

原 著

濃度相関マトリックスによる 下呂温泉群の相互関連性の検討

川本 博*1, 阿部修治*2,

松沢克典*3, 下澤秀夫*4, 飯島南海夫*5

- *1 群馬大学工学部 群馬県桐生市天神町
- *2 東京農工大学工学部 東京都小金井市中町
- *3 長野県衛生公害研究所 長野県長野市安茂里
- *4 長野高等学校 長野県長野市上松
- *5 信州大学教育学部 長野県長野市西長野

(昭和57年3月10日受付, 昭和57年4月15日受理)

Analysis of Thermal Water in Gero Spa by the Correlation Matrix

Hiroshi Kawamoto*1, Shuji Abe*2,

Katsunori Matsuzawa*3, Hideo Shimozawa*4, and Namio Iijima*5

*1 Faculty of Technology, Gunma University, Kiryu

*2 Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture
and Technology, Tokyo

*3 Nagano Institute for Health and Pollution, Nagano

*4 Nagano High School, Nagano

*5 Faculty of Education, Shinshu University, Nagano

Abstract

The correlation matrix method was applied to the investigation of the Gero spa group. From the result of matrix analysis, hot spring waters of this group were found to be originated from the same source. Among the elements studied, potassium tends to be adsorbed by the clay minerals, arsenic may originate from magmatic emanations together with chlorine, and the origin of fluorine seems to be attributable to the basement rocks as well as the magmatic emanations.

1. 緒 言

地球化学的試料の相互関連性を検討するために、濃度相関マトリックスが考案導入され、¹⁻³⁾ 綿抜らはその手法を温泉に適用し、万代鉱温泉と草津湯畑の源泉との相互関係を解析した⁴⁾。しかし、その適用例は未だ乏しく、したがって同法の有用性及びその限界に関する知見は十分であるとは

言えない。そこで著者らはこの点に留意しつつ、2に述べたような地質概況下に湧出する岐阜県下呂温泉の泉源群の相関性を同法を用いて検討し、併せて同温泉の地球化学的特性について若干の考察を試みた。

2. 下呂付近の地質概略

中部日本をとおり第1級の地質構造線に、中央構造線と阿寺断層がある。しかし、これらの地質構造線に沿って、温泉はほとんど分布していないが、下呂温泉は唯一の高温泉として有名である。

阿寺断層は地形的には、阿寺山地と美濃飛驒高原とを界する断層で、延長約60kmである。下呂温泉は阿寺断層を構成する下呂断層と副断層の破碎帯から湧出する温泉である。阿寺断層は中生代白亜紀後期噴出の濃飛流紋岩帯の中央部に走っており、流紋岩自身もこの方向の割目から噴出したといわれている。

濃飛流紋岩類は厚い(平均層厚2000m)火砕流堆積物からなり、古生層を切ってNW-SE方向にのびた分布を示す。また濃飛流紋岩類につづく火成活動として、後濃飛花崗岩類(苗木-上松花崗岩・伊那川花崗岩)が阿寺断層の南東部に広く分布しているが、阿寺断層中央部の下呂・坂下付近には地表に露出していない。これらの後濃飛花崗岩類は濃飛流紋岩に熱変成作用を与えている。熱変成帯は濃飛花崗岩体の中央部(下呂・坂下付近)までつづいていて、地下浅所に潜在していることが予想される。これらの流紋岩・花崗岩は黒雲母で特徴づけられている。

3. 分析及び結果

3.1 分析方法

1980年8月2日、図1に示した各地点の泉源で温泉水を採取した。泉温(棒状水銀温度計)、pH(比色法)、 HCO_3^- 濃度(メチルオレンジ指示薬を用いた0.05N塩酸による滴定)、酸化還元電位(東亜電波RM-1F型、SCE対極)および電導度(東亜電波CM-3M型)は現地にて測定した。その他の諸成分は、実験室へ持ち帰って分析したが、とくにヒ素、鉄、マンガン及び銅定量目的の試料水は、現地にて硝酸酸性にした。すなわち、中ぶた付きの250ml白色ポリエチレンびんを容器とし、試料水に特級濃硝酸5mlをメスシリンダーで測りとりて加え、びんの口まで満水として密栓した。

リチウムは炎光光度法にて定量し、ナトリウム、カリウム、鉄、マンガンおよび銅の定量は原子吸光光度法で行なった。カルシウムおよびマグネシウムはEDTA滴定で、塩化物イオンはモール法で定量した。硫酸イオンは、イオン交換樹脂で金属イオンを分離した後、アリザリンレッドSを指示薬とする塩化バリウム標準溶液で滴定した⁵⁾。ヒ素の定量は、JIS・K0102-1971の方法に準拠したジエチルジチオカルバミン酸銀による吸光光度法によった⁶⁾。フッ化物イオンは水蒸気蒸留した後、ランタンアリザリンコンプレクソン比色法で定量した。

3.2 分析結果

上記の方法で得られた結果を表1にまとめて示した。ヒ素については、 ΣAs として表示したが、それはAs(III)およびAs(V)の混在を配慮したためで、その酸化数の決定方法と結果は、別に発表する⁷⁾。マンガンは全試料について検出されなかったが(0.01mg/l以下)、この地下深部にチャート層、頁岩層あるいは層状マンガン鉱床が存在しないためであろう。カルシウムおよびマグ

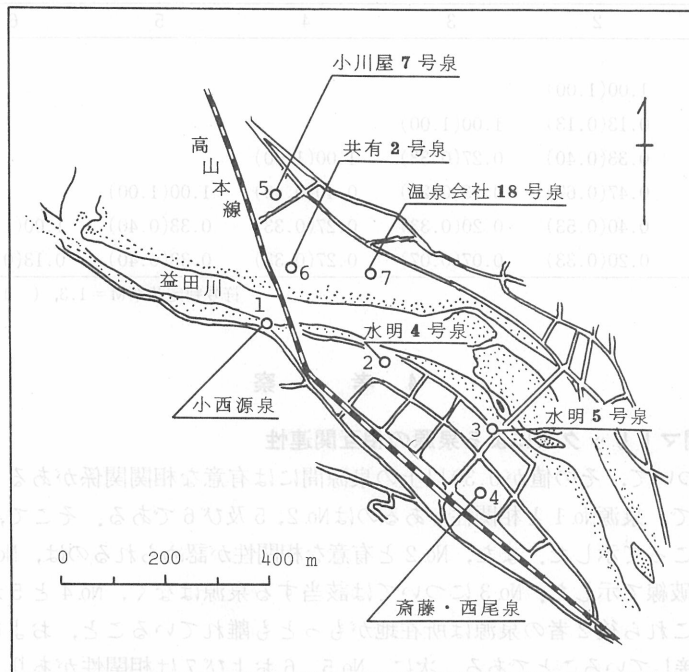


図1 下呂温泉泉源位置

ネシウムのみ微量で、No.6 (共有2号) が1.3mg/lのCa²⁺を含む以外は、EDTA 滴定の定量限界以下であった。また銅も全試料水について検出限界(0.01mg/l)以下であった。

3・3 濃度相関マトリックス

濃度相関マトリックスの計算方法は、すでに木羽ら³⁾ および綿抜ら⁴⁾ によって紹介されているので、本報告では結果のみを表2に示した。計算に用いた分析成分はH⁺、ΣAs、ΣFe、Li⁺、Na⁺、K⁺ およびCl⁻ で、符号判定基準M=1.3としてマトリックスを作成したが、参考のためM=1.5の場合の結果も表2の()内に併記した。

表1 分析結果

No.	泉源名	泉温 ℃	pH	酸化 還元 電位 mv	電導 度 μS/cm	mg/l									
						HCO ₃ ⁻	ΣAs	ΣFe	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Cl ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻
1	小西源泉	51.3	9.2	-270	740	122.5	0.12	0.04	0.876	96.1	3.40	n.d.	108	12.9	44.6
2	水明4号	58.8	9.2	-245	830	121.9	0.10	0.04	0.669	106	5.92	n.d.	95.1	10.5	11.1
3	水明5号	44.3	9.3	-230	460	135.9	0.10	0.55	0.460	71.7	0.504	n.d.	35.1	14.2	39.0
4	斎藤西尾泉	60.9	9.2	-280	1190	121.9	0.16	n.d.	0.924	144	1.26	n.d.	149	24.6	123
5	小川屋7号	77.1	8.8	-270	1480	129.8	0.15	0.03	0.886	141	5.87	n.d.	150	19.6	407
6	共有2号	81.4	8.8	-240	1970	137.7	0.17	0.06	1.17	182	3.50	n.d.	227	20.4	55.7
7	温泉会社18号	53.7	9.2	-200	725	104.8	0.08	0.07	0.354	88.7	14.2	n.d.	81.3	15.0	55.7

表2 濃度相関マトリックス (Z_{kl})

No.	1	2	3	4	5	6	7
1	1.00(1.00)						
2	0.53(0.67)	1.00(1.00)					
3	0.07(0.13)	0.13(0.13)	1.00(1.00)				
4	0.27(0.33)	0.33(0.40)	0.27(0.33)	1.00(1.00)			
5	0.40(0.67)	0.47(0.67)	0.13(0.20)	0.40(0.40)	1.00(1.00)		
6	0.40(0.80)	0.40(0.53)	0.20(0.33)	0.27(0.33)	0.33(0.40)	1.00(1.00)	
7	0.13(0.20)	0.20(0.33)	0.07(0.07)	0.27(0.33)	0.33(0.40)	0.13(0.27)	1.00(1.00)

符号判定基準 $M=1.3$, () 内は $M=1.5$ の場合

4. 考 察

4・1 濃度相関マトリックスによる泉源の相互関連性

表2の Z_{kl} について、その値が0.30以上の泉源間には有意な相関関係があると仮りに定義する。この仮定のもとで、泉源No.1と相関性があるのはNo.2, 5及び6である。そこで、これらの泉源は図2に実線でかこって示した。また、No.2と有意な相関性が認められるのは、No.4, 5および6であり、これらは破線で示した。No.3については該当する泉源はなく、No.4と5が相関性がある。重要なことは、これら後2者の泉源は所在地がもっとも離れていること、およびそれぞれ下呂断層と副断層に近接していることである。次に、No.5, 6および7は相関性があり、1点破線で示した。No.6と7は相関性はなく、No.5を配慮した場合にのみ両泉源間に相関性が認められる。すなわちNo.7はNo.6よりむしろNo.5の泉源の影響を受けていることがわかる。以上の結果、No.5が何れの泉源とも相関性をもっていることが判明し、もっとも典型的な下呂温泉の泉源はNo.5であると結論される。さらに、最遠距離に位置するNo.4と5に相関性が認められることは、下呂温泉の起源は同一であることを示唆しており、これら泉源が下呂断層と副断層の破砕帯に存在していることと関係している。泉源No.3は、No.4ともっとも大きな相関性をもつが、上記泉源群では特異的な存在で、その理由に関する知見は濃度相関マトリックスからは得られない。

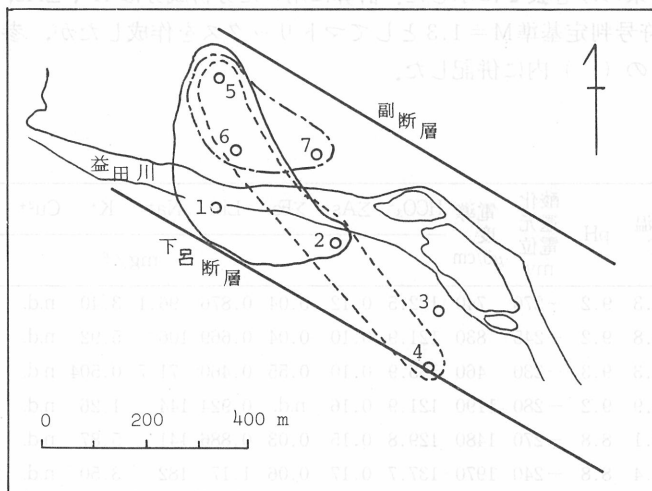


図2 泉源間の相関性

表1で泉温および電導度をもっとも高いのは泉源No.6であることから、短絡的に下呂温泉の起源を示唆する泉質をもつ源泉はNo.6であるとした。しかし濃度相関マトリックスによる考察では、このことを否定している。これは、泉源No.6について、湧出過程で泉水成分の1部が粘土鉱物などへのイオン交換吸着などによって変化するためであると考えられ、地下あるいは湧出過程での泉水成分の副反応を反映しない濃度相関マトリックス法の問題点であるといえる。

図3に示したように、温泉水中のイオン総濃度を反映する電導度と泉温との間には、高度な相関性が認められ、両者は比例関係にある。カルシウムおよびマグネシウムの両イオンが各泉源について低濃度であることを根拠に、温泉水湧出過程での冷地下水による希釈が無視できるとすれば、泉温は地下温度の尺度であるとする事ができる。すなわち、岩石からの塩類の溶出量は、地下温度に比例して増大していると解釈される。しかし、No.6に限り、微量であるが、カルシウムイオンが検出されているので、湧出過程での冷地下水の混入も否定できない。

4・2 アルカリ金属イオンの動向

塩化物イオン濃度に対してアルカリ金属イオン濃度をプロットした結果、図4にみられるように、リチウムイオンとナトリウムイオンについては、それぞれ直線関係で表わされることがわかった。ただし、泉源No.7は前述の関係からずれており、表2の結果からも他の泉源との相関性が比較的小さい。一方、カリウムイオンは塩化物イオンとの相関関係が認められない。この原因は地下あるいは湧出過程で基盤岩の熱水変質で生成する粘土鉱物などへカリウムイオンが吸着またはイオン交換を起すためであると推定される。リチウムイオンはイオン交換能が小さいので、温泉水の全濃度 $[Li^+]_{tot}$ が測定されるが、カリウムイオン濃度は $[K^+]_{tot} = [K^+]_f + [K^+]_{ad}$ で表わされ、表1に示した濃度は $[K^+]_f$ である。ただし添字 tot, f 及び ad は温泉水中のイオンの全濃度、遊離しているイオンで定量可能な濃度および粘土鉱物などへ吸着したイオン濃度を示す。

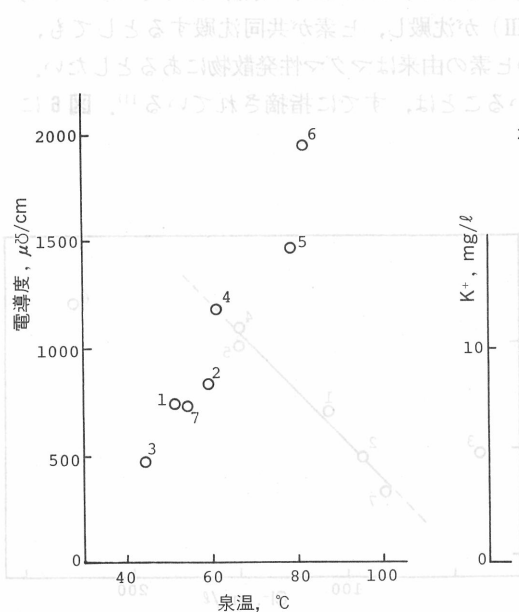


図3 電導度と泉温の関係

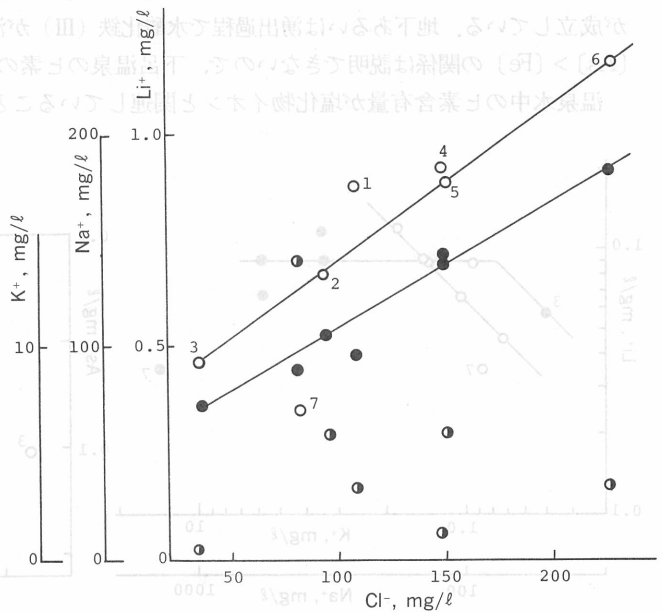


図4 アルカリ金属イオンと塩化物イオンの関係 (○: Li+, ●: Na+, ◐: K+)

ま、 $[Li^+]_{ad} = 0$ を仮定し、さらに地下での岩石からの溶出またはマグマ性発散物からの供給が両イオンで同じならば、 $[K^+]_{tot}/[Li^+]_{tot} = n$ が成立する。以上の条件から、(1)式が得られる。(1)式の右辺第1項で、 $[K^+]_f \gg [K^+]_{ad}$ が成立するとき、

$$\log [Li^+]_{tot} = \log ([K^+]_f + [K^+]_{ad}) - \log n \dots\dots\dots (1)$$

$\log [Li^+]_{tot}$ vs. $\log [K^+]_f$ プロットは、 n が一定である限り、傾き1.0の直線関係が成立する。また、 $[K^+]_f \ll [K^+]_{ad}$ の場合、傾きゼロの直線となる。泉源No.7を除外すれば、カリウムイオンについての上記の関係は図5の結果と一致している。すなわち、カリウムイオンの考察に際しては、定量値がそのまま温泉水の特性を表わしていないことを配慮すべきで、大部分の試料について(1)式の $[K^+]_{ad}$ の項が無視できない。また、 $[K^+]_f \gg [K^+]_{ad}$ の成立を仮定して求めた $[K^+]_{tot}/[Li^+]_{tot}$ の重量比は、泉源No.3から1.10であった。火成岩の存在度から求めた値は、1300であるので⁸⁾、リチウムイオン濃度が異常に高く、カリウムの起源を花崗岩中のカリ長石に求めた場合、リチウムには花崗岩のほかに⁹⁾、マグマ性発散物からの寄与もあることを示唆している。(1)式の関係からずれるNo.7でも $[K^+]_f/[Li^+]_{tot} = 40.1$ で、リチウムイオン濃度が高い。ナトリウムイオンの場合、 $\log [Li^+]_{tot}$ vs. $\log [Na^+]_f$ のプロットは測定範囲内で傾き1.0の直線を示している(図5)。したがって、以下の諸考察では吸着などの副反応が少ないナトリウムイオンを指標として用いた方が合理的である。図5のプロットから得られた $[Na^+]_{tot}/[Li^+]_{tot} = 155$ (重量比)は、火成岩のそれ(1400)に比べ⁸⁾、やはりリチウムイオン濃度が相対的に高いことがわかる。なお、下呂温泉は $Li/Na = (6.5 \pm 1.3) \times 10^{-3}$ であるから、高松らの分類によれば火山性である¹⁰⁾。

4・3 ヒ素の挙動

表1のうちで、泉源No.3(水明5号)は、特別に高濃度の鉄イオンを含んでいる。したがって、下呂温泉のヒ素の起源を例えば硫砒鉄鉱に求めることもできるが、No.3以外の泉源では、 $[As] > [Fe]$ が成立している。地下あるいは湧出過程で水酸化鉄(III)が沈殿し、ヒ素が共同沈殿するとしても、 $[As] > [Fe]$ の関係は説明できないので、下呂温泉のヒ素の由来はマグマ性発散物にあるとしたい。

温泉水中のヒ素含有量が塩化物イオンと関連していることは、すでに指摘されている¹¹⁾。図6に

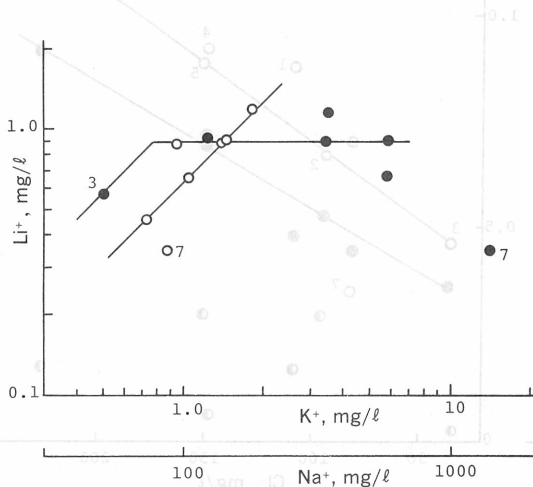


図5 アルカリ金属イオンの相互関係 (○: Na+, ●: K+)

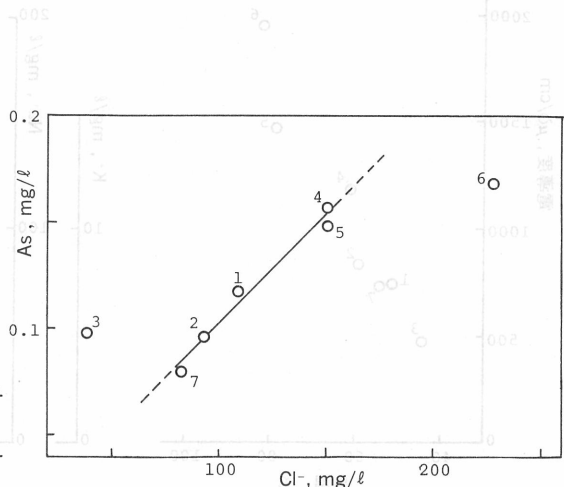


図6 ヒ素と塩化物イオンの関係

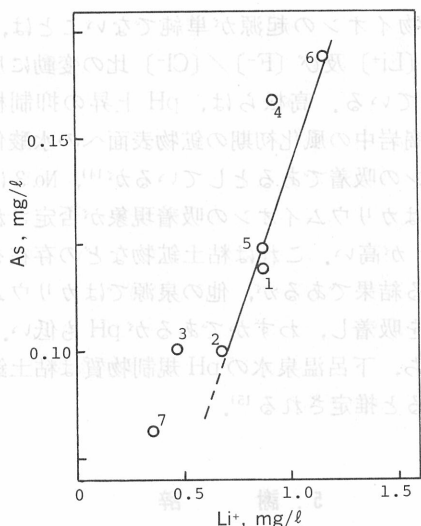


図7 ヒ素とリチウムイオンの関係

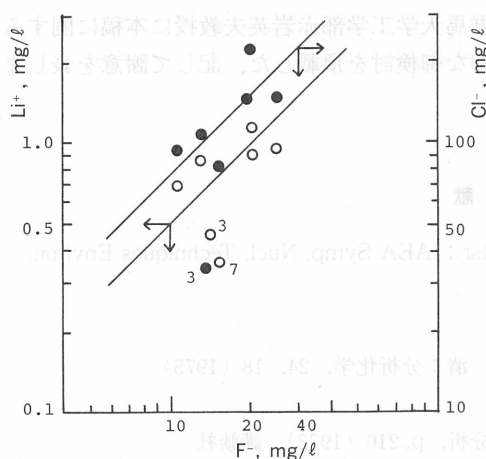


図8 リチウム、塩化物両イオンとフッ化物イオンの関係
(○: Li+, ●: Cl⁻)

示した結果でも、同様な現象が認められ、表2で相関性がある泉源については直線関係が成立している。ヒ素が、弱アルカリ性の溶液中でクロロ錯体を形成する可能性はほとんどなく、むしろオキソ酸イオンとして溶存しているとした方が妥当である。ヒ素を鉱床起源とするならば、図6の相関性はマグマ性発散物である塩化水素が鉱床からヒ素を接触溶解したことになる。しかしこの場合、 $[As] > [Fe]$ および $[As] > [Cu]$ の関係を説明できない。一方、マグマ性発散物の塩化物イオンとともにヒ素が発散して温泉水の成分になったとすれば、塩化物イオン濃度がゼロのとき、ヒ素濃度もゼロになる筈であり、実際図6の直線は原点 ($[As] = [Cl^-] = 0$) を通る。いま、仮りにリチウムイオンがマグマ性発散物起源であるとすれば、ヒ素含有量がリチウムイオン濃度と関係があることは容易に期待できる。図7に示したように、 $[As]$ vs. $[Li^+]$ プロットは、とくに濃度相関マトリックスで相関性の高い試料に対して直線関係が成立し、その直線は原点 ($[As] = [Li^+] = 0$) を通る。以上の考察からヒ素の起源として、マグマ性発散物からの寄与が大であると推定される。

4・4 フッ化物イオンについて

温鉱泉水中のフッ化物イオンの起源は、花崗岩でとりわけ黒雲母であるとされている¹²⁾。下呂温泉水中のフッ化物イオン平均含有量は、 (16.7 ± 4.6) mg/l で非常に高く、北アルプス温泉群で最高値を示す中房温泉(大弾正)の13.5mg/lより¹³⁾、さらに大きい。その理由として、下呂温泉ではマグマ性発散物からの寄与があると推定される。いま、フッ化物イオンとリチウムイオンとの起源が同じであると仮定すれば、 $[F^-]/[Li^+] = a$ で定義した両イオンの重量比は定数であり、 $\log[F^-]$ vs. $\log[Li^+]$ プロットの直線の傾きは1.0になる。図8に示した結果について、泉源No.3及び7を除外すれば、上述の仮定は近似的に成立する。すなわち、リチウムイオンの起源をマグマ性発散物に加えて花崗岩体、例えばペグマタイト鉱物の雲母類に求めたとしても、フッ化物イオンに対してはマグマ性発散物からの寄与を否定できない。この場合、同様な事情が $\log[F^-]$ vs. $\log[Cl^-]$ プロットにみられる必要があるが、図8に併記したように、傾き1.0の直線からずれるのは、泉源No.3及び7である。

フッ化物イオン含量と泉温との間には相関関係は認められないが、リチウム及び塩化物イオンは温度依存性がある(図9)。この結果は、アルカリ性鉱泉では低温でもフッ化物イオン高含有量の場合があるので¹²⁾、説明できるとともに、図8で例外としたNo.3及び7の解釈に都合がよい。

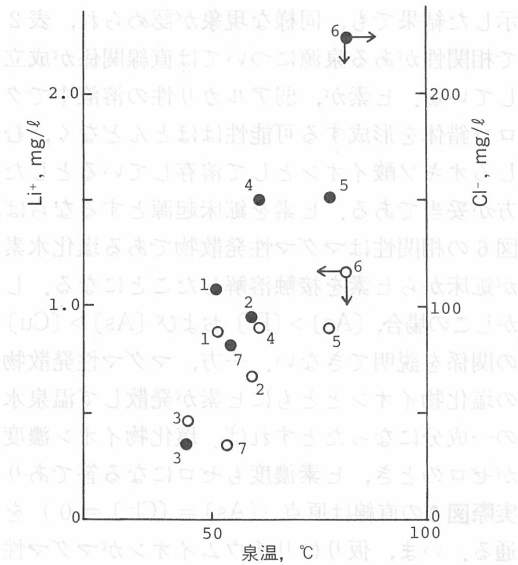


図9 リチウム、塩化物イオンと泉温の関係
(○:Li⁺, ●:Na⁺)

フッ化物イオンの起源が単純でないことは、 $[F^-]/[Li^+]$ 及び $[F^-]/[Cl^-]$ 比の変動に反映されている。高松らは、pH 上昇の抑制機構は花崗岩中の風化初期の鉱物表面への水酸化物イオンの吸着であるとしているが¹⁴⁾、No. 3 についてはカリウムイオンの吸着現象が否定され、かつ pH が高い。これは粘土鉱物などの存在を否定する結果であるが、他の泉源ではカリウムイオンを吸着し、わずかであるが pH も低い。すなわち、下呂温泉水の pH 規制物質は粘土鉱物であると推定される¹⁵⁾。

5. 謝 辞

本研究を行なうにあたり、東京農工大学工学部学生今村洋一郎氏に多大な協力を頂いた。また群馬大学工学部赤岩英夫教授に本稿に関する懇切な御検討を頂戴した。記して謝意を表します。

文 献

- 1) R. Dams, J. A. Robbins, K. A. Rahn, J. W. Winchester: IAEA Symp, Nucl, Techniques Environ. Pollut., 1970. 139
- 2) O. U. Anders: Anal. Chem., 44, 1930 (1972)
- 3) 木羽敏泰, 寺田喜久雄, 本浄高治, 松本 健, 飴野 清: 分析化学, 24, 18 (1975)
- 4) 綿抜邦彦, 高野穆一郎: 温泉科学, 25, 26 (1974)
- 5) 本島公司, 益子 安, 甘露寺泰雄: 地下水, 温泉の分析, p. 210 (1973), 講談社
- 6) 飯島南海夫, 川本 博, 松沢克典, 阿部修治: 温泉工学会誌, 15, 7 (1980)
- 7) 川本 博, 阿部修治, 飯島南海夫: 分析化学, 投稿中
- 8) B. Mason 著, 松井義人, 一国雅巳共訳: 一般地球化学, p. 218 (1970), 岩波書店
- 9) 石原舜三, 津末昭生 (立見辰雄編): 現代鉱床学の基礎, p. 65 (1978), 東京大学出版会
- 10) 高松信樹, 今橋正征, 下平京子, 神谷 宏: 地球化学, 14, 35 (1980)
- 11) 酒井幸子, 滝島常雄: 温泉科学, 26, 13 (1975)
- 12) 鈴木勸子: 地球化学, 13, 25 (1979)
- 13) 牛山 真: 信濃教育, 第1061号, 96 (1975)
- 14) 高松信樹, 下平京子, 今橋正征, 吉岡龍馬: 地球化学, 15, 69 (1981)
- 15) 一国雅巳, 鈴木勸子: 地球化学年會講演要旨集, (1976)

地質概略参考文献

- 山田利直ほか: 5 万分の 1 地質図幅, 阿寺断層地域の地質構造図, 地質調査所刊 (1976),
山田利直: 地質ニュース, No. 283, 37 (1978)