

昭和51年6月

原 著

玉川温泉における岩石と温泉水との 連続反応による温泉水の濃度変化

東邦大学理学部化学教室

岩崎岩次, 吉池雄蔵, 吉田征子, 大森禎子

(昭和51年2月20日受理)

Variation in Concentration of Hot Spring Water
by the Reaction of Rock with Continuous Flow of
Hot Spring Water of the Tamagawa Hot Springs.

I. Iwasaki, Y. Yoshiike, S. Yoshida, T. Ohmori.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University.

Abstract

No study on the reaction of rocks with flowing hot spring waters in situ can be seen. In this study, rock and hot spring water at the Tamagawa Hot Springs were used in situ for the examination of contamination of the components of rocks into hot spring water from rocks on the way to the surface of the Earth and hydrothermal alteration of rocks by flowing hot spring waters. By the dynamic method, each stage of interaction of rock and water (variations in concentrations of the components of hot spring water and chemical composition of the residual rocks in connection with the lapse of interaction time) was studied in detail. All the components of rock have been extracted more or less into the hot spring water. However, the behavior of each component in extraction was quite different from one another depending on the nature of the components in rock and water, and of the components themselves and water. Generally, extraction of components into hot spring water is effective only at the earlier stages of interaction of rock and water.

1. ま え が き

温泉中に含まれている各成分の出所由来とそれらの各物質の温泉物質系中への導入されかたおよび除去されかたなどの機構を知る目的で、著者らは各種の調査、研究^{1),2)}および模型実験^{3)~6)}を行ってきた。その結果、火山性温泉中に多い成分の Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- などは、普通の火成岩中には極めて微量で、大体0.0 n%に近いので、これらの成分が多量の温泉水中で、高濃度を保ちながら、しかも長期間湧出されている現象を説明するには、火成岩だけにその供給源を求めることは極めて困難である。

他方、これらの成分を多量に含むマグマ発散物^{7),8)}が分化しながら温泉物質系中に導入され、さらに温泉水中で分化して行くとすれば、マグマ発散物の分化現象により各種の温泉が生成されることが、陰イオンの方面からは定性的に系統的にそれらの生成関係は説明できることがわかってきた^{7),9),10)}しかしながら、温泉中に多いFe, Al, Ca, Mg, Na, K,などは、マグマ発散物中にはあまり多

くないので、^{7),8)}マグマ発散物の溶解現象からだけでは説明はできない。^{2),9)}他方、これらの成分は温泉の周囲および温泉が通過する途中の通路の岩石や土壤中に多量に存在するので、これらの岩石や土壤が温泉水と反応した結果、これらからの成分が抽出されてきたものが温泉水中に多いものとの結論に達した。

もちろん温泉物質系中に導入される物質、およびその方法には各種の性質および起源のものがあり、各種の導入方法、除去方法があるのであるが(岩崎1970)¹¹⁾、ここでは研究の第一段階として、温泉ができてそれが地表に湧出するまでに周囲および通路の岩石などからどのような成分が、どんなぐあいに、どの程度温泉中に導入されて温泉の濃度を变化させて行くかを、岩石と温泉水との反応の模型実験によって調べることにした。

岩石や鉱物と水との反応については、今までに多数の研究^{12)~17)}があるが、そのほとんど全部が適当な性質の岩石と適当な水溶液とを使用して反応させているものである。その際一定量の岩石と一定量の水溶液を、岩石と水との比を一定(適当に各種)にして、これを適当な条件(温度・圧力)下で、一定時間反応させているバッチ法(Batch法)と呼ばれる個別実験方法による研究である。そしてその反応時間もEllis一派の人々¹⁶⁾の実験以外はあまり長時間の反応の研究はない。自然現象としての温泉は大体一定の通路を絶え間なく新しく流れてきては通路の岩石などと繰返し、くりかえし反応してきているものである。それで個別的バッチ法の実験結果はそのままでは自然現象と非常に異なった現象を示しているものである。それで自然現象に近づいた結果を得るために、流動法を使用した研究^{5),6),14),15)}もあり、また流動法とバッチ法との中間的性格の“繰返しバッチ法”で研究^{2),12)}した例もある。これらのいずれの研究も実験室における岩石や鉱物の粉末と硫酸^{13),14),18)}、塩酸^{2),15),18)}および各種の塩類を含む水溶液などとの反応であり、実際の温泉水をそのままの状態で使用して研究した例はまだない。もちろん温泉中に岩石片をある期間入れておいてその岩石の変質を研究した例¹⁹⁾はあるが、この場合には夏冬と条件が季節的に変化し、複雑であり、またその結果できた温泉水の性質の変化の様子は全く不明である。

それでこの研究では、岩石も水も全部玉川温泉地帯(秋田県八幡平)で最も普通に見られる現場にあるものを使用し、温泉水も現場でそのまま用い、同一岩石試料に対して同一温泉水を連続的に120時間(5日間)という相当長い時間反応させて、溶出してくる各成分と残留岩石の性質の変化の様子をなるべく自然現象に近い状態で測定した。なお流動法と同時にバッチ法による研究も行ない、残留岩石の性質、すなわち岩石の熱水変質の性質も測定したのであるが、岩石の熱水変質の様子およびそれと温泉水の変質との関係などについては、次の報文で報告することにした。この報文では主として流動法で岩石粉末を120時間(5日間)反応させ、その反応の初期から実験終了の120時間までの全期間にわたる岩石から温泉水中に抽出導入された成分の溶解導入される様子、すなわち岩石を通過した後の温泉水の性質の変化の詳細な様子とその意味とを報告する。

2. 実験方法

2-1. 実験試料

1) 岩石試料 岩石試料としては、玉川温泉の旅館の西北側後方にある柱状節理のよく発達した岩石(安山岩質)の新鮮な部分を採取して使用した。化学反応を速くするために岩石の粉末試料を使用した。鉄の混入を避けるために鉤金製の器具などを使用し岩石を破碎粉碎して粉末にした。粒の大きさを各種にそろえて実験試料とした。粉末にはどうしても粗粒子のまわりに微細粒子が付着しているので、一度水で洗って、この微細粒子を分離して、一定の粒の大きさの範囲の

試料として使用した。粒の大きさは一粒1gのもの（見かけ比重2とすれば大きさの見当がつく）から2.8～2.00mm, 2.00～1.00mmおよび1.00～0.59mmの大きさの粒の試料を調製した。この実験では1.00mm～0.59mm（28メッシュ）の大きさのものを使用した。実験に使用した岩石試料の化学組成を第1表に示す。

第1表 Chemical composition of rock sample
Olivine-Hypersthene-Augite Andesite
(Tamagawa Hot Springs)

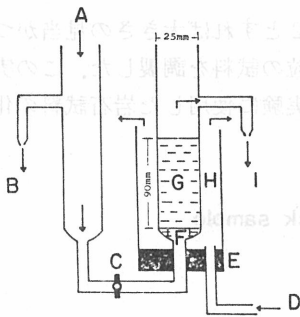
	sample (1.0-0.59mm)	andesite ²⁰⁾ (Aoki)
SiO ₂	58.97 (%)	58.07 (%)
TiO ₂	0.67	0.72
Al ₂ O ₃	16.96	16.28
Fe ₂ O ₃	1.73	2.51
FeO	5.86	5.87
MnO	—	0.11
MgO	3.95	3.95
CaO	7.33	7.62
Na ₂ O	2.60	2.48
K ₂ O	1.48	1.06

岩石を粉砕して粒の大きさをそろえると原岩石と化学組成、従って鉱物組成も変化するものもあるが、この粉末試料(1.00～0.59mm)は化学組成が青木謙一郎²⁰⁾の求めたこの付近の岩石の化学組成(第1表)とは著しい差異がないので、この試料は玉川温泉の岩石と見なして大過はないものと思う。

2) 温泉水試料 反応用温泉水試料としては玉川温泉の温泉水をその現地においてそのままの温泉水流として使用した。玉川温泉の主要湧出口である大沸泉(湧出量1分間約 1×10^4 l)から約110 m流れ下った地点から温泉水をビニール管で反応器に導いて使用した。それで反応に使用した温泉水は大沸泉(98℃)より温度が低く、反応温度は 75 ± 4 ℃であった。また付近の小湧口からの温泉も混入するため、温泉水の化学組成も大沸泉とは全く同一ではないが、大体同じ化学組成であることは、第2表の反応に使用した温泉水の化学的性質に示した通りである。

2-2. 実験装置 反応装置としては第1図に示したようなものを使用した。

温泉水が多量に使用できるので、恒温槽のかわりに第1図に示したように温泉浴を使用して反応時の温度を 75 ± 4 ℃に保った。反応容器は第1図に示したようなガラス製容器を使用し、下部にガラスウールをしいて、その上に岩石粉末試料を入れ、岩石粉末試料の流出を防ぐため下部から反応用温泉水を流し入れ、一定の流速(約6 ml/min)として常に岩石試料が温泉水と接触反応するようにした。反応を終った温泉水は上部に行き、横管からあふれさせて順次反応容器から流出するようにした。反応は連続して温泉水を約120hr流しつづけて行なった。なおガラスウールを入れた反応器は使用前に約5日間0.5 N塩酸につけておいて溶解するものは溶かし出して、



A = hot spring water for reaction
 B = over flow
 C = screwcock for flow regulation
 D = hot spring water for water bath
 E = Rubber stopper
 F = glass wool
 G = rock powder (sample for reaction)
 H = water bath
 I = effluent (reaction solution)

Fig. 1

Apparatus for reaction of rock with flowing hot spring water

後に使用したもので、反応器から溶出するものは極めて微量で、この実験の結果に著しい影響を与えるものではないと思われる。また測定値からもこのことが正しいことが証明されている。

2-3 実験操作 恒温槽用温泉水中に反応器を入れて岩石粉末試料中に反応用温泉水を流し始めてから、初期では約10分間ごとに、また後になって反応がおだやかになってからは1時間、または24時間などの時間間隔で、反応生成物の一つである流出水を約100 mlづつ集めた。流速が約6 ml/min.なので、100mlになるまでの時間の中央の時間をその試料の反応時間として、その反応時間の溶出濃度を求め(また溶出量を計算して)、岩石粉末試料との反応の様態を測定した。温泉水を120時間で合計約43l流しつづけて、各反応時間で得られる反応生成物である流出水の各成分の濃度および量を求めた。その他の実験条件は第2表に示す。なお岩石と水との反応量の比を変化させてその反応の様態の変化を知る目的で1.00~0.59mmの大きさの岩石粉末試料を実験No.1では49.52 g (約50 g)、実験No.2では24.85 g (約25 g)と実験No.1の約半量を使用した。

2-4 分析方法 上記の実験操作によって得られた各反応時間の反応流出液(約100 ml)の中のFe, Al, Na, K, Ca, Mg, SiO₂を次の各方法によって測定した。なおこれらの測定方法については使用前に十分に検討し、特に玉川温泉水と同様の性質の溶液をつくり、温泉水中の妨害成分の妨害の除去方法をも十分に検討した上で、目的とする正確さで測定できることを確めた後に、使用して測定した。

Fe : α α' ジピリジル法²¹⁾

Al : オキシシ法²²⁾

Ca : クロロホスホナゾIII法²³⁾

Mg : キシリジルブルーII法²⁴⁾

SiO₂ : ケイモリブデン酸黄法²⁵⁾

第2表 Chemical properties of hot spring water at the Tamagawa Hot Springs.

	Obuki Spring	Hot spring water used for extraction.
Temp.	98°	82°
pH	1.2	1.2
Cl	2930 (mg/l)	3160 (mg/l)
SO ₄	900 (mg/l)	1050 (mg/l)
T-SiO ₂	300 (mg/l)	330 (mg/l)
T-Fe	80 (mg/l)	86 (mg/l)
Al	136 (mg/l)	148 (mg/l)
Ca	139 (mg/l)	149 (mg/l)
Mg	36 (mg/l)	38 (mg/l)
Na	41 (mg/l)	44 (mg/l)
K	39 (mg/l)	42 (mg/l)

Na, K, フレーム分光光度法²⁶⁾

3. 実験結果

3-1 岩石成分の溶出の様子の一般

反応初期から 120 時間後までの各時期に流出した各反応流出液中の各成分の濃度を第 3 表に示す。さらに各成分の溶出の様子をよく理解するために、岩石試料から各時期に溶出した溶出濃度（すなわち第 3 表の各濃度から反応温泉水の濃度を差引いたもの）を第 4 表に示し、それを図示したものが第 2 図である。第 2 図を時間で積分して行けば、その時期までにおよび全反応時間の間に溶解抽出された各成分の量がわかる。

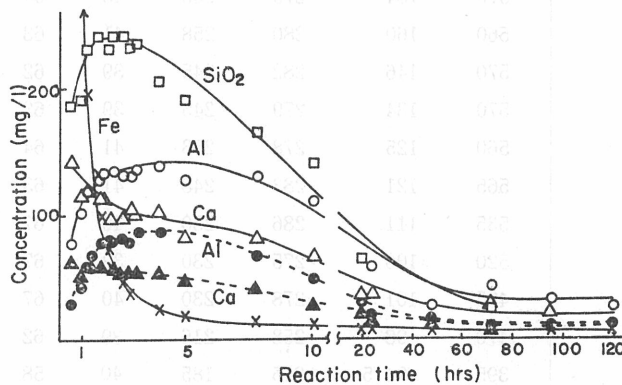


Fig. 2. Amounts increased in concentrations of components in the hot spring waters after reaction with rocks at each stage of interaction.

The solid line : Sample about 50g.

The dotted line : Sample about 25g.

玉川温泉の温泉水は、岩石と反応してその成分を抽出溶出し、自分自身の中に加えて H^+ 以外の成分の濃度を高めていることが（ H^+ は減少している）、第 3 表、第 4 表、および第 2 図に示したように、反応生成した温泉水中のこれらの成分の濃度の測定によって判明した。またこれらの図表により岩石の各成分が玉川温泉水中へ抽出溶出する模様は、各成分によって著しく異なることもわかる。Fe, SiO_2 , Al, Ca, などは著しく多量に溶解してくるが、Na, K, Mg などはあまり多くは溶解していない。しかしながら、どの成分も、反応の開始から次第に多量に溶解するようになり、ある反応時間後（各成分によって長短はあるが）には最大値を示す（鉄だけは測定時期が 30min という遅い時期であるため鉄の最大濃度はもっと早くここでは不明である）。第 5 表はそれを示す。その後にはある成分は急激に、あるものはゆっくりと減少していることもわかる。そして反応時間を長くつけた後には、逐には各成分ごとにそれぞれ大体一定の数値付近の少量が溶出してきていることが見られる。中には SiO_2 などのようにほとんど溶解しなくなってきている成分もある。それで反応時間 120 時間（5 日間）後では各成分とも極めて少量しか溶解してこなくなっている。すなわち玉川温泉水の濃度にはあまり著しい変化を与えない程度の溶解量となってきたことがわかる。

第3表 Variation in concentration of hot spring water. (mg/l)

a) Experiment No. 1

Time	SiO ₂	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K
	330	86	148	149	38	44	42
30min	515	503	225	290	54	60	43
50	520	399	248	263	45	62	43
1 hr 8 min	560	281	264	268	46	61	43
1 . 35	570	219	274	260	43	62	44
1 . 40	570	184	279	263	43	64	43
2 . 00	560	160	280	258	41	63	43
2 . 10	570	146	282	245	39	62	44
2 . 32	570	134	279	245	39	62	44
2 . 50	560	125	278	253	41	64	43
3 . 05	565	121	283	248	41	63	44
4 . 00	535	111	286	250	40	67	44
5 . 00	520	106	275	230	39	67	44
7 . 45	495	101	278	230	40	67	44
10 . 13	470	98	258	216	39	62	44
20 .	395	94.5	215	185	40	58	44
24 .	335	95	207	185	40	56	44
48 .	330	93	175	165	40	51	44
72 .	355	96.5	192	176	40	55	44
96 .	330	92	180	169	41	51	43
120 .	330	93	174	159	40	50	43

この現象は今までのバッチ法による研究ではあまり明瞭ではなかった。ここでは全く新しい実験結果として明瞭にあらわれているものである。もちろんバッチ法による研究でも反応時間が長くなると濃度の増加が次第に減少して行くことが認められ、ある時間経過するといわゆる“平衡状態”に達することになる。

バッチ法では反応の初期から反応の終了までに溶解してきたもの全部の合計が測定されるもので、多量の溶解量中に少量のものが溶解してゆく現象の測定は極めて困難で、なかなかこの溶解量の減少の正確な模様は明瞭には測定できていない。またバッチ法で長時間反応して、いわゆる“平衡状態”になった、すなわち溶解しなくなった状態でも、流動法の場合の溶解しなくなった場合は、意味が全く異なるのである。バッチ法では反応溶液の性質が反応の初期から時間とともに次第に変化して行くことは、第3表および第4表でわかるように、反応末期では相当著しく性質が変化しているものである。この“平衡状態”と流動法による同一の性質の反応液との反応結果とは意味の全く異なるものである（この事についても後に報告する）。

第3表 Variation in concentration of hot spring water.(mg/l)

b) Experiment No.2

Time	SiO ₂	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K
	330	86	148	149	38	44	42
30min	440	273	176	210	49	52	44
50	430	256	189	200	44	51	43
1 hr 8 min	450	204	205	203	44	53	43
1 . 20	470	169	215	208	52	55	43
1 . 40	485	148	225	207	41	55	43
2 . 00	480	129	226	206	39	55	43
2 . 15	430	120	225	205	42	55	43
2 . 30	430	114	228	200	40	56	44
2 . 48	440	109	225	202	41	55	43
3 . 10	465	106	233	202	42	58	43
4 . 05	465	101	233	202	40	57	43
5 . 00	460	97	226	296	38	56	43
7 . 45	430	93.8	214	289	40	55	43
10 . 12	380	91	196	177	43	53	42
20 .	365	90.8	178	169	40	51	43
24 .	340	88.5	168	164	39	50	42
48 .	340	91.5	165	161	41	48	44
72 .	330	87.5	168	155	40	45	42
96 .	330	88	168	155	38	46	42
120 .	330	89	169	155	40	45	42

3-2 各成分の溶出の模様

岩石は混合物であって純物質ではないために、分別変質、分別分解、分別溶解などが行なわれている。それで鉱物のカンラン石¹⁸⁾や、輝石¹⁹⁾の溶解実験などとは全く異なる現象が起ることになる。さらにまた各共存成分鉱物の性質および量の組合せが異なると各単独の場合と全く異なった様子を示すことがある。²⁰⁾ここでは玉川温泉の岩石試料についての実験であり、後で報告するように岩石が異なるとまた異なった模様になる。

各成分の分解溶出の模様は、第4表および第2図でわかるように、各成分によって極めて著しく異なり、それぞれ異なった反応時間で、それぞれ異なった溶出濃度の極大を示している(第5表)。それ以後は反応時期の経過とともに濃度が減少して行くことは前に述べた通りである。これらをわかりやすく示したのが第6表である。例えば鉄は他の成分に比べて初期に極めて著しく溶出する。第6表には30min以後の反応時期のことしかないので鉄は次第に減少している(実政氏^{6),18)}の玉川温泉の岩石を約0.1 N塩酸で抽出した時には10~20minに最大濃度が出現している)。反応時期30min(反応開始後30minの時期)においては、実験No.1では417 mg/l、その半分の試料実験No.2でも187 mg/lと極めて大きい。反応時間の経過とともに急激に減少して、5時間後には実験No.1では20.0mg/l、実験No.2では約11.0mg/lとなり、20時間後になると実験No.1では8.5

第4表 Amount of increase in concentration of components in the hot spring water after reaction with rock at each stage of interaction.
(mg/l)

a) Experiment No.1

Time	Temp.	mg/min	SiO ₂	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K
30min	74.2	6.6	185	417	77	141	16	16	1
50			190	304	100	114	7	18	1
1 hr 8 min			230	195	116	119	8	17	1
1 . 35			240	133	126	111	5	18	2
1 . 40			240	97.8	131	114	5	20	1
2 . 00			230	74.0	132	109	3	19	1
2 . 10			240	60.3	134	96	1	18	2
2 . 32			240	47.8	131	96	1	18	2
2 . 50			230	39.0	130	104	3	20	1
3 . 05	75.5		235	35.0	135	99	3	19	2
4 . 00			205	25.0	138	101	2	23	2
5 . 00			190	20.0	127	81	1	23	2
7 . 45	75.0	6.1	165	15.0	130	81	2	23	2
10 . 13	76.0	7.1	140	12.0	110	67	1	18	2
20 .	75.0		65	8.5	67	36	2	14	2
24 .	74.2		5	9.0	59	36	2	12	2
48 .	74.2	5.6	0	7.0	27	16	2	7	2
72 .	72.3	5.9	25	10.5	44	27	2	11	2
96 .	72.6	6.5	0	6.0	32	20	3	7	1
120 .			0	7.0	26	10	2	6	1

mg/l, 実験No.2では, 4.8mg/lとなり, 120時間(5日間)後には実験No.1では7.0mg/l, 実験No.2では3.0mg/lと減少し, 極めて少量しか溶出していないことがわかる. このように反応初期に極めて著しく溶解し, その溶解量が反応時期の経過とともに急激に減少しているのは鉄の溶解の特徴である. CaやMgも鉄ほど著しくはないが, 大体反応初期に多く溶け出していて, その溶解量は次第に減少して行くことは大きく見て鉄の溶解の模様似ている(第3表および第2図).

これに反してAl, Na, Kは反応初期から溶解量は次第に増加して行き, それぞれある反応時期に溶解量の極大を示し(第5表), その後は溶解量が次第に減少して行き, 反応末期には溶解量は極めて少量になってきているのである(第6表). Alは実験No.1の反応時期30minでは77mg/lの溶解量であるが, 反応時期が後になるにつれて増大し, 100minの反応時期では131mg/l, 240min(4hr)の時期では, 138mg/lの極大に達し, この後は次第に減少し, 20hrの時期では26mg/lとまだ相当多く溶け出している. 反应用温泉水の濃度は148mg/lであるので, 極大の時期には温泉水の濃度は2倍近くに増大していることになる(第6表).

実験No.2でも実験No.1と同様に变化し, 30minでは28mg/l, 200min頃の時になると80mg/lの極大に達し, その後次第に減少して120hr(5日間)後では11mg/lとなっている. Na, Kは

第4表 Amount of increase in concentrations of components in the hot spring water after reaction with rock at each stage interaction. (mg/l)

b) experiment. No.2

Time	Temp.	mg/min	SiO ₂	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K
30min	76.6	6.6	110	187	28	61	11	8	2
50			100	170	41	51	6	7	1
1 hr 8 min		6.3	120	118	57	54	6	9	1
1. 20			140	218	67	59	4	11	1
1. 40			155	61.5	77	58	3	11	1
2. 00			150	42.8	78	57	1	11	1
2. 15			100	32.8	77	56	4	11	1
2. 30			100	22.5	8.	51	2	12	2
2. 48			110	22.5	77	53	3	11	1
3. 10	78.8		135	24.0	85	53	4	14	1
4. 05			135	24.8	85	53	2	13	1
5. 05			130	11.0	78	47	0	12	1
7. 45	79.4	6.8	100	7.8	66	40	2	11	1
10. 12	79.1		50	5.0	48	28	5	9	0
20.	78.3		35	4.8	30	20	2	7	1
24.	78.6		10	2.5	20	15	1	6	0
48.	79.1	11.1	10	5.5	17	12	3	4	2
72.	76.2	14.3	0	1.5	10	6	2	1	0
96.	76.8	10.0	0	2.0	10	6	0	2	0
120.	75.8		0	3.0	11	6	2	1	0

溶解量が少ないのでAlほど明らかではないが、200~300minの時期に極大濃度を示している。これらは第3表、第2図および第5表に示してある。

SiO₂も第4表、第2図および第5表に見られるように、反応の初期の約1時間では鉄より溶解量が少いが、シリカの存在量が多いためか、またシリカを含む鉱物が多く分解溶解して行くためか、20~30時間までは一番多い。その後はAl、Caなどの溶解量がシリカより多くなっている。これは実政勲氏^{(6), (18)}の塩酸で溶解した時に求めた第3図とは幾分異なっている。

なお各成分とも一様に減少しているのではなく、時々多く溶出してくることがある。第4表を見ればよくわかる。第5表には各成分の最大濃度とその出現する時期が示されているが、岩石の量が少量になれば、変化量が小になることもよくわかり、これより大きな濃度変化は起らない。存在量が少なければ溶解抽出量は少量のことは当然であり、岩石中の存在以上には溶け出してこないわけである。

3-3 温泉水の濃度の変化

第3表および第6表に示したように、反応流出液の濃度は、反応に使用する温泉水の濃度と著しく異なり、岩石成分の相当多量を溶出してきている。その温泉水の濃度の増加の様子は第4表

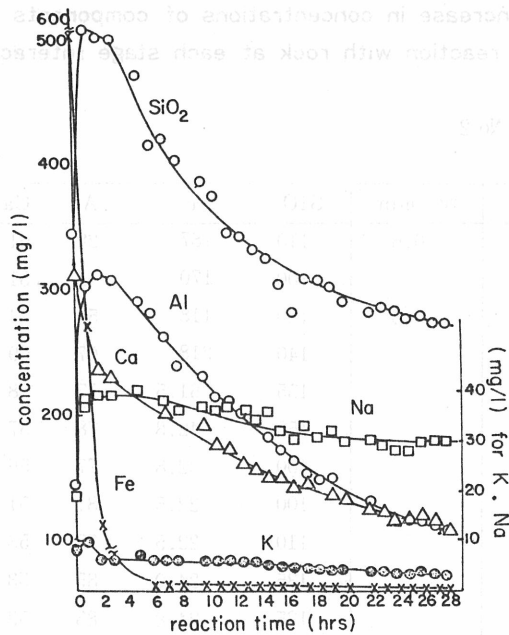


Fig. 3

Variation in concentrations of components in the 0.1N HCl solution after reaction with rock (about 50g) at each stage of reaction (I. Sanemasa, 1970)

第5表 Maximum concentration increase in the resulting hot spring water

component	sample about 50 g (experiment No. 1)		sample about 25 g (experiment No. 2)	
	time of reaction (min)	(mg/l)	time of reaction (min)	(mg/l)
Total:Fe	30	417	30	187
Total:SiO ₂	95-100	240	100	155
Ca	30	141	30	61
Al	240	138	190	85
Na	300	23	190	14
Mg	30	16	30	11
K	240-300	2	30	2

および第2図で示してある。これらでわかるように、ここでは普通の物質の溶解現象と異なり、ただ溶解するのではなく、反応の初期においては、各成分とも温泉水が岩石と反応してその鉱物を分解して、その中に含まれている各成分を抽出溶解して行く現象が含まれているので、反応開

第6表 Variation in concentration of hot spring water (mg/l)

component	hot spring water	reaction time						
		30min	24hr	48hr	72hr	96hr	120hr	
Total: SiO ₂	330	a	515	335	330	355	330	330
		b	440	340	340	330	330	330
Al	148	a	225	207	175	192	180	174
		b	176	168	165	158	158	159
Total: Fe	86	a	503	95	93	96.5	92	93
		b	273	89	92	88	88	89
Mg	38	a	54	40	40	40	41	40
		b	49	39	41	40	38	40
Ca	149	a	290	185	165	176	169	159
		b	210	164	161	155	155	155
Na	44	a	59	55	51	54	51	49
		b	52	49	48	44	45	44
K	42	a	43	44	44	43	43	43
		b	44	42	44	42	42	42

a. Experiment No.1

b. Experiment No.2

始とともに溶解量は次第に多くなる。各成分によって、各成分を含む鉱物の岩石中の存在量の多少、分解や溶解の難易などの作用の総合結果として溶出量が異なり、またその増加の割合も著しく異なる。あるものは早く、あるものはゆっくりと増加して各成分に特徴ある最大値に達する(第5表)。その後再び減少して行くことは前項3-1岩石成分の溶出の様子の部分で述べた通りである。この溶出成分が温泉水に付加されるので当然温泉水の濃度が変化し、温泉水は変質して行くものである。ただその岩石成分の溶出が反応初期から反応時間が経過するとともに各成分について独特の変化して行くので、温泉水の濃度の変化も、それによって各成分とも独特の変化を示して行くのである(第3表)。例えば実験No.1では反応時期30minのものでは、417mg/lの鉄が溶出して反応温泉水の86mg/lの中に加えられるので、反応後の流出温泉水の鉄の濃度は503mg/lとなり、温泉水の鉄の濃度は岩石粉末試料を通過しただけで6倍以上に高くなっていることがわかる。極めて著しい濃度の変化である。またあまり多く溶け出さないカリウムでも反応温泉水の濃度が41.8mg/lであるが、反応流出液中のものは44mg/lのものがあり、ここでも温泉水中のカリウムの濃度は5%以上増加していることがわかる。

このように岩石からの溶出が各成分によって異なり、また反応時期によって著しく異なるので、温泉の濃度の変化は決して様なものではない。それで全体としての濃度の変化は、反応初期で岩石試料の多い初期の方に著しい。ただ、各成分の溶出の様面に特徴があって各々異なるので、その変化の内容は、反応時期によって極めて著しく異なることは第4表の温泉水の濃度増加の様面を見ればよくわかる。反応変化による濃度の差、またはその比も各成分および各反応時期によって著しく異なってくる。第8表には各時期における温泉水の濃度の変化の様面を示す。

これは玉川温泉のようなものであるため、第3図のような0.1N HClの場合とは全く異なるのである。玉川温泉のような濃度の大きな温泉水でも第8表に見られるように反応後は温泉水の水質は反応前とはAlとCaとの関係が異っているのである。

第7表 a) Experiment No. 1 (sample about 50g)
 Reaction of andesite with spring waters of
 the Tamagawa Hot Spring at $75^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$

Reaction time	Order in concentrations
30 min	Fe > SiO ₂ > Ca > Al > Mg > Na > K
50 min	Fe > SiO ₂ > Ca > Al > Na > Mg > K
78 min	SiO ₂ > Fe > Ca > Al > Na > Mg > K
95 min	SiO ₂ > Fe > Al > Ca > Na > Mg > K
100 min	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > Mg > K
135 min	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg
170 min	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > Mg > K
300 min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Fe > K > Mg
465 min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Fe > Mg > K
613 min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Fe > K > Mg
20 hr	Al > SiO ₂ > Ca > Na > Fe > Mg > K
24 hr	Al > Ca > Na > Fe > SiO ₂ > Mg > K
48 hr	Al > Ca > Na > Fe > K > Mg > SiO ₂
72 hr	Al > Ca > SiO ₂ > Na > Fe > Mg > K
96 hr	Al > Ca > Na > Fe > Mg > K > SiO ₂
120 hr	Al > Ca > Fe > Na > Mg > K > SiO ₂

第7表 b) Experiment No. 2 (sample about 25g)
 Reaction of andesite with hot spring with spring
 water of the Tamagawa Hot Spring at $75^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$

Reaction time	Order in concentrations
30min	Fe > SiO ₂ > Ca > Al > Mg > Na > K
50min	Fe > SiO ₂ > Ca > Al > Na > Mg > K
60min	SiO ₂ > Fe > Al > Ca > Na > Mg > K
100min	SiO ₂ > Al > Fe > Ca > Na > Mg > K
120min	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > Mg > K
305min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Fe > K > Mg
465min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Fe > Mg > K
24hr	Al > Ca > SiO ₂ > Na > Fe > Mg > K
48hr	Al > Ca > SiO ₂ > Fe > Na > Mg > K
72hr	Al > Ca > Mg > Fe > Na > K > SiO ₂
96hr	Al > Ca > Fe > Na > K > Mg > SiO ₂
120hr	Al > Ca > Fe > Mg > Na > K > SiO ₂

第7表 c) Reaction of andesite (sample about 50g) with 0.1N HCl at $86^{\circ} \pm 0.5^{\circ} \text{C}$ (I. Sanemasa, 1970)

Reaction time	Order in concentrations
0-30min	Fe > SiO ₂ > Ca > Al > Mg > Na > K
30-40min	Fe > SiO ₂ > Ca > Al > Na > Mg > K
40-60min	SiO ₂ > Fe > Al > Ca > Na > Mg > K
1hr-1hr10min	SiO ₂ > Al > Fe > Ca > Na > Mg > K
2hr-2hr10min	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > Mg > K
5hr-5hr10min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Fe > Mg > K
8hr-8hr10min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Mg > Fe > K
10hr-10hr10min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Fe > Mg > K
12hr-12hr10min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Mg > Fe > K
15hr-15hr10min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Mg > Fe > K
16hr-16hr10min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Fe > Mg > K
17hr-17hr10min	SiO ₂ > Al > Ca > Na > Mg > Fe > K
26hr-26hr10min	SiO ₂ > Ca > Al > Na > Mg > Fe > K
28hr-28hr10min	SiO ₂ > Ca > Al > Na > Fe > Mg > K
29hr-29hr10min	SiO ₂ > Ca > Al > Na > Mg > Fe > K

第8表 a) Amounts increased in concentration of hot spring water (%)

reaction time		SiO ₂	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K
30min	a	56.1	485	52	94.5	42.1	36.3	2.4
	b	33.3	217	18.9	40.9	28.9	18.2	4.8
24hr	a	1.5	10.5	39.9	24.2	5.3	27.3	4.8
	b	3.0	2.9	13.5	10.0	2.6	13.6	0
48hr	a	0	8.1	18.2	10.7	5.3	15.9	4.8
	b	3.0	6.4	11.5	8.1	7.9	9.1	4.8
72hr	a	7.6	12.2	30.0	18.0	5.3	25.0	4.8
	b	0	1.7	6.8	4.0	5.3	2.3	0
96hr	a	0	7.0	22.0	13.4	7.9	15.9	2.4
	b	0	2.3	6.8	4.0	0	4.5	0
120hr	a	0	8.1	17.6	6.7	5.3	13.6	2.4
	b	0	3.5	7.4	4.0	5.3	2.3	0

a. Experiment No. 1

b. Experiment No. 2

4. 結 論

玉川温泉水を玉川温泉産の安山岩粉末中に流しつづけた実験により、次のことが判明した。

1) 玉川温泉水は通路の岩石、土壌などと反応しつづけてそれから各成分を溶解抽出し、自身自身のH⁺以外の成分の濃度を高め、その化学組織を変化して行く能力がある(第3表, 第4表, 第

第8表 (b) Variation in concentration of hot spring water. (mg/l).

Experiment No. 1

Hot spring water used for reaction	Order in concentrations
	SiO ₂ > Ca > Al > Fe > Na > K > Mg
30min	SiO ₂ > Fe > Ca > Al > Na > Mg > K
24hr	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg
48hr	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg
72hr	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg
96hr	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg
120hr	SiO ₂ > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg

2図, 第8表).

2) 玉川温泉水の岩石などを溶解する能力は新鮮な岩石と接触した初期, すなわち反応初期に著しく, その時期にはある成分の濃度が現在の玉川温泉水の濃度の数倍になるものもある(第3表). またあまり多く溶解しない成分もある. しかしながら, いずれの成分も溶解量の極大(第5表)を過ぎると(第2図)次第に溶解量は減少して行き, 長時間(120hr)反応していると溶解量は極めて少量になって行き, 玉川温泉のような濃度の高い温泉水では, あまり著しい濃度変化にならないような溶解状態(第8表)になっている. 天然の温泉が長時間ある比較的定った通路を通過して湧出している状態がこの反応末期の濃度変化に似ていて, 地震やその他の地盤の変動により新しい反応面が温泉と接触することになった場合が, この反応初期の温泉水の大きな濃度変化およびその後の変化, すなわちこの実験結果に相当するものであろう. ただし温泉が長い通路を通りながら反応をつづけるならば, たとえ微少な変化でもこれらが合計されるので, これらが温泉水に著しい影響を与えるものもあると思われる.

3) 各成分の溶解の様子は第2図でわかるように, 各成分によって著しく異なり, また反応時間によっても著しく異なる. 一般に溶解量の極大値を各成分によって異った時間に示し(第5表)その後各成分の特徴ある溶解量の減少(急激に, あるいはゆっくりと)を示している. 第2図では30minの反応時間のものから示してあるので鉄のようにその前に極大値を示すものでは, ただ減少だけの結果が示されている. これらの各成分の溶解の様子の性質は, 各成分の構成する造岩鉱物の性質および量とその岩石の構造および各造岩鉱物の混合割合, さらに岩石鉱物中の各成分の結合の性質および各成分の化学的性質と反応する温泉水の性質(温度・圧力・pH・共存成分の性質および濃度など)によって複雑に影響されてあらわれているものであろう. 岩石粉末, 岩石片・岩石粒などの実験からもこれらの変化の様子が得られている.

4) 各成分の溶解の様子は各特徴があり, 反応時間によっても著しく異なるのである. これは岩石試料が熱水変質を受けて変化してきているためである. それでどの成分が溶けやすいか, または何にも溶けなかなどは, 各反応時間によって著しく異なるものである.

5) 水中の有害成分を除去するために岩石との反応を使用するならば常に新鮮な岩石面と水とが接触するようにしないと反応がうまく進まない.

文 献

- 1) I. Iwasaki and K. Yamaya (1973): "Chemical composition of hot springs in Japan," Proc. Symposium on Hydrochemistry and Biochemistry (Tokyo, JAPAN, 1970), vol. 1. (Hydrochemistry) 93-104.
- 2) I. Iwasaki, T. Katsura, T. Tarutani, T. Ozawa, M. Yoshida, B. Iwasaki, M. Hirayama and M. Kamada (1963): "Geochemical studies on Tamagawa Hot Spring" Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs, Ed. by E. Minami, p. 7-72.
- 3) 岩崎岩次 (1968, 1969): "温泉中の Ra-226 の分布と強放射能泉の生成," 温泉工学, **6**, 18-28, 112-114, 165-168; **7**, 16-24, 109-114; 岩崎岩次 (1950): "温泉中の Rn の分布," 化学の研究, **8**, 1-42.
- 4) I. Iwasaki and T. Ozawa (1960): "Genesis of sulfate in acid hot springs," Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1018-1019.
- 5) T. Ozawa, M. Kamada, M. Yoshida, and I. Sanemasa (1973): "Genesis of acid hot spring," Proc. Symposium on Hydrochemistry and Biochemistry (Tokyo, Japan, 1970), vol. 1. (Hydrochemistry), p. 105-120; 地熱, **10**, No. 2 (ser. No. 37), 31-40.
- 6) I. Iwasaki, T. Ozawa, M. Yoshida, I. Sanemasa, J. Otsaka and T. Ohmori (1971): "Experiments on hydrothermal process by dynamic method," Proc. International Geochemical Congress (USSR, Moscow, July, 1971) (In Press), Abstract p. 349-350 (1971).
- 7) 岩崎岩次 (1970): "火山化学," p. 5-215
- 8) I. Iwasaki, T. Ozawa, M. Yoshida, T. Katsura, B. Iwasaki and M. Kamada (1963): "Nature of volcanic gases and volcanic eruption," Bull. Volcanologique. II, **26**, 73-81; 岩崎岩次 (1965): "マグマ発散物の分化現象と火山発散物," 火山, II, **10**, 238-245
- 9) I. Iwasaki, T. Ozawa, M. Yoshida, T. Katsura, B. Iwasaki and M. Kamada (1964), (1966): "Differentiation of magmatic emanation," Bull. Volcanologique, **27**, 79-80 (Abstract), Bull. Tokyo Inst. Tech., **No. 74**, 1-57.
- 10) I. Iwasaki, T. Ozawa, and M. Yoshida (1966): "Differentiation of volcanic emanation around the boiling point of water in geothermal regions in Japan," Bull. Volcanologique, **29**, 517-528.
- 11) 岩崎岩次 (1970): "温泉の化学," 温泉科学, 第21巻, 第2号, 49-64.
- 12) 岩崎岩次, 樽谷俊和 (1956) (1957): 地球化学討論会講演; T. Tarutani (1962): Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. ser. C, **5**, 47.
- 13) H. Kamiya (1960): "Leaching of andesite in acid media," Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1731-1736
- 14) 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.
- 15) 実政勲 (1970): "酸性条件下での岩石成分の溶出," 東京工業大学大学院化学科修士課程論文, 1-24.
- 16) A. J. Ellis and W. A. J. Mahon (1964) (1967): "Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions," part I, II, Geochim. et Cosmochim. Acta, **28**, 1323-1357; **31**, 519-539; part. III, **32**, 1350; W. A. J. Mahon (1967): "Natural hydrothermal systems and the reaction of hot water with sedimentary rocks," New Zealand J. Sci., **10**, (No. 2), 206-221.

- 17) N. I. Khitarov (1953): "Hydrothermal leaching," *Voprosy Petrog. i Mineral, Akad. Nauk. SSSR*, **2**, 191.
- 18) I. Sanemasa, M. Yoshida and T. Ozawa (1972): "The dissolution of olivine in aqueous solutions of inorganic acids," *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1741~1746.
- 19) 湊秀雄, 長島弘三, 南英一 (1959): "玉川温泉湯川に浸した岩石の化学的および鉱物学的変化 (その一, 毒水取入口附近の安山岩)," *玉川温泉の総合研究 第6集*, 3-7.
- 20) 河野義礼, 青木謙一郎 (1959): "八幡平およびその周縁火山群の岩石" *火山II*, **4**, 61-76
- 21) F. D. Snell and C. A. Snell (1957): "Colorimetric Methods of Analysis" p. 279-337
- 22) 本島健次, (1955): "オキシシンによる鉄とアルミニウムの同時比色定量" *日化誌*, **76**, 903-906
- 23) 吉田征子: 吉田稔, 岩崎岩次 (1972): 日本化学会第27秋期年会 (名古屋) 講演, 講演予稿集 (I) 4 K04 p. 240
- 24) 吉田征子, 吉田稔, 岩崎岩次 (1974): "キシリジルブルー (II) による火成岩中のマグネシウムの吸光光度定量" *分析化学* **23**, 1232-1234
- 25) 岩崎岩次 (1960): "水中のシリカの光度定量" *分析化学* **9**, 184-196
- 26) 水質試験法 (日本工業用水協会編) (1974) p. 555-562.
- 27) I. Sanemasa and T. Katsura (1973): "The dissolution of $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ in acid solutions," *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 3416~3222.
- 28) V. H. Gotschalk und H. A. Buchler. (1912): *Econ. Geol.*, **7**, 15; 大橋茂 (1953): "硫化鉱物の風化," *日化*, **74**, 845~848; 901~903.