兵庫県南東部の温泉の化学組成と粘土鉱物の産状

宇野 泰章*・寺西 清**・磯村 公郎**

Mode of Occurrence of Clay Minerals and Chemical Composition of Hot Waters in Southeastern Part of Hyogo Prefecture

Yasuaki UNO, Kiyoshi TERANISHI and Kimio ISOMURA

Abstract

The mode of occurrence of clay minerals and the interaction between hot waters and wall rocks in Arima and Takarazuka have been investigated by X-ray powder diffraction, microscopic observation and chemical analysis. The alteration halo can be divided into three zones, such as, zone I (chlorite-mica zone), zone II (silica zone) and zone III (mica-kaolinite zone). Low, medium and high-temperature waters are mainly located in zone I, II and III respectively.

Calcite veinlets are present in drilling cores of zone I and II. The pH values of hot waters in zone II calculated on the basis of the calcite-brine equilibrium equations are higher than those in zone I. Partial CO₂ pressure of hot waters are almost constant, indicating a 3.8 atmospheric pressure in zone I, and a 4.9 atmospheric pressure in zone II. The most important factor controlling the chemical composition of hot waters seems to be the calcite-brine equilibrium in wall rocks.

1. はじめに

兵庫県南東部の有馬、宝塚周辺には高濃度の Na, Ca, Cl および CO₂ を主成分とする多数の温泉が湧出する。この地域は六甲山地の北側に位置し、中生代三畳系～ジュラ系の丹波層群と、これを不整合に覆う白亜系の有馬層群に属する流紋岩類および上部白亜系の花こう岩が分布している。これらの岩体中には六甲断層を始めとする大小の断層が生じており、温泉群はこれらの断層にはほぼ近接する位置に存在する。

有馬温泉の化学組成については、池田²⁾により古くから調査されており、また鶴巻ら⁷⁾は総合的な泉質調査を報告した。温泉の湧出機構については Urabe, et

al.¹⁰⁾ により温泉ガス中の ³He と ⁴He の同位体比の研究に基づく有馬、宝塚地区での比較的新しいマグマ性の活動の存在が指摘されている。Masuda, et al.^{4,5)} はマグマ起源の塩水と炭酸水素イオンに富む浅層地下水との混合モデルを提唱した。更に寺西ら⁶⁾は本地域の炭酸が地下深部での方解石-塩水平衡に由来すること、またこれが浅層地下水となって有馬の食塩泉の炭酸の起源の一つにもなっていることを報告している。このように温泉の湧出機構については多くの研究者により議論がなされているが、温泉と母岩の鉱物組成、特に粘土鉱物との関係については不明の点が多い。著者らは前記の鶴巻ら⁷⁾の報告以後に新しく掘削された7 泉源を含む有馬地区の19 泉源及び宝塚の4 泉源の化学組成とそのうち10 泉源のボーリングコア試料の

平成元年9月27日受付, 平成元年11月20日受理

*大阪大学教養部地学教室 (現名古屋工業大学地学教室)

College of General Education, Osaka University. (Present address : Nagoya Institute of Technology)

**兵庫県立衛生研究所

Hyogo Prefectural Institute of Public Health.

鉱物組成を調べ、地下深部における鉱物と水の平衡関係について検討を加えたので、ここに報告する。

2. 試料および実験法

有馬、宝塚地域の16ヶ所の温泉水を湧出口から採取した。そのうち10ヶ所の温泉についてはボーリングコア試料を入手し、温泉水による変質部の鉱物組成を調べた。それらの温泉の水を採取する際には、出来るだけボーリング口に近いパイプから採水した。採取した温泉水は現地で直ちに温度、pHおよび炭酸水素イオンを測定し、また鉱泉分析法指針(環境庁自然保護局)に従い現地処理して実験室に持ち帰り、総炭酸、Cl, Na, K, Caの分析を行った。

ボーリングコア試料のうち肉眼的に見て粘土化の著しい部分を選び、粉碎したのち水ひ処理により粘土鉱物の純度を高めたものについてX線回折法により鉱物組成を調べた。同定に際しては試料の加熱処理、塩酸処理及びエチレングリコール処理を合せて行った。また偏光顕微鏡を用いて試料粉末を液浸観察すること

により鉱物組成を確認すると共に、各試料の薄片を観察して母岩中の変質鉱物の組織の特徴を調べた。

温度の測定には標準温度計を用い、高温の場合は標準温度計で更正した留点温度計もしくはサーミスタ温度計を用いて測定した。pHの測定にはガラス電極を用いたpH計を使用した。炭酸水素イオンおよび炭酸イオンはフェノールフタレインおよびメチルレッド・ブロムクレゾールグリーン混合試薬を用いて塩酸標準液で測定した。総炭酸は現地でCaOにより炭酸イオンとして固定し、実験室において塩酸を加えて二酸化炭素を発生させ、これを重量法により定量した。塩素イオンは試料中の塩素イオンをクロム酸カリウムを指示薬として標準硝酸銀溶液で滴定した。Na, K, Caイオンの定量は原子吸光分光光度計を用いて行った。

3. 変質岩の鉱物組成

前記のように本地域には有馬層の流紋岩が広く分布しており、その下部には丹波層群が位置している。有馬地区のボーリングコアは最下部まですべて流紋岩お

Table 1. Mineral composition of deep cores

springs	depth m	Qz	Cr	Fel	Laum	Mica	Kaol	Chl	Smec	Calc	Sider
Ariake-1	220	+++		+	+	+	+				
Ariake-1	230	+++		+		+	+				++
Ariake-2	220	+++		+	+	+	+				++
Tenjin	210	+++		+	+	+	++				++
Gokuraku	200	+++		+		+	+				+
Hananobo	400	+++	+	+++			+				
Ginsuiso	400	++	+	+++							
Ginsuiso	500	++	+	+++						+	
Onbyo-2	600	++	+	+++						+	
Onbyo-2	860	+++	+	+++						+	
Daiwa	340	++	+	+++	++					+	
Miroku	630	++		+		+		++		+	
Miroku	678	++		+	+++	+++		+	+	+	
Miroku	730	++	+	++	+	++		+		+	
Ryusenkaku	700	++	+	+++		+		+		+	

Qz: quartz, Cr: cristobalite, Fel: feldspars, Laum: laumontite,

Kaol: kaolinite, Chl: chlorite, Smec: smectite, Calc: calcite, Sider: siderite

+++ : abundant, ++ : medium, + : small

よび流紋岩質凝灰角礫岩であったが、宝塚のボーリングコアの下部は丹波層群のチャートおよび泥岩であった。温泉水の作用により変質した試料中には幅 0.1~1 mm の白色または淡褐色の細脈が入り、この脈の構成物は鏡下の観察により方解石および菱鉄鉱であることがわかった。ボーリングコア中の変質部の鉱物の同定結果を Table 1 に示す。主な構成鉱物は石英、カリ長石、アルバイト、クリストバライト、濁沸石、方解石、菱鉄鉱、雲母、カオリナイト、緑泥石、スメクタイトであり、他に微量成分として黄鉄鉱、赤鉄鉱を含む。カリ長石とアルバイトの識別は、鏡下での粉末の液浸観察によったが、変質の進んだ試料では判別し難いので、Table 1 では両者を一括して長石(Felds.)とした。変質鉱物の組成に基づいて、これらの試料を3つのグループに分けることが出来る。第1のグループは雲母、緑泥石および方解石の組合せで特徴付けられるものであり、宝塚のミロク泉及び有馬の竜泉閣泉がこれに相当する。またミロク泉のコアの一部にはスメクタイトを含むものが見出される。第2のグループは粘土鉱物を含まず、石英、クリストバライト、長石の他に方解石のみを伴うのが特徴である。このグループには有馬地区の銀水荘、温泉病院2号、大和の各温泉が相当する。第3のグループは石英、長石の他に粘土鉱物として雲母、カオリナイトを含み、炭酸塩鉱物として方解

石は認められないが、代わりに菱鉄鉱を含む場合が多い。このグループに属するのは有馬地区の有明1号および2号、天神、極楽、花の坊の各温泉である。

以上の温泉群の地理的分布を見ると、大局的に見て第3のグループは有馬地区の天満宮の周囲の比較的狭い範囲にまとまって分布し、第2のグループがその周囲に、さらに第1のグループがその周辺に分布している。以下第1、第2、第3のグループの分布地域をそれぞれ Zone I、Zone II、Zone III と呼ぶことにする。

顕微鏡下での観察によれば、Zone I の岩石は変質の程度が極めて弱く、母岩の組織が明瞭に残存している。雲母や緑泥石の粒径は 0.1~1 mm 程度である。これらは温泉作用により新たに生じたものではなく、以前から母岩中に存在していた粘土鉱物が未変質のまま残存しているものであろう。Zone II の岩石は珪化が著しく進んでおり、石基の部分は細粒の石英で占められている。ただし長石の斑晶はほぼ原型をとどめている。また多数の方解石の細脈が認められ、岩石の割れ目に沿って炭酸カルシウム濃度の高い溶液が浸透し、方解石を析出させたことを表している。Zone III の岩石は粘土化が進んでおり、雲母およびカオリナイトが長石の斑晶を置換する形で生じている。この場合の雲母は Zone I の岩石中の雲母と比較して、著しく粒径が細かいのが特徴である。X 線回折によれば、Zone I の岩石中の雲母には $2M_1$ 型のポリタイプが多く、Zone III の岩石中の雲母の多くは $1M$ 型である (Fig. 1)。

4. 温泉水の化学組成

温泉水の化学分析結果を Table 2 に示す。温度と塩素イオンの濃度に基づき、これらの温泉を4つのグループに分けることができる。塩素イオン濃度 10 g/kg 以上を強塩泉、10 g/kg 未満を弱塩泉とし、このうち強塩泉については泉温 80°C 以上を高温泉、80°C 以下 25°C 以上を中温泉、25°C 以下を低温泉とする。この水温は上記のように湧出口での温度であり、孔底温度は一部の温泉のデータしか得られていないが、高温泉である御所泉で孔底温度 133°C が上治ら⁸⁾により、また天神泉での孔底温度 122°C が上月⁹⁾により報告されている。高温泉はすべて近接した狭い範囲にまとまって分布しているので、他の高温泉もこれらと類似の温度、つまり 120~135°C 程度の範囲にあると見なされる。ま

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of deep cores. (a): specimen from zone I, (b): specimen from zone III, 1M: 1M polytype of mica, $2M_1$: $2M_1$ polytype of mica, Q: quartz, F: feldspars, P: pyrite.

Fig. 2 Locality map of hot waters in Arima and Takarazuka.
 solid circle : high temperature waters, open circle : medium temperature waters, triangle : low temperature waters, square : lightly salted waters, block line : fault, A : Arima, T : Takarazuka, T.r. : Taki river, R.r. : Rokko river, R.M. : Rokko mountain.

Fig. 3 Relationship between the concentration of Cl and Na ions in hot waters. Symbols are the same as those of Fig. 2.

Fig. 4 Relationship between the concentration of Cl and K ions in hot waters. Symbols are the same as those of Fig. 2.

Table 2. Chemical compositions, pH and temperature of hot waters

	t °C	pH	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Cl ppm	HCO ₃ ⁻ ppm	CO ₂ gas ppm	
Gosho	87.6	6.2	8,740	1,520	866	17,000	201	227	high temperature
Netami	88.6	6.3	9,010	1,530	916	17,200	131	110	high salinity
Ariake-1	86.6	6.9	11,800	1,570	1,430	22,600	30	55	
Ariake-2	96.0	6.1	11,400	2,170	1,510	23,300	61	42	
Tenjin	94.7	6.0	15,900	3,410	3,180	34,900	28	38	
Gokuraku	84.2	6.4	8,630	1,730	720	16,100	432	110	
Hananobo	94.6	6.7	16,100	2,900	3,370	34,600	89	52	
Ginsuiso	32.1	6.1	24,900	1,480	2,030	43,200	963	1,410	medium temperature
Onbyo-1	42.0	6.2	17,200	1,840	1,560	38,300	994	1,000	high salinity
Onbyo-2	54.6	6.4	18,000	1,820	1,270	31,800	1,420	1,350	
Daiwa	28.2	6.1	10,800	1,560	2,360	20,630	1,084	1,697	
Miroku	36.8	6.6	9,410	934	1,310	16,100	3,310	1,490	
Ryusenkaku	21.5	6.8	9,230	1,100	1,790	18,800	1,100	290	low temperature
Namaze	15.8	6.3	6,960	999	1,140	11,300	3,800	1,600	high salinity
Kotobuki	19.1	6.2	8,240	841	1,680	14,000	2,410	1,760	
Wakamizu	20.2	6.2	8,750	755	740	13,300	3,380	1,060	
Gekkoen	31.6	5.7	2,460	443	435	5,090	352	1,180	
Herusu-1	63.4	6.4	1,710	329	132	3,015	515	336	low salinity
Herusu-2	31.2	7.3	736	75	9	1,190	319	29	
Ginsen	47.0	5.8	692	168	26	1,520	268	747	
Amanosen	36.8	6.3	963	91	211	1,620	482	185	
Ritchi-1	21.3	5.9	896	42	266	1,810	508	1,010	
Ritchi-2	20.4	5.4	942	120	96	1,530	101	661	

た中温泉の孔底温度は今回の測定により銀水荘泉（地下 400 m）で 73°C、温泉病院 2 号泉（地下 810 m）で 94°C であった。このグループの地下深部の温度は 70～95°C の範囲にあると推定できる。一方宝塚地区の温泉の多くは湧出口の温度が 20°C 以下であるので低温泉に属する。ミロク泉のみがやや高い温度（36.8°C）を示すが、このミロク泉は最近掘削されたもので、地下 760 m において 41.2°C であり、これは有馬地区の中温泉の孔底温度よりはるかに低く、むしろ孔底温度については低温泉に類似している。

有馬地区の 17 泉源の位置を Fig. 2 に示す。高温強塩泉は射場山断層（図の破線）の北側の有馬天満宮周辺 0.5 km 以内の狭い地域に集中している。中温強塩泉は六甲川右岸から滝川左岸にかけて、高温強塩泉をとり囲むように分布し、また六甲川および滝川沿いに中

低温弱塩泉が分布し、その外側及びこれらの有馬地区の温泉群から約 8 km 東にある宝塚地区に低温強塩泉が位置している。これを前記の鉱物共生関係と対比すると、Zone I, II, III の変質岩に伴う温泉はそれぞれ低温強塩泉、中温強塩泉、高温強塩泉にほぼ相当することになる。ただしミロク泉のみは中温強塩泉でありながら Zone I の変質岩に伴っているが、これは前記のようにこの温泉の孔底温度が他の中温強塩泉よりはるかに低いことと関連するものと思われる。

これらの温泉の塩素イオン濃度と主な陽イオン濃度の相関関係を Fig. 3～Fig. 5 に示す。塩素イオンとナトリウムイオンの相関 (Fig. 3) では、すべての温泉が一つの直線の上にある。塩素イオンとカリウムイオンの相関 (Fig. 4) については、高温強塩泉は直線 (a) 上にプロットされ、一方中温強塩泉と低温強塩泉はこれ

とは勾配の異なる直線 (b) にのる。このように高温強塩泉と中温及び低温強塩泉の K/Cl 比に差異が認められることは、それぞれの泉源の地下深部の温度差並びに共生鉱物の違いを反映しているものと考えられる。前記のように高温強塩泉のボーリングコアには雲母粘土鉱物が含まれるが、これは温泉中のカリウム濃度が地下における鉱物-水反応に依存することを示唆している。また弱塩泉は強塩泉と比較して K, Cl 共に濃度は低い、 K/Cl 比には極端な差異はない。このことは弱塩泉が主に強塩泉の地表水による単純な希釈により生じたことを示しており、これは弱塩泉が高温強塩泉の周辺の河川に沿う場所にのみ存在する事実ともよく調和している。

炭酸水素イオンおよび炭酸ガス濃度については高温強塩泉と中温および低温強塩泉の間に大きな差異が認められる (Fig. 5)。高温強塩泉はカルシウムに比較して炭酸の濃度が著しく低いが、有馬および宝塚の中温及び低温強塩泉はそれぞれ炭酸水素イオンとカルシウムイオンの間に相関が認められる。このことはこれらの温泉群中の炭酸水素イオンが地下の岩石中の方解石と塩水の平衡の影響を受けていることを示唆するものと考えられる。

5. 考 察

本地域の温泉に伴う変質岩の鉱物組合せと温泉水の

Fig. 5 Relationship between the concentration of HCO_3^- and Ca^{2+} ions in hot waters. Symbols are the same as those of Fig. 2.

温度及び化学組成の間に顕著な対応関係が認められることから、母岩の変質と粘土鉱物の生成過程で温泉水の温度と化学組成が大きく影響していたと推定される。

変質岩中の方解石の起源は基盤岩の丹波層群中の石灰岩にあるものと思われる。このような石灰岩体は工藤ら³⁾が本地域に近い六甲山地北側の神戸市内で報告しているように、有馬層に不整合に覆われる丹波層群中にレンズ状岩体として産するものである。寺西ら⁹⁾は本地域の温泉水中の炭酸の起源を地下深部における方解石と塩水の平衡に由来するとした。Fig. 6は Zone I の変質岩に伴う温泉について、地下深部で $50^\circ C$ における方解石-塩水平衡を仮定して求めた pH とカルシウムイオン活量との関係を表す。pH と PCO_2 の値は平野ら¹⁾の以下の式により計算した。

Fig. 6 Diagram showing the relation between the calculated pH and the activity of Ca^{2+} of hot waters in zone I.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1/2 \{ \log(K_c/K_1K_2) - \log(\text{Ca}^{2+})\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \\ &\quad - \log(\Sigma\text{CO}_3) \} \\ \log \text{PCO}_2 &= \log K_c/K_P/K_1K_2 \\ &\quad - \log(\text{Ca}^{2+})\gamma_{\text{Ca}^{2+}} - 2\text{pH} \end{aligned}$$

ただし、上式において K_c は $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ の、 K_1 は $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ の、 K_2 は $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ の、 K_P は $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ のそれぞれ平衡定数である。

宝塚の各温泉は CO_2 分圧が約 3.80 気圧の直線にのるが、これは Zone I の変質岩に伴う温泉中の炭酸の起源は同一で、地下深部での方解石—塩水平衡に依存し、しかも平衡反応の条件である炭酸ガス分圧も一定であることを示している。有馬地区で Zone I に相当する竜泉閣泉のみは CO_2 の分圧が約 1.2 となり、宝塚地区の Zone I の温泉と差があるが、これは前記のように宝塚地区の泉源の深部は丹波層群に達しており石灰岩レンズ岩体を含むため、有馬地区に較べて炭酸ガスの分圧の高い状態にあると考えられる。一方 Zone II の変質岩に伴う温泉について 100°C における方解石—塩水平衡から同様に pH とカルシウム量との関係を示すと Fig. 7 のようになり、 CO_2 分圧が約 4.9 の直線上にのる。これは Zone II における温泉の炭酸もまた Zone I の温泉と同様に地下深部の方解石と平衡関係にあることを示唆している。また Zone II の温泉の pH は Zone I の温泉のそれより低くなり、かつ温度は Zone I の温泉より高いので、母岩の溶脱作用が活発に行われ、珪化の進んだ変質岩の生じているものと考えられる。Zone III の温泉の場合は母岩中に方解石を含まないので、地下深部での pH を同様の方法で求めることは出来ないが、菱鉄鉱を含むものが多いことから推定して、還元的雰囲気にあったものと思われる。また Zone III の温泉は湧出口での pH が Zone II の温泉と比較してやや高い傾向にあることから考えて、地下深部においてもやはり pH が Zone II のそれより高いと推定される。このような条件の下では雲母及びカオリナイトが安定に存在するので、Zone III の温泉の深部では長石が分解して雲母やカオリナイトを生じたものと思われる。

Fig. 7 Diagram showing the relation between the calculated pH and the activity of Ca of hot waters in zone II.

文 献

- 1) Hirano, T.: Bull. Hot Springs Res. Inst. Kanagawa Pref. **17**, 152 (1986).
- 2) 池田長生: 日本化学雑誌 **76**, 716 (1955).
- 3) 工藤 浩, 菅原利夫: 地質雑 **75**, 633 (1969).
- 4) Masuda, H., Sakai, H., Chiba, H. and Tsurumaki, M.: Geochem. J. **19**, 149 (1985).
- 5) Masuda, H., Sakai, H., Chiba, H., Matsuhisa, Y. and Nakamura, T.: Geochim. Cosmochim. Acta **50**, 19 (1986).
- 6) 寺西清, 磯村公郎, 山本研三: 日本温泉科学会誌 **38**, 141 (1988).
- 7) 鶴巻道二: 神戸市有馬温泉に関する地質及び泉源調査, 神戸市経済局 8-47 (1964).
- 8) Ueji, T.: J. Geomorph. **67**, 31 (1958).
- 9) 上月順次: 有馬温泉の研究; 日本書院, p. 65

(1958).

Wakita, H.: *Geochem. J.* **19**, 11 (1985).

10) Urabe, A., Tominaga, K., Nakamura, Y. and