, 41-52.
- 17) 北野 康(1964/65) 温泉に産出する炭酸カルシウム沈積物の化学; 温泉工学会誌 **2**, 3, 44-164, 40-42.
- 18) Takano, B (1985) Geochemical implications of sulfate in sedimentary carbonates; Chem. Geol. **49**, 393-403.
- 19) 甘露寺泰雄(1984) 伊豆半島の海岸地域に分布する塩化物泉の化学組成と海水-岩石相互作用に関する研究; 温泉科学 **34**, 13-27.
- 20) Marshall, W.L. and Slusher, R. (1968) Solubility to 200 °C of calcium sulfate and its hydrates in seawater and water concentrates, and temperature-concentration limits; J. Chem. Eng. Data **13**, 83-93.
- 21) Ichikuni, M. and Musha, S. (1978) Partition of strontium between gypsum and solution; Chem. Geol. **21**, 359-363.
- 22) Kushnir, J. (1980) The coprecipitation of strontium, magnesium, sodium, potassium and chloride ions with gypsum. An experimental study; Geochim. Cosmochim. Acta **44**, 1471-1482.
- 23) Govindaraju, K. (1984) 1984 Compilation of Working Values and Sample Description for 170 International Reference Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals. Geostandards Newsletter

- 8, Special Issue, 3-16.
- 24) Tanaka, K., Koizumi, M., Seki, R. and Ikeda, N. (1984) Geochemical study of Arima hot-spring waters, Hyogo, Japan, by means of tritium and deuterium ; *Geochem. J.* **18**, 173-180.
- 25) Masuda, H., Sakai, H., Chiba, H. and Tsurumaki, M. (1985) | Geochemical characteristics of Na-Ca-Cl-HCO₃ type waters in Arima and its vicinity in the western Kinki district, Japan ; *Geochem. J.* **19**, 149-162.
- 26) 橋爪 博(1984) 中央構造線外帯(伊那谷)における食塩泉に関する地球化学的研究 ; *温泉科学* **35**, 1-10.
- 27) 今橋正征, 三好登和子(1985) 石コウ中のストロンチウム ; *東邦大学教養紀要* **17**, 35-42.

Chemical Characteristics of Thermal Fluids with
High Geothermal Activity Index (I)

Akito KOGA and Masao HAYASHI

Research Institute of Industrial Science, Kyushu University

Abstract

Hayashi et al. (1981) calculated an activity index which indicated the degree of potential of a geothermal system or a geothermal well, by using the maximum measured or estimated temperature and the saturated temperature corresponding to the integrated hydrostatic pressure at the depth yielding the highest temperature. Based on this activity index, a geothermal system or a geothermal well can be objectively evaluated and classified in several categories such as Types A, B, C, etc. Very active fluids belong to Type A, whereas less active ones to Types B or C. Thermal waters discharging from the geothermal wells evaluated as Type A in the activity index, are also characteristic of special chemical compositions such as over 90% of Cl/Cl+SO₄ and/or very high Na/Ca ratios.

はじめに

Hayashi et al. (1981) 地熱帯帯地帯の地熱ポテンシャルを定量的に評価することを目的として、地熱ポテンシャル指数(A.I. Activity Index)を導入した。この地熱ポテンシャル指数は、地熱ポテンシャルの最大値と、地熱ポテンシャルの最大値に相当する深さでの飽和温度との差を、地熱ポテンシャルの最大値で割ることで算出される。この地熱ポテンシャル指数は、地熱ポテンシャルの最大値と、地熱ポテンシャルの最大値に相当する深さでの飽和温度との差を、地熱ポテンシャルの最大値で割ることで算出される。

$$AI = \left(\frac{T_m - T_s}{T_m} \right) \times 100$$

ここで、T_mは地熱ポテンシャルの最大値、T_sは地熱ポテンシャルの最大値に相当する深さでの飽和温度を示す。この地熱ポテンシャル指数は、地熱ポテンシャルの最大値と、地熱ポテンシャルの最大値に相当する深さでの飽和温度との差を、地熱ポテンシャルの最大値で割ることで算出される。この地熱ポテンシャル指数は、地熱ポテンシャルの最大値と、地熱ポテンシャルの最大値に相当する深さでの飽和温度との差を、地熱ポテンシャルの最大値で割ることで算出される。