

鹿児島県塩浸温泉の流下経路による水質変化

都築 奈美¹, 高島 千鶴²

Changes of Water Chemistries along a Flow Path in Shiohitari Hot Spring, Kagoshima Prefecture

Nami TSUZUKI, Chizuru TAKASHIMA

要 旨

日本列島には火山が多く存在し、それに伴い温泉も数多く湧出している。ミネラル成分を多量に溶解した温泉水は、湧出後に堆積物を沈殿させる。本研究対象である鹿児島県霧島市にある塩浸温泉は炭酸水素塩泉であり、水の流下経路に沿って堆積物が発達している。塩浸温泉は $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Na}^+ \cdot \text{HCO}_3^-$ を多く溶存しており、天水起源の水にマグマ起源の CO_2 を溶解して生成されている。温泉水中の溶存成分の流下経路による変化は、 Ca^{2+} と Fe^{2+} に顕著に見られ、 Fe^{2+} は上流付近で、 Ca^{2+} は下流付近で濃度が減少している。これは堆積物の分布と一致している。湯元付近において Fe^{2+} は温泉水が湧出後大気中の酸素を吸収することにより、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に対して過飽和になり、沈殿する。そのため、湯元付近には赤褐色の鉄水酸化物が堆積している。下流においては Ca^{2+} 濃度の減少が見られる。これは、温泉水中の溶存 CO_2 が湧出後脱ガスするために、 CaCO_3 に対して過飽和になり、白色の炭酸カルシウムが沈殿する。

1. はじめに

日本列島の太平洋側はプレートの収束境界になっており、沈み込み帯が形成されている。その沈み込み帯に対して平行に日本列島に火山が分布し、それに伴って温泉が多数存在している。温泉は古くから湯治場として利用され、現在では観光資源としても活用されている。また、温泉の地下深くには熱源があり、再生可能エネルギーの1つとして地熱エネルギーの開発が進んでいる。このように温泉は資源として利用されているが、多種多様な温泉が日本には存在し、地球科学分野にお

いては学術的にも非常に興味深い研究対象である。

温泉は溶存成分の違いにより、単純泉や硫黄泉などの泉質名が付いている。本研究の対象は炭酸水素塩泉であり、温泉水中に陽イオンとしてナトリウムイオン (Na^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) を多く含み、陰イオンとして炭酸水素イオン (HCO_3^-) を多量に溶解している。このようなミネラル成分を多く含んだ温泉は、湧出後に鉱物を堆積させる。炭酸水素塩泉の場合、上流には鉄水酸化物 (Fe

¹ 佐賀大学 教育学研究科 教科教育専攻 (理科)

² 佐賀大学 教育学部 学校教育講座

(OH)₃, 下流には炭酸カルシウム (CaCO₃) の堆積物が見られる (e.g., 高島・狩野, 2005; Takashima and Kano, 2008; Takashima et al., 2011)。

本研究では鹿児島県霧島市塩浸温泉の水の化学組成を明らかにし, 流下経路における水質変化と堆積物の関係について議論する。

2. 調査地の概要

①地質学的背景

本研究の調査地である塩浸温泉は鹿児島県霧島市にあり, 霧島火山から約16km 南西に位置する (Fig. 1)。塩浸温泉は加久藤カルデラや始良カルデラが存在する鹿児島地溝帯の中にある (露木, 1969)。霧島地域の温泉の成因は, 火山体に近い標高500~600m には高温の噴気型温泉が存在するが, 塩浸温泉が湧出する標高100m 付近まで下ってくると, 地下でCO₂を溶解し炭酸水素塩泉になると考えられている (小林・矢野, 2007)。

②温泉水と温泉堆積物の概要

塩浸温泉は自噴しており, 温泉水は湯元から下流に約12m 流れていき, 最終的には天降川と合流する。温泉水は湯元からいくつかの流れに分岐しているが, 最も水量が多い流れを主水系とした。

温泉堆積物は湯元から下流に向かって広がる扇

形 (扇端の長さ: 約28m, 扇端までの長さ: 約12m) をしているが, 現在活発に沈殿が起きているのは, 主水系である。湯元付近では軟らかい赤褐色の鉄水酸化物が沈殿しており (Fig. 2 A), 下流には白色の炭酸カルシウムが沈殿し, 川の手前ではドームを形成している。また, その表面は緑色のバイオマットが覆っている部分が見られる (Fig. 2 B)。

3. 研究方法

塩浸温泉で2016年4月24日に調査を行い, 水試料の採集を行った。水試料の採集地点を, 湯元を point1 (P1), 湯元から約3m 下流を point2 (P2), 約5m 下流を point3 (P3), 約10m 下流を point4



Fig. 1 塩浸温泉の位置。鹿児島県霧島市にあり, 近くに霧島火山がある。

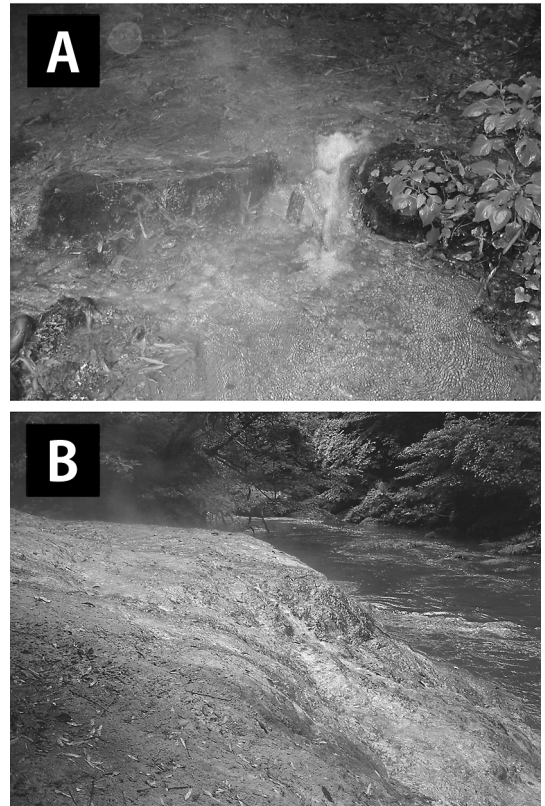


Fig. 2 塩浸温泉の堆積物の様子。A) 湯元付近に見られる赤褐色鉄水酸化物。温泉水は自然湧出し, CO₂の脱ガスが起きている。B) 下流付近の白色炭酸カルシウム。表面は緑色のバイオマットで覆われている。

(P4), 約12m 下流を point5(P5)と設定した。

水試料は, 各地点で pH と水温を pH 電極 (東亜 DDK ; DM-32P) で測定し, その後, 測定成分によって以下の方法で採集し, 分析を行った。

溶存酸素 (DO ; Dissolved Oxygen) 濃度の測定のため, フィルターをろ過していない水を 75mL のガラスバイアル瓶に密封して採集した。DO 濃度測定はウィンクラー法-アジ化ナトリウム変法を用いて, 採集後 5 時間以内に行った。

溶存成分 (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) については, 水中に含まれている懸濁物を取り除くため, 0.22 μ m メンブレンフィルターでろ過した。ろ過した水をミリ Q で 5 倍希釈したものを, イオンクロマトグラフィー (JASCO ; Gulliver) で測定した。Fe²⁺は0.22 μ m メンブレンフィルターでろ過した水に 1 % の La と 0.5 % の Ce を含む 1M の HNO₃ 溶液を 1/10 容量添加したもの準備し, 原子吸光分析装置 (SHIMADU ; AA-6200) を用い分析した。

これらの物理・化学的データから水の平衡二酸化炭素分圧 (pCO₂) を Plummer and Bosenberg (1982) に従い計算した。また, HCO₃⁻濃度は pH とアルカリ度から計算した。

また, 水の酸素安定同位体比と溶存炭酸の炭素安定同位体比を測定するため, 10mL ガラスバイアル瓶に水を密封し, 採集した。

He ガスで充填した 12mL バイアル瓶にその水試料を 0.2~0.3mL とリン酸を 1 滴滴下し, 水中の溶存炭酸を CO₂ に変えて脱ガスさせる。この試料を 3 日ほど放置し, CO₂ と水との間に酸素安定同位体の平衡状態が得られる。そのバイアル瓶で発生したガスを前処理システム (Gas Bench II) と連結した質量分析計 (Finnigan MAT DELTA plus) で測定した。

4. 結果

各地点の結果を Table. 1 に示す。

P1 の水温は 51.1℃ で, P5 では 40.3℃ まで低下している。P1 の pH は 6.29 と中性であるが, P5 では 8.19 まで上昇し弱アルカリ性になる。水中の 2 種類のガス成分は正反対な挙動を示す。DO は P1 では 0.24mg/L とほとんど含まれていないが, P2 に 4.32mg/L まで急激に増加し, その後 P5 で 6.86mg/L になる。一方, P1 における pCO₂ は 361matm であり, 多量の CO₂ を溶解している。しかし, P2 で 204matm, P3 で 31matm と大幅に減少している。

陽イオンの中で最も多いのは Na⁺ (約 200 mg/L) で, 次に多いイオンは Ca²⁺ (P1 ; 約 130mg/L) である。その他, Mg²⁺ を約 90mg/L, K⁺ を約 55mg/L, Fe²⁺ を P1 で 8.6mg/L 含んでいる。陰イオンは HCO₃⁻ が最も多く, P1 で 514.0mg/L であり, Cl⁻ を 175.0mg/L, SO₄²⁻ を 74.1mg/L 含んでいる。また, NO₃⁻ は検出されなかった。

溶存成分で大きな濃度変化が見られたのは Ca²⁺ と Fe²⁺ である。Ca²⁺ は P1 で 128.3mg/L 溶存しており, P4 まであまり変化しないが, P5 になると 99.8mg/L と大きく減少している。Fe²⁺ は P1 で 8.6mg/L 溶存され, P2 で 3.0mg/L まで減少し, P4 以降では検出限界以下になる。その他のイオンについては, 変化量は 5 % 以内であり, ほぼ変化していない。

水の酸素安定同位体比は P1 で -6.44‰ を示し, P5 で -6.17‰ と変化量は少ないものの下流に向かって重い値を示す。溶存炭酸の炭素安定同位体比は P1 で -8.29‰ と最も軽い値を示し, 酸素安定同位体比と同様に下流に向かって重い値を示し, P5 では -3.46‰ になる。

Table 1. 各ポイントの物理化学プロパティおよび溶存成分

2016 april	temp.(℃)	pH	DO(mg/L)	pCO ₂ (matm)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
point 1	51.1	6.29	0.24	361	128.3	91.6	196.8	55.3	8.6	175.0	n. d.	74.1	514.0	-8.29	-6.44
point 2	50.1	6.53	4.32	204	128.4	91.8	196.5	53.6	3.0	180.1	n. d.	74.1	513.8	-6.70	-6.42
point 3	46.7	7.31	4.55	31	125.7	91.8	197.2	55.1	1.4	178.6	n. d.	74.9	493.0	-5.05	-6.27
point 4	43.3	7.9	5.72	7	122.6	90.9	198.0	55.7	0.0	178.9	n. d.	73.3	472.3	-4.38	-6.20
point 5	40.3	8.19	6.86	3	99.8	92.6	197.2	54.5	0.0	180.6	n. d.	74.2	451.2	-3.46	-6.17

*n. d.(not detectable)

5. 議論

①温泉水の生成過程

湯元の水質は、中温・中性で、溶存酸素に乏しく、二酸化炭素を多量に溶解している。溶存成分は Ca^{2+} 、 Na^+ 、 HCO_3^- を多く含んでいる。

陰イオンの成分 (HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}) の濃度の割合により温泉水の生成過程を知ることができる (Giggenbach, 1988)。各イオン成分を三角ダイアグラムで表すと、 Cl^- が多ければ深部流体が寄与しており、 SO_4^{2-} が多ければ steam heated water と呼ばれる地熱貯留層から分離した水蒸気により加熱され、さらにその水蒸気が混入した水になる。塩浸温泉の場合は HCO_3^- を多量に含んでいるため、peripheral waters にプロットされ、深部熱水の混入は少ないが伝導加熱により生成されたことがわかる (Fig. 3)。

塩浸温泉の酸素安定同位体比は南九州の表層水や浅層地下水の値と同じであるため、水は天水起源であることがわかる (Fig. 4 A)。また、塩浸温泉の炭素安定同位体比はマグマ・マントル起源の値に近い値のため、マグマ起源の CO_2 が水に溶解したものと考えられる (Fig. 4 B)。

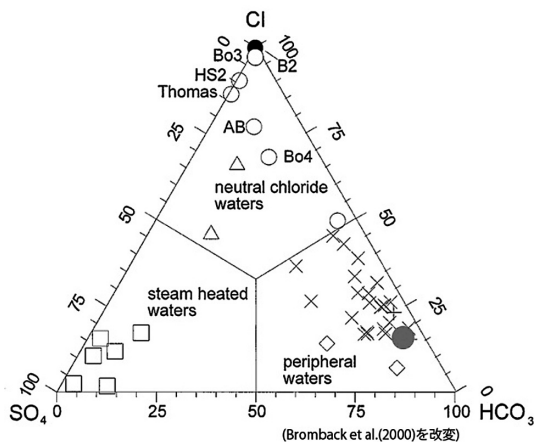


Fig. 3 陰イオンの三角ダイアグラム。塩浸温泉は灰丸で示す。塩浸温泉の陰イオン組成は peripheral water の領域であり、深部熱水による伝導加熱により温められている。

②流路による水質変化

流路による明瞭な水質変化は、水温・pH・DO・ pCO_2 ・ Ca^{2+} ・ Fe^{2+} ・酸素安定同位体比・炭素安定同位体比でみられた (Fig. 5)。

水温は下流に向かって流れる間に、大気により冷却される。pH は下流に向かって上昇しているが、これは CO_2 が大気との再平衡により脱ガスするためである。DO は湯元ではほとんど含まれないが、湧出後、大気中の酸素を吸収するため、下流に向かって多くなる。

酸素・炭素安定同位体比はどちらも下流に向かって増加しているが、この傾向は他の温泉場でも報告されている (Fouke et al., 2000; 高島・狩野, 2005)。

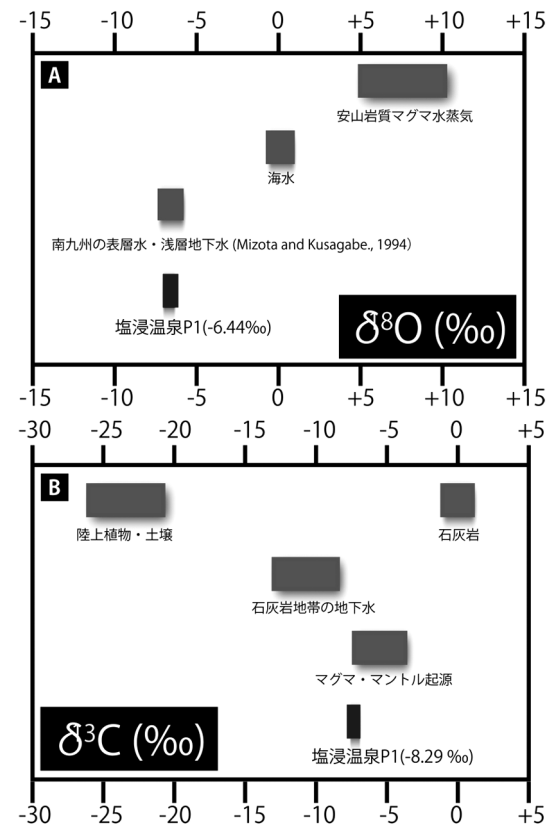


Fig. 4 温泉水の酸素安定同位体比と溶存炭酸の炭素安定同位体比。A) 水の酸素安定同位体比は天水起源を示す。B) 溶存炭酸の炭素安定同位体比はマグマ起源の CO_2 であることを示す。

酸素安定同位体比は下流に向かって重たくなっている。これは蒸発する際に、質量数の小さい $H_2^{16}O$ が選択的に気化するためである。反対に質量数の大きい $H_2^{18}O$ は液相に残りやすいので、水の酸素安定同位体比は蒸発に伴い増加する。

炭素安定同位体比も酸素安定同位体比と同様に、下流に向かって増加する。これは CO_2 の脱ガスによるものと考えられる。pHが中性付近で、水の溶存炭酸が HCO_3^- 優勢である場合、質量数の小さい ^{12}C が選択的に脱ガスする(Zhang et al., 1995)。反対に質量数の大きい ^{13}C CO_2 は、液相に残りやすいので、脱ガスとともに溶存炭酸の炭素安定同位体比は増加する。

Fe^{2+} 濃度はP1~P2で大きく減少している。こ

れはP1~P2で急激に増加するDOが大きく関係している。 Fe^{2+} はDOが少ないと、 Fe^{2+} のまま存在可能であるが、DOが増加すると、 Fe^{2+} と O_2 が反応し鉄水酸化物($Fe(OH)_3$)に対して、過飽和になり沈殿物が生じる。これは、湯元に見られると赤褐色鉄水酸化物と一致する。

Ca^{2+} は Fe^{2+} よりも、より下流のP4~P5で大きく減少しているが、これは CO_2 の脱ガスにより引き起こされる。 CO_2 の脱ガスが進行すると、pHが上昇し、炭酸化学種の炭酸イオン(CO_3^{2-})が優勢になる。そうすると、 $CaCO_3$ に対して過飽和になり、 $CaCO_3$ を沈殿させる。これは、下流に見られる白色炭酸塩堆積物の分布と一致する。

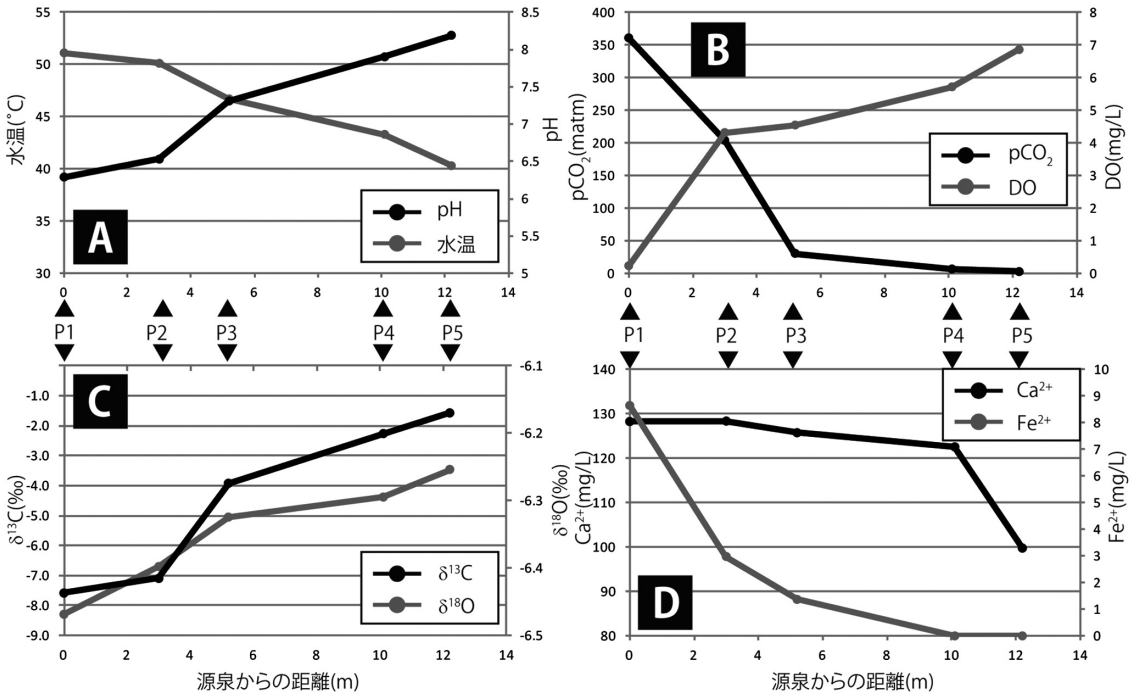


Fig. 5 流下経路による水質変化。A) 水温とpH。水温は下流に向かって低下し、pHは CO_2 の脱ガスにより、下流に向かって上昇している。B) pCO_2 とDO。 CO_2 は湯元では多量に溶解されているが、湧出後大気との再平衡により脱ガスが起こるため、下流に向かって減少する。一方、DOは湯元ではほとんど含んでいないが、大気中の酸素を吸収するため、下流に向かって増加する。C) 水の酸素安定同位体比と溶存炭酸の炭素安定同位体比。酸素安定同位体比は蒸発作用により、下流に向かって増加している。炭酸安定同位体比は CO_2 の脱ガスにより、下流に向かって増加している。D) Ca^{2+} と Fe^{2+} 。 Fe^{2+} はDOの増加に伴い、鉄水酸化物として沈殿するために、P1~P3で大きく減少している。 Ca^{2+} は CO_2 の脱ガスに伴いpHが上昇し、炭酸カルシウムとして沈殿するため、下流で減少している。

6. まとめ

- ① 塩浸温泉は中温・中性で Ca^{2+} , Na^+ , HCO_3^- を多く含む炭酸水素塩泉である。
- ② 塩浸温泉の水は、天水が地下に浸透し、深部熱水により伝導加熱され、マグマ起源の CO_2 が溶解したものである。
- ③ 溶存成分である Fe^{2+} は湧出後に大気中から吸収した DO と反応して、湯元付近で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿した。
- ④ 溶存成分である Ca^{2+} は CO_2 の脱ガスにより、 CaCO_3 として下流で沈殿した。

7. 謝辞

本研究をするにあたり、東京大学大学院理学研究科 狩野彰宏教授には多大なる協力と助言をいただき、感謝いたします。また、本研究には科研費 No.26800262 を使用させていただきました。

8. 引用文献

- Brombach, T., Marini, L., Hunziker, J. C., 2000, Geochemistry of the thermal springs and fumaroles of Basse-Terre Island, Guadeloupe, Lesser Antilles. *Bull Volcanol*, **61**, 477-490.
- Fouke, B. W., Farmer, J. D., Des Marais, D. J., Sturchio, N. C., Burns, P. C., Discipulo, M. K., 2000, Depositional Facies and Aqueous-Solid Geochemistry of Travertine-Depositing Hot Springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U. S. A.). *Journal of Sedimentary Research*, **70**, 565-585.
- Giggenbach, W. F., 1988, Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2749-2765.
- 小林哲夫・矢野 徹, 2007, 南九州の地質・地質構造と温泉. *温泉科学*, **57**, 11-29.
- Mizota, C. and Kusakabe, M., 1994, Spatial distribution of δD - $\delta^{18}\text{O}$ values of surface and shallow groundwaters from Japan, south Korea and east China. *Geochemical Journal*, **28**, 387-410.
- Plummer, L. N., Bosenberg, E., 1982, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1011-1040.
- 高島千鶴・狩野彰宏, 2005, 奈良県入之波温泉に発達する

トラバーチンの堆積過程. *地質学雑誌*, **111**, 751-764.

Takashima, C. and Kano, A., 2008, Microbial processes forming daily lamination in a stromatolitic travertine. *Sedimentary Geology*, **208**, 114-119.

Takashima et al., 2011, Bacterial symbiosis forming laminated iron-rich deposits in Okuoku-hachikurou hot spring, Akita Prefecture, Japan. *Island Arc*, **20**, 294-304.

露木利貞, 1969, 九州地方における温泉の地質学的研究 (第5報) 鹿児島地溝内の温泉 - 特に温泉貯留体について. *鹿児島大学理学部紀要. 地学・生物学*, **2**, 85-101.

Zhang, J., Quary, P. D., Wilbur, D. O., 1995, Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 107-114.