

土肥温泉の泉質と塩化土類泉の起源について

中央温泉研究所

甘露寺 泰雄・益子 安

(昭和51年6月4日受付)

Calcium Chloride Springs of Sea Water Origin in Toi Hot Spring.

Yasuo Kanroji and Yasushi Mashiko

Hot Spring Research Center's Institute

Abstract

Toi hot springs are situated on the West coast of Izu peninsula, facing Suruga bay. At present, there are five wells, the temperature of their water ranges from 53.6 to 61.0°C. The total amount of flow is 3600m³/day.

The chemical characteristics of the thermal springs in Toi area can be classified into two types; one type is calcium sulfate springs of low salinity, and other type is calcium chloride springs of high salinity. Thermal waters were originally calcium sulfate type in the area and calcium chloride springs are formed by the intrusion of sea water into thermal water of calcium sulfate type. The intrusion of sea water may be caused by the overlifting of underground water and thermal water issuing tunnels in Toi-mine near the spring wells.

Analysis of the thermal water of calcium chloride type shows chemical composition different from a simple proportional mixing of sea water and the thermal water of calcium sulfate type. In the process of the intrusion, the composition of sea water changes to CaCl₂ type by the following reactions between sea water and minerals in the strata.

- (1) Decrease of potassium, sodium, and magnesium ions, and increase of calcium ion. Ion exchange effects by minerals play an important role in the reaction.
- (2) Deposit of calcium sulfate (anhydrite): Calcium sulfate is formed by the reaction between sulfate ion of sea water and calcium ion separated from the minerals. The reaction is deduced from the analysis of ion product, $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ in sea and thermal water.

1. ま え が き

土肥は駿河湾に面した伊豆半島の西部にある温泉である。昭和44年から45年にかけて、同温泉の6本の掘さく泉について化学分析を行った。この中高温泉(53~61°C)は5本で、総計2490liter/minの温泉を汲み上げ利用していた。かつては市街地数ヶ所に自然湧出泉が散在したが、付近にある土肥鉦山の開発につれて、坑道内に湧出してくる大量の地下水や微温泉水の汲み上げにより自然湧出は漸時減少逐に停止したといわれる。この自然湧出泉の泉質は硫酸塩泉¹⁾であったが、現在掘さく井から汲み上げている温泉は1井を除いて塩化土類泉(CaCl₂泉)である。

土肥温泉の本来の泉質は硫酸塩泉であったが、この塩化土類泉は最近になって掘さくによって得られたものであり、鉦山内のいわゆる過剰汲み上げによる塩水化と、より深層の温泉採取が重なって出現したように考えられる。

本来の温泉である硫酸塩泉に海水が浸入すれば泉質は食塩泉タイプのものに変わるはずであるが、土肥では塩化土類泉が出現したところに極めて特徴がある。

そこで海水浸入過程にどのような反応が介在したかについて検討を試みた。

2. 土肥温泉の化学成分について

明治37(1904)年に東京衛生試験所によって行われた化学分析²⁾が最古のものである。

Table I, A~Dに示すように、当時は泉温は43~60℃、主要成分は陽イオンではカルシウム(262.4~327.5mg/liter)、陰イオンでは硫酸イオン(829.0~1014 mg/liter)であった。また塩素イオンは68.5~91.28mg/literと硫酸イオンに比して著しく少く、泉質は典型的な硫酸塩泉であった。その後昭和6(1931)年の分析値³⁾があるが、主要成分に多少の変動があるが泉質が硫

Table I Analytical Results of Thermal Springs in Toi Spa

Name of spring	A	B	C	D	E	1	2 San- myaku	3 Naka- mu ra	4 Mizu- guchi	5 Mizugu- chibora	6 Yamano- kami
Date of analysis	1904	1904	1904	1904	1931	1969	1969	1969	1969	1969	1969
Analyst	I	I	I	I	I	II	II	II	II	II	II
Temp. °C	50.0	55.0	60.0	43.0	52.2	33.0	58.1	61.0	56.1	56.0	53.6
pH					7.5	6.75	7.25	7.95	7.65	8.40	7.85
E. R. (mg/liter)	1370	1620	1690	1410	1310	3206	4953	5221	8769	2042	10570
Na ⁺ "	136.0	150.3	169.95	138.51	134.3	352	580	560	890	200	1610
K ⁺ "	7.9	9.9	6.57	5.15	2.4	3.0	5.0	4.5	6.0	3.0	9.5
Ca ²⁺ "	262.4	327.5	323.6	266.7	234.3	657.3	1027	1052	1364	439.6	1808
Mg ²⁺ "					18.8	23.42	4.22	8.96	11.71	5.85	88.10
Fe ²⁺				2.8	0.2	0.60	0.70	0.93	1.33	1.27	1.36
Cl ⁻	68.5	74.7	91.28	73.05	182.5	1283	1966	1952	2931	316.3	5193
Br ⁻									9.38		17.10
SO ₄ ²⁻	829	1008	1014	833.0	659.7	539.1	888.0	966.2	902.8	950.6	893.8
HCO ₃ ⁻			6.06	4.87	31.2	34.24	22.82	24.73	24.73	31.07	34.24
H ₂ SiO ₃	50.6	53.2	50.78	42.47	45.70	39.0	56.0	53.0	47.0	61.0	45.0
Chemical characteristics	S	S	S	S	S	C	C	C	C	S	C
Well depth (m)							101	404	316	405	600
Amount of Flow(liter/m)					28.8		1500	300	250	240	200
Remarks	N	N	N	N	N	P	P	P	P	P	P

I : National Hygienic Institute, II : Authors, E. R. : Evaporated residue

S : Sulfate spring, C : Calcium chloride spring

N : Naturally issuing, P : Pumped up

酸塩泉である点は変わりがない。

昭和44(1969)年に著者が分析を行なった源泉は、鉾内から大量に汲み上げている微温泉(No.1)および堀さく井5本(No.2~6, 山脈, 中村, 水口, 水口洞, 山の神)である(Table I参照)堀さく井の深度は最高600m(山の神源泉, No.6), 汲み上げ量は山脈源泉(No.2)が最も多く1500 liter/minに達していた。各源泉の分布をFig. 1に示す。水口洞源泉(No.5)は海岸より最も遠い位置にある。

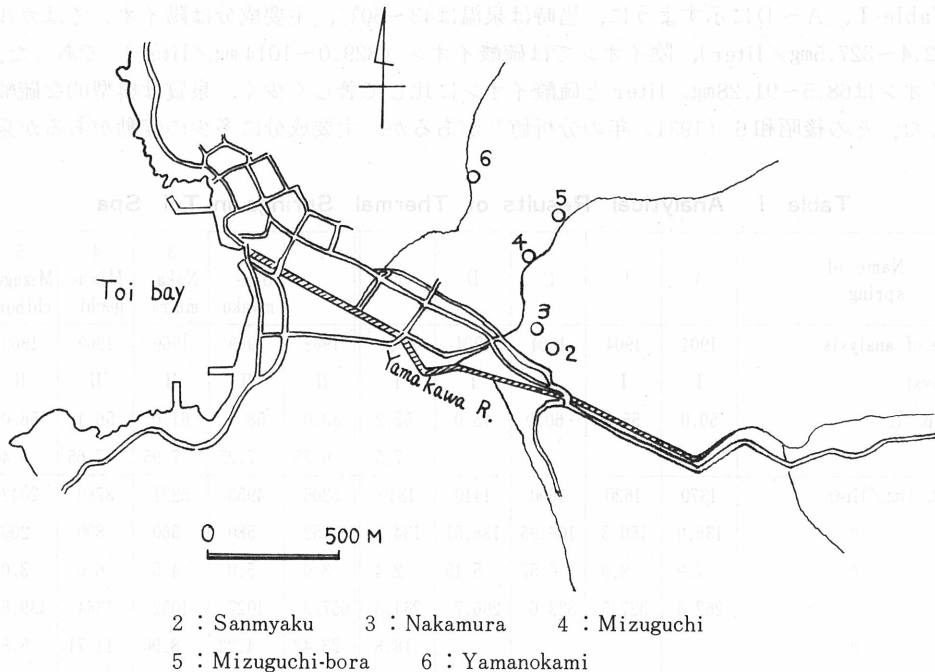


Fig 1 Distribution of Thermal Springs in Toi Spa

化学分析の結果は Table I に示すように、水口洞(No.5)を除く他の5源泉が、陽イオンの主要成分カルシウム(657.3~1808mg/liter), 陰イオンの主要成分塩素イオン(1283~5193mg/liter)で、泉質は塩化土類泉(CaCl_2 泉)に属する。また水口洞のみは塩素イオンの含量が少なく(316.3 mg/liter), 泉質は硫酸塩泉である。

本来の土肥温泉は、自然湧出時あるいは現在の水口洞温泉にみられるような硫酸塩泉タイプのものであって、現在汲み上げている温泉水の大部分は、硫酸塩泉に海水が浸入して形成されたものと考えられる*。ただし、海水がそのまま混入した状態でないことは、化学組成が海水と全く違うことから明らかであって、特に著しい点としては塩化土類泉は $\text{Ca} > \text{Na}$, $\text{Ca} > \text{Mg}$ があげられる。

著者は浅虫温泉の塩水化現象⁴⁾では、海水が地層を滲透する間に Na^+ , K^+ , Mg^{2+} などが地層に吸着され、かわって Ca^{2+} が溶出するようなイオン交換反応が介在することを述べたが、土肥温泉でも同じ解析法を用いて、海水浸入過程でどのような成分の増減があるかを検討した。

*これについては、No.4, および6の Br/Cl 比が 3.2, 3.29×10^{-3} で、海水の 3.4×10^{-3} に近いことが有力な手がかりと考えられる。

3. 海水浸入過程における成分の変化

解析法は前報⁴⁾に詳述してあるので、ここでは要点だけを述べる。解析に必要な仮定として
 (1) 海水浸入過程で塩素イオンは地層との間に吸着や溶出などが殆んどないものとする。
 (2) 現在汲み上げている温泉 (Table I, No.1~6) 水は、“もとの温泉”と海水の二成分系より成るものとする。
 (3) “もとの温泉”とは土肥本来の硫酸塩泉タイプのもので、その化学組成は自然湧出時の温泉とし、Table IのA~E各源泉の平均組成をあてる。すなわち、K⁺: 6.384, Na⁺: 145.8, Ca²⁺: 282.9, Mg²⁺: 18.8, Cl⁻: 98.01, SO₄²⁻: 868.4, HCO₃⁻: 14.04mg/literである。
 これらの仮定をもとに、まづ塩素イオンを基準として、各源泉が“もとの温泉”と海水との単純混合であるとみなした場合のK⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻各濃度を計算し(計算値M'), これと実際の定量値(M)との差を求め、海水浸入過程でどの成分に増減があったかを定量的に解析する。定量値(M)および計算値(M')をTable IIに示す。

海水がそのまま混合したとすれば、定量値(M)と計算値(M')は等しいはずであるが、Table IIの結果は両者が等しくないことを示している。各成分について定量値と計算値の関係を

Table II Analytical and Calculated Values of Main Components

Spring No	Na ⁺				K ⁺				Ca ²⁺			
	M	M'	ΔNa=M-M'		M	M'	ΔK=M-M'		M	M'	ΔCa=M-M'	
			mg/liter	mg.eq/liter			mg/liter	mg.eq/liter			mg/liter	mg.eq/liter
1	352	795.3	-443.3	-19.28	3.0	29.82	-26.82	-0.686	657.3	290.2	+ 367.1	+18.32
2	580	1171	-590.7	-25.68	5.0	43.36	-38.36	-0.981	1027	294.5	+ 732.5	+36.55
3	560	1163	-603	-26.22	4.5	43.08	-38.58	-0.987	1052	294.4	+ 757.6	+37.80
4	890	1700	-810	-35.22	6.0	62.46	-56.46	-1.444	1364	300.5	+1063.5	+53.07
5	200	265.5	-65.49	- 2.85	3.0	10.70	- 7.70	-0.197	438.6	284.3	+ 155.3	+ 7.75
6	1610	2941	-1330	-57.85	9.5	107.3	-97.80	-2.50	1808	314.5	+1493.5	+74.53

Spring No	Mg ²⁺				SO ₄ ²⁻				HCO ₃ ⁻			
	M	M'	ΔMg=M-M'		M	M'	ΔSO ₄ =M-M'		M	M'	ΔHCO ₃ =M-M'	
			mg/liter	mg.eq/liter			mg/liter	mg.eq/liter			mg/liter	mg.eq/liter
1	23.42	99.16	- 75.74	- 6.23	539.1	983.4	-444.3	-9.250	34.24	21.94	+12.30	+0.202
2	4.22	145.6	-141.4	-11.63	888.0	1049.6	-161.6	-3.362	22.82	26.51	- 3.69	-0.061
3	8.96	144.6	-135.6	-11.15	966.2	1047.8	- 81.6	-1.702	24.73	26.42	- 1.69	-0.028
4	11.71	211.1	-199.4	-16.40	902.8	1143	-240.2	-5.007	24.73	32.95	- 8.22	-0.135
5	5.85	33.61	- 27.6	- 2.28	950.6	889.9	+ 60.7	+1.262	31.07	15.50	-15.57	-0.255
6	88.10	364.7	-276.6	-22.75	893.8	1275.3	-381.5	-7.942	34.24	48.06	- 3.82	-0.226

M : Determined value M' : Calculated value

$$M' = \frac{a_{Cl} (S - H)}{100} + H$$

a_{Cl} : Mixing ratio (%) calculated by using Cl⁻-content

S : Content of Na⁺,K⁺,Ca²⁺,SO₄²⁻ or HCO₃⁻ in sea water

H : Content of above components in original thermal water

Chemical composition of original thermal water : K⁺ 6.384; Na⁺ 145.8;

Ca²⁺ 282.9; Mg²⁺ 18.8; Cl⁻ 98.01; SO₄²⁻ 868.4; HCO₃⁻ 14.04 (mg/liter)

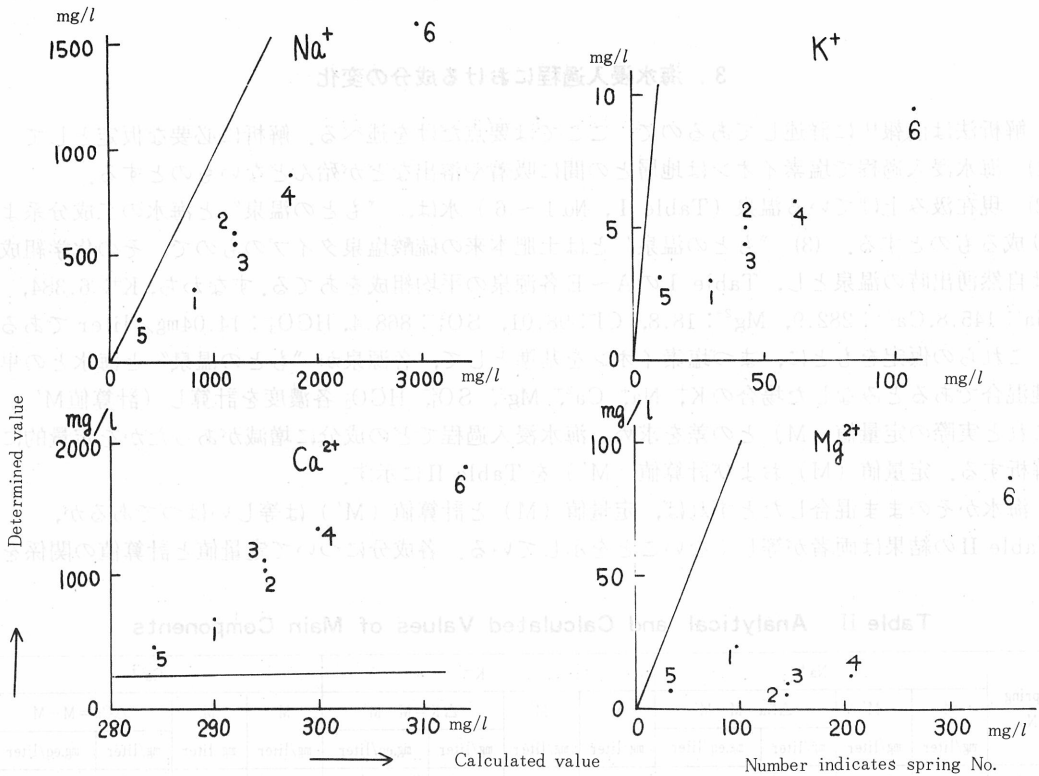


Fig 2 Relationship between Detw Determined and Calculated Value

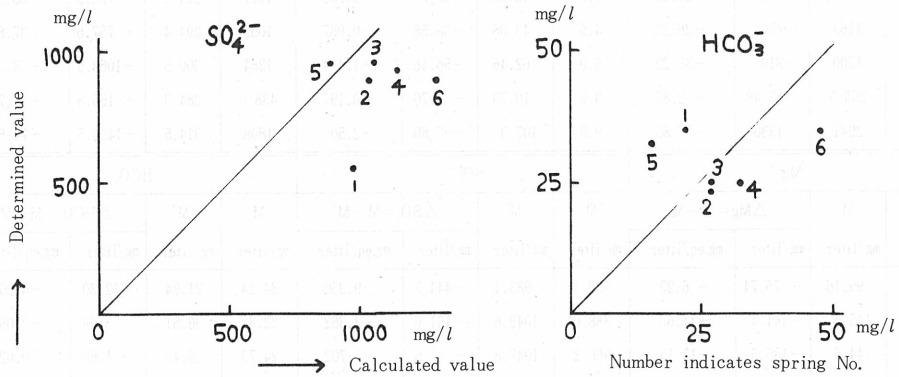


Fig 3 Relationship between Determined and Calculated Value

プロットすると (Fig. 2, 3 参照), $M=M'$ の場合は各プロットが Fig に示した直線上にのるはずであるが、実際はそうでなく、特に陽イオンの方が陰イオンよりも直線からのずれが大きい。いかえれば、直線からはずれるほどその成分は海水浸入過程で変化を受けたことになる。

つぎに定量値と計算値の差 $\Delta (=M-M')$ を求めてみる。 $\Delta > 0$ の時はその成分は海水浸入過程で増加、逆に $\Delta < 0$ の時は減少したと考えると、Table II の結果から、陽イオンでは Na^+ , K^+ , Mg^{2+} が減少、 Ca^{2+} が増加、陰イオンでは SO_4^{2-} が減少、 HCO_3^- は増減の両方を示す。つまり、Fig 2, 3 で直線より下にプロットがくれば減少、上にくれば増加となる。

いま差 Δ を mg. equivalent で表わし、陽イオンについて減少した成分 (Na , K , Mg) の総計と、増加したイオン (Ca) の相関をみると、Fig 4 に示すようにほぼ直線となる。このように、海

水浸入過程で、減少（固定）したイオンと増加（溶出）したイオンが互に補償的であることは一種のイオン交換類似の反応が起こっていることを示すものであろう（Table III）。

一方陰イオンの挙動についてみると、Table IIに示すように、 HCO_3^- の変化は $-0.226 \sim +0.202$ mg. eq/liter と比較的小さいが、 SO_4^{2-} は $+1.262 \sim +9.25$ mg. eq/liter と大きく、かつNo.5を除くと減少を示すのが特徴的である。

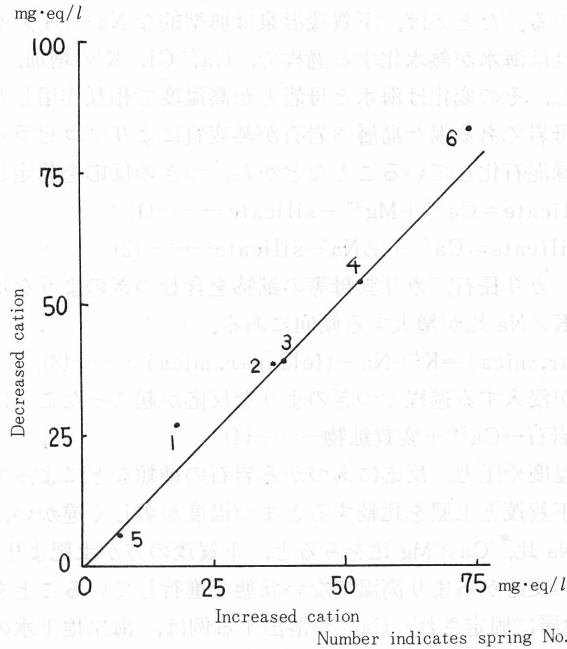


Fig 4 Relationship between Increased Cation (Ca) and Decreased Cation (K, Na, Mg) in the Process of the Intrusion of Sea Water

Table III Increased Cation and Decreased Cation in the Process of the Intrusion of Sea Water

Spring No.	Increased cation ΔCa (mg. eq/liter)	Decreased cation $\Delta\text{K} + \Delta\text{Na} + \Delta\text{Mg}$ (mg. eq/liter)
1	18.32	26.20
2	36.55	38.29
3	37.80	38.36
4	53.77	53.06
5	7.05	5.327
6	74.53	83.10

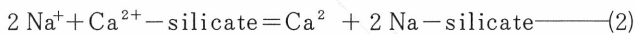
4. 考 察

土肥温泉では前述したように海水浸入過程で K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} の減少と Ca^{2+} の増加、および SO_4^{2-} の減少により CaCl_2 タイプの塩化土類泉が形成されたと考えられる。

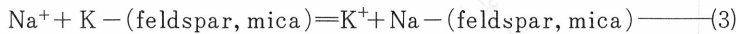
塩化土類泉は伊豆半島では、熱海⁵⁾、南熱海⁶⁾、伊東⁷⁾、下賀茂⁸⁾などにみられる。吉川⁹⁾によれば Cl^- が陰イオンの60%以上を占め、かつ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ の割合が50%以上を占める温泉は本邦ではまれで

あり、また Ca^{2+} の濃度には上限があること、この種の温泉の生成には地層のイオン交換が関係していることを報告した。

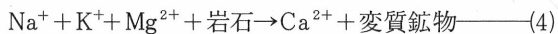
最近酒井¹⁰⁾は海岸にある Na-Ca-Cl 型温泉の特徴として、海水と安山岩母岩の熱水反応の結果として、この種の温泉が形成されることを述べている。熱水系の反応としては(1) Mg^{2+} の固定、 Ca^{2+} 、 K^+ の溶出、(2) 硬石膏の沈殿、(3) 黄鉄鉱の生成と硫酸の還元、(4) アルカリ金属イオンのイオン交換をあげている。たとえば、下賀茂温泉は典型的な Na-Cl タイプの温泉であるが、水谷等⁸⁾によれば、これは海水が熱水化する過程で、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 K^+ の増加、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 HCO_3^- の減少が行われたとし、その変化は海水と母岩とが高温で相互作用したためであると述べている。すなわち、湧出母岩である湯ヶ島層の岩石が熱変質によりプロピライト化し、斜長石は曹長石化、鉄苦土鉱物は緑泥石化していることなどから、つぎの反応を想定した。また熱水中の Na, K

$$\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} - \text{Silicate} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{silicate} \text{---(1)}$$


については、曹長石、カリ長石、カリ雲母等の鉱物を含むつぎのような反応に支配されているため、高温になるほど K/Na 比が増大する傾向にある。



土肥の場合は、海水が浸入する過程でつぎのような反応が起こったことになる。



この種の反応は、温度や圧力、反応にあづかる岩石の種類などによってかなり違うものと予想される。すなわち、下賀茂と土肥を比較するとまづ温度が著しく違い、後者が低温である点である。たとえば K/Na 比、* Ca/Mg 比をみると、下賀茂の方が土肥よりもはるかに大きい。このことは海水と岩石との反応があまり高温でない状態で進行していることを示唆する。

K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} が地層に固定され、 Ca^{2+} が溶出する例は、海岸地下水の塩水化現象¹²⁾や狭炭層に対する海水の浸入¹³⁾の際にも認められており、吉川は伊東¹⁴⁾や別府¹⁵⁾でこの種の反応を地層中の粘土鉱物によるものと考えている。

以上述べたことから、土肥温泉における海水浸入過程での K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} の減少、 Ca^{2+} の増加は、海水と岩石とがあまり高温でない状態で作用した結果と考えられる。このことは次に述べる CaSO_4 の形成反応とも密切な関係を有している。

海水浸入過程で Cl^- と SO_4^{2-} の挙動が同じならば、土肥温泉では Cl^- 含量と同じ比率で SO_4^{2-} も増加しなくてはならない。ところが Table I に示すように、No. 2, 3, 4, 6 の源泉では Cl^- が海水の浸入に応じて 1966~5193mg/liter の範囲で変化しているのに対し、 SO_4^{2-} は 888~966.2 mg/liter とほぼ一定値を示す。このことは海水の浸入に際して Cl^- は増加するが SO_4^{2-} はこれと同じ比率で増加させない何等かの反応が介在することを示すものである。

この反応としては CaSO_4 の形成と、地層中の微生物による SO_4^{2-} の分解が考えられる¹⁶⁾が、土肥温泉は本来 SO_4^{2-} を主要成分とする温泉であるので後者の反応は考えにくく、ここでは前者について検討を試みる。

CaSO_4 には無水塩(硬石膏)、半水塩(バサナイト)、二水塩(石膏)の三形態¹⁷⁾があり、低温では二水塩、高温では半水塩、無水塩が定安とされている。温泉地帯で地下の比較的浅層部で二水塩、深部の高温状態で無水塩が形成されている例が報告¹⁸⁾されている。

* 同比が温度の規制を受けることは、化学温度計の応用例¹¹⁾として知られている。

* 土肥温泉は変朽安山岩を主体とする湯ヶ島層群中より湧出すると考えられる。変朽安山岩類のイオン交換作用については、佐藤：地質学雑誌，67，249 (1961)，参照。

土肥温泉の掘さく資料¹⁹⁾²⁰⁾によれば、No.5 源泉の-400 mにおける孔底温度は66℃と報告されているので、地下ではバサナイトや硬石膏が主体を占めると予想される。本報告では酒井¹⁰⁾により示された硬石膏についてのイオン強度と溶解度積との関係図を利用してCaSO₄の形成を解析した。

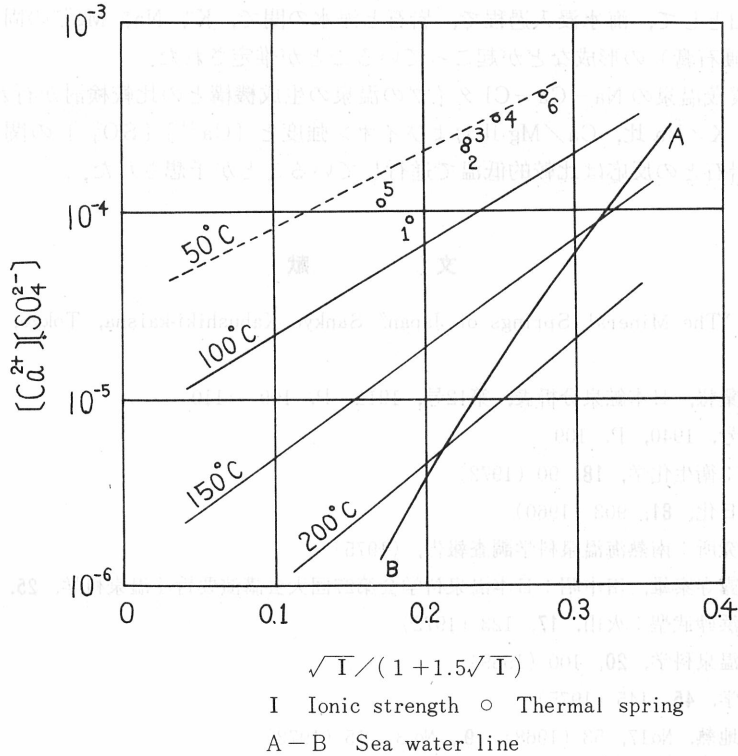


Fig 5 Relationship between Ionic Strength and $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$

Fig. 5 で各直線は50~200℃の範囲において $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ がイオン強度によってどのように変わるかを示したものである(ただし50℃の点線は推定線である)。またA-B曲線は海水希釈線と呼ばれ、海水中における $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ を示したもので、これから海水ではおよそ110℃でCaSO₄(硬石膏)が析出し、希釈されるにつれてCaSO₄の析出する温度が上昇することを示したものである。

土肥の6源泉についてTable Iから $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ およびイオン強度Iを計算し、 $\sqrt{I} / (1 + 1.5\sqrt{I})$ に対する $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ の値をプロットすると、Fig. 5に示すようにNo.2~6の5源泉はおよそ60℃付近と推定される直線上に配列する。前述したように、400 m深の孔底温度は66℃であることから、CaSO₄の析出が起こっている深度の上限も400 m前後、温度も100℃以下と推定される。このことは、海水と岩石との反応によってK⁺, Na⁺, Mg²⁺の固定とCa²⁺の溶出が起こる温度も前述した理由でさほど高温に達していないという推定とも一致する。

5. ま と め

土肥温泉の新旧分析値の比較と化学組成の解析から、同温泉を特徴づける塩化土類泉が海水の浸入によって形成されたものであることを推論した。すなわち、

(1) 土肥温泉は、かつて自然湧出時は SO_4^{2-} を主成分とする硫酸塩泉であったが、現在掘さく井から汲み上げている温泉水は、1井をのぞいて塩化土類泉である。

(2) この塩化土類泉は土肥本来の温泉である硫酸塩泉に海水が浸入して形成されたものと考えられるが、その化学組成は海水と硫酸塩泉の単純混合した場合と著しくちがっている。

(3) その理由として、海水浸入過程で、岩石と海水の間で、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} の固定と Ca^{2+} の溶出、 CaSO_4 (硬石膏) の形成などが起こっていることが推定された。

(4) また下賀茂温泉の Na-Ca-Cl タイプの温泉の生成機構との比較検討が行われ、掘さく深度と孔底温度、K/Na 比、Ca/Mg 比およびイオン強度と $[\text{Ca}^{2+}]$ $[\text{SO}_4^{2-}]$ の関係などの解析から、海水と岩石との反応は比較的低温で進行していることが予想された。

文 献

- 1) R. Ishizu. "The Mineral Springs of Japan." Sankyo Kabushiki-kaisha, Tokyo, 1915, Part II, P. 82.
- 2) 衛生試験所彙報, 日本鉱泉分析表, 第12号, 1912, P. 109—110
- 3) 同上, 第54号, 1940, P. 109
- 4) 甘露寺泰雄: 衛生化学, **18**, 90 (1972)
- 5) 室住正世: 日化, **81**, 903 (1960)
- 6) 中央温泉研究所: 南熱海温泉科学調査報告, (1975)
- 7) 益子安, 甘露寺泰雄, 田中昭: 日本温泉科学会第27回大会講演要旨〔温泉科学, **25**, 117 (1974)〕
- 8) 水谷義彦, 浜砂武聖: 火山, **17**, 123 (1972)
- 9) 吉川恭三: 温泉科学, **20**, 100 (1969)
- 10) 酒井均: 科学, **45**, 145 (1975)
- 11) 古賀昭人: 地熱, No.17, 53 (1968), **9**, No.3, 15 (1972)
- 12) 池田喜代治: 地調月報, **18**, 383 (1967)
- 13) 室住正世, 渡辺寛人, 安孫子勤: 温泉工学会誌, **3**, 9 (1965); 室住正世: 地調月報, **13**, 311 (1962)
- 14) 吉川恭三: 地球物理, **9**, 95 (1954)
- 15) 吉川恭三, 有賀史光, 岩上寿子: 大分県温泉調査研究報告, **15**, 6 (1964)
- 16) R. Revelle: Trans. Amer. Geophys. Union., **22**, 593 (1941)
- 17) H. L. Bames "Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits," Holt, Reinhart and Winston Inc., New York, 1967, P. 417
- 18) 山下幸三郎, 大分県温泉調査研究会報告, **27**, 74 (1973)
- 19) 土肥町役場編, 土肥温泉掘さく資料集 (1970)
- 20) 三本杉温泉開発研究所, 研究報告, No. 4, 17 (1974)