

# 日本の酸性泉

東京大学教養学部

綿 拔 邦 彦

## Acid Hot Springs in Japan

Kunihiko WATANUKI

Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo

### 1. はじめに

我が国には多くの活動的火山があり、その近傍には酸性温泉が分布している。我が国の酸性温泉の化学的性質の統計的処理は既に第39回の本大会において後藤が報告しており<sup>1)</sup>一般論としては、綿抜の報告がある<sup>2), 3)</sup>。今回は、本大会が草津温泉、万座温泉などの酸性泉を有する群馬県で行われたことを考慮し、酸性温泉生成のプロセスを論ずると共に、酸性温泉の化学成分の起源についての考察を進め、更に、湧出後の温泉沈澱物の生成のプロセス等に関し、その概要を述べる事にしたい。

### 2. 酸性温泉の生成

一般に酸性で高温の温泉は活火山の近くに湧出することが多い。最近の地下熱水開発の調査などから得られたデータでは、いわゆる深部熱水は中性ないし弱アルカリ性の食塩泉と考えられており、酸性の原因となるハロゲン化水素は火山噴気から、硫酸もまたその大部分は硫黄化合物の生成によるものと考えられている。すなわち、比較的浅い地域の酸化雰囲気における熱水のリザーバーが酸を生成するものと考えてよさそうである。

中央海嶺が地表に現われたものと考えられているアイスランドでは、ほとんどが玄武岩から成り、熱水から生成するシリカの沈澱は広く分布しているが、硫黄化合物の生成はわずかに酸性岩体すなわちシリシクな岩石の存在する所のみ認められる。

三宅島の最近の噴火においても、硫黄化合物の存在は、新鼻地域の海岸においてのみ少量認められたのみである。

多くの海洋性火山に伴う熱水は、海水と玄武岩の高温での化学反応の結果生成するが、最初、海水中のマグネシウムイオンが、オキシケイ酸塩として沈澱し、相対的にプロトンを放出するため、著しく酸性を示すが、平衡状態では弱酸性を示すにすぎない。

次にシリシクな岩体の存在がなぜ酸性泉を生成するのかを簡単に示すことにしよう。表1に各種マグマに対する塩化水素の溶解度を示す。

この表でCは岩石1 kg中の塩化水素の量をmolで示したものであり、Tは絶対温度である。

塩化水素が何から生成するのかは別として、これから考えれば、シリシクな岩石のマグマが地表により多くの塩化水素を運ぶ可能性をもつものである。

なお、塩化水素が熱水系に多く、噴気型の温泉に少ないのは溶解度の差によるもので、常温常圧では、塩化水素は12モル/l、硫化水素は0.1モル/l、二酸化硫黄は1モル/l程度の水に対する溶解度を示す。なお、塩化水素は例えば共沸塩酸では1気圧の下での沸点は108.6℃で、その濃度は約6モル/l(20.22%)である。

表2に、600℃におけるマグマガス中の硫化水素、二酸化硫黄ガスの酸素分圧による組成変化を示す<sup>5)</sup>。

表2の値は分圧で、全て気圧である。これはKrauskopfの行った600℃における平衡マグマガスの化学組成の推定値であり、この表は硫黄化合物のみを選んで表にしたものである。

さらに、900K、10<sup>3</sup>気圧の下における各平衡マグマガスの性質を比較すると表3のようになる<sup>6)</sup>。

この表からも明らかなようにカコウ岩質マグマと平衡にあるガスの中の硫化水素、二酸化硫黄の濃度は明らかに玄武岩質マグマと平衡にあるガスの濃度より高い。この事実からすればシリシクの火山揮発性成分に硫黄化合物が多い事は当然といえることができる。

しかし、一方、玄武岩、カコウ岩など岩石中の硫黄含有量は、ほとんど差がないので、このような硫黄化合物の濃度差を生ずるメカニズムを更に検討する必要があると思われる。

以上の結果を総合すればシリシクな岩石から放出される火山揮発物は、熱水性の温泉には塩化水素として吸収され、噴気性の温泉には二酸化硫黄と硫化水素として供給され、最終的には熱力学的に安定な硫酸イオンSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、単体硫黄S<sub>8</sub>、硫化水素H<sub>2</sub>Sとなるものと考えられる。また熱

表1 マグマに対する塩化水素の溶解度<sup>4)</sup>

マグマの種類	溶 解 度
玄武岩	$\log C = \frac{3.86 \times 10^2}{T} - 3.01$
安山岩	$\log C = \frac{30.2 \times 10^2}{T} - 2.98$
流紋岩	$\log C = \frac{28.9 \times 10^2}{T} - 3.78$

表2 マグマガスと酸素分圧(600℃)

酸素分圧(O <sub>2</sub> )	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-19</sup>	10 <sup>-21</sup>
硫化水素(H <sub>2</sub> S)	1	30	30
硫黄(S <sub>2</sub> )	10 <sup>-1.4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-6</sup>
二酸化硫黄(SO <sub>2</sub> )	29	10 <sup>-3.1</sup>	10 <sup>-6.1</sup>

表3 平衡マグマガスの比較(900K, 10<sup>3</sup>atm)

化学種	マグマの種類	玄武岩質	石英安山岩質	カコウ岩質
	C <sub>H<sub>2</sub>S</sub>		5.0 × 10 <sup>-5</sup>	6.8 × 10 <sup>-6</sup>
C <sub>SO<sub>2</sub></sub>		1.2 × 10 <sup>-7</sup>	5.3 × 10 <sup>-5</sup>	4.8 × 10 <sup>-3</sup>

水性と噴気性の混合により塩化物イオンに富むもの硫酸イオンに富むものとして生成することになる。

### 3. 酸性温泉の沈澱物

酸性温泉は、その酸性の故に多くの金属イオンを含み、これが地表に湧出すると、温度の低下、溶存ガスの放出、および、大気中の酸素と接する為の酸化、還元電位の変化により、種々の沈澱物を生成する。また、河川水、湧水などの混合によるイオン強度の変化により、溶解度の減少がおこり、難溶性の鉱物が生成する。また、pHの変化にもとずき、含水酸化物の沈澱の生成することもある。

最も一般的に酸性泉で見られるのは硫黄華の生成である。これは、溶存する硫化水素の空気酸化が主原因と考えられているが、秋田県玉川温泉、群馬県草津温泉など、湯華種を作り、水と大気の接触面積を増大し、硫黄華を生成させ採取している。玉川温泉の場合は北投石の微結晶を含むため、湯華は放射性である。

ヒ素の硫化物も酸性泉ではよく見られる温泉沈澱物でヒ素を含む温泉水が硫化水素と反応し、硫化物を生成したものである。秋田県玉川温泉では、湯川本流系に鉛を含むケイカン石が見出されており、青森県恐山温泉ではセキオウのコンペイトウ状の結晶が生成していることが知られている。

我が国の酸性泉では、このほかハロトリカイトやアルノーゲンのような鉄、アルミニウムなどの硫酸塩の生成が認められているが、これらは水溶性であるため、主に噴気ガスと岩石との相互作用で生成し、雨水のかからない岩の陰などに生成している<sup>7)</sup>。

酸性泉の温泉沈澱物で特記すべきは、含鉛重晶石(北投石)であろう。台湾の北投温泉に産出することから、北投石の名があるが、秋田県玉川温泉においては現在でもRaを含む放射性的含鉛重晶石が生成している。北投石に関しては多くの研究報告があるが<sup>8)~10)</sup>、最近、熱水系における化学種の存在状態を明らかにする平衡定数の値が集積され、これを用いてコンピュータシミュレーションを行うことにより、高温における化学種の推定が可能となった。

玉川温泉、北投温泉について、このような方法を適用したところ、次のような事が明らかとなった。両温泉とも、湧出時において、硫酸バリウムは飽和の状態にあり、含鉛重晶石を沈澱するが、湧出前のより深く高温の状態においては、バリウムは $BaCl^+$ 、硫酸イオンは $HSO_4^-$ として存在し、硫酸バリウムとして飽和に達しておらず、またこのような化学種が、バリウムの輸送の役割を果たしていることが明らかとなった<sup>11)</sup>。

### 4. 酸性温泉水の化学成分の変動

前述のように、直接火山活動と関係する酸性温泉の化学成分は、火山揮発物の量の変動に直接関係し変動する可能性がある。ここでは、草津温泉の例をとりあげて2、3の事例を示すことにする。

#### 4.1 草津温泉

草津温泉周辺における化学成分濃度の変動は第1近似では地表水との混合で説明できることを既に示した<sup>12)</sup>。ここでは、湯畑源泉の化学成分濃度の変動を示す。

表4に1958年、1979年、1985年の草津温泉の化学成分を示す。この表をみると、化学成分濃度の減少が認められる。

湯畑の塩化物イオンと硫酸イオンの関係を示すと、図1の如くなり、1958年から減少している傾向が示され、温泉水位の低下に伴う地表水の混入による温度低下、化学成分濃度の減少の傾向を示しているように思われる。

これを1977年から87年までを詳細にプロットすると、図2となる。これを見ると、1980年、1981年、1982年が逆の変動を示している。そして1983年に再び従来の変動ラインにもどっている。1982年に草津白根山が噴火した事を考慮すると、1980、81年には火山性の揮発成分としての塩化物イオン、硫黄化合物の増加があり、噴火後減少し、83年からは、この程度の噴火では化学成分濃度を大きく変更することなく、従来からの変遷のラインにおちついたものとみなすことができる。

この例は、火山活動の変化が温泉源に影響を及ぼした一例ということができるであろう。

次に酸性温泉と湧出量との関係で求められめずらしい例として万代鉱の例を紹介する事にした。

一般に、定常的に熱水の供給されるレザーバーがあり、この熱水の*i*種の化学成分濃度を $\{x_i\}$ とする。熱水を揚湯する量を $D_j$ とすると、レザーバーの供給量以下の揚湯では全湧出化学成分 $\Sigma\{x_i\}$ は次式で表わされる。

$$\Sigma\{x_i\} = \{x_i\} \cdot D_j$$

揚湯量がレザーバーの供給量 $D_{\max}$ を越えると、 $D_j > D_{\max}$ 、他の水系からの水の混入がおこり、 $\Sigma\{x_i\}$ は次式で示されることになる。

$$\Sigma\{x_i\} = \{x_i\} \cdot D_{\max} + \{x_i\}' \cdot (D_j - D_{\max})$$

$\{x_i\}$ 、 $\{x_i\}'$ は通常等しくないから、 $D_{\max}$ のとき、変曲点となる。

自噴する酸性泉では、このような例は非常に少ないが、1982年草津で著しい降水量を示した年があり、万代鉱温泉の湧出量が6000l/minを超える場合があった。このとき、上式で示される変化が認められ、万代鉱におけるレザーバーの最大供給量は約5500l/minで、これ以上になると、 $\Sigma\{x_i\}$ は変化せず、地表水、あるいは雨水が加わっていることが明らかに示された<sup>13)</sup>また、同時に降水量と万代鉱温泉の湧水量の関係が求められ、およそ3ヶ月後に降水量の変化の影響が出現することが明らかとなった<sup>13)</sup>。

一般に活動的な火山と直接関係のある火山性温泉の場合、降水の影響は比較的早く出現する傾向にあり、このことは、トリチウムの測定結果からも矛盾のないものと考えられている。

表4 草津湯畑の化学成分

	草津湯畑 (mg/l)		
	'58	'79	'85
水温	66	63.5	60.0
pH	1.6	2.2	2.0
H <sup>+</sup>	35.1	6.3	—
Cl <sup>-</sup>	645	388	296
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1750	664	869
Ca <sup>2+</sup>	83.0	88.3	82.9
Mg <sup>2+</sup>	25.3	36.5	30.3
Fe <sup>t</sup>	24.7	26.0	15.3
Al <sup>3+</sup>	98.4	46.6	53.0
Na <sup>+</sup>	30.5	40.5	38.5
K <sup>+</sup>	21.0	12.8	13.1

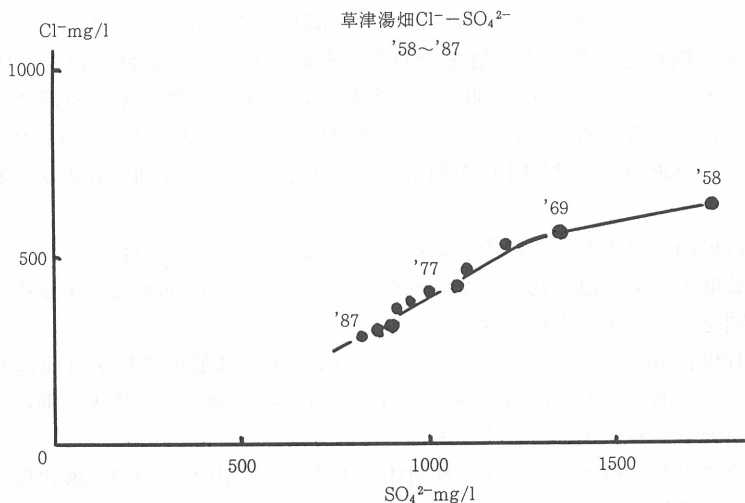


図1 草津温泉の化学成分変動 (その1)

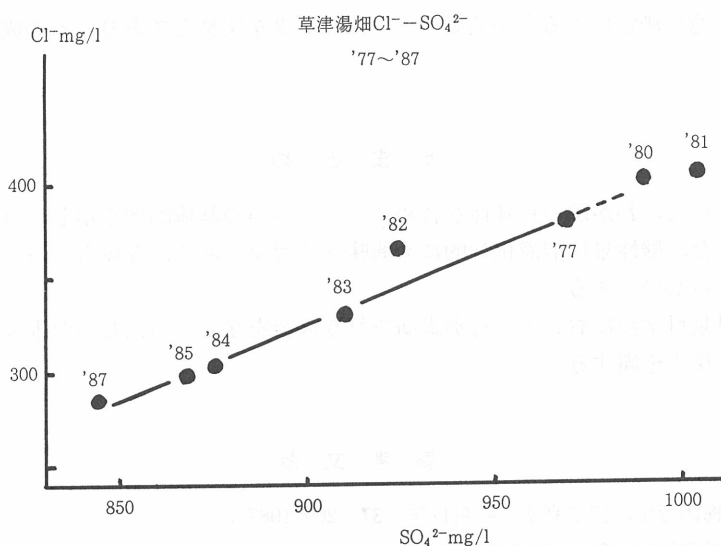


図2 草津温泉の化学成分変動 (その2)

#### 4.2 草津白根湯釜のポリチオン酸濃度と火山活動の関係

次に、最近、われわれの研究室で行っている化学的手法による火山活動の診断についての内容を紹介したい。

草津白根山は、その火口に強酸性の湖沼水を持ち、湯釜の名で知られている。そのpHはほぼ1で、塩化物イオン、硫酸イオンを多量に含むことは古くから知られていた。この湖沼の陸水学的調査は1950年に南英一らにより行われたが<sup>14)</sup>、その後小坂丈予らにより火山活動の際に調査が行われている<sup>15)</sup>。筆者は、1958年以来、濃厚な酸性溶液の溶液化学的意味を考える立場からほぼ年1回の連続測定を行っていたが、主成分分析の結果、常に陰イオンが不足することに疑問を持っていた。高野がポリチオン酸の分析方法を開発し<sup>16)</sup>、これを適用するのに草津白根山湯

釜の水が最も適当であると判断し、保存されていた試料水を分析したところ、4チオン酸、5チオン酸、6チオン酸など、9チオン酸までの存在を確認し、その総量はおよそ1000ppmにも及ぶことが見出された<sup>17)</sup>。天然水中に明らかに多量のポリチオン酸イオンを確認し、分離定量したのはこれが最初であると考えられる。勿論、従来いくつかの報告はあるが、9チオン酸までを分離し、その全量を求めたのはHPLCを利用できるようになった今回の分析が実質的には最初の例である。

1982年草津白根山が噴火し、この際の試料を小坂氏より分与していただき、この中のポリチオン酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオンの分析の結果から、火山活動と、湯釜中のポリチオン酸イオンとの相関を見出すことができた<sup>17)</sup>。

すなわち、1000ppm オーダ存在したポリチオン酸イオンは噴火の数ヶ月前に減少をはじめ、噴火直前にはほとんど消失するが、噴火活動がおさまると再び増加し、噴火直前にまたほとんど消失するという現象をくりかえしたのである。

これらの現象は現在、種々の方面から検討中であるが、火山ガス中の二酸化硫黄と硫化水素の絶対量と相対量の変化、湯釜水の水温の変化などと密接な関係があり、ポリチオン酸は、火山活動の総合的因子を反映して増減していることが明らかとなった。

現在、硝酸イオン電極がポリチオン酸に応答することから、これを利用した湖沼水中のポリチオン酸イオンの連続測定による火山活動のモニタリングを実施しており、その成果を期待している。

## 5. ま と め

酸性温泉について、わが国の特殊性を含めて、いくつかの具体的例を示し、事例研究という立場で解説を行った。酸性泉は溶液化学的にも興味ある対象であり、今後いろいろな面で研究の発展が期待されるものである。

おわりに、温泉科学会において、特別講演を行う機会を与えていただいた本大会会長をはじめとする諸先生に深く感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) 後藤達夫, 梅津芳生, 浅部喜幸: 温泉科学 **37** 209(1987).
- 2) 綿抜邦彦: 温泉科学 **34** 144(1984).
- 3) 綿抜邦彦: 日温気物医 **51** 17(1987).
- 4) 岩崎岩次: 火山化学 p 36 (講談社 1970).
- 5) 岩崎岩次: 火山化学 p 38 ( " 補冊).
- 6) 岩崎岩次: 火山化学 p 42 ( " 補冊).
- 7) 小坂丈子: 草津温泉誌 (草津町 1984).
- 8) 菅沼市蔵: 東京物理学校雑誌, **469** 58(1930).
- 9) 南 英一: 鉱物学雑誌 **2** 1 (1954).
- 10) 綿抜邦彦: 化学教育 **21** 24(1971).
- 11) 大沢信二, 綿抜邦彦, 高野穆一郎: 温泉科学 **38** 154(1988).
- 12) 綿抜邦彦, 高野穆一郎: 温泉工学会誌 **8** 9 (1971).

