

温泉の地球化学的研究 第10報

白浜温泉の化学成分に就て

中央温泉研究所* 益子 安・甘露寺泰雄・細谷 昇

(昭和38年11月21日受理)

Geochemical Studies on Mineral Springs

Part 10. Chemical Characteristics of Thermal Waters at Shirahama Spa

Yasushi MASHIKO, Yasuo KANROJI and Noboru HOSOYA

(Chemical Institute, Hot Spring Research Center)

The Shirahama Hot Springs are located on the south side of a promontory projecting from the west coast of Kii Peninsula. At present there are about 26 thermal springs with a total flow of about 11,520 t/day, of which the Mayuki Spring has the highest temperature of about 88°C.

The authors recently conducted chemical analyses of 24 thermal springs, involving geochemical studies on chemical composition, change in main components with lapse of years, degree of contamination by sea water, etc. The results of these studies are summarized as follows:

- 1) Thermal waters are classified into two groups by chemical nature. The first is common salt spring, which is characterised by high content of sodium and chlorine ions. The other is a sodium bicarbonate spring.
- 2) More than half of thermal springs contain a large amount of CO₂.
- 3) Common salt springs are distributed in the northern part of Shirahama Spa, and sodium bicarbonate springs are in the southern and eastern parts of the Spa.
- 4) Majority of common salt springs of high salinity now were sodium bicarbonate springs of low salinity in the past. The concentration of Na, Mg, Cl and SO₄ in common salt springs has markedly increased in the last three decades. From the ratio between Mg and Cl contents, as determined by the authors, contamination by sea water is quite noticeable in these springs.
- 5) Mixing percentage of sea water is calculated by the following equation, provided that the thermal waters of high salinity are supposed to be a mixture of original water, similar to sodium bicarbonate spring water, and sea water.

$$\text{Percentage of sea water} = \frac{100 (M - H)}{S - H}$$

Where S is the content of Na, Mg, Cl, or SO₄ in sea water, H is the content of the same components in the original thermal water, M the content of the same components in sampled thermal water. The highest value is about 50%—that of Tsukumoto Spring.

- 6) The decrease of the content of main components indicates that underground water has mixed with thermal waters of these springs in the last several years.

1. ま え が き

白浜温泉は和歌山県西牟婁郡白町浜の鉛山半島にある歴史の古い温泉である。昭和 34 年より 3 年間、同温泉の地質¹⁾、湧出状況、化学成分などに就て調査を行った。同温泉については既に露木²⁾、中村ら³⁾の報告があるが、本報告では今回の調査結果と既存資料を総合して主として化学成分と経年変化に就て検討した。

2. 源泉の分布、泉温および化学成分

白浜温泉の源泉の分布を Fig. 1 に示す。利用源泉は昭和 35 年現在 26 井である。すべて堀さく井であり大部分は自噴泉で、噴湯泉も多い。利用源泉の堀さく深度は 120 ~ 150 m であり、温泉地帯の西部の湯崎附近では浅く、それよりはなれるにしたがつて深度を増し、東部の判台源泉 (No. 12)* では 472 m となつている。

昭和 34 年時の白浜温泉の泉温分布を Fig. 1 に示す。湯崎附近に高温部が存在し、これから南西および北東の方向に徐々に低下してゆく。

白浜温泉の主要化学成分は、陽イオンでナトリウムイオン、陰イオンでは塩素イオンあるいはヒドロ炭酸イオンであり、したがつて泉質は食塩泉と重曹泉に二大別される。食塩泉は生絹 (1)、小谷 (2)、上山 (3)、垣谷 (4)、同 2 号 (5)、同 3 号 (6)、水晶 (7)、走り (8)、つくもと (9)、大和 (10)、碓湯 (11)、白河 (16)、白石 (22)、各源泉で (Fig. 1, 2 に・印を以て示した)、温泉地帯の主として北部に分布し、蒸発残渣、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩素、硫酸、各イオンの含量が重曹泉よりも多い。重曹泉は判台 (12)、西谷 (13)、行幸 (14,15)、湯の谷 (17)、東谷 (18)、若葉 (19)、長生 (20)、文珠 (21)、各源泉で、ヒドロ炭酸イオンを著しく含むもの (判台, 12) が存在する。なお、多くの源泉は硫化水素を含み、特に小谷 (2)、垣谷 (4)、同 2 号 (5)、同 3 号 (6)、水晶 (7)、碓湯 (11) は含量が多く、中でも垣谷は最高で約 9 mg/l に達する。また遊離の炭酸ガスを含む源泉が多く、特に生絹 (1)、垣谷 (4)、同 2 号 (5)、水晶 (7) 等は含量が多い。

つぎに成分の分布に就てみれば、蒸発残渣の多い源泉の分布する地域は、Fig. 2 に示すように白浪浜沿いのつくもと (9) 源泉 (蒸発残渣は約 20 g/l に達し最高である) 附近を中心とした碓湯 (11)、大和 (10)、走り (8)、上山 (3)、生絹 (1)、各源泉を含む一帯であつて、これについて、網不知湾に近い垣谷 (4)、附近である。これら蒸発残渣の多く含まれる源泉の泉質はすべて食塩泉である。なお海岸近くでも湯崎方面の行幸 (14,15)、湯の谷 (17)、文珠 (21) 等は蒸発残渣が少なく、またこれらの東につらなる長生 (20)、若葉 (19)、東谷 (18)、西谷 (13) を含む地域も蒸発残渣が少なく、泉質は主として重曹泉である。

蒸発残渣と正の相関々係を示す成分は、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、塩素および硫酸イオンであつて (Fig. 3 ~ 7 参照)、これら成分の分布は蒸発残渣の分布とほとんど変りがない。ヒドロ炭酸イオンは Fig. 8 に示すように蒸発残渣と負の相関々係があり、絶対量の分布も蒸発残渣と全く逆であつて (Fig. 9)、つくもと (9) 附近が最小でこれよりはなれるにつれて増加し、判台 (12) 附近が最高となる。カルシウムイオンの絶対量の分布は Fig. 9 に

* 東京都豊島区高田南町 2 の 593

** 以下 No. を省略。数字は表、図を通じて共通である。

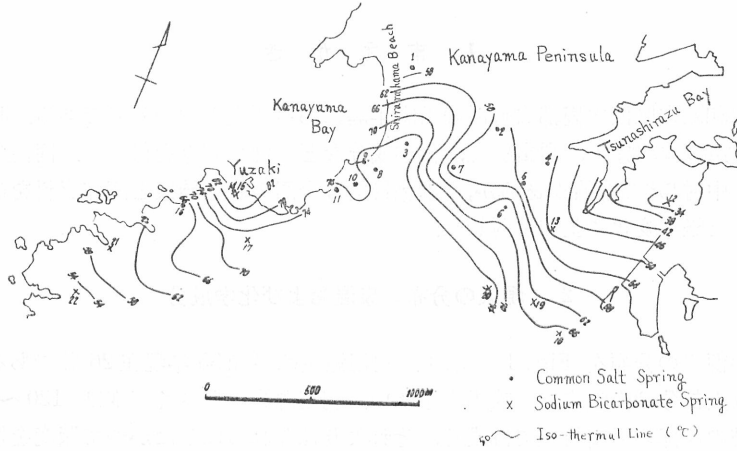


Fig. 1. Distribution of Orifice Temperature of Hot Springs.

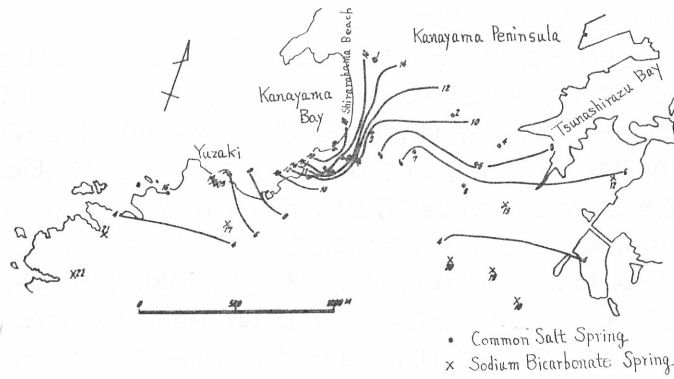


Fig. 2. Distribution of Evaporated Residue of Hot Springs.

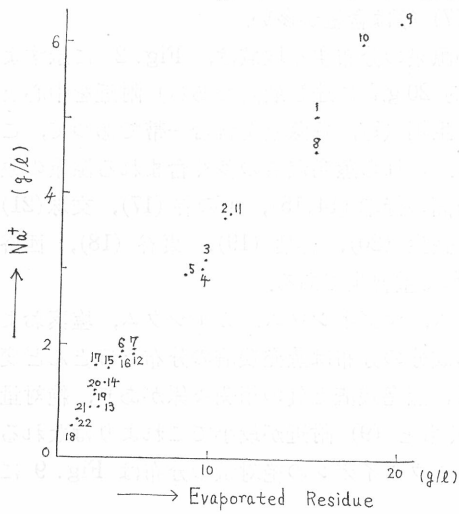


Fig. 3. Relationship between Evaporated Residue and Content of Sodium Ion.

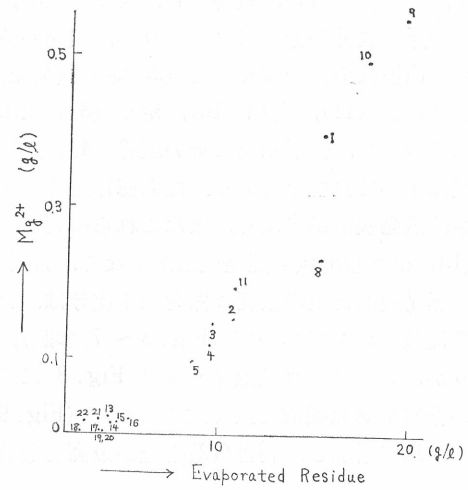


Fig. 4. Relationship between Evaporated Residue and Content of Magnesium Ion.

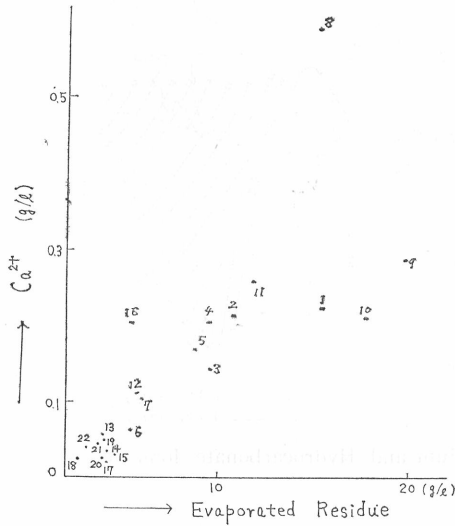


Fig. 5. Relationship between Evaporated Residue and Content of Calcium Ion.

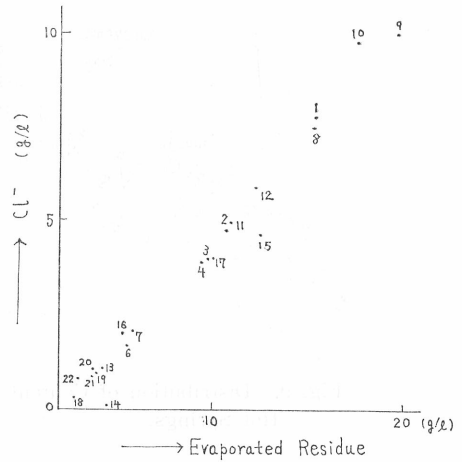


Fig. 6. Relationship between Evaporated Residue and Content of Chlorine Ion.

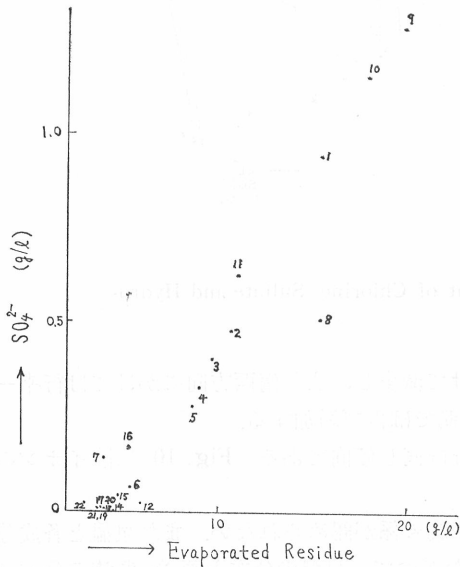


Fig. 7. Relationship between Evaporated Residue and Content of Sulfate Ion.

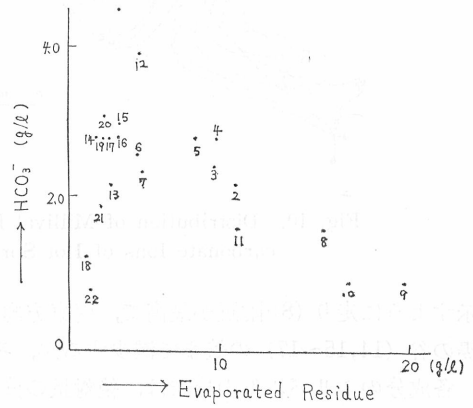


Fig. 8. Relationship between Evaporated Residue and Content of Hydrocarbonate Ion.

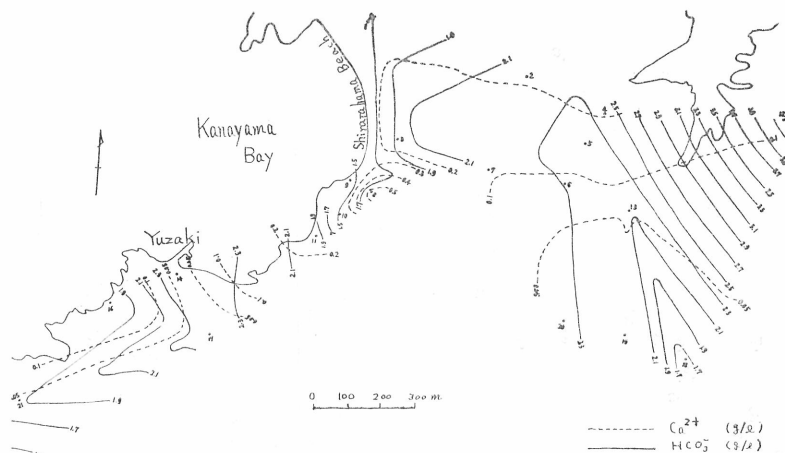


Fig. 9. Distribution of Content of Calcium and Hydrocarbonate Ions of Hot Springs.

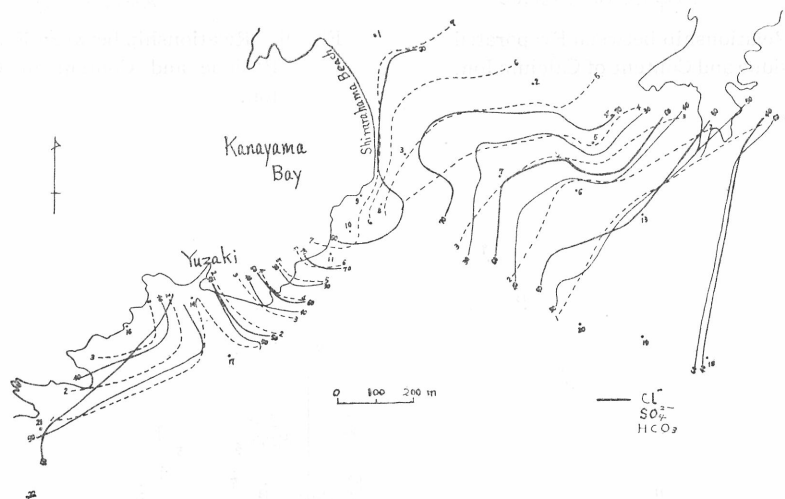


Fig. 10. Distribution of Millival Percent of Chlorine, Sulfate and Hydrocarbonate Ions of Hot Springs.

示すように走り(8)附近が最高で、南東方向にかけて減少し、また南西方向にかけては行幸一湯の谷(14,15~17)の線まで減少するが、その西側では再び増加する。

各成分のミリバル%の分布は、絶対量の分布とほぼ同じ傾向である。Fig. 10 に陰イオンのミリバル%の分布を示した。

なお、泉温と蒸発残渣は Fig. 11 に示すように相関々係が認められない。また泉温と各成分との間にも相関々係はほとんど認められない。したがって、泉温の分布と蒸発残渣の分布は Fig. 1,2 に示すように一致しない。

3. 化学成分の経年変化

白浜温泉の最も古い分析報告は、明治14年に大阪衛生試験所⁴⁾により行われたものである。

これには源泉名の記載がないので位置が明らかではない。しかしながら、陽イオンではナトリウム、陰イオンではヒドロ炭酸イオンが主要成分で、塩分濃度は 4.4~4.8 g/l, 現在の行幸, (14,15), 長生 (20) 源泉とよく似た化学成分をもち、泉質は重曹泉に相当する。

ついで、明治 34 年に広橋正三郎による所謂湯崎七湯(砒湯, 元湯, 屋形湯, 疝気湯, 粟湯, 崎湯, 浜湯, 万屋内湯) についての分析報告⁹⁾がある。これらの温泉は当時は湯崎の海岸沿いに分布し自然湧出していたものである。主要成分は重炭酸ナトリウム*で、副成分として塩化ナトリウム*を含んでいる。各源泉とも成分分量, 化学組成には大差がない。これらに就て、各成分のミリバル%を計算してみると、陽イオンではナトリウム、陰イオンではヒドロ炭酸イオンが主要成分である。なお、当時これらの温泉は海岸近くに湧出していたにもかかわらず、塩素、マグネシウムなどの含量が少なく、また現在のような高濃度の食塩泉も当時は存在しなかつたようである。更に注目すべきことは、泉温が 42~56°C であつて、現在の行幸, つくもと等にみられるような 80°C 附近の高温泉も当時は存在しなかつたものと思われる。先に述べた湯崎七湯は大正末年以来附近にくつさく井が出現し、次第にその数を増すにつれて自噴が停止**し、現在では存在しない。

大正末年には源泉井の数が約 24 井に増加し**、これより昭和 12 年頃迄の間に十数井の源泉の化学分析が大阪衛生試験所, 和歌山県衛生研究所等により行われた。これらの中で、生絹 (1), 垣谷 (4), 水晶 (7), 走り (8), つくもと (9), 砒湯 (11), 西谷 (13), 行幸 (14~15), 湯の谷 (17), 東谷 (18) などは、昭和 36 年迄引きつづき存在して居り、また最近数年間の分析結果も判明しているので、化学成分の経年変化を検討する上において重要な手がかりになる。なお、現在湧出している源泉に就て、大正末年以来の主要成分の化学分析結果を一括して Table. I に示した。

これらの結果から、昭和の初期頃迄は現在みられるような蒸発残渣が 10 g/l 以上で、陽イオンでナトリウム、陰イオンで塩素イオンを主要成分とする食塩泉が極めて数が少ないことが判明した。生絹 (1) は大正 9 年に掘さくを行つて 273 m で 54.5°C の温泉の湧出をみたことが記録されているが、大正 13 年頃の分析結果によればナトリウム、塩素イオンが主要成分で、食塩泉である。また湯の谷 (17) も昭和 11 年の分析によれば主要成分がナトリウム、塩素イオンで食塩泉であるが、ヒドロ炭酸と塩素イオンのミリバル%が接近して居り、重曹泉に近い食塩泉ということが出来る。この生絹と湯の谷を例外とすれば、現在、蒸発残渣の多い食塩泉である走り (8), 砒湯 (11), 垣谷 (4), つくもと (9), 水晶等は昭和初期頃迄はヒドロ炭酸イオンが主要成分である重曹泉であつて、その後、蒸発残渣, ナトリウム, カルシウム, マグネ

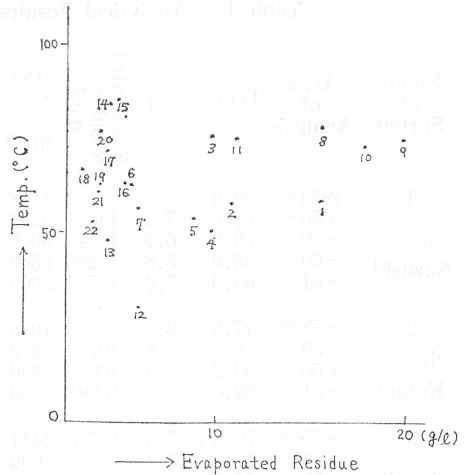


Fig. 11 Relationship between Evaporated Residue and Orifice Temperature.

* 当時の分析報告は何れも塩類表で示されているので、そのまま記載した。

** 湧出状況の変遷に就ては白浜町役場記録, 和歌山県薬務課資料などを参考とした。これらは未発表であるが、何れ報告する予定である。

Table I. Analytical Results of Thermal Springs in Shirahama-Spa

Name of Spring	Date of Analysis	Temp. °C	pH	Evaporated Residue mg/l	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₂	H ₂ S
					mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	m \bar{g} /l	mg/l	mg/l	mg/l
1 生絹 Suzushi	1923*	58.0			1428	249.8	87.4		2209		658.1		
	56**	62.0	7.5	13001	3599	469.2	414.1	149.3	5260	850.2	1985		
	59	59.0	6.7	15510	5006	215.0	225.5	391.0	7645	943.2	1717	249.5	0.707
	60	58.0	6.8	16260	5300	215.0	260.3	456.4	8198	981.0	1728	224.5	1.704
	61	60.0	7.4	15796	5000	217.5	231.2	443.5	8332	967.0	1851	187.5	1.23
2 小谷 Kotani	58**	47.9	8.0	5630	1036	52.52	341.5	346.8	2672	255.0	690.1		
	59	58.0	6.8	10760	3679	169.5	212.4	151.7	4748	482.2	2196	172.8	1.523
	60	59.2	7.0	10915	3850	172.5	167.4	222.8	5056	386.8	2333	316.9	2.386
	61	59.0	7.6~7.7	10996	3500	157.5	173.4	211.4	4880	521.0	2330	248.5	1.92
3 上山 Kamiyama	55**	76.0	7.5	10740	2441	113.0	306.4	230.4	3039	829.2	2465		
	56***	73.0	7.8		3000	173.0	111.5	160.4	2397	365.4	2562	1.5	
	59	76.0	8.0	9720	3111	132.5	142.0	142.9	3997	405.8	2241	36.13	1.274
	60		7.2~7.3	8990	3250	147.5	112.7	174.3	4035	709.4	2436	110	2.215
	61	67.0	7.8	9068	3050	125.0	55.1	183.9	4139	404.1	2503	18.75	0.72
4 垣谷 Kakitani	31*	51.5			1433	151.5	64.3	18.8	1172	173.8	2097		
	37*	61.5		4993	1411	127.2	36.8	14.5	1196	3.5	2238		
	55**	52.0	7.3	8535	2307	86.02	217.9	57.1	3017	611.1	1743		
	56***	51.0	7.6		2800	146	139.4	131.9	3659	231.3	2745		6.8
	58**	54.0	7.0	6815	1922	41.03	333.1	127.2	3482	259.0	501.8	316.7	6.002
	59	51.0	6.6	9540	3002	155.0	205.5	116.6	3930	334.2	2387	255.3	8.18
	60	52.0	6.8	9710	3250	101.5	176.8	177.0	4297	323.4	2514	257.8	8.93
	61	51.0	7.2	9398	3200	145.0	177.0	166.9	4386	800.8	2556		6.8
5 垣谷2号 Kakitani- No. 2	56***	52.0	7.1		2938	154	147.4	122.7	3574	242.0	2696		5.1
	59	54.0	6.9	8650	2921	181.5	169.7	96.19	3540	284.0	2398	272.7	5.151
	61	55.0	7.2	8709	2900	107.5	146.1	146.1	3965	317.7	2543	248.5	9.21
6 垣谷3号 Kakitani- No. 3	55**	63.0	7.4	12836	1955	20.94	1057	572.1	2998	930.8	4705		
	59	63.0	7.2	5420	1919	130.8	61.59	34.92	1738	70.78	2327	77.74	1.437
	60	63.5	6.9~7.0	5520	2000	102.0	80.43	44.69	1894	176.9	2436	198.1	2.045
	61	64.0	7.5	5542	1920	93.75	30.47	96.95	1917	102.1	2596	164.1	2.530
7 水晶 Suishō	30*	59.5		5200	1433	151.4	64.3	18.8	1172	173.8	2097	134.9	
	54**	58.5	8.7	6559	2049	14.83	91.98	23.22	2014	194.0	2158		
	56***	58.0	7.8		1800	103	67.7	59.8	1879	88.1	2538	4.4	1.8
	58	58.0	7.6	6817	1532	40.01	657.2	159.5	3730	111.5	367		1.797
	59	57.0	6.8	5990	1915	114.0	101.1	58.05	2126	145.7	2195	265.8	1.573
	61	60	7.3	5984	2000	91.25	80.16	84.34	2248	137.4	2596	154.7	3.50
8 走り Hashiri	31	78.0		5500	1521	129.8	40.4	16.2	1065	116.0	2484		
	55	78.5	7.8	11956	3684	256.4	15.16	78.6	4401	936.3	2273		
	59	78.0	7.2	15408	4579	222.5	592.9	229.3	7380	516.8	1780	46.97	
9 つくもと Tsukamoto	28*	82.0			1435	22.9	16.60	12.20	879.7	52.00	2395		
	56***	73.0	7.6		6040	272.0	296.8	580.3	9946	1292	1586		
	59	75.0	7.4	19815	6289	225.5	286.6	547.2	9895	1295	1453	96.77	0.933
	60	73.0	6.8~6.9	19780	6350	250.0	304.2	616.9	10105	945.6	1540	154.0	2.386
	61	74.0	8.2	19088	6300	245.0	226.6	577.2	10231	1301	1478	46.88	0.94
10 大和 Yamato	58**	75.0	8.0		2865	130.5	604.1	315.4	6200	1163	414.3		
	59	73.0	7.6	17765	6004	248.0	213.3	492.8	9715	1162	1453	80.70	1.532
	60	73.0	7.3~7.4	19410	6200	245.0	280.3	602.9	9963	1239	1620	74.84	0.215

Name of Spring	Date of Analysis	Temp. °C	pH	Evaporated Residue mg/l	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₂	H ₂ S
					mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
11 礪湯 2 号 Mabuyu -No. 2	1935*	57.0		3848	1341	84.7	46.7	14.5	880.9	1.2	869.1		
	" 50**	79.0	8.2	14079	4542	195.7	58.5	24.0	7152	193.0	1830		
	" 56***	75.0	8.0		4441	208	181.3	394.4	7064	861.7	2014		
	" 59	75.0	7.6	10923	3748	171.5	255.7	190.9	4928	630.4	1790	45.16	0.307
	" 60	75.5	8.3	12595	4050	175.0	436.6	171.3	5914	369.5	2063	66.02	2.215
" 61	73.0	7.7	11838	3700	155	379.3	303.2	5720	672.4	2197	58.60	1.45	
12 判 台 Handai	" 56***		7.5		2135	67.0	103.6	65.8	1390	5.80	4209	15.4	
	" 59	30.5	6.9	5925	1924	71.50	109.2	42.73	1244	26.34	3981	211.6	0.17
	" 61	29.0	7.6	5726	2000	60.0	114.5	54.80	1311	10.70	4087	140.6	1.16
13 西 谷 Nishidani	" 36*			5100	1432	151.4	54.8	19.8	1172	182.5	2089		
	" 56***	52.0	7.5		1450	81.0	55.8	25.3	1170	5.8	2257	8.8	1.0
	" 59	48.0	7.0	4083	1197	84.8	51.08	24.12	1113	22.22	2195	181.4	0.603
	" 60	47.8	6.9~7.0	4210	1612	80.0	11.27	29.91	1279	35.39	2197	143.0	1.365
" 61	65.0	7.5	3302	1260	65.0	47.24	21.73	944.3	9.053	1970	32.82	1.30	
14 行幸 No. 1	" 59	84.5	7.8	4390	1516	94.20	29.12	15.57	1114	37.04	2610	88.31	0.10
行幸 No. 2 Miyuki No. 2	" 28**	93.0			1412	89.45	14.14	2.63	1150	70.58	2049		
	" 55**	88.0	8.3	6063	590.9	488.8	88.17	487.97	1278	125.4	2677		1.53
	" 60		7.8~7.9	4710	1700	86.0	20.31	24.25	1349	34.57	2574		1.36
" 61	87.8	8.3~8.4	4771	1640	90.0	10.72	27.61	1320	39.92	2703		1.45	
15 行幸 No. 3 Miyuki No. 3	" 59	85.5	7.8	4665	1691	86.0	30.41	16.59	1250	43.62	2492		1.467
	" 61	83.5	8.4	4779	1700	96.0	35.22	23.77	1402	44.44	2729	18.75	1.16
16 白河 Shirakawa	" 59	63.5	7.8	5332	1862	92.5	202.2	18.18	2021	177.4	1711	143.0	0.696
	" 60	65.3		5685	1900	92.5	112.4	105.7	2316	200	1711	176.0	
17 湯の谷 Yunotani	" 36**	86.0		4285	1217	87.29	70.60	11.08	1226	8.518	1533		
	" 55**	69.0	8.2	5557	493.5	380.5	62.86	511.7	1101	152.7	2623		
	" 56***	75.0	8.3		1625	95.0	31.9	14.0	1078	1.6	2745		1.0
	" 59	72.0	7.9	4070	1740	86.0	22.43	10.3	1002	15.64	2389		0.596
	" 60	74.0	7.9	3940	1740		26.03	11.82	974.4	10.70	2297		1.875
" 61	77.0	8.3~8.4	4080	1510	86.0	34.13	8.82	1050		2563	14.06	1.09	
18 東 谷 Higashi dani	" 36*				1461	72.20	36.74	9.227	969.1	28.70	2467		
	" 56***	65.5	8.2		976.0	61.0	17.90	5.70	673.0	3.30	1793		
	" 59	67.0	7.0	2790	909.5	59.0	12.88	4.50	613.2	1.64	1635	36.91	0.469
	" 60	67.0	7.0	2730	1010	56.0	17.15	6.21	624.0	7.407	1725	44.01	1.704
	" 61	47.5	8.0	2628	940	53.5	15.30	5.881	597.9	2.058	1744	117.2	1.10
19 若 葉 Wakaba	" 52**	62.5	8.4		1365	742.9	121.4	30.4	1004.0	675.3	2745		
	" 56***		7.4		1475	90.0	39.8	16.6	1014	0.8	2586	7.7	2.2
	" 59	63.0	6.9	3990	1376	90.4	45.11	8.873	970.3	15.64	2362	223.6	0.873
	" 60	64.0	6.9~7.0	3990	1440	76.0	38.96	16.16	968.6	3.704	2384	136.4	1.193
	" 61	63.5	7.5	3911	1390	80.0	41.91	12.02	977.5	4.114	2556	178.1	1.30
20 長 生 Chōsei	" 52**	78.5	8.2		1251	640.7	64.1	20.0	1001	194.9	2623		
	" 56***		8.1		1500	87.0	29.9	10.9	1043	0.8	2501		
	" 59	77.0	7.1	3995	1376	80.20	22.85	8.691	1004	19.76	2272	43.19	
	" 60	80.0	7.3	3970	1560	82.80	8.548	9.801	1047	4.938	3488	52.81	1.704
	" 61	78.5	7.6~7.7	3963	1480	80.0	29.80	8.948	1024	8.23	2476	37.50	1.45

Table I. Analytical Results of Thermal Spring in Shirahama Spa

Name of Spring	Date of Analysis	Temp. °C	pH	Evaporated Residue mg/l	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₂	H ₂ S
					mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
21 文珠 Monjyu	1952**	67.0	7.4	5660	1081	692.7	178.5	17.4	1029	16.1	2299		
	# 56***	62.0	7.4		1357	77.0	37.8	18.3	1035	1.6	2135	9.9	1.0
	# 59	61.0	7.0	3760	1178	120.0	36.93	18.0	1058	9.88	1869	192.7	0.536
	# 60	62.0	6.9	3740	1440	71.0	8.826	19.93	1119	1.646	1928		1.534
	# 61	62.3	7.4	3589	1400	72.0	75.11	16.28	1118	3.704	1990	152.4	1.6
22 白石 Shiraishi	# 55	53.0	7.0	3014	801.0	36.49	30.71	15.71	415.5	117.5	1530		
	# 59	53.0	6.9	3035	1028	62.20	38.51	15.06	872.6	23.86	1396	141.1	
	# 61	54~54.5	7.2	2659	900	53.0	26.84	14.06	783.7	6.584	1438	126.6	1.09

* Analysed by the Ōsaka Imperial Hygenic Laboratory.

** Analysed by the Wakayama Public Health Institute.

***Hisayoshi Nakamura et al.: Bull. Geol. Survey Japan, 9, No. 5 (1958).

シウム、塩素、硫酸各イオンの絶対量が著しく増加し、泉質が重曹泉から食塩泉に変化したことになる。なお生絹(1)は泉質には変化はないが、蒸発残渣および主要成分は著しく増加している。これに反し、西谷(13)、行幸(14,15)、湯の谷(17)、東谷(18)などの重曹泉は蒸発残渣、主要成分の絶対量、化学組成に著しい変化がみられない。このようにみえてくると、白浜温泉の化学成分の経年変化で最も特徴ある点は、主要成分が著しく増加すると同時に、泉質が重曹泉から食塩泉に変わった一群と、泉質が昔も現在も重曹泉でほとんど変わりのない一群とがあることで、前者は白浪浜あるいは綱不知湾に近い海岸沿いに源泉が分布して居り、海水の混入がその原因として充分考えられるところである。

以上述べたことは、古くから存在する源泉に就て、昭和初期頃迄と現在の泉質を比較検討したものであるが、更に最近数年間の分析結果を加えて、現存する約24井に就ての化学成分変化を詳しく検討した。

先ず、塩素イオンの絶対量が増加した源泉は、生絹(1)、小谷(2)、上山(3)、垣谷(4)、同2号(5)、走り(8)、つくもと(9)、大和(10)、白石(22)などである。これらの源泉は陰イオンのミリバル%で $Cl^- > HCO_3^-$ 型となり食塩泉である。

塩素イオンの絶対量がほとんど変わらないかあるいは減少した源泉は、垣谷3号(6)、西谷(13)、行幸(14~15)、湯の谷(17)、東谷(18)、若葉(19)、長生(20)等である。これら源泉は、垣谷3号を除き陰イオンのミリバル%で $HCO_3^- > Cl^-$ 型となり重曹泉である。

硫酸イオンの絶対量が増加した源泉は、生絹(1)、垣谷(4)、走り(8)、つくもと(9)、碓湯(11)等である。これらは食塩泉であるが、小谷、上山、垣谷2号等については増減がはつきりしない。

硫酸イオンの絶対量が著しく減少した源泉は、垣谷3号(6)、西谷(13)、東谷(18)、若葉(19)、長生(20)、白石(22)等で、 $HCO_3^- > Cl^-$ 型の重曹泉に属するものが多い。

ヒドロ炭酸イオンの絶対量が著しく増加した源泉は、生絹(1)、小谷(2)、大和(10)で数が少い、やや増加したとみられる源泉は、垣谷(4)、水晶(7)、行幸、湯の谷(17)で、やや減少したとみられるものは、垣谷2号(5)、同3号(6)、走り(8)、つくもと(9)、碓湯(11)、東谷(18)、若葉(19)、文珠(21)、白石(22)で、長生(20)はほとんど変化をしていない。

ヒドロ炭酸イオンは、塩素、硫酸イオンに比べると増減の度合がそれほど著しくない。

ナトリウム、カルシウムおよびマグネシウムの絶対量の増減は、塩素、硫酸イオンの増減とほぼ同じである。

蒸発残渣が減少した源泉は垣谷 3 号 (6)、西谷 (13)、東谷 (18)、文珠 (21) で、若葉 (19)、長生 (20)、垣谷 2 号 (5) はほとんど変わらない。

4. 泉質の変化と海水の混入

先に述べたように、白浜温泉の泉質の最も大きな変化は重曹泉が食塩泉になったことであり、これは重曹泉に海水が混入したために起こったものと推定される。この海水の混入の問題に就ては、既に中村ら⁹⁾が Br-Cl より検討している。同氏によれば、白浜の数源泉について Br-Cl 比を計算した結果はほとんど一定で、その値が海水に近いことから、同温泉の中で塩類濃度の異なる源泉は海水が混入していることを指摘した。今回、著者らが行った 22 源泉に就ての分析値 (昭 34 年度) から Br-Cl 比を計算した結果を Table II に示す。すなわち、その値は $3.25 \sim 4.02 \times 10^{-2}$ の範囲で、ほぼ一定とみなすことが出来、海水の値 3.42×10^{-2} に近いものが多い。しかしながら、湯の谷 (17)、東谷 (18)、文珠 (21) のように蒸発残渣が少なく、且 HCO_3^- を主成分とする重曹泉の Br-Cl 比も海水に近い値を示して居り、これらの

Table II. Br Contents and Br/Cl, Mg/Cl Ratios.

No.	Name of Spring	Br (mg/l)	Br/Cl $\times 10^2$	Mg/Cl $\times 10^2$
1	生 絹 Suzushi	26.5	3.46	5.12
2	小 谷 湯 Kotani	16.9	3.56	3.14
3	上 山 Kamiyama	14.7	3.67	3.58
4	垣 谷 Kakitani	14.4	3.67	2.95
5	垣谷 2 号 Kakitani-No. 2	12.8	3.62	2.71
6	垣谷 3 号 Kakitani-No. 3	6.24	3.59	2.01
7	水 晶 Suishō	8.43	3.96	2.72
8	走り (第 2) Hashiri-No. 2	26.9	3.65	3.12
9	つくもと Tsukumoto	36.9	3.72	5.53
10	大 和 Yamato	32.5	3.34	5.08
11	礫湯 (2 号) Mabuyu-No. 2	20.0	3.70	4.18
12	判 台 Handai	4.69	3.78	3.47
13	西 谷 Nishidani	4.38	3.95	2.17
14	行幸 1 号 Miyuki No. 1	4.06	3.66	1.41
15	行幸 3 号 Miyuki No. 3	4.69	3.75	1.33
16	白 河 Shirakawa	8.13	4.02	0.89
17	湯ノ谷 Yunotani	3.44	3.44	1.03
18	東 谷 Higashidani	2.19	3.57	0.73
19	若 葉 Wakaba	3.75	3.86	0.91
20	長 生 Chōsei	3.75	3.75	0.87
21	文 珠 Monju	3.44	3.25	1.7
22	白石 1 号 Shiraishi No. 1	3.76	4.31	1.72
	海 水 Sea Water	65	3.42	6.85

Table III. Mixed Percentage (a*) of Sea Water

No.	Name of Spring	Components used for Calculation				Mean	Components used for Calculation				Mean
		Na	Mg	Cl	SO ₄		Na	Mg	Cl	SO ₄	
9	つくもと Tsukumoto	54	55	50	50	52	52	41	49	49	48
10	大和 Yamato	51	48	48	44	48	49	37	48	44	45
1	生絹 Suzushi	40	38	37	36	38	38	29	36	35	35
8	走り Hashiri	35	22	36	19	28	33	16	35	15	25
11	碓湯(2号) Mabuyu No. 2	25	14	22	24	21	23	14	20	23	20
2	小谷 Kotani	25	11	21	19	19	23	10	19	17	17
3	上山 Kamiyama	19	10	17	15	15	16	10	15	14	14
4	垣谷 Kakitani	18	8	16	12	14	15	8	15	15	13
5	垣谷(2号) Kakitani-No. 2	17	7	14	10	12	14	6	12	10	10
7	水晶 Suishō	6	4	6	5	5	2.3	3	5	4	4
16	白河 Shirakawa	6	—	6	6	6	—	—	4	5	5
						Original Thermal Water: Chōsei (長生)		Original Thermal Water: Miyuki (行幸)			

$$\text{Equation: } a (\%) = \frac{100(M - H)}{S - H}$$

* Calculated from Analytical Results of 1959 in Table I.

S: Content of Na, Mg, Cl or SO₄ in Sea Water.

H: Content of Na, Mg, Cl or SO₄ in Original Thermal Water.

M: Content of Na, Mg, Cl or SO₄ in Sampled Thermal Water (1959).

源泉は残渣の多い食塩水に比べれば海水の混入は少ないことが推定される。そこで Br-Cl 比の他に、しばしば海水の混入の判定⁶⁾につかわれる Mg-Cl 比を計算した (Table. III 参照)。これからわかることは、海水の Mg-Cl 比は 6.85×10^{-2} であり、この値に近い源泉は、つくもと (9)、生絹 (1)、大和 (10)、碓湯 (11) 等の塩類濃度の大きな源泉であり、西谷 (13)、行幸 (14~15)、湯の谷 (17)、東谷 (18) 等の重曹泉は、海水より著しくはなれた値となっている。そこで、Mg-Cl 比と蒸発残渣の関係を吟味すると、Fig. 12 に示すように両者の間にほぼ正の相関々係があることがわかる。したがって、蒸発残渣と正の相関々係があるナトリウム、マグネシウム、塩素、硫酸各イオンも Mg-Cl 比と相関々係があることが推定される。

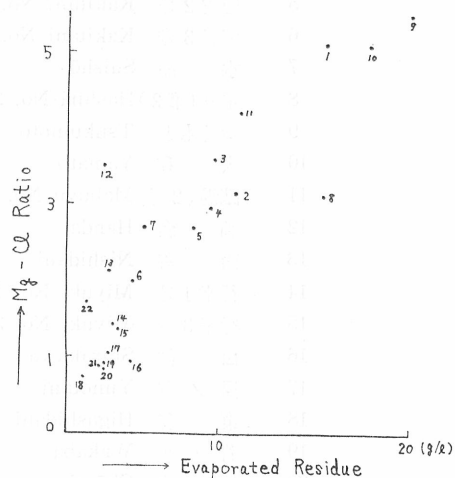


Fig. 12. Relationship between Evaporated Residue and Mg-Cl Ratio (mg ratio)

5. 海水の混入率の算定

前述したように、生絹(1)、走り(8)、つくもと(9)のような蒸発残渣が多く、ナトリウム、塩素を主成分とする食塩泉は、ナトリウム、ヒドロ炭酸イオンを主成分とする重曹泉に海水が混入したものとみなし得る。このように、現在湧出している温泉が単にもとの温泉と海水との二成分系の混合であると仮定すれば、海水の混入率を簡単に計算することが出来る。食塩泉の 11 源泉についてこの計算をこころみた結果を Table. III に示す。

計算法は次の通りである。

今海水の混入率を a (%) とする。

海水のある特定の成分濃度を S とする。

温泉 (もとの温泉ここでは重曹泉) の同じ成分濃度を H とする。

現在湧出している温泉の同じ成分の濃度を M とする。

混入率 (a %) は次式により求めることが出来る。

$$a (\%) = \frac{100(M - H)}{S - H}$$

海水の成分濃度 S の値は理科年表 (1959) 記載の値を使用した。また、M には昭和 34 年度の分析値を使用した。ここで問題となるのは H、すなわち、もとの温泉部分であつて、ここでは、現在湧出している温泉の中で、化学成分からみて海水の混入が極めて少ないとみられる行幸 (14,15)、長生 (20) のような重曹泉を使用した。また計算に用いた成分はナトリウム、マグネシウム、塩素および硫酸イオンである。なお数値の桁数はあまり細かく求めても意味がないので 2 桁とした。

Table. III の結果から、源泉の海水混入率は、つくもと、大和、生絹……白河の順に少なくなり、どの成分を用いて計算してもまた行幸、長生何れの源泉をもとの温泉としても、得られる結果には大差がない。混入率と蒸発残渣は Fig. 13 に示すように正の相関々係があり、海水の混入率の分布は蒸発残渣の分布図 (Fig. 2) と同じ傾向を示すものと思われる。

Table. III の結果から、つくもと (9)、大和 (10) では約 50 %程度海水が混入している

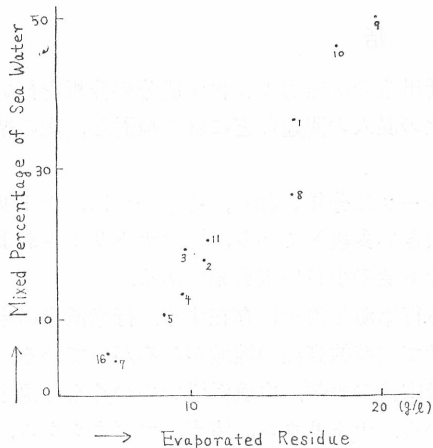


Fig. 13 Relationship between Evaporated Residue and Mixed Percentage of Sea water.

ことになるが、これを温度から検討してみると、つくもと、大和は泉温がほぼ 73°C 前後であり、長生 (20)、行幸 (14~15) は 80°~88°C であることから、長生、行幸のような性質の温泉が海水がそのまま混入してつくもと、あるいは大和のような温泉になつたとすれば、海水の温度は 60°C 前後の高温でなくてはならない。海水の温度は 20°C 前後であるから、温度から考えれば、現在の温泉が重曹泉と海水の混合系であると単純に考えることには若干の矛盾があるように思われる。しかしながら、行幸等も深部ではかなり高温で恐らく 100°C に近いものであり、また混合する海水もかなり加熱されて (例へば 50°C

前後迄) いるものと考えれば, いま述べた矛盾も解決出来る問題と考えられる。

6. 泉質変化の原因

明治年間に, いわゆる湯崎七湯と称されて海岸沿いに自噴していた頃は, 前述したように食塩泉はみられなかつた。はじめて食塩泉が出現したのは大正末年に温泉地帯の最も北に位置する生絹 (1) であることが分析結果から推定される。以来掘さく井が増加し, これによつて今までの自噴が停止し, 昭和の初年頃にはほとんどが掘さく泉となつたようである。大正 14 年にはじめて湯崎地域に 430 m 前後の深度で 93°C に達する高温泉が出現した。これは現在の行幸 1 号, 2 号であつて, 湧出量は二本合わせて 2000 l/m を越え, 当時他の源泉の全湧出量をはるかに上まわる優勢な源泉であつた。その後, 源泉の数は次第に増加し, これに伴つて白浜全体としての揚湯量も増大し, 昭和 16 年頃には源泉総数 33, 湧出量 (42.5 ~ 87°C 迄のもの) 13000 l/min に達した。これが数, 量共に頂点であつて, 以後減少し, 昭和 35 年現在, 源泉数 25, 総湧出量 8000 l/min である。前述したように, 昭和の初期頃迄は, 白浜温泉には生絹を除いて食塩泉は存在せず重曹泉であり, 昭和 25 年以後の分析結果で始めて塩分濃度の大きい食塩泉が出現したことになる。すなわち, 海水の混入は昭和 10 年以後と推定される。このことから, 海水の混入は, 源泉数, 掘さく深度, 総揚湯量の増大にともなつて温泉の自噴力が低下したため起こつたものと思われる。海水の混入は Fig. 2 の蒸発残渣の分布から推定されるように, つくもと (9) 附近を中心として弧状に拡がつて居り, 同じ海岸近くでも行幸 (14, 15) や文珠 (21) のある湯崎附近では海水の混入がほとんど考えられない。これは, つくもと周辺は低い丘陵と入り込んだ低地であるのに比し, 湯崎附近は背後に比較的高い丘陵を負つて居り, 前者の冷地下水圧は後者に比して小さいため, 海水の混入が容易であることによるものと考えられる。ちなみに, 垣谷 3 号 (6), 西谷 (13), 東谷 (18), 文珠等をは蒸発残渣が減少する傾向にあるが, これらの源泉は冷地下水圧が比較的高い地域にあるため冷地下水の混入によつて濃度が小さくなつたものと推定される。以上のように考えると, 白浜温泉は今後更に源泉数, 深度, くみ上げ量が増大すれば温泉水帯は更に縮少し, 周囲より海水あるいは地下水の混入が著しくなつてゆくであろう。

7. 総 括

昭和 34 年より 36 年にかけて白浜温泉の泉温湧出量の測定および化学成分の分析を行い, 過去の資料を参考として泉質, 成分の経年変化海水の混入の問題などに就て検討し, 次の結論を得た。

(1) 白浜温泉は化学成分から泉質が二つのグループに分類される, その一つは, ナトリウムおよび塩素イオンを主要成分とし, 塩分濃度の大きい食塩泉であり, 他はナトリウムおよびヒドロ炭酸イオンを主要成分とし, 食塩泉より塩分濃度の小さい重曹泉である。

(2) 泉温の最高温部は鉛山湾の南部湯崎にある行幸源泉附近に存在する。行幸源泉の泉質は重曹泉である。なおこの附近より東部の方にかけて比較的高温の地域がひろがつている。

(3) 塩分濃度 (蒸発残渣) の最も多い地域は鉛山湾の東部, 白浪浜沿いのつくもと源泉附近で, これを中心としてその分布は弧状をなしている。ナトリウム, 塩素, マグネシウム, 硫酸各イオンの分布は蒸発残渣と同じ傾向であるが, ヒドロ炭酸イオンの分布は蒸発残渣と逆で東部の判台源泉 (12) 附近が最高濃度である。

(4) 泉温と蒸発残渣, 主要成分の間には相関々係が認められないが, 蒸発残渣とナトリウム, カルシウム, マグネシウム, 塩素, 硫酸各イオンの間には相関々係が認められる。

(5) 昔時の白浜温泉の泉質は重曹泉であつて, 現在湧出しているような塩分濃度の高い食塩泉は存在しなかつた。化学成分の経年変化で最も特徴ある点は, 現在湧出している温泉の中で主要成分が著しく増加すると同時に, 泉質が重曹泉から食塩泉に変わった一群と, 主要成分には著しい変化はなく, 泉質が昔も現在も重曹泉である一群とがあることで, 前者は白浪浜あるいは網不知湾に近い海岸沿いに分布して居り, Mg-Cl 比から海水の混入が成分変化の原因として考えられる。

(6) このことをたしかめるために, 塩分濃度の高い温泉について海水の混入率を計算した。混入率はつくもと (9) が最も高く, ついで大和 (10), 生絹 (1), 走り (8), 砥湯 (11), 小谷 (2), 上山 (3), 垣谷 (4), 同 2 号 (5), 白河 (16), 水晶 (7) の順に低下する。混入率と蒸発残渣とは正の相関々係があり, したがつて海水の浸透状況は蒸発残渣の分布図から推定され, つくもと源泉附近を中心として弧状にひろがつているものと思われる。

(7) 海水の混入は昭和 10 年頃より次第に著しくなり, 現在もひきつづき起こつているものと予想される。この海水混入の原因は, 掘さく井の数, 深度, 総くみ上げ量の増大に伴つて, 温泉の水位が低下し, 自噴力が弱まり, 温泉水と海水 (あるいは地下水) との圧力のバランスがくずれたためと思われる。したがつて, 今後くみ上げ量が更に増大すれば温泉水帯は更に縮少し, 海水 (あるいは地下水) の混入が一層はげしくなつてゆくものと予想される。

本研究に際し, 御指導御鞭撻をいただいた坂本峻雄博士ならびに当研究所長服部安蔵博士に深謝致します。また御協力, 御助言をいただいた当研究所佐藤幸二博士に感謝致します。

なお, 本調査に際し, 御援助, 御協力を賜つた白浜町長南 和七氏, 同町観光課山本氏, 和歌山県業務課吉野技師に深謝致します。

文 献

- 1) 佐藤幸二: 地質学雑誌; 70, No. 821 (1964).
- 2) 露木利貞: 鹿児島大学理科報告 第 1 号 (1952)
- 3) 中村久由, 前田憲二郎, 鈴木 孝: 地調月報, 9, No. 5, (1958)
- 4) 衛生試験所彙報, 12 号, (日本鉱泉分析表) p. 162~163 (明 45)
- 5) 雑賀貞次郎編: 白浜湯崎の諸文献 (1941)
- 6) 半谷高久: 水質調査法, p. 79 丸善 (1960)