

## 静岡県中部地域の湧泉

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-07-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 鈴木, 信治 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00025541">https://doi.org/10.14945/00025541</a>

# 静岡県中部地域の湧泉

鈴木 信治\*

A study on the chemical composition of hot springs in the central part of Shizuoka Prefecture

Shinji Suzuki

## Abstract

Many hot springs are found in Shizuoka Prefecture, and their properties, such as chemical composition, temperature, etc. are varying considerably. Hot springs located in the Izu Peninsula, are of high temperature type. Hot springs in the central part of Shizuoka Prefecture, are of low temperature type. These are known as mineral springs. This difference is probably due to the geological environment of the reservoirs of hot springs. In the Izu Peninsula, where volcanic and igneous rocks are distributed, the characteristics of these hot springs are connected with igneous activity. In the central part of Shizuoka Prefecture, sedimentary rocks are abundant. Accordingly, hot springs of this area are generated from some reactions between groundwater and the host rock.

Major components of the studied hot springs are  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ . The division of the hot springs in this area is based on  $\text{Cl}^-$  concentration. The first type (A) has several mg/l of  $\text{Cl}^-$  in the water, and the type B springs has more than several tens of mg/l. Type A is generated by weathering reaction from albite to kaolinite. Type B is generated by weathering reaction of albite and additionally elution of NaCl.  $\text{K}^+$  content of the hot springs, is far less than  $\text{Na}^+$  content, although the pelitic or psamitic sedimentary rocks have comparable amount of  $\text{K}^+$  associated with  $\text{Na}^+$ .

## 1. はじめに

静岡県の湧泉の多くは伊豆半島に集中する。泉温別では、伊豆半島の湧泉は25°C以上、特に42°C以上の湧泉である。一方、静岡県中部の湧泉は25°C未満がほとんどである。厚生省(1957)による泉質別の分類(表1)では、前者は食塩泉、硫酸塩泉、明ばん泉であり、後者は単純泉、重碳酸土類泉、重曹泉、硫黄泉である。このように泉温、泉質ともに、伊豆半島の湧泉と静岡県中部の湧泉とは性質を異にするが、この性質の相違は両地域の地質を反映したものであろう。高温の湧泉が湧出する伊豆半島には、第四紀火山岩、第三紀火山岩および第三紀深成岩が広く

\*県立三島北高校定時制

分布し、湧泉の成因は火成活動と関係がある。一方、静岡県中部は四万十層群や瀬戸川層群を主とし頁岩や砂岩から構成される堆積岩の分布地域である。

伊豆半島のような火成活動に関連している地域の湧泉は詳しく研究されているが、堆積岩分布地域の湧泉についての研究は少ない。堆積岩分布地域の湧泉は地下水と岩石が反応し、岩石中から各成分が溶出した結果生じるのであろう。すなわち、地下水による岩石の風化作用が湧泉の生成機構となると考えられる。花崗岩地域の湧水の化学組成を、花崗岩と地下水との反応から推定した研究は多い。(HUZITA et al., 1971; 一国ら、1976; 北野ら、1976; 大木ら、1967; OKI et al., 1977; PACES, 1972、1973、1978; 鈴木、1979; 高松ら、1981; 吉岡ら、1975)。しかし、堆積岩分布地域の湧水に適用した研究はない。そこで、本研究では静岡県中部の堆積岩地域から湧出する湧泉の生成機構について考察する。

なお、本研究は昭和 57 年度静岡大学理学部地球科学科卒業研究として行われたものの一部である。

表 1 泉質の分類

泉質の分類 (厚生省, 1957) Classification of hot springs by chemical composition (Welfare Ministry, 1957)			
泉質名 Name	溶存物質総量(mg/kg) Total dissolved ingredients	主要成分 Main components	特殊成分 Special components
I 単純泉 Simple springs	<1000		CO <sub>2</sub> < 1000 mg/kg
II 単純炭酸泉 Simple carbondioxide springs	<1000		CO <sub>2</sub> ≥ 1000 mg/kg
III 重炭酸土類泉 Calcium magnesium bicarbonate springs	>1000	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
IV 重曹泉 Sodium bicarbonate springs	>1000	Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
V 食塩泉 Common salt springs	>1000	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	
VI 硫酸塩泉 Sulphate springs	>1000	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
VII 鉄泉 Iron springs			Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> > 20mg/kg
VIII 明ばん泉 Alum springs	>1000	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al <sup>3+</sup> > 100 mg/kg
IX 硫黄泉 Sulphur springs			S > 2 mg/kg
X 酸性泉 Acid springs			H <sup>+</sup> > 1 mg/kg
XI 放射能泉 Radioactive springs			Rn > 8.25 mache

日本温泉分布図(1975)から引用

## 2. 湧泉の採取と分析

瀬戸川層群、竜爪層群、静岡層群、掛川層群および沖積層中の湧泉は、1981年11月～1982年1月に採取した。湧泉名と採取地点を図1に示す。ここで、試料番号6の市本は湧泉と比較す

るために採取した河川伏流水で、河原に掘られた井戸から湧出する。また試料番号 14 の焼津は天然ガス採取用ボーリング孔からの湧泉である。水温は現地で測定し、採取試料は当日に実験室へ持ち帰り pH 測定後、5 C 濾紙で濾過し分析した。

分析結果の信頼性は正負両イオンの当量関係によって判断する。天然水は電気的中性を保っているから、溶存成分イオン間の電荷は正負が相等しくなければならない。主成分として陽イオン  $H^+$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、陰イオンは  $OH^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、4.3 アルカリ度 (4.3 Bx) <sup>#1</sup>の当量の総計がおおむね等しければ分析は正しいとみてよい。しかし、No. 1 梅ヶ島、No. 5 油山、No. 6 市本の試料では正と負の値が開く。この理由として、ケイ酸や有機物質が複雑な行動をとるために正と負とが開くことが考えられる。(半谷、1979)。

### 3. 湧泉の特徴

pH は 6.9~9.8 で中性から弱アルカリ性を示す。泉温については、No. 1 梅ヶ島と No. 14 焼津において 30°C~40°C と高く、他の湧泉は 25°C 未満である。これは本地域が堆積岩地域であることの反映だと考えられる。溶存物質が 1,000 mg/l を越えるのは No. 3 口坂本、No. 14 焼津、No. 15 志太だけで、その他の湧泉は単純泉または単純硫黄泉である。この三つの湧泉については、No. 3 口坂本は重曹泉、No. 14 焼津は食塩泉、No. 15 志太は含重曹食塩泉である。次に三角座標で泉質を表現する。陽イオンについては ( $Na^+ + K^+$ )、( $Ca^{2+}$ )、( $Mg^{2+}$ )、陰イオンについては ( $Cl^-$ )、(4.3 アルカリ度)、( $SO_4^{2-}$ )、を三角形の頂点にとり当量比としてプロットする。

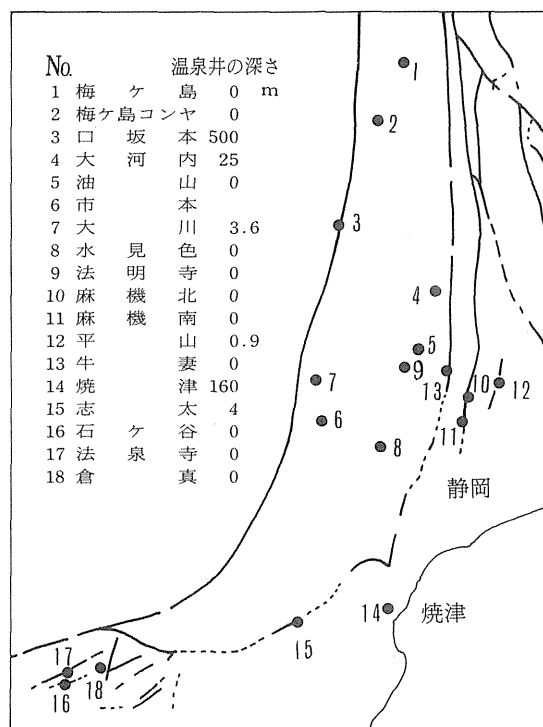


図1 湧泉採取地点

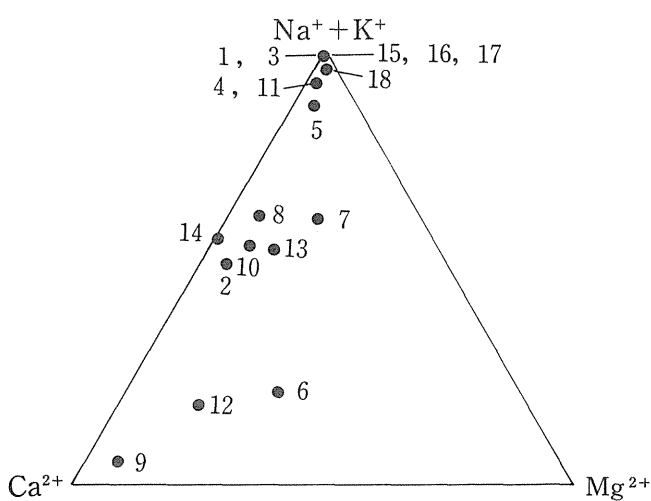


図2  $Na^+ + K^+ \sim Ca^{2+} \sim Mg$  間の関係

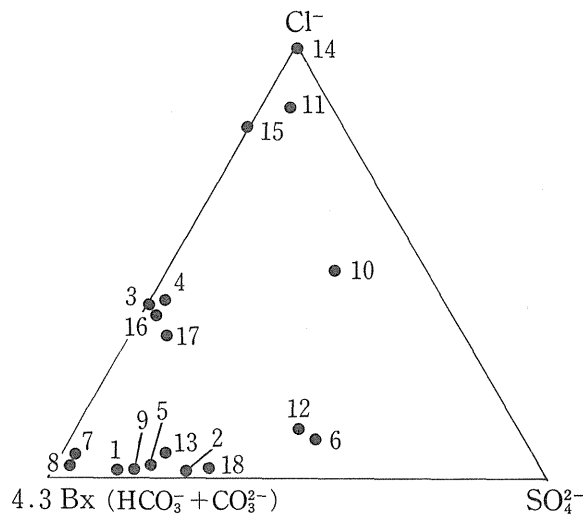


図3  $Cl^- \sim HCO_3^- + CO_3^{2-} \sim SO_4^{2-}$  間の関係

陽イオンの相対濃度比を図2に示す。図においてNa<sup>+</sup>はK<sup>+</sup>に比べて非常に多量にあるので、Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>はNa<sup>+</sup>と等しいとみてよい。図よりNa<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>が多く、Na<sup>+</sup>を主成分とする湧泉が大部分であることがわかる。陰イオンの相対濃度比を図3に示すとCl<sup>-</sup>と(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)が主成分となっていることがわかる。

三角座標は相対濃度比を示すだけである。そこで、相対比と絶対比との関係をNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>について図4と図5に示す。縦軸に陽イオン中に占める割合、横軸に濃度(ミリ当量/リットル, me/l)の常用対数値をとる。Na<sup>+</sup>の相対比の増加はNa<sup>+</sup>濃度の増加を伴うが、Ca<sup>2+</sup>の相対比が増加しても、Ca<sup>2+</sup>濃度はNa<sup>+</sup>ほどには変化しない。しかも、Na<sup>+</sup>濃度が増加するとCa<sup>2+</sup>濃度は減少する傾向がある。したがって、陽イオン中に占めるNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>の割合を決めるのはNa<sup>+</sup>濃度であることがわかる。Ca<sup>2+</sup>濃度変化が小さいためNa<sup>+</sup>濃度の増加に伴い、Na<sup>+</sup>相対比は大きくなりCa<sup>2+</sup>相対比は小さくなる。この一連の変化系列は湧泉の成因と関係があり、後述する。この系列から離れてNo.14焼津がプロットされる。No.14焼津が食塩泉であるのに比べ、静岡県中部地域の他の湧泉が単純泉、単純硫黄泉、重曹泉、含重曹食塩泉であり、陰イオンとしてCl<sup>-</sup>とHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を主成分とすることからも、No.14焼津と他の湧泉とは生成機構が異なると考えられる。

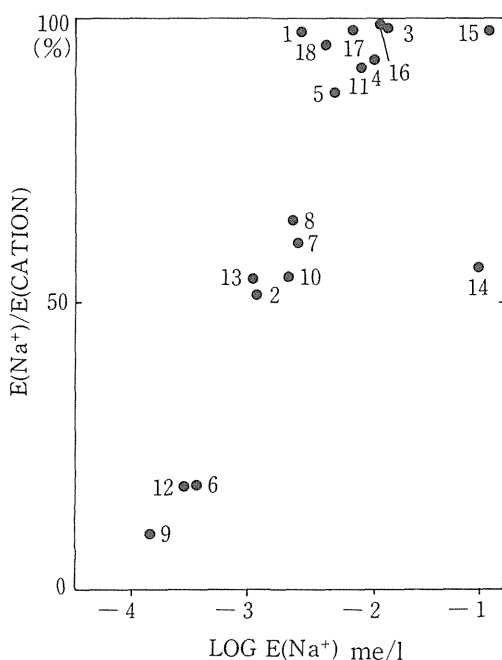


図4 陽イオン中に占めるNa<sup>+</sup>の割合とLOG E(Na<sup>+</sup>)間の関係

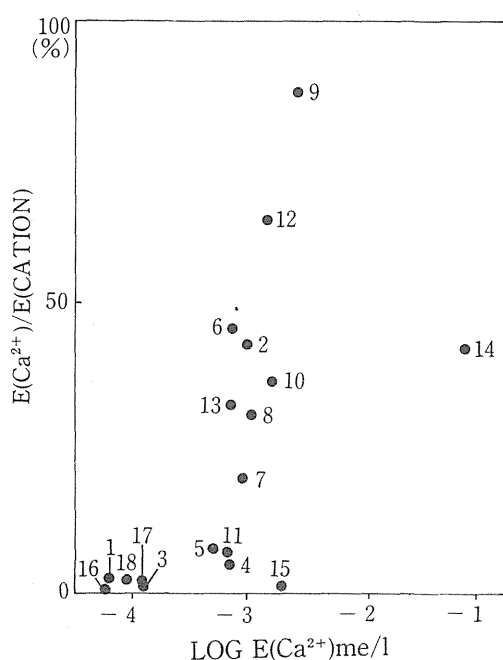


図5 陽イオン中に占めるCa<sup>2+</sup>の割合とLOG E(Ca<sup>2+</sup>)間の関係

#### 4. 湧泉の胚胎する地層からの岩石試料の採取と分析

湧泉の胚胎する地層の構成鉱物を知ることは、地下水と岩石との反応を考える上で重要である。そこで瀬戸川層群および静岡層群の地層から岩石試料を採取した。採取においては、湧泉の湧出場所から新鮮な岩石が必ずしも採取可能でないことや、広い地域の岩石を一様に採取することが困難なことから、層序と岩相が判明している範囲で下部層から上部層にわたって代表的な岩石を採取した。瀬戸川層群については小島(1982)が調査した安倍川中流域で、砂岩、シルト岩、頁岩をそれぞれ1カ所、1カ所、6カ所で採取した。また静岡層群については、砂岩

を2カ所で採取した。

採取した岩石試料について無定方位粉末 X 線分析を行った結果は、石英と曹長石が主成分で石英が最も多く、曹長石は頁岩中に少なく、シルト岩や砂岩に多い傾向を示す。他に粘土鉱物のカオリナイト、モンモリロナイトが存在する。鉱物の化学式を図6に示す。カオリナイト、モンモリロナイトのような粘土鉱物は、ケイ酸塩鉱物が風化をうけ分解された結果、二次的にできた鉱物である。新鮮な岩石を採取したことから考えて、岩石試料中の粘土鉱物は現在の風化作用によって生成したのではなく、過去の風化作用によって生成した粘土鉱物が堆積の際に地層中へとり込まれたものであろう。モンモリロナイトは堆積物中では漸次消滅し、イライトやクロライトに変化する。すなわち、イオン交換によってモンモリロナイトは海水中の  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$  を取り込んで化学組成や構造が変化する。

## 5. 湧泉と岩石との反応についての考察

本地域の湧泉は、地下水が岩石を風化し岩石中から各成分が溶出することによって生成される。各成分について湧泉と岩石との反応を考察する。

### A. 主成分 $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ について

湧泉の主成分は  $Na^+$ 、 $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$  である。湧泉の性質を決めるこれらの主成分の溶出機構をまず考察する。

Mineral	Composition
Albite	$NaAlSi_3O_8$
Amorphous silica	$SiO_2$
Calcite	$CaCO_3$
Chlorite (Mg)	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$
Gibbsite	$Al(OH)_3$
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
Illite	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	(Ca) $Ca^{0.167}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$
	(K) $K^{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$
	(Mg) $Mg^{0.167}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$
(Na) $Na^{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$	
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
Quartz	$SiO_2$

図6 主な鉱物とその化学組成



$$\frac{(\text{Na}^+)(\text{H}_4\text{SiO}_4)^2}{(\text{H}^+)} = 10^{-0.15} \quad (1')$$



$$(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 10^{-2.7}(\text{Amorphous Silica}) \quad (2')$$

$$10^{-4.0}(\text{Quartz})$$



$$(\text{Ca}^{2+})(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-4.6} \quad (3')$$



$$(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8.3} \quad (4')$$



$$\frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{P_{\text{CO}_2}} = 10^{-7.9} \quad (5')$$



$$\frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-10.3} \quad (6')$$

図7 鉱物と水との反応 (25°C)

前述のように No.14 焼津は  $\text{Na}^+$  と  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$  の相関から離れたところにプロットされ天然ガスに伴う化石海水であろう。したがって、No.14 焼津以外の湧泉においては、曹長石風化反応と堆積物中の  $\text{NaCl}$  溶解によって主成分  $\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  の濃度が規制されると考えた。 $\text{Cl}^-$  の濃度が数  $\text{mg/l}$  の湧泉をタイプとし、 $\text{Cl}^-$  濃度が数  $10 \text{ mg/l}$  以上をタイプ B として考察する。

まず、タイプ A の湧泉の生成機構を考える。曹長石風化反応においては、一般的にカオリナイトを生成する(図7-(1)式)。曹長石→カオリナイト反応における平衡状態を図9に示す。縦軸に  $\text{Log A}(\text{Na}^+) \cdot \text{A}(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  を、横軸に  $\text{Log A}(\text{H}^+)$  をとる。 $\text{A}(\quad)$  は各物質の活動度を示す。活動度の算出方法は、No.14 焼津、No.15 志太についてはデービー式<sup>#2</sup>に、他の湧泉についてはデバイーヒュッケル式<sup>#2</sup>に分析値を代入する。使用した反応式の平衡定数は25°Cにおける値でHELGESON (1969) による。この平衡図において、カオリナイト領域内ではカオリナイトを生成する反応が起こる。X線分析から、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}_4\text{SiO}_4$  を放出する鉱物は曹長石と考えられる。カオリナイト領域にプロットされる湧泉は、曹長石→カオリナイト反応を起こし、直線上は平衡状態を表す。

ここで、縦軸に含まれる  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  について考察する。表2によると  $\text{Log A}(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  はほぼ一定である。曹長石→カオリナイト反応(図7-(1)式)では、 $\text{H}_4\text{SiO}_4$  は  $\text{Na}^+$  量の2倍あり、放出された  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  は理論的には非晶質シリカに不飽和だから溶存しているはずと考えられる。

しかし、実際には  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  濃度は  $\text{Na}^+$  濃度より小さく一定値を保つ。これは、放出された  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  が天然条件では溶液中に存在しにくく沈殿が起こり、一定濃度にするような作用が働いている

ものかもしれない。

この曹長石風化反応によって、湧泉中の  $\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$  濃度が増加するために、湧泉の pH は大きくなる (図 7-(5)式)。No. 6 市本は河川水であり、それと同様な位置にプロットされる No. 9 法明寺、No.12 平山は表層水そのものと考えられる。表層水が地下へ浸透するとともに、曹長石風化反応によって  $\text{Na}^+$  濃度が増加し pH が大きくなるので、No. 6 市本、No. 9 法明寺、No. 12 平山で表される表層水の組成は図上において平衡直線に向かって移動する。表層水が地下へ浸透し平衡状態に達した後、 $\text{CO}_2$  分圧が増加すれば平衡を保って  $\text{Na}^+$  濃度が増加し pH は小さくなり、 $\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$  型の湧泉が生成される。同時に、湧泉の pH はアルバイト風化反応によって規制されていることになる。

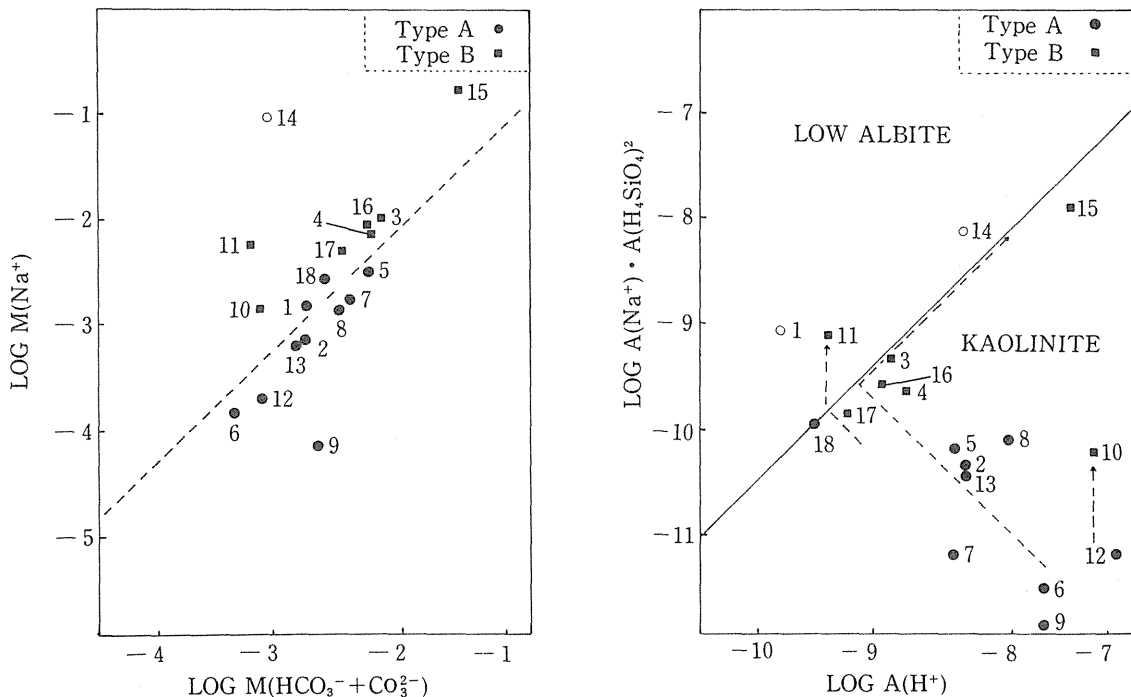


図 8  $\text{LOG M}(\text{Na}^+)$  と  $\text{LOG M}(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$  間の関係  
 図 9  $\text{LOG A}(\text{Na}^+) \cdot \text{A}(\text{H}_4\text{SiO}_4)^2$  と  $\text{LOG A}(\text{H}^+)$  間の関係

次にタイプ B の湧泉の生成機構を考える。図 9 は  $\text{Log A}(\text{H}^+)$  と  $\text{Log A}(\text{Na}^+) \cdot \text{A}(\text{H}_4\text{SiO}_4)^2$  をそれぞれ横軸縦軸に表わしたものであるが  $\text{NaCl}$  溶解の際は pH に変化なく  $\text{Na}^+$  濃度が増加するから、図 9 において地下水の組成は上方へ移動する。No.10 麻機北がタイプ A の湧泉より上側にプロットされるのは、表層水の組成をもつ地下水に  $\text{NaCl}$  が溶解したためであろう。また、No.11 麻機南は曹長石領域内にプロットされる。曹長石風化反応だけで生成した湧泉は、このようなことはあり得ない。よって、この No.11 麻機南においては、曹長石風化反応において平衡に近くなってから  $\text{NaCl}$  が溶解したのでであろう。タイプ B のその他の湧泉は平衡直線の近くにプロットされる。この場合、曹長石風化反応の途中で  $\text{NaCl}$  溶解が加わり、 $\text{Na}^+$  濃度が増加し曹長石風化反応が押えられ、最終的に平衡となるような調節が行われているのでであろう (図 7-(1)、(1')式)。

$\text{Na}^+$  の放出源を考える。地層を構成する主な鉱物は石英と曹長石であるので、 $\text{Na}^+$  の放出源の一つは曹長石であろう。地層中では  $\text{CO}_2$  がバクテリア呼吸によって放出され、 $\text{CO}_2$  分圧が高い。



この  $\text{CO}_2$  が  $\text{H}_2\text{O}$  と反応した結果生じた  $\text{H}^+$  がアルバイトを分解し、カオリナイトが生成される (図 7-(1)、(5)式)。この風化反応に伴って地下水中の  $\text{HCO}_3^-$  濃度は増加する (図 7-(5)式) ので、 $\text{Na}^+$  濃度と  $\text{HCO}_3^-$  濃度は正比例すると考えられる。特に  $\text{CO}_2$  分圧が一定ならば両者は等しくなる (図 7-(5')式)。  $\text{HCO}_3^-$  は pH が大きくなると  $\text{CO}_3^{2-}$  に変化する (図 7-(6')式) ので、縦軸に  $\text{Na}^+$  濃度の常用対数値、横軸に  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$  濃度の常用対数値をとり図 8 に示す。  $\text{Na}^+$  と  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$  は正の相関関係にあり、曹長石の風化反応によると推測できる。しかし、図 8 で左上領域にプロットされる湧泉タイプ B があり、  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$  に比べて  $\text{Na}^+$  量が多い。よって、この過剰の  $\text{Na}^+$  はアルバイト風化反応だけでは説明できない。

もう一つの放出源として地層からの  $\text{NaCl}$  溶出が考えられる。地層が堆積する時に堆積物粒子の間に海水が取り込まれ、地層固結後には  $\text{NaCl}$  結晶または間隙水として  $\text{NaCl}$  が残るであろう。この  $\text{NaCl}$  溶解によって  $\text{Na}^+$  が放出されれば、同時に  $\text{Cl}^-$  も放出される。ところで、雨水中には少量の  $\text{Cl}^-$  が含まれるので、河川水にも  $\text{Cl}^-$  が溶存していると考えられる。No. 6 市本は河川水で、 $\text{Cl}^-$  は  $4.0 \text{ mg/l}$  である。数  $\text{mg/l}$  の  $\text{Cl}^-$  は雨水起源と考えられる (半谷、1979) ので、数  $10 \text{ mg/l}$  以上の  $\text{Cl}^-$  は  $\text{NaCl}$  溶解によって放出されたものであろう。図 8 において、アルバイト風化反応だけで説明できない過剰の  $\text{Na}^+$  を含む湧泉はタイプ B にあてはまる。

以上述べたことをまとめると、本地域の湧泉の生成機構には二つのタイプがある。曹長石風化反応によってタイプ A の湧泉が生成し、曹長石風化反応と  $\text{NaCl}$  溶解によってタイプ B の湧泉が生成される。生成機構のモデルを図 10 に示す。

タイプ A の湧泉は、地下水が  $\text{NaCl}$  溶出面まで浸透せず非平衡または平衡状態で地表に湧出したものである。タイプ B の湧泉は三つに分類される。No.11 麻機南は曹長石風化反応に関して平衡に達した後、 $\text{NaCl}$  が溶解して生成された湧泉である。No.10 麻機北は曹長石風化反応の途中の段階で  $\text{NaCl}$  が溶解して生成された湧泉である。その後、曹長石風化反応に関して平衡に近づくとタイプ B のその他の湧泉が生成される。このような湧泉の性質の相違は、アルバイト風化反応に関して平衡に到達する深度と  $\text{NaCl}$  を溶出する深度によって定まる。すなわち、前者が後者より浅ければタイプ A およびタイプ B (1) の湧泉が湧出し、前者が後者より深ければタイプ B (2)(3) の湧泉が湧出する。したがって、各湧泉の性質

Type A アルバイト風化反応

アルバイト-カオリナイト非平衡 -----

アルバイト-カオリナイト平衡 ——

Type B アルバイト風化反応+ $\text{NaCl}$  溶出

(1) アルバイト-カオリナイト平衡 →  $\text{NaCl}$  溶出 (No. 11)

(2) アルバイト-カオリナイト非平衡 →  $\text{NaCl}$  溶出 (No. 10)

(3)  $\text{NaCl}$  溶出 → アルバイト-カオリナイト平衡

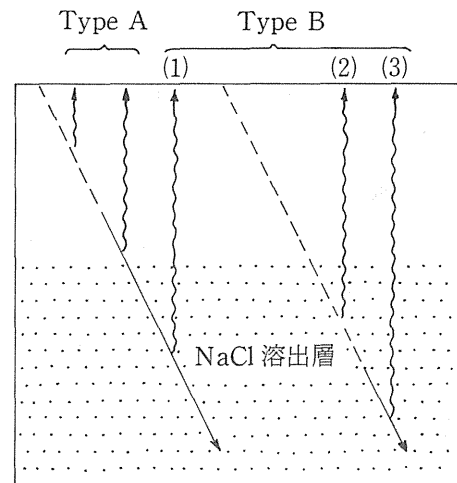


図 10  $\text{Na}^+$  放出モデル

は、曹長石風化反応に関して平衡に到達する深度、 $\text{NaCl}$  を溶出する深度、地下水が地表に向かって湧出し始める深度の三つの要因によって決まると考えられる。しかし、各々の湧泉が以上述べた機構によっているかは、今のところ確めることはできない。

問題点を二、三考察する。本地域の湧泉のほとんどは、曹長石風化反応と  $\text{NaCl}$  溶解によって

生成されることで説明できるが、この生成機構で説明できない湧泉がある。No.1 梅ヶ島は図9 上においてアルバイト領域にプロットされるが、 $\text{Cl}^-$ は1~2 mg/lであるから過剰の $\text{Na}^+$ が $\text{NaCl}$ 溶解によるとは考えられない。また泉温が $40^\circ\text{C}$ と他の湧泉に比べて高い。したがって、No.1 梅ヶ島には他の生成機構を考えなければならないだろう。

また、湧泉中への $\text{Na}^+$ 放出が、曹長石風化反応と $\text{NaCl}$ 溶解によってすべて行われているとは断定できない。すなわち、イオン交換によって $\text{Na}^+$ が放出されるかもしれない。しかし、後に述べる溶出実験から推定されるようにイオン交換によって生成される湧泉の泉質は、本地域の湧泉のそれと異なる。したがって、曹長石風化反応と $\text{NaCl}$ 溶解によって放出される $\text{Na}^+$ 量に比べて、イオン交換によって放出される $\text{Na}^+$ 量は無視できるほど小さいと考えられる。

## B. $\text{K}^+$ について

岩石試料のX線分析結果より、岩石中にモンモリロナイトとカオリナイトが存在する。これらの鉱物は堆積の際における海水とのイオン交換によって、これらの鉱物中には $\text{K}^+$ が含まれることが考えられる。カオリナイトとモンモリロナイトのイオン交換容量は、それぞれ0.02~0.10、0.8~1.5 w%(Amphlett, 1964)であり、モンモリロナイトの交換容量は特に大きい。したがって、 $\text{K}^+$ の大部分はモンモリロナイト中に含まれると考えられる。そこで、モンモリロナイトからの $\text{K}^+$ の溶出機構を考察する。

湧泉中の $\text{K}^+$ 濃度は $\text{Na}^+$ 濃度と比べて非常に低い。これからMason(1970)に記されている堆積岩のうち頁岩と砂岩中の $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ の比は1.5前後となり、 $\text{K}^+$ が $\text{Na}^+$ よりやや多く存在する。このように湧泉中の $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ の比は、岩石中のそれと非常に異なっている。これは、モンモリロナイトからの $\text{K}^+$ 溶出速度が、 $\text{Na}^+$ を放出する曹長石風化反応速度よりも非常に遅いことを示しているかも知れない。しかし、一方、現在地下水と接している岩石に存在しているモンモリロナイトには、 $\text{K}^+$ がほとんど含まれていないことも考えられる。モンモリロナイト中の $\text{K}^+$ は、堆積の際にイオン交換によって海水から取り込まれたものである。地下水が岩石に風化作用をおよぼすような環境では、 $\text{K}^+$ がモンモリロナイトから容易に放出される。イオン交換反応は風化反応よりも反応速度が大きいから、地下水中に放出された $\text{K}^+$ 量と曹長石風化反応によって放出された $\text{Na}^+$ 量を比べれば、 $\text{K}^+$ 量の方が多はずである。これは次のように説明できる。地下水とモンモリロナイト間のイオン交換速度が非常に速いために、過去においてモンモリロナイトから $\text{K}^+$ が放出された結果、現在では地下水と接している岩石中に $\text{K}^+$ がほとんど残っていないのであろう。この考えは、後に述べる溶出実験からも支持される。

## C. $\text{Ca}^{2+}$ について

図5において、湧泉中の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度はNo.6 市本、No.9 法明寺、No.12 平山で表される表層水の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度と同程度かそれ以下である。表層水に溶存している $\text{Ca}^{2+}$ は、岩石粒子の間隙を埋めて普遍的に存在するカルサイトの溶解によって生じたものであろう。表層水が地下に浸透すると、カルサイトの溶解によって $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が増加してもよいが、実際には表層水の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度より

大きい  $\text{Ca}^{2+}$  濃度をもつ湧泉は、No.14 焼津を除いて存在しない。したがって、湧泉中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を一定にもしくは減少させる機構があると考えられる。そのような  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を調節する反応が二つある。一つは  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  沈殿反応であり、もう一つは  $\text{CaCO}_3$  沈殿反応である。

まず  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  による調節作用 (図7-(3)式) を検討する。本地域の湧泉に溶存している  $\text{SO}_4^{2-}$  は地層中の硫化物が酸化されて生成したものであろう。縦軸に  $\text{Log A}(\text{Ca}^{2+})$  を、横軸

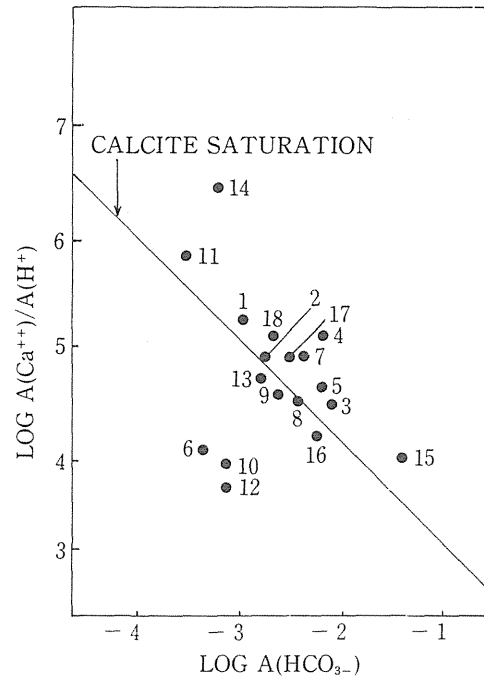
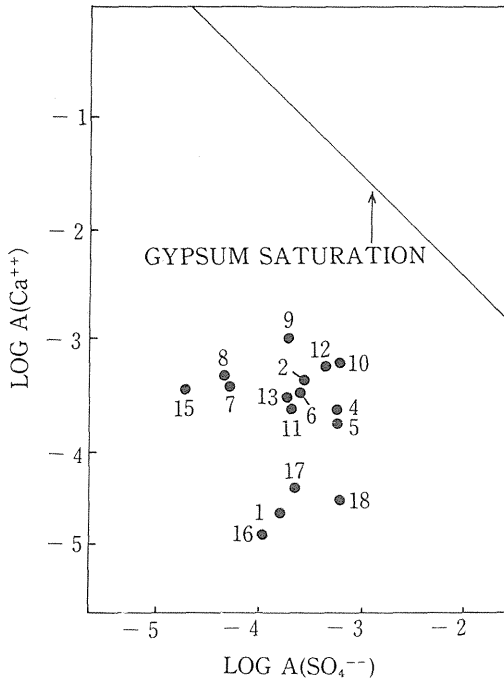


図11  $\text{LOG A}(\text{Ca}^{2+})$  と  $\text{LOG A}(\text{SO}_4^{2-})$  間の関係      図12  $\text{LOG A}(\text{Ca}^{2+})/\text{A}(\text{H}^+)$  と  $\text{LOG A}(\text{HCO}_3^-)$  間の関係

に  $\text{LOG A}(\text{SO}_4^{2-})$  をとり  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  の飽和曲線を図11に示す。図において湧泉は、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  に不飽和である。よって、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  による調節作用は行われていないと考えられる。

次に  $\text{CaCO}_3$  による調節作用 (図7-(4)、(6)式) を検討する。縦軸に  $\text{LOG}(\text{Ca}^{2+})/\text{A}(\text{H}^+)$  を、横軸に  $\text{LOG A}(\text{HCO}_3^-)$  をとり、 $\text{CaCO}_3$  の飽和曲線を図12に示す。図において表層水は  $\text{CaCO}_3$  に不飽和であるが、地下に浸透するにつれて  $\text{Na}^+$  と  $\text{HCO}_3^-$  濃度が増加すると、 $\text{CaCO}_3$  に関して飽和あるいはやや過飽和になっている。天然条件では飽和状態よりも過飽和状態になり易く、 $\text{CaCO}_3$  の沈殿は過飽和状態で起こる。湧泉が飽和曲線と平行にプロットされるのは、過飽和状態で  $\text{CaCO}_3$  沈殿による調節が行われていることを示すのであろう。本地域の湧泉においては、すでに述べたように曹長石風化反応によって  $\text{HCO}_3^-$  や pH は規制されている。したがって、 $\text{Ca}^{2+}$  は  $\text{CaCO}_3$  に関して飽和となるように過剰の  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\text{CaCO}_3$  として沈殿して、その濃度が規制されているものと考えられる (図7-(4)、(6))。

## 6. 溶出実験の方法

実際の岩石から、水によってどのような化学成分が溶出してくるかを調べるため溶出実験を行った。

溶出実験には、安倍川中流域の瀬戸川層群の地層から採取した三カ所の頁岩を使用し、新鮮な岩石を粉碎し、250 メッシュ以下にする。粉末試料 10 g を 200 ml の水が入っているパイレックス製ガラスビーカーに投入し攪拌した後、水が蒸発しないようにふたをして室温で放置した。放置期間を 24、143、240 時間の三種類とした。放置後、一度攪拌し遠心分離器にかけ上澄み液を取り出し、軽く熱して放置しコロイドが凝集してから 5 C 濾紙で濾過し分析する。分析項目は、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、pH である。

## 7. 溶出実験の結果

各成分の溶出曲線と pH の経時変化を図 13 に示す。各成分と pH は試料投入後 24 時間以内に急激に増加し、その後は漸増または一定値を保っている。また Na<sup>+</sup>濃度に比べて K<sup>+</sup>濃度は同じ位か、または K<sup>+</sup>濃度の方が大きい。これは湧泉の場合と非常に異なる。

溶出実験の結果は、岩石粉末から短時間のうちに溶出が起こったことを示す。このような短時間の溶出は粘土鉱物のイオン交換によるものであろう。イオン交換によって、Na<sup>+</sup>と同程度またはそれ以上の K<sup>+</sup>が溶出したことになる。K<sup>+</sup>はモンモリロナイトから溶出したと考えられる。Na<sup>+</sup>はアルバイトの表面がイオン交換をうけて溶出されたのか、また岩石中に極微量含まれている NaCl 粒子が溶解したために溶出したのかは不明である。天然条件における地下水と岩石の反応においては、イオン交換だけが行われることはなく、風化反応も同時に起こる。地震によって地層中に割れ目が形成され、岩石がはじめて地下水と接触したとする。風化反応とイオン交換によって湧泉が生成される。風化反応が起こるような高い CO<sub>2</sub>分圧をもつ条件下では、イオン交換速度も実験室の条件の時より速くなるだろう。よって、Na<sup>+</sup>と K<sup>+</sup>の比は、溶出実験における値とあまり変化しないと考えられる。すなわち、初期の地下水と岩石との反応によって生成された湧泉中には高濃度の K<sup>+</sup>が溶存する。しかし、時間の経過とともに湧泉の泉質は変化するであろう。すなわち、K<sup>+</sup>がモンモリロナイトから急速に放出されるので、モンモリロナイトに含まれる K<sup>+</sup>量は少なくなり地下水中に放出される K<sup>+</sup>量も減少する。そして最終的に、本地域の湧泉のような曹長石風化反応によって生成される湧泉になると考えられる。

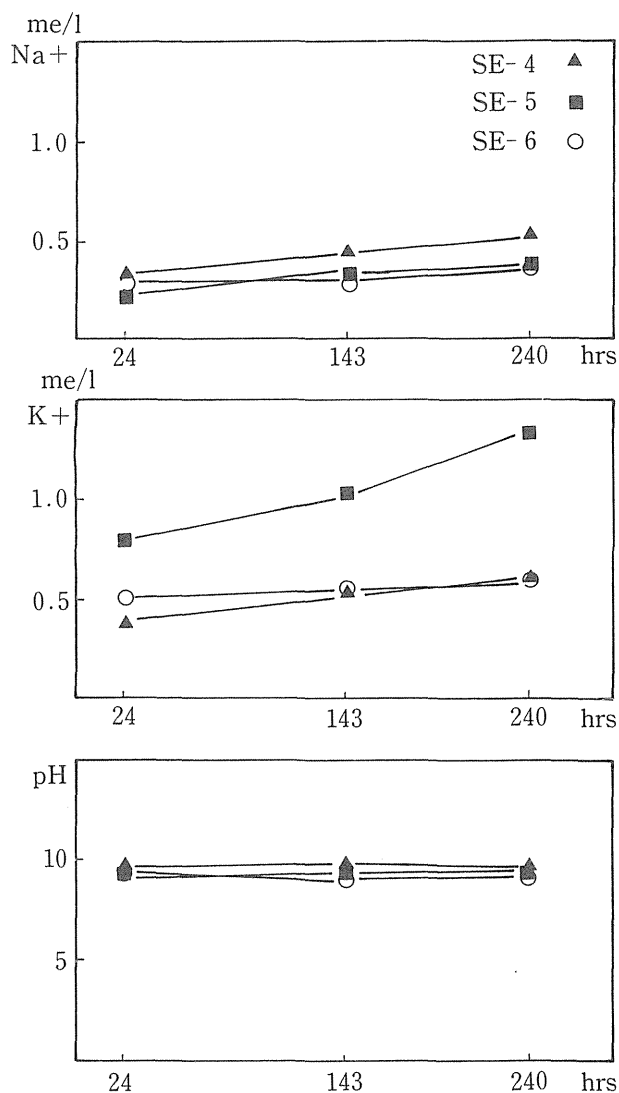


図 13 Na と Ca の溶出曲線と pH の経時変化

## 8. 結 論

静岡県中部に分布する堆積岩から湧出する湧泉は、地下水と岩石が反応した結果生成する。本地域の湧泉を特徴づける  $\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  の各成分は、曹長石風化反応と  $\text{NaCl}$  の溶解によって供給されるものと考えられる。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始適切な御指導を頂いた静岡大学理学部地球科学教室和田秀樹博士に御礼申し上げます。また、有益な御助言を頂いた同教室長沢敬之助教授、実験に際して便宜をはかって頂いた黒田直助教授に心から感謝致します。

## 文 献

- AMPHLETT, 1964: Inorganic Ion Exchangers, P 17  
地質調査所, 1975: 日本温泉分布図  
半谷高久, 1972: 水分析におけるサンプリング  
半谷高久, 1975: 水質調査法, 第4版  
HELGESON H. C. 1969: Handbook of Theoretical Activity Diagrams Depicting Chemical Equilibria in Geologic Systems Involving an Aqueous Phase at One Atm and 0° to 300°C  
Freeman, Cooper & cowpang  
HUZITA et al., 1971: Geology and geomorphology of the Rokko area Kinki district, Japan with special reference to Quaternary Tectonics. *Jour. Geosci. Osaka City Univ*, 14, 71-124  
一国雅己, 1972: 無機地球化学, 培風館  
一国雅己ほか, 1976: 水-岩石相互作用の例としてアルカリ性泉, 地球化学会年会講演要旨  
北野 康ほか, 1967: 水質調査における岩石崩壊の予知の可能性, 京大防災研究年報第10号 A, 557-587  
小島圭二, 1982: 安倍川中流域瀬戸川帯の地質, 静岡大学理学部地球科学科卒業論文  
厚生省, 1957: 衛生検査指針  
Mason, B. 1970: Principles of Geochemistry. Third Edition. John Wiley Sons, Inc.  
長沢敬之助, 1977: カオリナイトとハロイサイトをめぐる2, 3の問題, 鉱物学雑誌, 13, 3-16  
日本分析化学会北海道支部, 1981: 水の分析, 第3版  
大木靖衛ほか, 1967: 炭酸物質を含む溶液系での Ca 沸石と方解石の安定関係, 紫田秀賢教授退官記念論文集, 168-174  
Oki et al., 1977: High pH ground water of the Tanzawa mountains, Japan. Proc. of the Second Int. Symp. on Water-Rock Interaction, I. A. G. C., Strasbourg, France, I 1-14  
PACES, 1972: Chemical characteristics and equilibration in natural water-felsic rock- $\text{CO}_2$  system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 217-240  
PACES, 1973: Steady state kinetics and equilibrium between ground water and granitic

rock, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2641—2663

PACES, 1978: Reversible control of aqueous aluminum and silica during irreversible evolution of natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1487—1493

静岡県, 1978: 静岡県温泉実態報告書

静岡県地質図, 1973: 静岡県

Stumm, W. and Morgan, J.J. 1970: *Aquatic Chemistry*, 日本語訳 一般水質化学, 共立出版

鈴木勲子, 1979: アルカリ性鉱泉中のフッ素, *地球化学*, **13**, 25—31

高松ら, 1981: 花崗岩地帯湧水の化学組成に関する一考察, *地球化学*, **15**, 69—76

吉岡龍馬ほか, 1975: 地すべり地地下水の炭酸ガス分圧について, *京大防災研究年報*, **18**, 265—270

#### 註1. アルカリ度について

pH 4.3 アルカリ度と pH 8.4 アルカリ度は、おのおの pH 8.4 および pH 4.3 までの酸標準液の滴定量を求め定量したものである。アルカリ度は、 $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  など酸を消費する成分の含量を示す。炭酸塩以外の弱酸塩が存在しないとき、

$$\text{CO}_3^{2-}\text{-モル濃度} = 8.4 B_x$$

$$\text{HCO}_3^-\text{-モル濃度} = 4.3 B_x - 2 \times 8.4 B_x \quad (B_x \text{はアルカリ度})$$

#### 註2. イオン活動度について

溶液の濃さを表すには、溶媒または溶液の一定量に対する溶質の量をもってし、これを濃度という。濃度の表し方にはいろいろある。溶液 1 l 中に含まれる溶質の量をモル数で表した濃度の単位をモル濃度といい、M で表す。また、溶液 1 l 中に含まれている溶質のグラム当量数をもって表した濃度の単位を規定といい、N で表す。本文中のグラフにおいては、N の代わりに E で表してある。

溶液中の溶質の濃度はモルまたは規定濃度で扱うが、無限に希釈された溶液でない限り、イオン間の相互作用を無視することはできない。そのために各イオンの“有効濃度”（活動度といい、記号 A）はモル濃度とは異なる。化学種 M の活動度は  $A_M$  のように示され、モル濃度 [M] と活動度  $A_M$  の関係は、

$$a_M = \gamma_M [M] \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $\gamma_M$  は、活動度係数である。活動度係数  $\gamma$  は、無限希釈においては 1 となるが、イオン強度と呼ばれる数に関係している。イオン強度 I は、

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (2)$$

によって定義され、 $m_i$  と  $Z_i$  はイオン種 i の重量モル濃度と電荷を表す。

イオン強度が 0.1 以下の場合には、活動度係数を Debye-Hückel (デバイーヒュッケル) 式から次のように求めることができる。

$$-\log \gamma_i = \frac{A_{zi}^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^* B \sqrt{I}} \quad (3)$$

ここで、 $Z_i$  はイオンの電荷である。また、A、B と  $a^*$  は定数である。

イオン強度が 0.1 よりも大きい場合には、活動係数  $\gamma_i$  は Davies (デービー) 式を使って求める。

$$-\log \gamma_i = A_{zi}^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \quad (4)$$

で求められる。