

原 著

酸素同位体比および主要アニオンから見た 箱根強羅温泉水の成因

板寺一洋¹⁾, 菊川城司¹⁾, 吉田明夫¹⁾

(平成 22 年 12 月 28 日受付, 平成 23 年 3 月 3 日受理)

Origin of Hot Spring Waters in the Gora Region, Hakone, Japan, Inferred from Oxygen Isotope Ratios and Major Anions

Kazuhiro ITADERA¹⁾, George KIKUGAWA¹⁾ and Akio YOSHIDA¹⁾

Abstract

For hot spring waters in the Gora region of Hakone in Japan, origin of each type of hot spring waters which were separated into six types by Kikugawa *et al.* (2011), was reconsidered mainly based on the oxygen isotope ratio and concentrations of SO_4^{2-} , Cl^- , and HCO_3^- , as well as relationships between concentrations of those anions. The origin of each type of hot spring waters was newly classified as follows: Hot spring waters of Types 1 and 2 were formed by mixing of thermal water from magma and groundwater. Although this idea is similar to that in the Oki and Hirano model, serious difference was that the spatial distribution of the wells did not represent stream lines of the thermal waters, but showed the area where the thermal waters rise. The hot spring waters of Type 2 seen only in the area around Jakotsu River seemed to be made of hot water welling out in the southwestern end of the area and groundwater recharged in the surrounding. It was suggested that hot spring water of Type 1 entered somewhat into Type 5, but not into Types 3 and 4. The hot spring waters of types 3 and 5 were considered to be affected by volcanic gases, because the oxygen isotope ratios were well correlated with the concentration of SO_4^{2-} and they were both well correlated with the estimated value of the partial pressure of carbon dioxide. On the other hand, it was suggested that volcanic gases did not affect the hot spring water of Type 4. The hot spring water of Type 6 was probably originated from the one in the basement rocks.

Key words : Hakone, Gora, Origin of hot spring water, Oxygen isotope ratio, Concentration of major anions

¹⁾ 神奈川県温泉地学研究所 〒250-0031 神奈川県小田原市入生田 586. ¹⁾ Hot Springs Research Institute of Kanagawa Prefecture. 586 Iriuda, Odawara, Kanagawa 250-0031, Japan.

要 旨

箱根強羅地域に分布する温泉水の酸素・水素同位体比を測定し、得られた酸素同位体比と SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- の各濃度との関係および、これら主要陰イオン濃度間のお互いの関係に基づいて、菊川ら (2011) が提唱した同地域の温泉水についての新しい分類におけるそれぞれのタイプの温泉水の成因を考察した。本論で提案する各タイプの温泉水の成因は以下の通りである：タイプ1およびタイプ2の温泉水は、Oki and Hirano (1970) のモデルと同様にマグマに由来する熱水と地下水の混合により形成されている。ただし、タイプ1の分布域は熱水の流れでなく、熱水の上昇する区域を表していると考えられる。蛇骨川付近にのみ分布するタイプ2の温泉水は、そこに湧出するタイプ1の温泉水と、付近で涵養された地下水の混合によるものと推定される。タイプ5にもタイプ1の温泉水が若干混入していると見られるが、タイプ3と4には混入はない。タイプ3と5の温泉水では、酸素同位体比と硫酸イオン濃度が相関し、さらにそれらが二酸化炭素分圧の推定値と良く相関していることから、火山ガスの影響を受けていると考えられる。一方、タイプ4の温泉水は、火山ガスの影響をほとんど受けていないと見られる。タイプ6は基盤岩中に胚胎する温泉水に相当すると推定される。

キーワード：箱根, 強羅, 温泉水の成因, 酸素同位体比, 主要陰イオン濃度

1. はじめに

Oki and Hirano (1970) は、箱根に分布する温泉水を、その主要陰イオン組成をもとに第I帯からIV帯の4つのタイプに大別し、その地理的な分布と地下水頭・地中温度の分布、箱根火山の基盤構造等を総合して、各タイプの温泉水の成因モデル（以下、大木・平野モデルとする）を提唱した (Fig. 1)。

本論文が対象とする強羅地域 (Fig. 2) には、第I帯の硫酸塩泉を除き、第II帯からIV帯の温泉水が湧出している。特に、大木・平野モデルにおいて火山性熱水が直接関与していると想定された第III帯の塩化物泉は強羅地域にのみ分布している。この意味で、強羅地域は箱根温泉の成因を考える上で中心的な位置にあると言ってもよく、そこに湧出する各種の温泉水の成因がわかれば、箱根全体の温泉の成因についての理解が大きく進むと期待される。

大木・平野モデルにおいて第I帯からIV帯に大別された温泉水の特徴とその成因は、以下のよう

にまとめることができる。

第I帯：火山性熱水から分化した火山ガスに由来する SO_4^{2-} を主体とする酸性硫酸塩泉。中央火口丘山頂部付近の噴気地帯周辺にのみ分布する。

第II帯：地層中の有機物に由来する炭酸成分を含む地下水と第I帯の温泉水の混合により形成された炭酸水素塩硫酸塩泉。中央火口丘を取り巻くように分布する。

第III帯：高温高压の火山性熱水が上昇する過程で接触した山体中の地下水に、熱水に含まれる多量のNaClが移入することにより形成された高温塩化物泉。強羅地域にのみ分布する。

第IV帯：第II帯と第III帯の温泉水の混合によって形成された塩化物炭酸水素塩硫酸塩泉。強羅地域と箱根湯本地域に分布する。

Oki and Hirano (1970) は、このモデルを端的に「熱い目玉に冷たいまぶた」と言い表している。それは、地下深部にマグマ溜りが存在し、そこから今も火山性の蒸気が上昇している高温の中央火口丘直下（熱い目玉）を、西側の芦ノ湖の方から層状に流れ下っている地下水（冷たいまぶた）が通過することで温められているという考え方を指している。

この考え方に強い示唆を与えた現象が、昭和42年に強羅地域で観測された温泉水の異常昇温である (大木ら, 1968a)。その前年に大涌谷付近で発生した群発地震が火山性蒸気の噴出に起因すると考えていた大木ら (1968b) や平野ら (1968) は、この昇温現象が西から東に次第に移動していっ

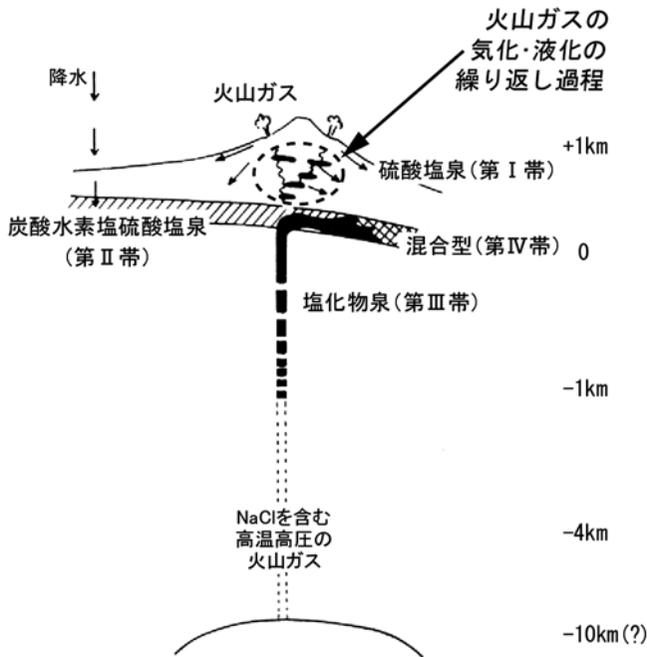


Fig. 1 The Oko and Hirano model explaining formation of hot springs in Hakone (after Oko and Hirano, 1970).

図 1 大木・平野による箱根温泉成因モデルの概要 (Oko and Hirano (1970) をもとに作成).

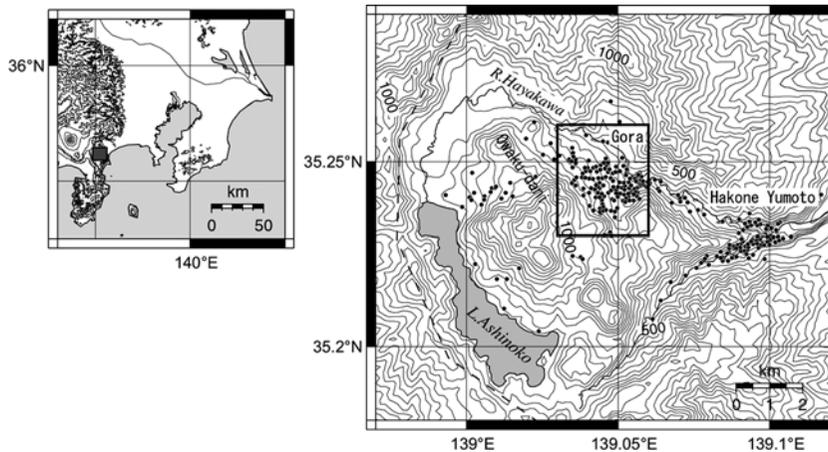


Fig. 2 Location of the Gora area . The inside of bold solid lines represents the research area (cf. Fig. 3). Black dots indicate sites of hot spring wells.

図 2 箱根強羅地域の位置. 太枠は調査範囲 (図 3 に示した) を, 黒点は源泉の位置を示す.

たと見られたことから, 中央火口丘下のマグマ溜りから上昇した熱水が, 強羅地域に向かって流下して、第 III 帯の高温高塩化物泉の帯状分布はその流れの道筋を表していると考えた. しかし, 昭和 40 年代の昇温現象の時間的推移を詳細に検討した板寺ら (2010) は, 高温域が次第に東に広

がっていったように見えたのはみかけのもので、実際には第Ⅲ帯の温泉水の分布するゾーンの東端にある蛇骨川流域でもっとも早く昇温が生じたことを明らかにした。

また、箱根強羅地域において1960-2000年の期間に得られた地下水位データに基づいて、水理水頭分布を詳しく吟味した町田ら(2007)は、地下水流動は地形傾斜方向の成分も多少持つものの、全体としては下向き成分が卓越しており、地下水は深部へ浸透しているとする調査結果を提出している。彼らは、この結果を基に、大木・平野モデルにおいて、その成因に火山性熱水が直接関与しているとされた第Ⅲ帯の温泉の分布する3本の筋状のゾーンは熱水の流動とは関係がなく、それはむしろ深部からの熱やNaCl成分の供給源が地下に分布する区域の拡がりを表しているという考えを提示した。

大木・平野モデルは、箱根カルデラ内に湧出する多様な温泉群を4つのグループに大きく区分するとともに、それら各グループの温泉水の成因を、箱根火山の地下構造や地温分布、噴気活動、地震活動、地下水流動系と結びつけて考察した総合的なモデルであった。その提唱以後、40年にわたって箱根の温泉水の成因を考えるにあたって基本的なモデルであり続けてきたことも当然と言える。しかし、上述のような最近の研究成果は、従来の大木・平野モデルの基本的枠組みについて修正が必要なことを示している。

大木・平野モデルが提唱されて以降、現在までに、新たに多くの源泉が掘削され、当時は確認されていなかった泉質の温泉水の存在も明らかとなった。こうした状況を受け、菊川ら(2010)および菊川ら(2011)は、強羅地域に存在する温泉井戸について悉皆調査を実施し、採水した温泉水の主要イオン濃度や、その比率、泉温に基づいて、温泉水の新しいタイプ分けを提唱した。その分類における各タイプの温泉水の特徴は以下のとおりである。

タイプ1: Cl^- 濃度 1,000 mg/L 以上かつ泉温 85 度以上

タイプ2: Cl^- の比率が 60% 以上かつ $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ が 1.5 未満

タイプ3: Cl^- の比率が 30% 未満かつ SO_4^{2-} の比率が 35% 以上

タイプ4: Cl^- の比率が 30% 未満かつ SO_4^{2-} の比率が 35% 未満

タイプ5: Cl^- の比率が 30% 以上 60% 未満

タイプ6: Cl^- の比率が 60% 以上かつ $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ が 1.5 以上

これら各タイプの温泉水の地理的分布の状況を Fig. 3 に示す。タイプ1は西北西-東南東のゾーンに並んで分布し、タイプ2はほとんどすべて蛇骨川流域に分布する。タイプ3, 4, 5, 6には、タイプ1, 2ほど明確な分布上の特徴は見られないが、タイプ3は強羅地域の中央部のほかに西部でも見られるのに対し、タイプ4は中央部の北と南にタイプ3と5を挟むように分布し、タイプ5はタイプ1の西北西-東南東のゾーンとほぼ平行にその北側に同方向に並ぶとともに、タイプ2の南西側にも分布する。タイプ6は調査範囲の比較的外縁に分布するが、蛇骨川流域にはない。

本論文では、強羅地域の源泉について行った酸素同位体比の総合的な分析結果について、菊川ら(2011)の新しいタイプ分けに基づいて、酸素同位体比と主要陰イオン濃度の相関関係を詳細に解析し、それぞれのタイプの温泉水の成因を考察した。あらかじめタイプを設定して解析を進めるのは、ある種の先入観を持ってしまうという恐れはあるが、以下で示すように、新しいタイプ分けは同位体比の特徴から見ても意味があり、また、温泉水の成因を論じるにあたっても有効であることがわかった。

2. 試料および測定手法

試料水は、2007年から2008年にかけて、Fig. 3に示す源泉の全ての地点で採取し、酸素・水素

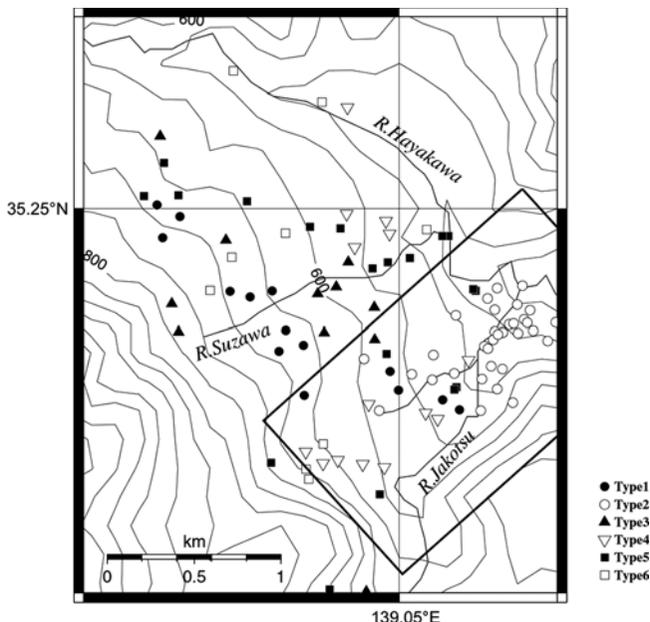


Fig. 3 Spatial distribution of each type of hot spring waters in the Gora area (after Kikugawa *et al.*, 2011). The inside of bold solid lines represents the Jakotsu riverside (cf. Fig. 13).

図 3 強羅地域の温泉水のタイプ別分布. タイプ分けは菊川ら (2011) による. 太線枠内は蛇骨川流域の温泉 (図 13 参照)

同位体比とともに各種溶存成分を分析した (菊川ら, 2011).

同位体比の測定は, 軽元素質量分析装置 PRISM (現 micromass 社製) により行った. 同位体比測定のための試料の前処理は, 酸素同位体比については二酸化炭素, 水素同位体比については水素ガスと白金触媒を試料水とともに封入し, 所定の温度条件下で同位体平衡 (酸素については 25℃ 下で 4 時間, 水素については 40℃ 下で 90 分) させることにより行った. 自動前処理装置の詳細は異なるが, 基本的な測定原理は大隅 (1991) と同様である. 標準試料としては研究所で作成した蒸留水 ($\delta^{18}\text{O} = -8.52\text{‰}$, $\delta\text{D} = -54.1\text{‰}$) を用いた. 質量分析による同位体比の測定精度は, 酸素について $\pm 0.1\text{‰}$, 水素について $\pm 1\text{‰}$ である. 試料水の酸素・水素同位体比 (δ 値 V-SMOW) は, これらの測定結果と, 平衡温度下における同位体分別係数を用いて算出するので, 最終的に求められる δ 値の精度は酸素が $\pm 0.1\text{‰}$, 水素が $\pm 3\text{‰}$ 程度となる.

3. 結 果

Table 1 に強羅地域の温泉水の酸素・水素同位体比の分析結果を示す. Fig. 4 は酸素同位体比と水素同位体比の関係を示したデルタダイアグラムである. 凡例に示した温泉水のタイプ分けは菊川ら (2011) に準じている. 図中の二本の直線は, Matsuo *et al.* (1985) が定義した箱根の天水線 ($\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 17$) と, 火山性熱水と天水の混合線 ($\delta\text{D} = 2.1\delta^{18}\text{O} - 33.5$) をそれぞれ表している. アウトライアーの 1 点を除いて, プロットされたデータは, ほぼ火山性熱水と天水の混合線上に載っていると見て良い.

Table 1 Oxygen and hydrogen isotopic ratios of hot spring waters in the Gora region (Classification of the types is based on Kikugawa *et al.*, 2011).

表 1 酸素・水素同位体比の測定結果 (タイプ分けは, 菊川ら (2011) による).

Area	No	Type of this study	Isotopic ratio (V-SMOW ‰)		Area	No	Type of this study	Isotopic ratio (V-SMOW ‰)	
			$\delta^{18}O$	δD				$\delta^{18}O$	δD
Miyanosita	1	2	-7.8	-51.3	Ninotaira	13	3	-8.1	-52.0
Miyanosita	2	2	-7.7	-49.3	Ninotaira	14	3	※	※
Miyanosita	3	2	-8.0	-49.3	Ninotaira	15	3	-8.2	-51.3
Miyanosita	4	2	-7.6	-51.7	Ninotaira	16	4	-8.4	-51.8
Miyanosita	5	2	-7.5	-48.2	Ninotaira	17	5	-8.2	-51.0
Miyanosita	6	2	-7.6	-50.4	Ninotaira	18	5	-8.2	-50.0
Miyanosita	7	2	-7.7	-49.4	Ninotaira	19	5	-8.2	-52.6
Miyanosita	8	2	-7.3	-50.0	Kowakidani	1	1	-6.8	-48.3
Miyanosita	9	2	-7.6	-50.5	Kowakidani	2	1	-6.4	-47.7
Miyanosita	10	2	-7.2	-45.2	Kowakidani	3	1	-6.9	-48.7
Miyanosita	11	2	-8.0	-49.1	Kowakidani	4	1	-6.1	-46.1
Miyanosita	12	2	-7.7	-50.2	Kowakidani	5	2	-7.8	-53.3
Miyanosita	13	2	-7.8	-49.7	Kowakidani	6	2	-7.4	-50.7
Miyanosita	14	2	-7.7	-50.3	Kowakidani	7	2	-7.2	-48.7
Miyanosita	15	5	-8.5	-51.0	Kowakidani	8	3	-8.4	-52.3
Sokokura	1	2	-7.7	-49.6	Kowakidani	9	4	-8.4	-53.5
Sokokura	2	2	-7.8	-50.6	Kowakidani	10	4	-8.4	-54.8
Sokokura	3	2	-7.8	-50.2	Kowakidani	11	4	-8.4	-52.3
Sokokura	4	2	-7.8	-44.8	Kowakidani	12	4	-8.4	-53.1
Sokokura	5	2	-7.7	-53.5	Kowakidani	13	4	-8.3	-50.8
Sokokura	6	2	-7.6	-49.9	Kowakidani	14	4	-8.3	-48.1
Sokokura	7	2	-7.7	-49.2	Kowakidani	15	4	-8.3	-52.2
Sokokura	8	2	-7.5	-49.1	Kowakidani	16	5	-7.9	-50.7
Sokokura	9	2	-7.6	-48.0	Kowakidani	17	5	-8.2	-51.9
Sokokura	10	2	-7.5	-48.0	Kowakidani	18	5	-8.4	-51.7
Sokokura	11	2	-7.6	-48.3	Kowakidani	19	6	-7.5	-47.0
Sokokura	12	2	-7.8	-45.9	Kowakidani	20	6	-7.3	-47.3
Sokokura	13	2	-7.8	-67.0	Kowakidani	21	6	-8.1	-48.9
Sokokura	14	2	※	※	Miyagino	1	4	-8.4	-53.0
Sokokura	15	2	※	※	Miyagino	2	6	-7.1	-49.6
Sokokura	16	2	-7.6	-51.0	Gora	1	1	-5.5	-43.0
Sokokura	17	2	-7.6	-47.0	Gora	2	1	-5.6	-44.3
Sokokura	18	5	-8.2	-49.3	Gora	3	1	-5.6	-45.0
Kiga	1	2	-7.5	-47.7	Gora	4	1	-6.1	-44.3
Kiga	2	2	-7.8	-51.1	Gora	5	1	-6.1	-46.9
Kiga	3	2	-7.7	-49.0	Gora	6	1	-6.0	-45.5
Kiga	4	2	※	※	Gora	7	3	-8.2	-51.9
Kiga	5	5	-8.2	-50.8	Gora	8	3	-7.8	-48.7
Kiga	6	5	※	※	Gora	9	3	-8.1	-48.5
Kiga	7	5	※	※	Gora	10	3	-7.5	-47.4
Kiga	8	5	※	※	Gora	11	3	-8.4	-51.1
Kiga	9	5	-8.1	-50.6	Gora	12	4	-8.1	-51.9
Kiga	10	5	-8.0	-50.9	Gora	13	4	-8.3	-46.1
Kiga	11	5	-8.2	-50.7	Gora	14	4	-8.4	-54.7
Kiga	12	5	-8.1	-49.8	Gora	15	4	-8.6	-51.8
Kiga	13	6	-6.8	-50.2	Gora	16	5	-7.8	-50.6
Ninotaira	1	1	-6.4	-47.9	Gora	17	5	-8.0	-52.5
Ninotaira	2	1	-6.0	-47.6	Gora	18	5	-7.7	-49.5
Ninotaira	3	1	-4.6	-45.4	Gora	19	5	-8.0	-52.0
Ninotaira	4	1	-6.0	-49.6	Gora	20	5	-8.2	-48.7
Ninotaira	5	2	-8.4	-49.4	Gora	21	5	-7.9	-49.3
Ninotaira	6	2	※	※	Gora	22	5	-7.8	-50.7
Ninotaira	7	2	※	※	Gora	23	5	※	※
Ninotaira	8	2	※	※	Gora	24	6	-6.8	-47.7
Ninotaira	9	2	-6.9	-49.1	Gora	25	6	-6.8	-47.9
Ninotaira	10	3	-8.2	-54.8	Gora	26	6	-6.9	-49.9
Ninotaira	11	3	-8.1	-50.2	Gora	27	6	-7.4	-49.8
Ninotaira	12	3	-8.2	-48.8	Gora	28	6	※	※

※No data.

Fig. 4 には, 板寺 (2006) による芦ノ湖の湖水の同位体比もプロットしてあるが, その位置は火山性熱水と天水の混合線から外れており, 強羅地域の温泉水に芦ノ湖の水が関与している可能性は低いと考えられる。

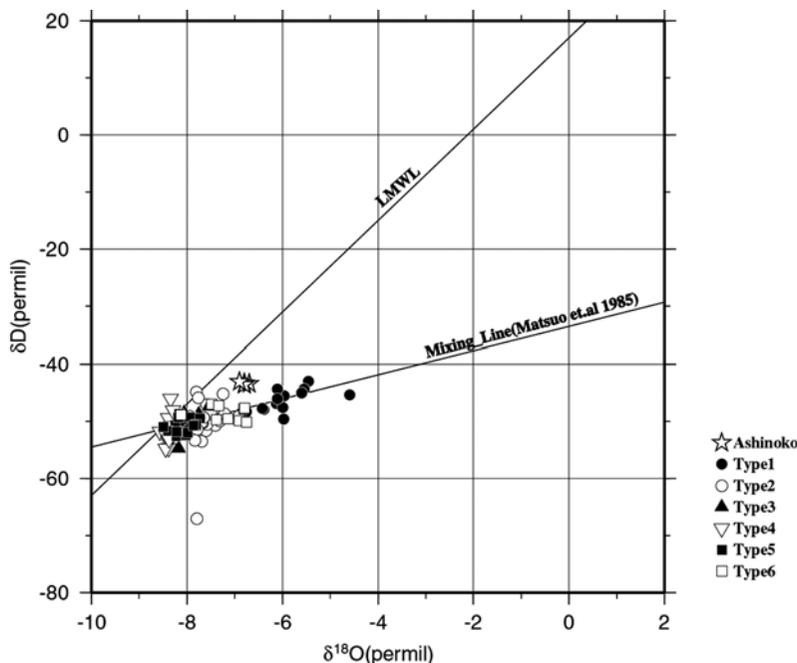


Fig. 4 Relationship between oxygen and hydrogen isotope ratios.

図 4 酸素同位体比と水素同位体比の関係。

なお, Fig. 4 から, 温泉水の酸素・水素同位体比が示す値の幅は, それぞれ概ね 5%, 15% であることが見てとれる (アウトライアーの 1 点を除く). これに対して, それぞれの実質的な測定精度は酸素について $\pm 0.1\%$, 水素について $\pm 3\%$ であるので, 解析にあたっての分解能は酸素が約 2% と見積られるのに対して, 水素は約 20% となり, 酸素同位体比の方が厳密な検討に適しているといえる. また, 同位体間の質量数の比は, 酸素が 16/18, 水素が 1/2 であり, 熱水や水蒸気, 温泉水が関与した系における動的な同位体分別の影響の程度は, 酸素同位体比の方が小さいと考えられる. さらに, Fig. 4 において, 温泉水と地層間で酸素同位体交換による O シフトが生じている状況は見て取れず, 酸素同位体比を保存量と扱うことに支障がないと考えられることなどから, 以下の解析は, すべて酸素同位体比について行った.

Fig. 5 (a), (b), (c) はそれぞれ, 酸素同位体比と Cl^- 濃度, SO_4^{2-} 濃度, HCO_3^- 濃度との関係を示したものである. 各陰イオン濃度の値はすべて菊川ら (2010b) を用いた. 注目されるのは, Fig. 5 (b), (c) に示した酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度, HCO_3^- 濃度の関係から, タイプ 1, 2 とタイプ 3, 4, 5 とが別のグループを構成していると考えられること, このことは, 温泉水中の主要陰イオンの起源がこれらのグループ間で異なっていることを示すと考えられる. そこで本論では, これらの二つのグループに分けて, 酸素同位体比と各イオン濃度の関係を調べた. なお, タイプ 6 の温泉水は, 菊川ら (2011) によると, 陽イオン間 (Li^+ と Na^+) の関係等においていずれのタイプとも異なる特徴を示すことから, 別途検討することとした.

3.1 タイプ 1 と 2 の特徴

Fig. 6 (a) はタイプ 1 と 2 だけについて, 酸素同位体比と Cl^- 濃度の関係を示したものである.

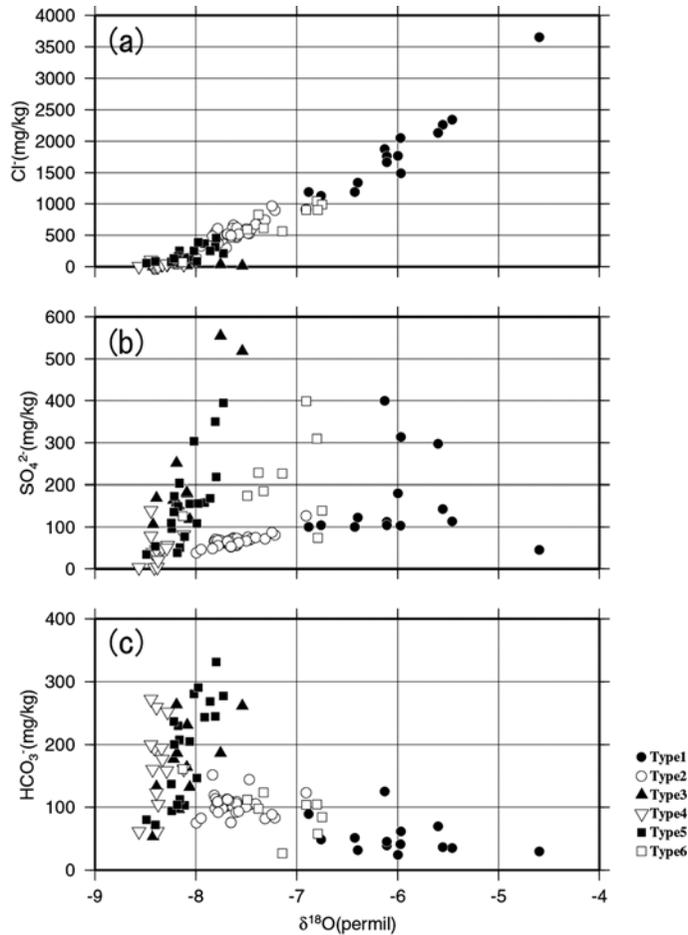


Fig. 5 Relationships between the oxygen isotope ratio and (a) the concentration of Cl^- , (b) the concentration of SO_4^{2-} , and (c) the concentration of HCO_3^- .

図 5 酸素同位体比と (a) Cl^- 濃度, (b) SO_4^{2-} 濃度, (c) HCO_3^- 濃度の関係の関係。

これから, タイプ1と2で回帰直線の勾配が異なっている様子が明らかに見てとれる. これはタイプ1とタイプ2とでは, 温泉水の成因が異なっていることを示唆している. 両者の特徴の違いは, 酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度との関係 (Fig. 5 (b)) や, SO_4^{2-} 濃度と Cl^- 濃度との関係 (Fig. 6 (b)) で更に明瞭である. タイプ2の温泉水の著しい特徴は, HCO_3^- 濃度がほぼ 100 mg/kg で一定していることと, 酸素同位体比と Cl^- 濃度, 酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度, SO_4^{2-} 濃度と Cl^- 濃度の関係のすべてで高い相関が認められる (相関係数はそれぞれおよそ 0.7) ことである. これに対して, タイプ1の温泉水の酸素同位体比は Cl^- 濃度との相関は高いが, その他の主要陰イオン濃度との相関は低い.

3.2 タイプ3, 4, 5の特徴

上述のように, 酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度や HCO_3^- 濃度との関係から, 著者らは, タイプ3, 4, 5は大枠で一つのグループをつくると推定した. タイプ3, 4の温泉水は Cl^- をほとんど含まず,

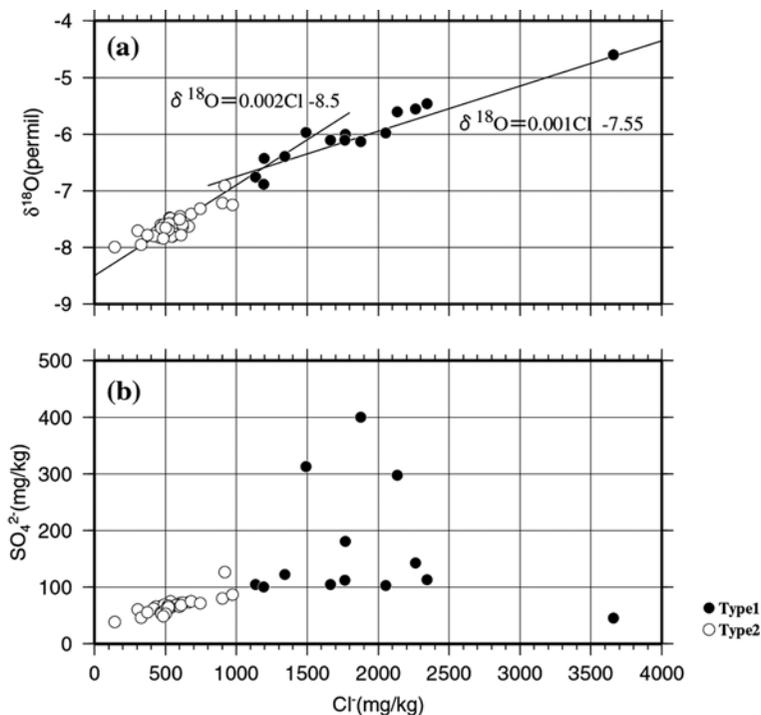


Fig. 6 Relationships between the concentration of Cl⁻ and (a) the oxygen isotope ratio, and (b) the concentration of SO₄²⁻, for hot spring waters of Types 1 and 2.

図 6 タイプ1とタイプ2の温泉水の Cl⁻ 濃度と (a) 酸素同位体比, (b) SO₄²⁻ 濃度との関係.

タイプ5もタイプ1や2, 6に比べて Cl⁻ 濃度が低いので, 酸素同位体比と Cl⁻ 濃度の関係を示した Fig. 5 (a) では, これらのタイプを示す点は左下の領域に集まっている. しかし, それぞれのタイプ別に酸素同位体比と Cl⁻ 濃度, SO₄²⁻ 濃度, HCO₃⁻ 濃度の関係を調べると違いが見られる (Fig. 7, 8, 9). タイプ3では SO₄²⁻ 濃度との相関がやや高く (相関係数は0.7), HCO₃⁻ 濃度との間にも低い相関が見られる (相関係数は0.4) のに対して, タイプ4では, どのイオンについても酸素同位体比との相関係数は0.1より小さく, 相関はないと言える. 一方, タイプ5については, 酸素同位体比とそれぞれのイオン濃度との間に相関関係が認められ (相関係数は0.5から0.6), タイプ3とやや似ているが, Cl⁻ 濃度が比較的高いということが異なっている.

Fig. 10はタイプ3について, 酸素同位体比と SO₄²⁻ 濃度および HCO₃⁻ 濃度との重相関を見たものである. この結果からも, 酸素同位体比との相関には HCO₃⁻ 濃度よりも SO₄²⁻ 濃度の方が大きく寄与していることがわかる. 相関係数は0.7で SO₄²⁻ 濃度単独のときの相関よりも若干高い. 一方, タイプ5についても, 酸素同位体比と SO₄²⁻ 濃度, HCO₃⁻ 濃度, Cl⁻ 濃度との間の重相関において, SO₄²⁻ 濃度との相関が最も高い (Fig. 11). また, タイプ3, 5の多くの温泉水で, SO₄²⁻ 濃度はタイプ1のそれよりも大きいという特徴が見られる (Fig. 5 (b)). さらに, HCO₃⁻ 濃度と SO₄²⁻ 濃度との関係を示した Fig. 12では, 特にタイプ3, 5の温泉水において, 両者の間に弱い相関関係が見られる.

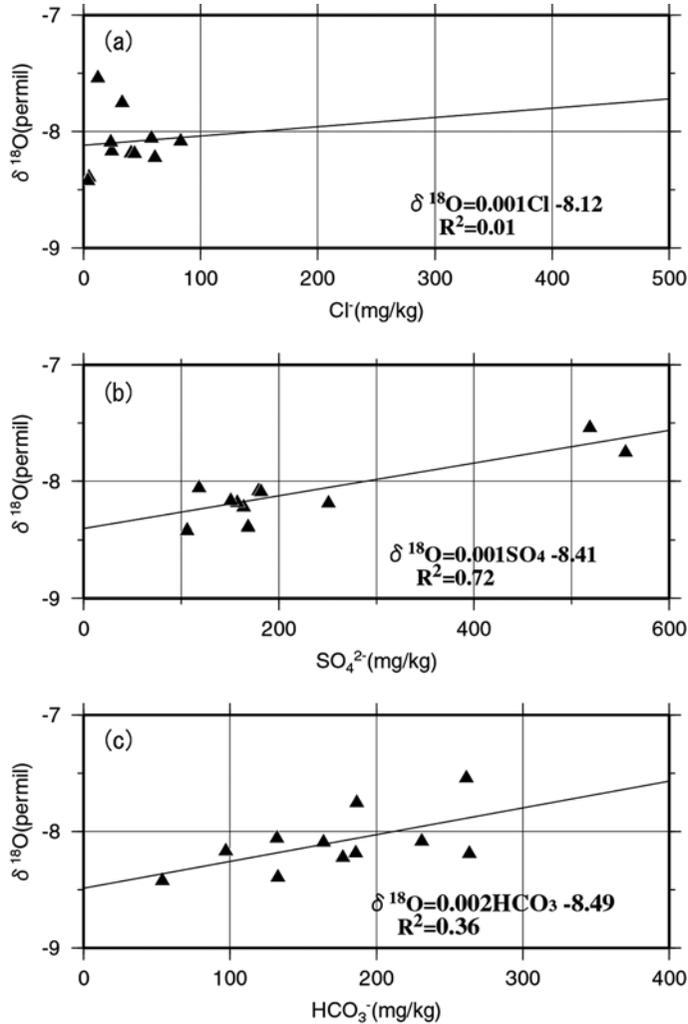


Fig. 7 Relationships between the oxygen isotope ratio and (a) the concentration of SO_4^{2-} , (b) the concentration of Cl^- , and (c) the concentration of HCO_3^- , for Type 3 hot spring waters.

図 7 タイプ 3 の温泉水の酸素同位体比と (a) SO_4^{2-} 濃度, (b) HCO_3^- 濃度, (c) Cl^- 濃度の関係.

3.3 タイプ 6 の特徴

タイプ 6 の温泉水は, タイプ 1 に次いで大きな酸素・水素同位体比と高い Cl^- 濃度を示し, デルタダイアグラム (Fig. 4) および酸素同位体比と Cl^- 濃度との関係 (Fig. 5 (a)) においてタイプ 1 の近傍にプロットされる. また, SO_4^{2-} 濃度や HCO_3^- 濃度はタイプ 1 と同程度か, やや高い値を示し, 酸素同位体比と HCO_3^- 濃度との関係 (Fig. 5 (c)) では, タイプ 1 と 2 の中間にプロットされる.

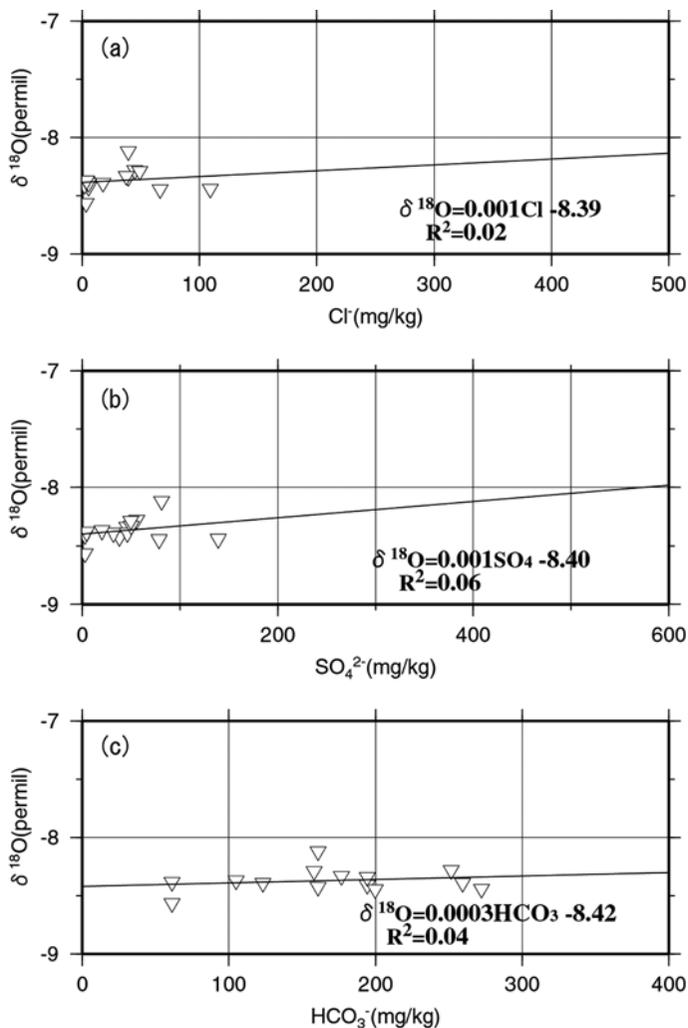


Fig. 8 Relationships between the oxygen isotope ratio and (a) the concentration of SO_4^{2-} , (b) the concentration of Cl^- , and (c) the concentration of HCO_3^- , for Type 4 hot spring waters.

図 8 タイプ 4 の温泉水の酸素同位体比と (a) SO_4^{2-} 濃度, (b) HCO_3^- 濃度, (c) Cl^- 濃度の関係。

4. 考 察

本節では、酸素同位体比と主要陰イオン濃度の関係を基に、各タイプの温泉水の空間分布 (Fig. 3) も考慮しながら、それぞれのタイプの温泉水の成因について考察する。

4.1 タイプ 1 と 2 の成因

タイプ 1 は Cl^- 濃度および温度が高く、酸素同位体比と Cl^- 濃度の間に相関が見られる。こうした特徴から、タイプ 1 の温泉水は、火山性熱水が岩盤中の地下水で希釈されて生成していると思われることができる。ただし、 Cl^- 濃度が最も高いのはタイプ 1 の温泉水が分布する北西-南東のゾーン

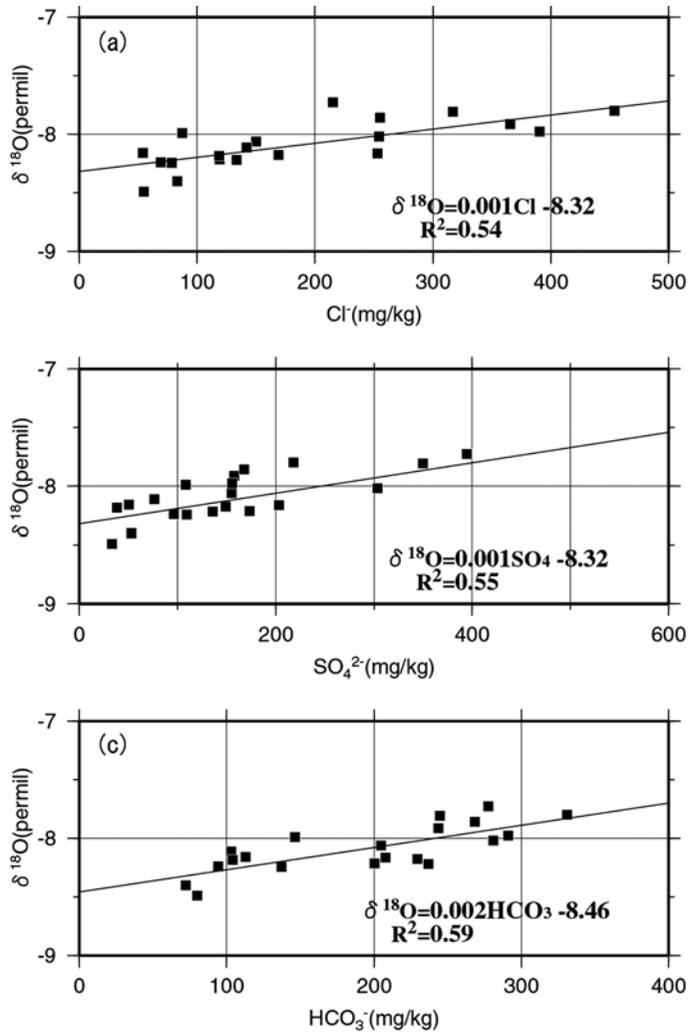


Fig. 9 Relationships between the oxygen isotope ratio and (a) the concentration of SO_4^{2-} , (b) the concentration of Cl^- , and (c) the concentration of HCO_3^- , for Type 5 hot spring waters.

図 9 タイプ 5 の温泉水の酸素同位体比と (a) SO_4^{2-} 濃度, (b) HCO_3^- 濃度, (c) Cl^- 濃度の関係。

の中間付近にあって、北西から南東に Cl^- 濃度が次第に低くなる傾向は見られない (菊川ら, 2011) ので、大木・平野モデルのように、マグマからの熱水の混入が早雲山に近いところで生じ、その熱水の混合した地下水が南南東に流れ下りながら次第に希釈を受けていると見ることは難しい。むしろ、それぞれの温泉水が湧出する場所近くにおいて熱水と地下水の混合が生じていると見た方が妥当と思われる。その場合、タイプ 1 の温泉水の酸素同位体比や各イオン濃度の違いは、温泉水に混入している火山性熱水に起因するのではなく、それぞれの場所での希釈の仕方、あるいは希釈する地下水の場所による差異を反映していると思われる。そうした見方は、タイプ 1 の温泉水が分布する北西—南東のゾーンは地下水の流動の道筋を表しているのではなく、マグマ由来の熱水が地下深部から上昇してくる通り道が分布する区域を示していると考えた町田ら (2007) の解釈と

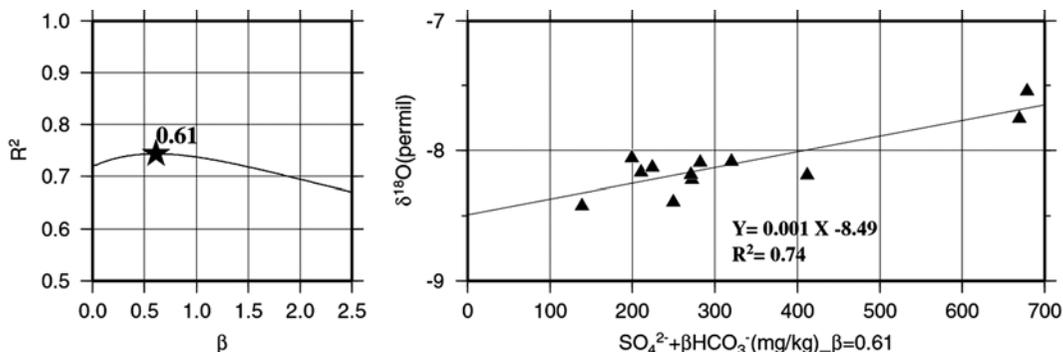


Fig. 10 Double correlation between the oxygen isotope ratio and the concentrations of SO_4^{2-} and HCO_3^- for Type 3 hot spring waters. Left : Dependence of the value R^2 on the coefficient β for HCO_3^- . Right : The double correlation diagram when $\beta=0.61$ which gives the highest correlation.

図 10 タイプ 3 の温泉水の酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度, HCO_3^- 濃度の重相関. R^2 値の HCO_3^- 濃度に対する係数 β への依存性 (左) と, 重相関が最も良い $\beta = 0.61$ の場合の, 酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度および HCO_3^- 濃度との関係 (右).

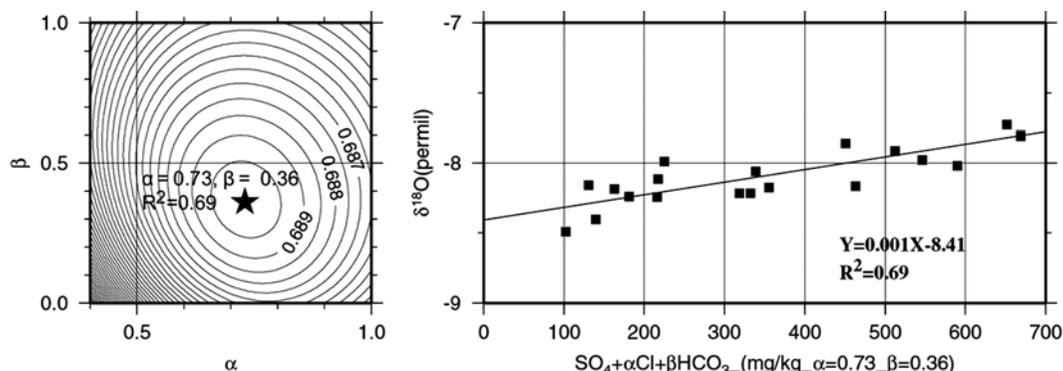


Fig. 11 Multi-correlation between the oxygen isotope ratio and the concentrations of SO_4^{2-} , Cl^- and HCO_3^- for Type 5 hot spring waters. Left : Dependence of the value R^2 on the coefficients α and β for Cl^- and HCO_3^- . Right : The multi-correlation diagram when $\alpha=0.73$ and $\beta=0.36$ which gives the highest correlation.

図 11 タイプ 5 の温泉水の酸素同位体比と SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- の各濃度との間の重相関. R^2 値の Cl^- 濃度に対する係数 α および HCO_3^- 濃度に対する係数 β への依存性 (左) と, 重相関が最も良い $\alpha = 0.73$, $\beta = 0.36$ の場合の, 酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度, Cl^- 濃度および HCO_3^- 濃度との関係 (右).

一致する.

タイプ 2 の温泉水は, 酸素同位体比と Cl^- 濃度, 酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度, SO_4^{2-} 濃度と Cl^- 濃度の関係のすべてにおいて高い相関を示す. 空間分布も特徴的で, すべて蛇骨川流域にある. その上流部の南西側から北東に向かって Cl^- 濃度等が低くなる傾向も見られる. このような特徴は, タイプ 2 の温泉群が, その分布の南西端に湧出するタイプ 1 の温泉水が, タイプ 4 の温泉水に近い成分組成の地下水の混入を受けながら北東に向かって流れていく混合希釈系であることを表していると考えられる.

蛇骨川流域 (Fig. 3 の太枠中) に分布するタイプ 1, 2 および 4 の温泉水について, その酸素同

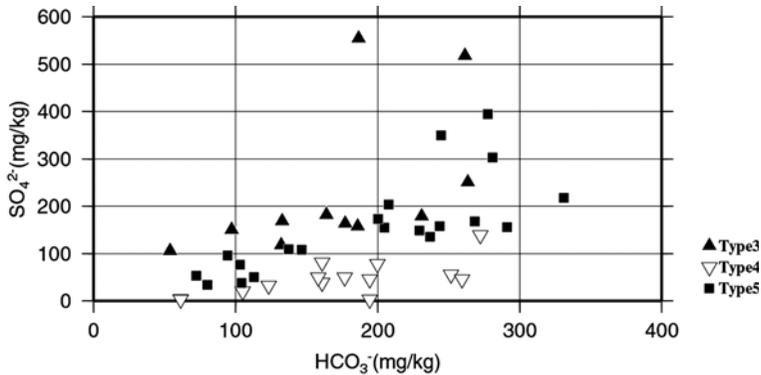


Fig. 12 Relationship between the concentration of HCO_3^- and the concentration of SO_4^{2-} for hot spring waters of Types 2, 3 and 5.

図 12 タイプ 2, 3, 5 の温泉水の HCO_3^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度の関係。

位体比と主要陰イオンのそれぞれの濃度, および主要陰イオン濃度間の相関関係 (Fig. 13) を見ると, これらすべてにおいて, タイプ 2 の温泉水は, タイプ 1 と 4 の温泉水のちょうど中間にプロットされる。このことは, タイプ 2 の温泉水は, 同地区に湧出するタイプ 1 の温泉水がタイプ 4 の基になっている浅層地下水によって希釈されたものとする解釈と整合的である。

なお, 板寺ら (2010) は, 1960 年後半に生じた強羅地域の温泉の異常昇温現象は, 蛇骨川流域の温泉で最も早く始まったことを指摘している。タイプ 2 の温泉水の成因についての上述の見方からすると, 異常昇温はタイプ 1 の温泉水の流入が一時的に急増したことが原因であったと考えられる。そうした解釈は, 1970 年代以後, タイプ 2 の温泉水の温度や各イオンの濃度が次第に低くなってきているという傾向 (菊川ら, 2010) もよく説明する。

4.2 タイプ 3, 4, 5 の成因

先にタイプ 3, 4, 5 を一つのグループとしてまとめたが, 酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度や Cl^- 濃度との間の相関関係にこれらのタイプ間で差異が見られることは, それぞれのタイプの温泉水の成因に何らかの違いがあることを示していると考えられる。一方, タイプ 3, 4, 5 とタイプ 1, 2 の違いは明瞭であり, そのことは前者の温泉水の成因に関してマグマ起源の熱水がほとんど関与していないことを示唆する。そこで問題となるのは, タイプ 3 の温泉水の SO_4^{2-} と HCO_3^- , タイプ 4 の温泉水の HCO_3^- , そしてタイプ 5 の温泉水の SO_4^{2-} , HCO_3^- および少ないとはいえ Cl^- の起源が何かということ, そして, タイプ 3, 5 の温泉水で, なぜ, SO_4^{2-} 濃度と酸素同位体比が良い相関を示すのかということである。

これに関しては, 著者らはタイプ 3, 4, 5 の温泉水の生成に火山ガスの関与を仮定し, 以下のような仮説を提案する。なお, 火山ガスの寄与に関わる検討は, 炭素や硫黄, ヘリウム同位体比等のデータも踏まえて行う必要があるが, 本論では, その予察として酸素・水素同位体比と主要成分との関係を基に考察を進めた。

仮説: タイプ 3 と 5 に含まれる SO_4^{2-} は, 火山ガスに由来する。そして, それらのタイプの温泉水の酸素同位体比の値を決めているのは, 地下水に溶け込んだ火山ガス起源の水蒸気の量である。すなわち, SO_4^{2-} 濃度と酸素同位体比との相関は実質的な関係を表している (SO_4^{2-} 濃度が即, 酸素同位体比の値を決めている) のではなく, 火山ガス中の水蒸気量と H_2S および SO_2 の量とが関

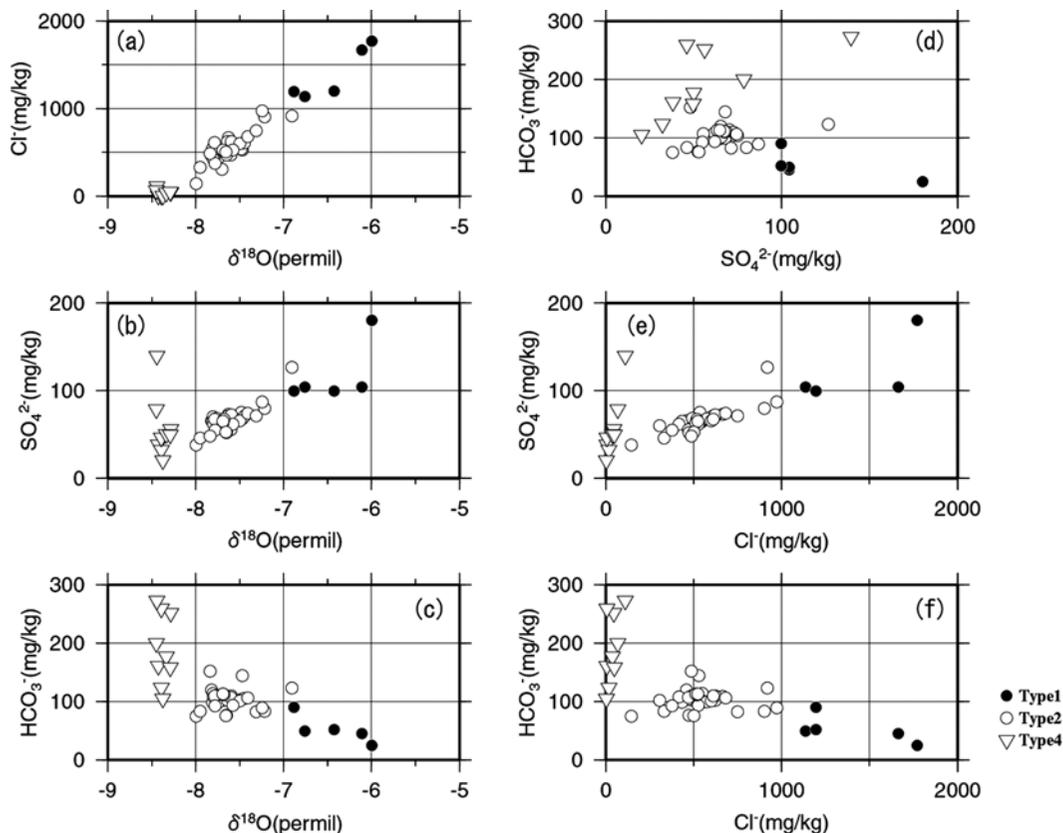


Fig. 13 Relationships between the oxygen isotope ratio and (a) the concentration of Cl^- , (b) the concentration of SO_4^{2-} , and (c) the concentration of HCO_3^- , for hot spring waters of Types 1, 2 and 4 welling out in the Jakotsu riverside (see Fig. 3). Figures (d), (e), (f) show each relation between the concentrations of HCO_3^- and SO_4^{2-} , between the concentrations of SO_4^{2-} and Cl^- , and between the concentrations of HCO_3^- and Cl^- , respectively.

図 13 蛇骨川付近に分布するタイプ 1, 2, 4 の温泉水の、酸素同位体比と (a) Cl^- 濃度, (b) SO_4^{2-} 濃度, (c) HCO_3^- 濃度との関係と, (d) SO_4^{2-} 濃度と HCO_3^- 濃度の関係, および Cl^- 濃度と (e) SO_4^{2-} 濃度, (f) HCO_3^- 濃度との関係。

係していることを反映している。

この場合、タイプ 3 と 5 に含まれる HCO_3^- 等の炭酸成分の起源も火山ガスに求めることが出来るであろう。なぜなら、火山ガスの主成分は水蒸気であるが、その他の成分として H_2S や SO_2 および CO_2 を挙げることが出来るからである。そして、温泉水の成因に対する火山ガス寄与の割合は、炭酸成分の多寡により推論が可能と考えられる。

ところで、調査地域一帯では、今なお多くの源泉でエアリフトポンプによる揚湯が行われている。箱根においてはエアリフトポンプの揚湯により、揚湯管やエア管に方解石や霏石の沈殿物が付着する事例が多く（鈴木ら, 1971）、その際、二酸化炭素分圧が低下するために、揚湯後の試料水中の炭酸成分の濃度は、地中におけるそれと異なってくる。

Fig. 14 は、タイプ 3, 4, 5 の温泉水について、方解石 ($CaCO_3$) との平衡を想定して計算される（計算方法の詳細については Appendix を参照）地下における二酸化炭素分圧 (pCO_{2_calc}) と、地表における二酸化炭素分圧 (pCO_{2_sample} : 採取試料の温度, pH, HCO_3^- 濃度から算出) の関

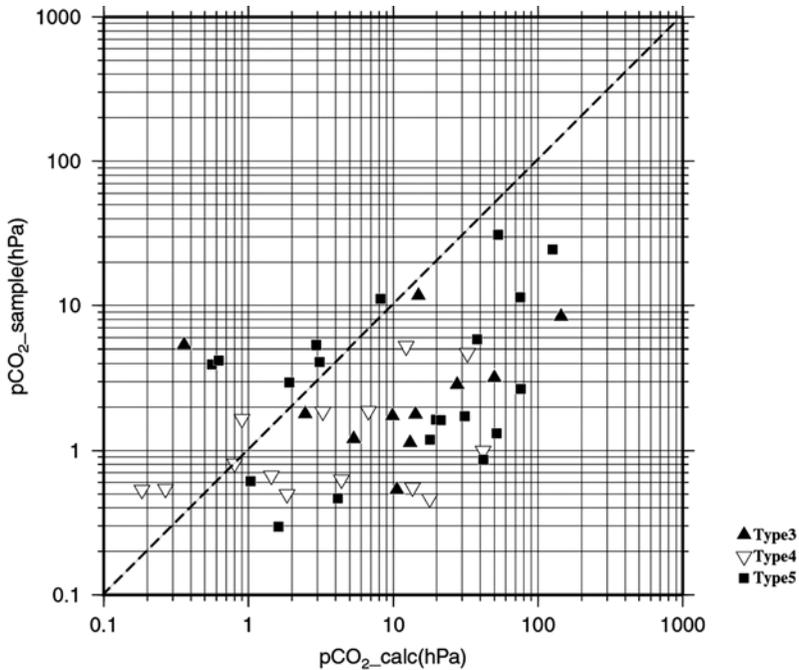


Fig. 14 Relationship between the partial pressure of carbon dioxide at the surface and the estimated value in the stratum for hot spring waters of Types 3, 4 and 5.

図 14 タイプ 3, 4, 5 の温泉水の二酸化炭素分圧の地表における値と地下における推定値との関係。

係を示したものである。Fig. 14 を見ると、ほとんどの温泉水について、二酸化炭素分圧は地下の方が高い。このことは、揚湯の過程で二酸化炭素分圧が低下していることを示している。一方、Fig.15 によれば、地下における二酸化炭素分圧の計算値 ($p\text{CO}_2\text{_{calc}}$) は、地表における二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2\text{_{sample}}$) と比べて HCO_3^- 活量と良く相関しているの、方解石 (CaCO_3) との平衡に基づく二酸化炭素分圧の推定は妥当なものであると見て良いだろう。これらのことから、以下では、地下における二酸化炭素分圧を $p\text{CO}_2$ として、同位体比や主要陰イオンとの関係について考察する。

$p\text{CO}_2$ と酸素同位体比の関係をプロットした Fig. 16 (a) を見ると、タイプ 3 と 5 については $p\text{CO}_2$ が大きいほど同位体比が大きくなっている。これは温泉水に含まれる CO_2 が多いほど、同位体比の高い水の寄与が増していることを示しており、酸素同位体比の値を決めているのは、 CO_2 とともに火山ガス中にあった水蒸気であるとした仮説と整合する。一方、タイプ 4 については、酸素同位体比が $p\text{CO}_2$ によらずにほぼ一定であるので、その温泉水に含まれる炭酸成分には火山ガスはあまり関与していないと考えられる。

同様の傾向は、Fig. 16 (b) の $p\text{CO}_2$ と SO_4^{2-} 活量の関係についても認められる。すなわち、タイプ 3 と 5 では、 $p\text{CO}_2$ が大きいほど、 SO_4^{2-} の活量が大きくなっている。このことからタイプ 3 と 5 の温泉水中の炭酸成分をもたらした火山ガスには、 SO_2 や H_2S なども含まれていたと推察される。

以上の結果は、タイプ 3 と 5 の温泉水の酸素同位体比の値を決めているのは、 CO_2 や SO_2 、 H_2S などとともに上昇してきて地下水に溶け込んだ火山性の水蒸気であり、 SO_4^{2-} 濃度が酸素同位体と

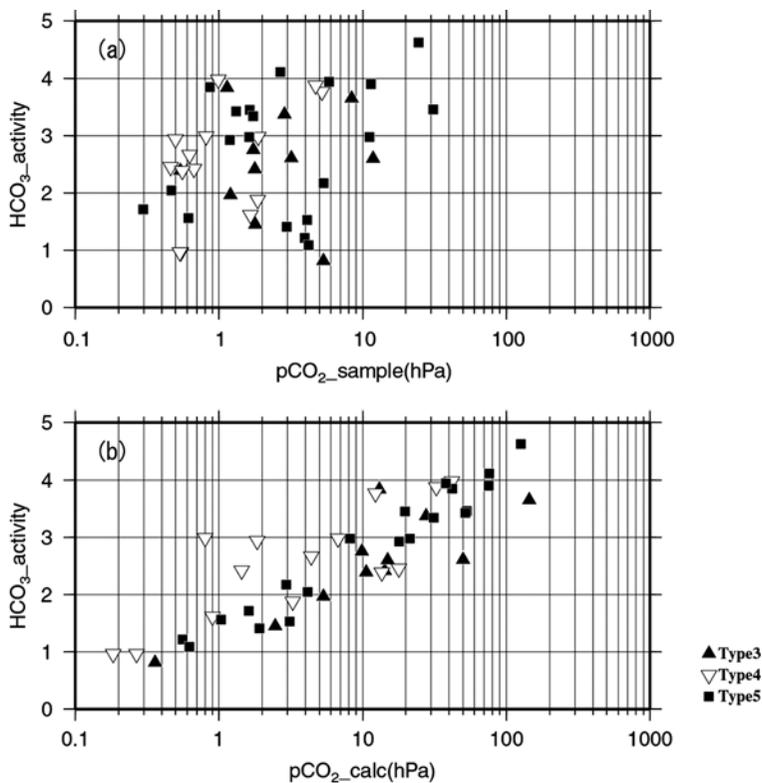


Fig. 15 Relationship between the HCO_3^- activity and the partial pressure of carbon dioxide at the surface (a), and relationship between the HCO_3^- activity and the estimated partial pressure of carbon dioxide in the stratum (b), for hot spring waters of Types 3, 4 and 5.

図 15 タイプ 3, 4, 5 の温泉水の HCO_3^- 活量と、(a) 地表における二酸化炭素分圧、および (b) 地下における二酸化炭素分圧の推定値との関係。

比例しているように見えるのは、上昇してきた水蒸気量と H_2S あるいは SO_2 の量が関係していたためであるという、本節の最初に提示した仮説と整合的である。これによって、タイプ 3, 5 の温泉水で、何故、 SO_4^{2-} や HCO_3^- と酸素同位体比との間に相関が見られるのかという疑問も解消する。

ところで、タイプ 3 の温泉水は噴気域に近い強羅地域の西端部だけでなく中央部にも多く分布している。強羅地域の東端に近い小涌谷では最近まで噴気があったことが知られているが、これらの温泉水に含まれる SO_4^{2-} がすべて現在の噴気活動によるとは考えにくい。恐らくかつて強羅地域において広く火山ガスの噴出があったのではなかろうか。この地域が強羅潜在カルデラ（万年，2008）内にあることもそうした見方を支持する。

なお、Fig. 16 (c) において、タイプ 5 の温泉水については pCO_2 との単純な線形相関関係以上の Cl^- イオン活量が認められることから、タイプ 5 の温泉水については、2.2 節で述べたことと合わせて、さらに別の Cl^- の供給源を考慮する必要がある。この供給源として、例えば、タイプ 1 の温泉水の形成に関与している火山性熱水の流入が考えられる。1960 年代後半の異常な温度上昇がタイプ 5 の温泉水の一部でも見られた（板寺ら，2010）ことは、この推測を支持する。

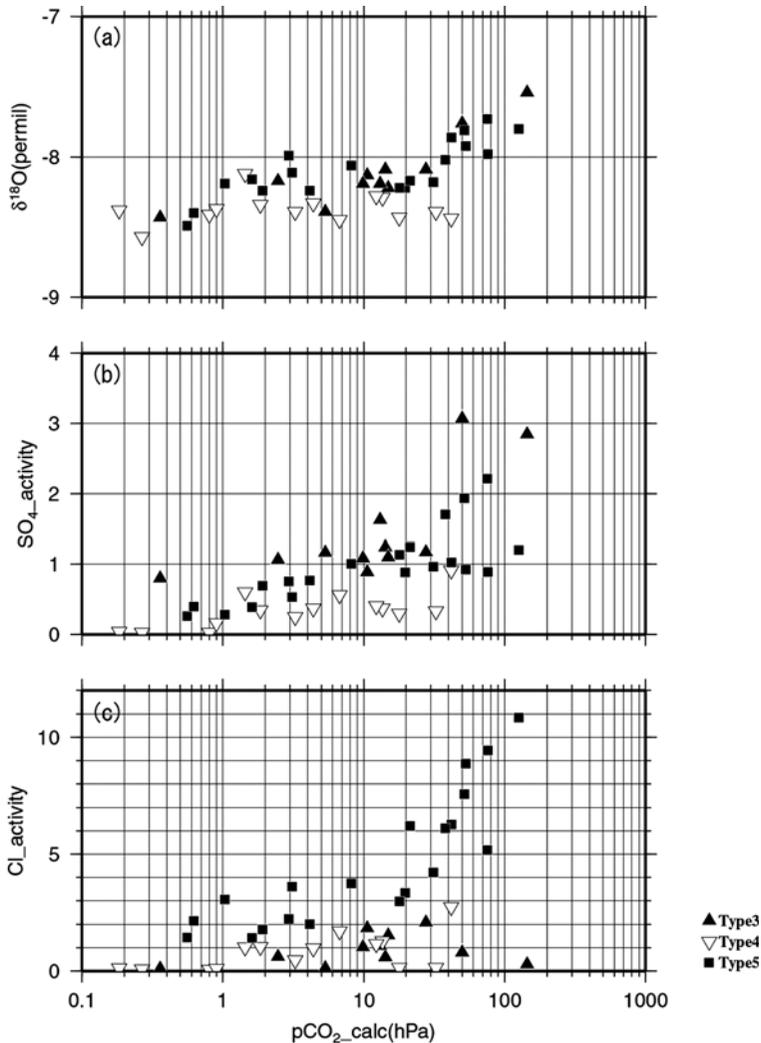


Fig. 16 Relationships between estimated partial pressure of carbon dioxide and the oxygen isotope ratio (a), the SO_4^{2-} activity (b), and the Cl^- activity (c), for hot spring waters of Types 3, 4 and 5.

図 16 タイプ 3, 4, 5 の温泉水の二酸化炭素分圧の推定値と (a) 酸素同位体比, (b) SO_4^{2-} 活量, (c) Cl^- 活量との間の関係。

4.3 タイプ 6 の起源

タイプ 6 の温泉水の泉質は、大平台温泉や箱根湯本温泉などに湧出する一部の温泉水の泉質とよく似ていることが指摘されており、箱根火山でなくその下の基盤岩中に胚胎された温泉水ではないかと考えられる (菊川ら, 2011)。しかし、タイプ 6 の温泉水はタイプ 1 に次いで高い酸素・水素同位体比と Cl^- 濃度を示し、Fig. 4 や Fig. 5 (a) 等において、タイプ 1 の近傍にプロットされている。タイプ 1 の温泉水が分布するゾーンの中であってタイプ 6 と区分された温泉水の中にはタイプ 1 とすべきものが含まれている可能性がある。また、タイプ 1 の生成に基盤岩中の温泉水 (たとえばタイプ 6 のような) が関与している可能性も考えられる。タイプ 6 とタイプ 1 の関連性について

は、基盤から湧出する温泉水の成因とともに、今後検討する予定である。

4.4 大木・平野モデルとの相違点

Fig. 17 は、本論の中で提案した成因モデルと大木・平野モデルがどのような関係にあるか、簡潔にまとめたものである。以下、その概要について述べる。

菊川ら (2011) が示しているように、タイプ 1 の温泉水は、大木・平野モデルの第Ⅲ帯の温泉水にほぼ対応すると見て良い。ただし、著者らは、その温泉水の西北西-東南東方向の帯状の分布が、火山性熱水の混合した地下水の流れを示しているとは考えない。タイプ 2 の温泉水も大木・平野モデルの第Ⅳ帯の温泉水にほぼ対応する。ただし、Ⅲ帯の温泉水が流下する間に、さらに地下水との混合が進んで第Ⅳ帯の温泉水になっているのではなく、蛇骨川上流域に湧出するタイプ 1 の温泉水と、その地域の浅層地下水との混合による新たな希釈系と考える点で大木・平野モデルと異なる。

大木・平野モデルの第Ⅱ帯および第Ⅳ帯に属する温泉水は、著者らのモデルではタイプ 3 から 6 に分かれる。これらの温泉群に関するわれわれのモデルと大木・平野モデルとの違いは、温泉水に含まれる SO_4^{2-} や HCO_3^- 、 Cl^- に関して、火山活動がどの程度、またどのような形で関与しているかを考えるところにある。大木・平野モデルでは、第Ⅱ帯の温泉水の HCO_3^- は火山噴出物に取り込まれた有機物起源のものとされ、 SO_4^{2-} は中央火口丘付近の噴気域から放出される H_2S の酸化に由来するとされている。その場合、 HCO_3^- 濃度は中央火口丘から離れるにつれて高くなり、 SO_4^{2-} 濃度は噴気地域から離れるにつれて低くなると想定されるが、実際の HCO_3^- や SO_4^{2-} の濃度分布はそうっていない (菊川ら, 2011)。また、 Cl^- をほとんど含まないタイプ 3 の温泉水中の酸素同位体比と SO_4^{2-} 濃度との相関関係を大木・平野モデルで説明することは難しい。

著者らは SO_4^{2-} の主たる起源を、強羅地域の西端にある源泉を別として、その場所において地下から上昇した火山ガスにあると考えた。その地域には強羅潜在カルデラが推定されていることから、火山ガスの上昇にはカルデラ構造が関わっていると見られる。 SO_4^{2-} を含むタイプ 3 やタイプ 5 の酸素同位体比については、そうした火山ガスを構成する同位体比の高い水蒸気が溶け込んだとすることで説明できる。二酸化炭素分圧と酸素同位体比、 SO_4^{2-} 活量との間に相関が認められることも、火山ガスが関与したとの仮説を支持する。今後、炭素や硫黄、ヘリウム同位体比等を用いた詳細な調査を進めていきたい。また、こうした火山ガスの放出が現在も継続しているかどうかにつ

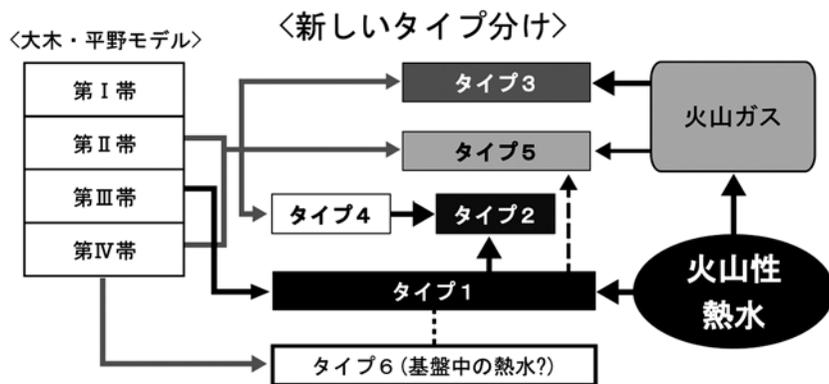


Fig. 17 Comparison between the Oki and Hirano model and the new model proposed in this paper for the formation of hot spring waters.

図 17 大木・平野モデルと本論の温泉成因論の比較。

いては, タイプ3や5の温泉水に含まれる HCO_3^- 濃度や SO_4^{2-} 濃度を長期的にモニタリングして, その推移を把握することによって確認することができるだろう。

一方, SO_4^{2-} をほとんど含まないタイプ4については, 二酸化炭素分圧の大小によらず, 酸素同位体比がほぼ一定の値を示すことから, 火山ガスの寄与は小さいか, ほとんどないと考えられる。Fig. 13 に示した通り, タイプ2の温泉水の希釈系をつくっているのもタイプ4の温泉水であると見られ, この地域の浅層地下水に最も近い温泉水であると考えられる。

タイプ5は, タイプ3, 4と比較すると Cl^- が多く含まれていることや, 1960年代末の異常昇温現象がタイプ5の温泉水についても観測された(板寺ら, 2010)ことから, タイプ1の高温塩化物泉が混入している可能性がある。

5. ま と め

菊川ら(2011)は, 大木・平野モデルにおいて第Ⅱ帯からⅣ帯に区分されていた箱根強羅地域の温泉水を, 6つのタイプに分ける新しい分類法を提案した。本論では, この分類に基づきながら, 同地域の温泉水の酸素同位体比と溶存成分の相関関係について, 詳細な検討を行い, それぞれのタイプの温泉水の起源を考察した。その結果は次のようにまとめることができる。

タイプ1の温泉水は, 大木・平野モデルの第Ⅲ帯の温泉水にほぼ対応するが, その分布域は, 火山性熱水の混入した地下水の流れを示してはいないと考えられる。タイプ2の温泉水も大木・平野モデルの第Ⅳ帯の温泉水にほぼ対応するが, 第Ⅲ帯の温泉水が流下する間に, さらに地下水との混合が進んで第Ⅳ帯の温泉水になっているというのではなく, 蛇骨川上流域に湧出するタイプ1の温泉水と, その地域の浅層地下水との混合によって生成していると推定される。

大木・平野モデルの第Ⅱ帯および第Ⅳ帯に属する温泉水は, タイプ3から6に分かれる。大木・平野モデルでは, これらの温泉水に含まれる SO_4^{2-} は中央火口丘付近の噴気域から放出される H_2S の酸化を, HCO_3^- は火山噴出物に取り込まれた有機物を, それぞれ起源とすると見なしているが, タイプ3と5については, どちらも火山ガスに由来する可能性がある。

SO_4^{2-} をほとんど含まないタイプ4については, 二酸化炭素分圧の大小によらず, 酸素同位体比がほぼ一定の値を示すことから, 火山ガスの寄与はあっても小さいと推定される。

今後, 炭素や硫黄, ヘリウム同位体比等についての調査も加えて, 本論を補完し, マグマ性の熱水が分化する過程も含めた箱根温泉の総合的な熱水系モデルの再構築に向けて更に考察を進めたい。

謝 辞

本論に関わる調査にあたり, 源泉所有者の方には, 源泉における採水, 調査について, 快く許可いただきました。神奈川県保健福祉局小田原保健福祉事務所温泉課の方には便宜をはかっていただきました。また, 論文原稿について, 2名の匿名査読者から貴重な助言・意見をいただきました。ここに記して感謝いたします。

引用文献

Debye, P. and Hückel, E. (1923) : The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift*, **24**, 185-206.

平野富雄, 大木靖衛, 田島縊子 (1968) : 箱根強羅温泉の温度異常上昇と温泉成分の変化について。神奈川県温泉研究所報告, **1**, **6**, 51-62.

板寺一洋 (2006) : 芦ノ湖の水温および酸素・水素同位体比の測定結果。神奈川県温泉地学研究所

- 報告, 38, 35-42.
- 板寺一洋, 菊川城司, 吉田明夫 (2010): 1960 年代に箱根の温泉で観測された温度上昇. 地球惑星科学連合 2010 年大会要旨集, SVC061-10.
- 菊川城司, 板寺一洋, 吉田明夫 (2010): 箱根火山強羅カルデラに湧出する温泉の特徴と経年変化. 第 63 回日本温泉科学会大会講演要旨集.
- 菊川城司, 板寺一洋, 吉田明夫 (2011): 箱根強羅潜在カルデラ内に湧出する温泉の新しい分類. 温泉科学. 投稿中
- 町田 功, 板寺一洋, 萬年一剛 (2006): 箱根カルデラ内流域の地下水流動系一温泉資源量の解明を目指して一. 地質ニュース, 627, 257-264.
- 町田 功, 板寺一洋, 萬年一剛 (2007): 箱根強羅地域における高温 NaCl 泉の供給源地. 地下水学会誌, 49, 4, 327-339.
- Matsuo, S., Kusakabe, M., Niwano, M., Hirano, T. and Oki, Y. (1985): Origin of thermal waters from the Hakone geothermal system, Japan. *Geochem. J.*, 19, 27-44.
- 萬年一剛 (2008): 箱根カルデラ—地質構造・成因・現在の火山活動における役割—. 神奈川県立博物館調査研究報告 (自然), 13, 61-76.
- Oki, Y. and Hirano, T. (1970): Geothermal system of Hakone Volcano, *Geothermics Sp. Issue 2*, 1157-1166.
- 大木靖衛, 荻野喜作, 平野富雄, 広田 茂, 大口健志, 守矢正則 (1968a): 箱根強羅温泉の温度異常上昇とその水理地質学的考察. 神奈川県温泉研究所報告, 1, 6, 1-20.
- 大木靖衛, 平野富雄, 田島縊子 (1968b): 箱根温泉の成因, 神奈川県温泉研究所報告, 1, 6, 35-50.
- 大隅多加志 (1991): 水文試料の安定同位体の自動測定, *ハイドロロジー*, 21 (1), 37-42.
- Plummer, L.N. and Busenberg, E. (1982): The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1011-1040.
- 鈴木孝雄, 平野富雄, 田島縊子, 大木靖衛 (1971): 箱根温泉沈殿物の生成条件について, 神奈川県温泉研究所報告, 2, 3, 121-131.

(2010 年 9 月 9 日 日本温泉科学会第 63 回大会で一部発表)

Appendix : pCO₂ の計算

溶液と二酸化炭素を含む気相が接している状況では, 以下の平衡①~③が成立している.

①気相中の二酸化炭素と溶液中の溶存二酸化炭素の平衡



②溶存二酸化炭素から炭酸イオンの生成



③炭酸イオンの電離平衡



①, ②, ③の反応における平衡定数を, それぞれ Kh, K1, K2 とすると

$$\text{Kh} = [\text{CO}_2 (\text{aq})] / \text{pCO}_2 \quad (1)$$

$$\text{K1} = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CO}_2 (\text{aq})] \quad (2)$$

$$\text{K2} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \quad (3)$$

[X] は, 溶液中に含まれる成分 X のモル濃度

式(1)~(3)を変形すると,

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_h \cdot p\text{CO}_2 \quad (4)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \cdot K_h \cdot p\text{CO}_2 / [\text{H}^+] \quad (5)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 \cdot K_1 \cdot K_h \cdot p\text{CO}_2 / [\text{H}^+]^2 \quad (6)$$

$$\text{ここで, } \text{pH} = -\log[\text{H}^+] \text{ より } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (7)$$

さらに, K_h, K_1, K_2 は絶対温度 T の関数として, 以下の式により算定できる (Plummer and Busenburg, 1982).

$$\log K_h = 108.3865 + 0.01985076T - 6919.53/T - 40.42154 \log T + 669365/T^2$$

$$\log K_1 = -356.3094 - 0.06091964T + 21834.37/T + 126.8339 \log T - 1684915/T^2$$

$$\log K_2 = -107.8871 - 0.03252849T + 5151.79/T + 38.92561 \log T - 563713.9/T^2$$

ある試料の二酸化炭素分圧 $p\text{CO}_2$ は(5)式より,

$$p\text{CO}_2 = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] / K_1 \cdot K_h \quad (8)$$

で計算することができる (地表における二酸化炭素分圧).

一方, 鈴木ら (1974) は, 箱根温泉, 特に強羅地域の温泉において CaCO_3 を主成分とする沈殿物 (方解石や霰石) が揚湯管に付着しているのが多く観察されることに着目し, CO_2 - CaCO_3 系の反応を考慮することにより, 温泉水の地下における pH, 二酸化炭素分圧を推定している. 鈴木ら (1974) は, 熱水の置かれている条件において方解石の方が熱力学的に安定であるとみなし, さらに岩石中にも方解石が見いだされることなどから, 方解石の溶解平衡を考慮している. その平衡反応は



であり, この反応における平衡定数 K_{sp} は

$$K_c = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (10)$$

a_X は, 成分 X の活量を示す.

なお, Plummer and Busenburg (1982) により, K_c は絶対温度の関数として次式で算出することができる.

$$\log K_c = -171.9065 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log T \quad (11)$$

地下において炭酸成分を含む熱水において(1), (2), (3), (8)の平衡が成立していると考えられる. また, 厳密には(1)から(6)においてモル濃度 $[X]$ とした項は, 全て活量 a_X であるべきであることから, (6), (7), (10)式より,

$$[\text{H}^+] = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-} \cdot K_2 / K_c \quad (12)$$

したがって, 平衡定数 K_2, K_c と, Ca^{2+} および HCO_3^- の活量により, 地中における熱水の pH を推定することができる.

さらに, (6), (10)式より,

$$p\text{CO}_2 = K_c \cdot [\text{H}^+]^2 / (K_2 \cdot K_1 \cdot K_h \cdot a_{\text{Ca}^{2+}}) \quad (13)$$

であるから, (12), (13)により, 地下における $p\text{CO}_2$ の推定が可能である.

なお, 各イオンの活量計算のために必要となる活量係数は, 各試料の分析結果をもとに Debye and Hückel (1923) の式により計算した.