

別府温泉の化学成分、とくに微量成分について

九州大学温泉治療学研究所 温泉理学科 川 上 弘 泰

(昭和41年9月21日受理)

Chemical Observation on the Beppu Hot Springs —Particularly on the Trace Elements—

Hiroyasu KAWAKAMI

(Institute of Balneotherapeutics, Kyushu University)

緒 言

別府温泉における厚生省指定の鉱泉中分析法による中分析は、昭和28年より九大温研温泉理学科で、ついで昭和30年より大分県衛生研究所により着手され、昭和41年3月までに514泉の分析を完了し、これを大分県温泉調査研究会に報告した。

微量成分については温泉理学科において、昭和27年より分光分析法による定性分析をはじめ、昭和30年より各種の分析法を駆使して、今日まで約30元素の定量を終り、現在も引続き希土類元素の定量分析を行なっている。

以上の分析結果より、別府温泉の泉質の特徴、蒸発残留物、泉温、pHなどの分布状態を考察し、微量成分については、その分布状態、各元素間の相関、溶存状態、温泉沈澱物との関係などにつき、その大略を述べる。

1. 別府温泉の主要化学成分

1-1 主要成分による泉質分類

514泉の主要成分のみを考慮して、その泉質を分類し、これを表1、図1に示す。

別府温泉では重曹泉が38.2%でもっとも多く、ついで食塩泉32.1%、単純温泉22.4%、硫化水素泉3.5%、重碳酸土類泉1.6%、酸性含明緑ばん泉0.8%、酸性泉0.6%、炭酸鉄泉0.4%、含塩化物鉄泉0.2%、硫黄泥浴0.2%の順である。

すなわち、別府温泉の泉質の92.7%は、重曹泉、食塩泉、単純温泉で占められ、鉱泉分類の11泉種のうち、単純炭酸泉、硫酸塩泉、明ばん泉、放射能泉を除く7泉質の温泉が存在する。さらに調査が進めば、放射能泉以外の泉質の温泉はいずれも見いだされるものと思われる。

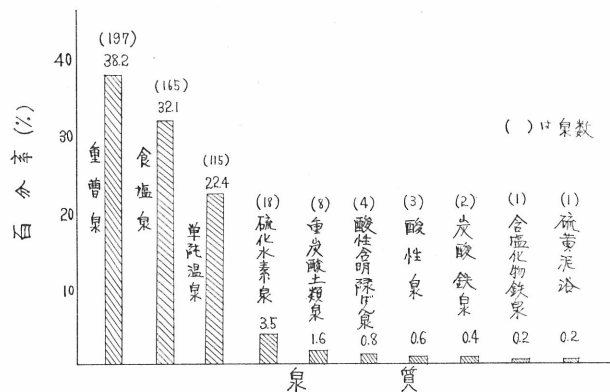


図1 別府温泉の主要成分による泉質分類 (514泉)

表 1 別府温泉の主要成分による泉質分類 (514 泉)

地 区 泉 質	明 ば ん	鶴 見	鉄 輪	亀 川	南 石 垣 ・ 北 石 垣	堀 田 ・ 八 幡	観 海 寺 ・ 南 立 石	浜 脇	旧 市 内	合 計	百 分 率 (%)
重曹泉		2			3		3		189	197	38.2
食塩泉		6	38	43	10		2	16	50	165	32.1
単純温泉	1	8	17	11	11	4	6	2	55	115	22.4
硫化水素泉	7	5				1	5			18	3.5
重碳酸土類泉		1						7		8	1.6
酸性含明緑ばん泉	1	3								4	0.8
酸性泉			1	2						3	0.6
炭酸鉄泉					1				1	2	0.4
含塩化物鉄泉			1							1	0.2
硫黄泥浴		1								1	0.2
合 計	9	26	57	56	25	5	16	18	302	514	100.0

註 鉄泉は炭酸鉄泉，緑ばん泉，含塩化物鉄泉に分類。
 硫黄泉は硫黄泉，硫化水素泉に分類。
 硫黄泥浴は広義の硫黄泉とする。

1-2 地区別泉質分類

副成分も考慮に入れて，地区別に泉質を分類し，これを表2，図2，図3に示す。

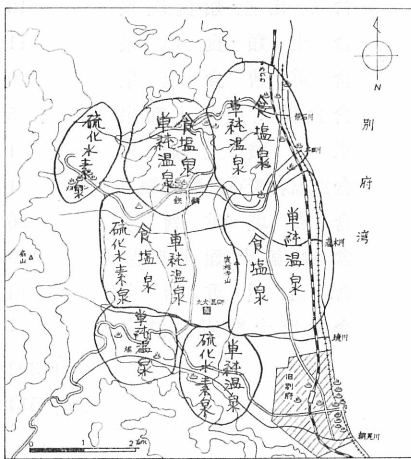


図2 別府温泉の地区別泉質

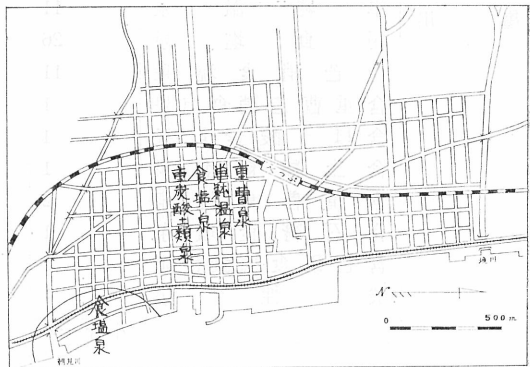


図3 別府温泉の地区別泉質

副成分も考慮に入れると，鉱泉の分類は74種類となり，そのうちの29種類は別府温泉に存在する。

表 2 別府温泉の地区別泉質分類 (514 泉)

地 区	泉 質 名	個 数	地 区	泉 質 名	個 数	
明 ば ん	単 純 温 泉	1	南 石 垣 北 石 垣	単 純 温 泉	11	
	酸 性 含 明 緑 ば ん 泉	1		弱 食 塩 泉	10	
	酸 性 硫 化 水 素 泉	7		含 土 類 重 曹 泉	3	
	小計	9		含 土 類 重 曹 炭 酸 鉄 泉	1	
鶴 見	単 純 温 泉	8	堀 田 ・ 八 幡	単 純 温 泉	4	
	弱 食 塩 泉	2		単 純 硫 化 水 素 泉	1	
	含 ほう 酸 食 塩 泉	1		小計	5	
	含 石 膏 食 塩 泉	3		観 海 寺 南 立 石	単 純 温 泉	6
	含 食 塩 重 炭 酸 土 類 泉	1	弱 食 塩 泉		1	
	含 土 類 重 曹 泉	2	含 芒 硝 食 塩 泉		1	
	単 純 硫 化 水 素 泉	2	含 土 類 重 曹 泉		2	
	酸 性 硫 化 水 素 泉	2	含 土 類 芒 硝 重 曹 泉		1	
	重 曹 硫 化 水 素 泉	1	単 純 硫 化 水 素 泉		5	
	酸 性 含 明 緑 ば ん 泉	1	小計		16	
	含 硫 化 水 素 緑 ば ん 泉	2	浜 脇		単 純 温 泉	2
	硫 黄 泥 浴	1			弱 食 塩 泉	4
	小計	26			純 食 塩 泉	6
	鉄 輪	単 純 温 泉		17	旧 市 内	含 塩 化 土 類 食 塩 泉
弱 食 塩 泉		20	含 重 曹 食 塩 泉	3		
含 芒 硝 食 塩 泉		10	小計	18		
含 ほう 酸 食 塩 泉		6	単 純 温 泉	55		
含 重 曹 食 塩 泉		1		弱 食 塩 泉	7	
含 緑 ば ん 食 塩 泉		1		純 食 塩 泉	2	
含 ほう 酸 塩 化 物 鉄 泉		1		含 塩 化 土 類 食 塩 泉	10	
含 芒 硝 食 塩 酸 性 泉		1	含 土 類 食 塩 泉	11		
小計	57	含 重 曹 食 塩 泉	20			
亀 川	単 純 温 泉	11	含 食 塩 重 炭 酸 土 類 泉	5		
	弱 食 塩 泉	26	重 炭 酸 土 類 泉	1		
	含 芒 硝 食 塩 泉	11	含 食 塩 石 膏 重 炭 酸 土 類 泉	1		
	含 重 曹 芒 硝 食 塩 泉	1	含 食 塩 重 曹 泉	56		
	含 ほう 酸 食 塩 泉	1	含 食 塩 土 類 重 曹 泉	119		
	含 土 類 食 塩 泉	1	含 土 類 重 曹 泉	14		
	含 重 曹 食 塩 泉	2	含 食 塩 土 類 炭 酸 鉄 泉	1		
	含 石 膏 食 塩 泉	1	小計	302		
	含 芒 硝 食 塩 酸 性 泉	1	総計	514		
	酸 性 泉	1				
	小計	56				

その副成分は、ほう酸、石膏、土類、塩化土類、芒硝などである。

各地区の泉質の特徴は、明ばんは硫化水素泉、鶴見は単純温泉、食塩泉、硫化水素泉、鉄輪は食塩泉、単純温泉、亀川は食塩泉、単純温泉、南石垣・北石垣は単純温泉、食塩泉、堀田・八幡は単純温泉、観海寺・南立石は単純温泉、硫化水素泉、浜脇は食塩泉、旧市内は重曹泉、

単純温泉，食塩泉，重炭酸土類泉などである。

この分類は，古賀が115泉につき，塩素イオン，硫酸イオン，重炭酸イオンをもとにした分類とも一致している。

1-3 蒸発残留物，泉温，pHによる分類

硫黄泥浴の1泉と泉温，pHの測定されていない2泉を除く511泉につき，蒸発残留物，泉温，pHによる分類を表3と図4，表4と図5，表5と図6に示す。

表 3 別府温泉の蒸発残留物の分類 (511 泉)

蒸発残留物 (g)	地 区	明 ば ん	鶴 見	鉄 輪	亀 川	南北 石石 垣垣	堀 田 ・ 八 幡	観 南 海 立 寺 石	浜 脇	旧 市 内	合 計	百 分 率 (%)
0.5 以下		1	7	6	2	4	5	9	2	4	40	7.8
0.5～ 1.0		5	8	11	12	7		2	1	66	112	21.9
1.0～ 1.5		1	4	9	27	5		2		147	195	38.1
1.5～ 2.0			2	1	5	1		1	2	54	66	12.9
2.0～ 2.5		1		2	1	4		1	1	16	26	5.1
2.5～ 3.0				4	2	3		1		5	15	2.9
3.0～ 3.5			1	4	4				3		12	2.3
3.5～ 4.0				6	2				1	1	10	2.0
4.0～ 4.5				4	1				1	1	7	1.4
4.5～ 5.0			1	2		1			1		5	1.0
5.0～ 6.0			1	6					1	3	11	2.2
6.0～ 7.0												
7.0～ 8.0												
8.0～ 9.0		1							1	2	4	0.8
9.0～10.0										1	1	0.2
10.0～11.0			1						2		3	0.6
11.0～12.0												
12.0～13.0												
13.0～14.0									2	2	4	0.8
合 計		9	25	55	56	25	5	16	18	302	511	100.0

蒸発残留物は3g以下が88.5%を占め，この中でも1.0～1.5gが38.1%ともっとも多い。最高は海水の混入している，浜脇地区の13.825gである。

蒸発残留物が多い地区は，熱水型の鉄輪と海水の混入している旧市内の一部と浜脇である。別府温泉の温泉湧出孔は1404あり，その平均泉温は53.7°Cである¹⁾。

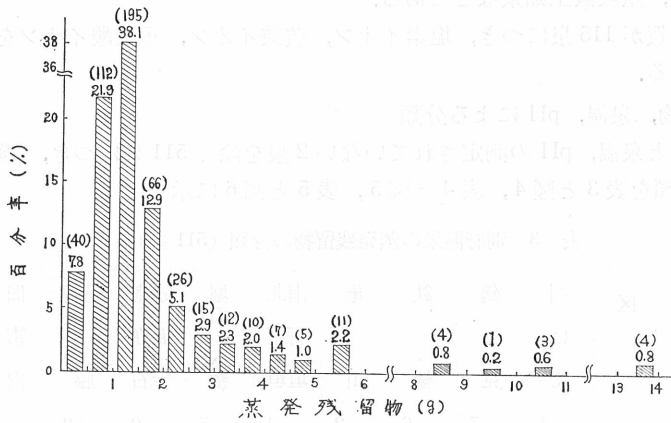


図 4 別府温泉の蒸発残留物の分類 (511 泉)

表 4 別府温泉の泉温の分類 (511 泉)

地 区	明 ば ん	鶴 見	鉄 輪	亀 川	南北 石石 垣垣	堀 田・ 八幡	観南 海立 寺石	浜 脇	旧 市 内	合 計	百 分 率 (%)
20~ 25	1									1	0.2
25~ 30		1								1	0.2
30~ 35		1								1	0.2
35~ 40		1		1				1	2	5	1.0
40~ 45		1	1	2	3		1	8	20	36	7.0
45~ 50		2	1	6	6		1	6	56	78	15.3
50~ 55		2	5	12	5	1	1	2	78	106	20.7
55~ 60	5	1	2	14	2	1	2	1	72	100	19.5
60~ 65	1	1	2	8	1	1	2		57	73	14.2
65~ 70		4	4	3	2		1		10	24	4.7
70~ 75		2	1	2	2		3		1	11	2.2
75~ 80		1	6	1		2				10	2.0
80~ 85	1	1	4	1			1		1	9	1.8
85~ 90		1	5	1			1		2	10	2.0
90~ 95	1	1	3	1			2			8	1.6
95~100		5	21	4	4		1		3	38	7.4
合 計	9	25	55	56	25	5	16	18	302	511	100.0

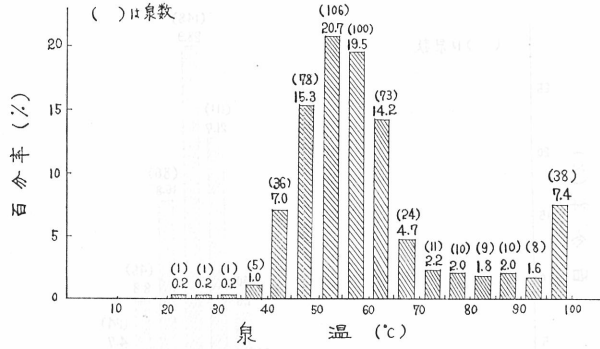


図 5 別府温泉の泉温の分類 (511泉)

表 5 別府温泉の pH の分類 (511泉)

pH	地 区										合 計	百分率 (%)
	明 ば ん	鶴 見	鉄 輪	亀 川	南北 石 垣	堀 田 ・ 八 幡	観 南 海 立 寺 石	浜 脇	旧 市 内			
1.0~1.5	1										1	0.2
1.5~2.0	1										1	0.2
2.0~2.5	4	1	1								6	1.2
2.5~3.0	2	2		2			1				7	1.4
3.0~3.5	1	1	3	1							6	1.2
3.5~4.0		1	8	1							10	2.0
4.0~4.5		2	1								3	0.6
4.5~5.0			1						1		2	0.4
5.0~5.5			2				1		10		13	2.5
5.5~6.0		1	2	3		2	2		30		40	7.8
6.0~6.5		3	5	2		2	4	2	93		111	21.7
6.5~7.0		3	6	21	9	1	2	9	97		148	28.9
7.0~7.5		2	6	15	9		1	6	47		86	16.8
7.5~8.0		5	5	10	3		2	1	19		45	8.8
8.0~8.5		2	11	1	4		2		4		24	4.7
8.5~9.0		2	2				1		1		6	1.2
9.0~9.5			2								2	0.4
合 計	9	25	55	56	25	5	16	18	302	511	100.0	

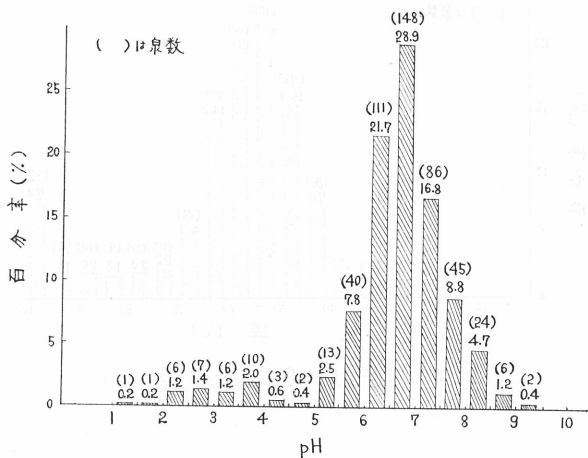


図6 別府温泉の pH の分類 (511 泉)

511 泉の分類からみても、50~55°C が 20.7% ともっとも多い。

また 40°C 以上の温泉は 98.4% であり、そのうち 95~100°C の高温の温泉は 38 泉で、その過半数の 21 泉が鉄輪地区に集中し、熱水型の特徴を示している。

pH は 1.4~9.15 と広範囲に分布し、そのうち 6.5~7.0 が 28.9% でもっとも多く、3 以下の酸性は 2.0%、8 以上のアルカリ性は 6.3% である。

明ばんは 9 泉とも 3.5 以下の酸性である。旧市内の 302 泉は、すべて 4.5 以上である。

すなわち、別府温泉は手前から旧市内に東進するに従い、泉温は高温より低温へと移行し、pH も酸性からアルカリ性へと変化する。

1-4 別府温泉の成因

別府温泉は地質学上、速見火山区に属する由布、鶴見火山群の西方に位置し、総湧出量 $32 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{d}$ (17 万 8 千石) をもつ、本邦における代表的温泉の一つである。

鶴見岳は貞観 9 年 (867 年) に噴火した記録はあるが、今日ではマグマ活動は衰え、活火山ではない。しかし、その山ろくの別府温泉の成因が、この火山性水に由来していることは明らかである。

火山性水と循環水との混合比に関する報告は、Allen ら²⁾ によるラッセン国立公園の 13%、Dole³⁾ はネバタ州の温泉の重水含有量から 6~16%、White⁴⁾ は同位元素比より代表的食塩型温泉でも 5% を越えないと推定している。

別府温泉については、野満⁵⁾ らは降雨量よりみて 55%、川上⁶⁾ は溶存ガス中のアルゴン 36 の存在比より定性的にこれを確かめ、山下⁷⁾ はリチウムの定量値より 22% と推定している。

そして別府温泉の成因の大略については、高温の火山性水が鶴見岳の山ろくから東方に向けて流下し、これに冷地下水が混入して、各所で湧出したものと説明されている⁷⁾。

泉質の 70% を占める食塩泉、重曹泉の湧出機構については、鉄輪地区の代表的硫酸酸性の食塩泉である海地獄を例にとれば、その Li/Na は 0.013 であり⁸⁾、火成岩の平均値 0.0008 (Rankama, p. 135, 1954) より高い。このことは火山性水が湧出途中で壁岩と作用して、リチウムを選択的に溶出したと考えるよりも、岩漿に濃縮されていたアルカリ金属がマグマ発散物に可溶性のアルカリハロゲン化物として溶解、食塩泉として湧出したと考える方が妥当であろう。

そして一部のカルシウム，マグネシウム，リチウム⁷⁾は壁岩との接触反応により附加されたものである。

さらに，硫酸酸性となったのは，つぎに述べる明ばん地区の硫酸酸性の熱水が鉄輪地区に流下し，地下浅所で主源泉である中性近くの食塩泉と混合，これが冷地下水で稀釈されて湧出したと考えれば，鉄輪地区の温泉の湧出機構は説明される。

鉄輪地区よりも高所にある明ばん地区の硫酸酸性泉や硫化水素泉の湧出機構は，地下水の供給不十分のため，過熱水蒸気に含まれた岩漿からの硫化水素や亜硫酸ガスの一部が酸化されて硫酸酸性水となり，上昇途中で壁岩と作用して鉄，アルミニウム，カルシウム，マグネシウムなどを溶出するとともに，未酸化の硫気を放出しながら，湧出したものと考えられる。

別府温泉は鶴見山ろくより東方の旧市内に下るにしたがい，食塩泉よりも重曹泉が増加する。これは食塩泉から分離した炭酸ガスを伴った水蒸気が，地下水と混合，これと壁岩との作用により難溶性のカルシウム，マグネシウムの炭酸塩よりも易溶性の重炭酸ソーダを溶解したものと考えられる。

この根拠としては，旧市内の Ca/Mg は 1.99 で火成岩の 1.74 に近く，Br/Cl は 0.51 で火成岩の 0.52 に近い⁹⁾。

したがって，これらのカルシウム，マグネシウム，臭素，塩素などは重炭酸イオンを主とした水系と火成岩との接触作用により溶出したと解される。

とくに，旧市内の温泉は，火山性水（泉温 75°C，塩素イオン 0.55g/l，硫酸イオン 0.045g/l，重炭酸イオン 0.33g/l）に硫酸イオンを主とする水系，重炭酸イオンを主とする水系，それに地下水などが混合して湧出したものである。

これらの混合比により，永石，中央部，田ノ湯，海門寺，弓ヶ浜から南下した泉脈などの各種泉脈に分類されている¹⁰⁾。

しかし，南部の浜脇地区は，海水の混入のため現在では枯渇している。

2. 微量成分

別府温泉の微量成分の定性分析は，分光分析法により昭和27年より着手され，蒸発残留物について29元素が検出された¹¹⁾。

この29元素のうち，スズ，鉛，アンチモン以外の元素については種々の分析法により，定量を終り，現在は希土類元素の定性定量分析を行なっている。

定量された微量成分は，フッ素¹²⁾，銅，亜鉛，コバルト¹³⁾，ヒ素¹⁴⁾，チタン¹⁵⁾，ラジウム，ラドン¹⁶⁾，モリブデン¹⁷⁾，銀¹⁸⁾，クロム¹⁹⁾，バナジウム²⁰⁾，臭素，ヨウ素²¹⁾，リチウム⁸⁾，バリウム，ストロンチウム²²⁾，ウラン²³⁾，金²⁴⁾，ニッケル²⁵⁾，チッ素化合物²⁶⁾，セレン²⁷⁾，ベリリウム²⁸⁾，カドミウム²⁹⁾，ジルコニウム³⁰⁾，ガリウム³¹⁾，ゲルマニウム^{14,32)}などの28成分である。

ただし，この中にはガス成分であるラドンも含めてある。

リチウム，臭素，ヨウ素などは，その含有量が μg から mg の範囲に分布し，特に鉄輪地区の温泉では mg のオーダーであるから微量成分とはいえないが，その他の地区は微量であるから，微量成分として取扱った。これを表 6 に示す。微量成分の最大含有量を表 7 に示す。

2-1 各地区の微量成分平均含有量と元素/蒸発残留物

微量成分の平均含有量を表 8，図 7，図 8 に示す。

高温で酸性の温泉の多い鉄輪地区では蒸発残留物も多く，したがって大多数の微量成分は，

表 6 別 府 温 泉 の 微 量 成 分

地 区	泉 名	1965年					1952年	1955年		
		泉温	pH	Cl	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	F	As	Cu	Zn
		°C		mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ	μg/ℓ	μg/ℓ	μg/ℓ
明 ば ん	蔵 地 獄	51.3	2.85	7.014	0.0	229.2	0.0	0	5.0	18
	野 天 風 呂	42.0	2.15	10.52	0.0	776.2	—	—	—	—
	薬 師 II	—	—	—	—	—	0.05	0	15.0	390
	薬 師	—	—	—	—	—	0.80	—	—	—
	鳶 ノ 湯	54.0	7.14	9.469	235.3	53.91	0.10	0	7.0	17
	鶴 寿	61.5	2.50	10.52	0.0	342.8	—	0	7.0	32
	山 田 屋	70.0	1.60	10.52	0.0	1020	—	—	—	—
	紺 屋 地 獄	54.5	1.90	7.014	0.0	876.6	0.35	—	—	—
	岡本屋明ばん泉	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	露 地 湧 出 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
露 地 湧 出 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
紺 屋 地 獄 (白湯)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
鉄 輪	本 坊 主 地 獄	—	—	—	—	—	0.50	0	14.0	210
	海 地 獄	75.0	2.10	1219	0.0	942.4	2.50	688	4.0	2300
	十 万 地 獄	96.0	5.60	2744	1383	330.1	3.00	1672	16.0	2200
	十 万 地 獄 (自然湧出)	—	—	—	—	—	0.50	—	—	—
	か ま ど 地 獄	—	—	—	—	—	0.25	304	52.0	290
	金 竜 地 獄	—	—	—	—	—	—	8	—	—
	雷 園 地 獄	84.0	3.50	2634	0.0	302.1	0.10	843	5.0	130
	竜 卷 地 獄	98.2	2.48	1277	0.0	654.4	1.00	1152	37.0	1950
	血 の 池 地 獄	60.0	2.28	1352	0.0	677.4	2.50	936	5.0	2900
	柴 石	65.0	2.98	421.6	0.0	281.9	0.50	90	16.0	840
	鬼 山 地 獄	92.5	6.58	2525	0.0	297.1	—	—	—	—
	白 池 地 獄	92.6	6.40	1785	38.05	310.7	—	—	—	—
	双 葉 荘	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	新 別 府 ホ テ ル	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱 の 湯 (鉄輪)	—	—	—	—	—	0.10	—	—	—	
亀 川	御 夢 想	43.0	6.8	238.5	145.3	122.6	0.25	173	5.3	48
	亀 筋 湯	55.0	7.3	308.6	124.5	132.9	0.40	353	8.1	35
	筋 ノ 湯	52.0	7.4	306.9	145.3	132.5	0.35	336	10.4	44
	四 浜 湯	54.0	7.4	283.0	155.0	124.7	0.35	303	6.0	0.6
	砂 田 湯	58.0	7.0	598.0	152.2	296.3	0.35	506	8.7	75
	望 潮 湯	56.0	7.2	2509	138.4	430.5	0.30	270	22.0	—
	平 東 湯	52.0	7.2	43.84	262.9	40.7	—	343	—	2
	東 亀 湯	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	栗 方 湯	—	—	—	—	—	—	—	—	—
堀 観 田 海 ・ 寺	堀 田 寺	59.3	6.2	31.56	131.5	35.80	0.25	0	7.4	10.0
	観 海 寺	57.3	7.1	8.768	242.2	33.75	0.10	0	5.5	3.6
	雲 泉 寺	—	—	—	—	—	0.30	—	—	—

地 区	泉 名	1955年	1956年				1957年		1958年			
		Co	Ti	Rn	Ra	Mo	Ag	Cr	V	Br	I	
		$\mu\text{g}/\ell$	$\mu\text{g}/\ell$	$\times 10^{-10}$ curie/ ℓ	$\times 10^{-12}$ g/ ℓ	$\mu\text{g}/\ell$	$\mu\text{g}/\ell$	$\mu\text{g}/\ell$	$\mu\text{g}/\ell$	mg/ ℓ	mg/ ℓ	
掘 田 ・ 観 海 寺	楽天地(大友地獄)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	“ (観音地獄)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	北 田 井	0.0	—	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—
	温 研	0.0	14	0.0	0.0	1.8	0.0	0.4	7.2	0.076	0.024	
	“ (掘田)	0.0	16	0.0	0.50	2.4	2.0	1.5	7.1	0.085	0.030	
	八 幡	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	三 日 月	—	—	0.55	—	—	—	—	—	—	—	—
	鶴 見 園	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
旧 市 内	寿 ヶ 浜	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	弓 ヶ 浜	—	26	1.02	1.19	10.7	2.6	3.3	20.4	0.72	0.121	
	上 弓 ヶ 浜	0.0	—	—	—	—	—	—	—	0.41	0.055	
	的 ヶ 浜	0.0	45	1.64	1.21	40.8	3.8	3.3	5.6	0.59	0.105	
	上 的 ヶ 浜	0.0	23	0.36	0.97	3.4	—	3.4	23.2	1.59	0.144	
	春 日 松	0.0	59	—	1.12	5.8	—	6.2	17.4	0.87	0.131	
	弓 松 寺	0.0	85	0.69	0.89	16.4	—	1.8	20.0	1.50	0.199	
	海 門 寺	0.0	59	0.55	0.0	5.8	1.7	2.8	3.8	1.39	0.125	
	北 町	0.0	79	0.55	1.45	10.2	0.0	2.2	21.6	0.98	0.196	
	“ (新)	—	—	—	—	—	—	—	—	1.14	0.230	
	梅 園	0.0	82	0.25	1.57	4.7	10.5	1.3	8.6	0.96	0.230	
	竹 瓦 (男)	0.0	—	0.18	1.33	12.5	3.1	1.3	17.9	0.89	0.242	
	“ (女)	0.0	—	1.13	—	—	—	—	—	—	—	
	砂 湯	0.0	104	0.62	1.45	10.6	12.0	1.4	36.2	0.76	0.171	
	靈 潮	0.0	87	1.53	1.71	7.0	2.5	1.6	12.0	0.91	0.220	
	“ (蒸湯)	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	柳 楠	0.0	48	—	—	1.6	3.3	4.6	3.1	0.67	0.121	
	“ (自然湧出)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	松 原	—	71	—	—	3.2	16.5	3.8	11.4	0.69	0.098	
	永 石	0.0	162	—	—	4.1	4.1	0.7	10.8	0.82	0.106	
紙 屋	0.0	72	—	—	3.2	—	0.9	19.4	0.72	0.100		
不 老	0.0	122	0.29	1.21	3.9	4.3	1.0	10.1	0.73	0.092		
田 の 湯	0.0	60	0.84	0.79	5.0	1.6	1.9	3.0	0.85	0.095		
内 野 口 白 湯	0.0	—	0.25	—	—	—	—	—	—	—		
二 条 寿	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
松 見	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
月 前 屋	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
備 前 岡	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
長 見	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
滝 見	—	—	—	—	—	—	—	—	0.69	0.085		
中 村 病 院	—	—	0.40	—	—	—	—	—	—	—		

表 7 別府温泉の微量成分の最大含有量

元 素	最大含有量 ($\mu\text{g}/\ell$)	泉 名	元 素	最大含有量 ($\mu\text{g}/\ell$)	泉 名
Li	9938	海 地 獄	V	90.0	海 地 獄
Cu	52.0	カ マ ド 地 獄	As	1672	十 万 地 獄
Ag	57.0	鶴 寿 泉	Cr	13.8	海 地 獄
Au	2.2	海 地 獄	Mo	40.8	的 ケ 浜
Be	62.0	露 地 湧 出 I (明 ば ん)	Se	56.4	海 地 獄
Sr	581	十 万 地 獄	F	3.00 (mg/ℓ)	十 万 地 獄
Ba	139	十 万 地 獄	Br	7.92 (mg/ℓ)	鬼 山 地 獄
Zn	2900	血 ノ 池 地 獄	I	2.59 (mg/ℓ)	十 万 地 獄
Cd	101.0	十 万 地 獄	Co	2.4	カ マ ド 地 獄
Ga	4.36	山 田 屋	Ni	10.8	薬 師 泉
U	0.14	竜 巻 地 獄	Rn	5.21 ($\times 10^{-10}$ curie/ ℓ)	地 蔵 泉
Ti	298	十 万 地 獄	Ra	6.47 ($\times 10^{-12}$ g/ ℓ)	血 ノ 池 地 獄
Zr	16.8	竜 巻 地 獄	NO ₂	56	温 研 泉
Ge	88.5	白 池 地 獄	NO ₃	1980	筋 湯

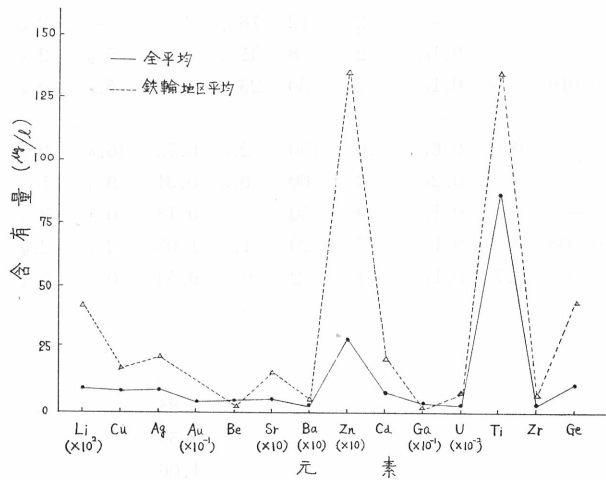


図 7 別府温泉の微量成分の平均含有量 (I)

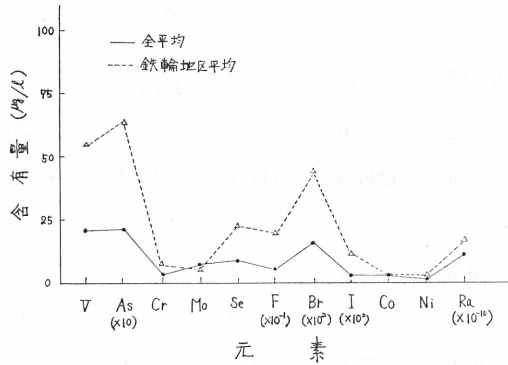


図8 別府温泉の微量成分の平均含有量 (II)

別府の全平均より高値を示している。

全平均と同程度の微量成分には，バリウム，ウラン，ジルコニウム，クロム，ニッケルなどがある。

低値のものは，ベリリウム，ガリウム，モリブデンの3元素である。ベリリウムはアルミニウムと性質が類似しているため，アルミニウムに附随して明ばん地区に多い。モリブデンの高値の温泉のpHは7～8の範囲にあり，この条件に適合する旧市内が大である。

鉄輪地区で平均含有量 50μg/l 以上の元素は，リチウム，ストロンチウム，バリウム，亜鉛，チタン，バナジウム，ヒ素などであるが，鉄輪は蒸発残留物も多いので，これとの比を考慮しなければ，他地区との比較はできない。

よって，別府温泉の元素/蒸発残留物を表9，図9，図10に示す。

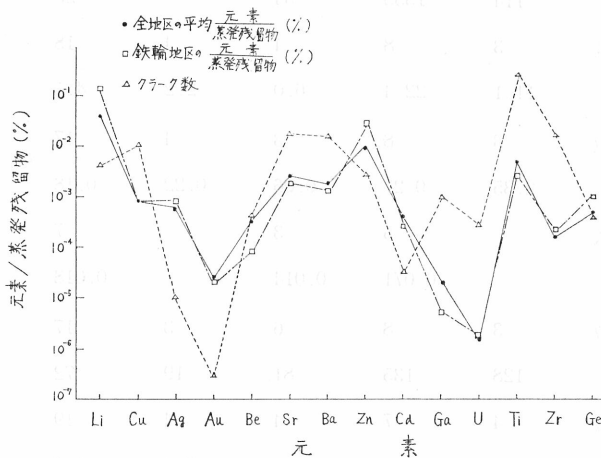


図9 別府温泉の微量成分の 元素/蒸発残留物 (%) とクラーク数 (I)

鉄輪地区で元素/蒸発残留物が全地区よりも高値の元素は，リチウム，亜鉛，ゲルマニウム，臭素，ヨウ素であり，低値の元素はベリリウム，ガリウム，モリブデン，ニッケル，ラジウムである。その他の元素は，全地区とほとんど同程度である。

高値の元素をクラーク数と比較すると，リチウムはクラーク数の25倍，亜鉛は11倍，ゲルマ

表 8 別府温泉の各地区における

地 区		明 礬	鉄 輪	亀 川	堀 田 観海寺	旧市内	その他	全平均
Li	泉 数	2	6	7	4	20		39
	Li ($\mu\text{g}/\ell$)	4.4	4285.3	711.7	16.4	586.7		1089.8
Cu	泉 数	4	9	7		23	5	48
	Cu ($\mu\text{g}/\ell$)	8.5	18.1	10.1		7.5	4.0	9.6
Ag	泉 数	2	8	3	4	14		31
	Ag ($\mu\text{g}/\ell$)	39.0	22.8	1.7	1.6	4.9		10.9
Au	泉 数	2	6	3	3	13		27
	Au ($\mu\text{g}/\ell$)	0.55	1.25	0.20	0.20	0.34		0.53
Be	泉 数	9	6	5	4	21	1	46
	Be ($\mu\text{g}/\ell$)	20.6	3.01	0.61	1.71	1.10	3.38	5.16
Sr	泉 数	4	6	7	4	20		41
	Sr ($\mu\text{g}/\ell$)	7.7	160.8	66.3	13.2	50.2		61.4
Ba	泉 数	4	6	7	4	20		41
	Ba ($\mu\text{g}/\ell$)	6.6	56.4	17.2	14.4	40.0		32.7
Zn	泉 数	4	9	7		23	5	48
	Zn ($\mu\text{g}/\ell$)	114	1355	34		20	10	307
Cd	泉 数	3	8	4	4	18		37
	Cd ($\mu\text{g}/\ell$)	11.1	22.4	6.0	2.2	4.1		8.6
Ga	泉 数	3	8	3	4	17		35
	Ga ($\mu\text{g}/\ell$)	2.35	0.27	0.06	0.22	0.18		0.38
U	泉 数		5	3		7		15
	U ($\mu\text{g}/\ell$)		0.071	0.014		0.018		0.034
Ti	泉 数	3	8	6	3	17		37
	Ti ($\mu\text{g}/\ell$)	128	135	81	19	72		87
Zr	泉 数	4	7	4	4	19		38
	Zr ($\mu\text{g}/\ell$)	5.4	5.2	1.0	2.1	1.5		2.6
Ge	泉 数	6	8	7	5	19		45
	Ge ($\mu\text{g}/\ell$)	2.0	43.7	10.2	5.9	4.7		12.2

微量成分の平均含有量

地 区		明 礬	鉄 輪	亀 川	堀 田 観海寺	旧市内	その他	全平均
V	泉 数	3	7	4	4	18		36
	V ($\mu\text{g}/\ell$)	14.3	54.5	13.5	7.0	14.1		21.1
As	泉 数	4	9	7	5	23		48
	As ($\mu\text{g}/\ell$)	0	633	326	0	105		217
Cr	泉 数	4	8	4	4	18		38
	Cr ($\mu\text{g}/\ell$)	7.4	7.9	3.6	2.8	2.4		4.3
Mo	泉 数	3	7	4	4	18		36
	Mo ($\mu\text{g}/\ell$)	1.6	5.7	4.6	2.1	8.5		6.3
Se	泉 数	4	7	3	4	19		37
	Se ($\mu\text{g}/\ell$)	17.7	22.3	2.9	0.8	7.5		9.6
F	泉 数	4	9	8	4	21		46
	F (mg/ℓ)	0.30	1.90	0.34	0.18	0.35		0.58
Br	泉 数	4	9	8	4	21		46
	Br (mg/ℓ)	0.037	4.49	1.69	0.083	0.89		1.59
I	泉 数	4	9	8	4	21		46
	I (mg/ℓ)	0.013	1.111	0.153	0.027	0.144		0.313
Co	泉 数		1					1
	Co ($\mu\text{g}/\ell$)		2.4					2.4
Ni	泉 数	7	6	5	5	18		41
	Ni ($\mu\text{g}/\ell$)	3.83	1.99	0.57	0.53	0.31		1.21
Rn	泉 数	5	9	6	6	24		50
	Rn ($\times 10^{-10}$ curie/ ℓ)	2.36	1.26	0.21	0.24	0.64		0.83
Ra	泉 数	5	9	6	6	24		50
	Ra ($\times 10^{-12}$ g/ ℓ)	2.24	1.69	0.36	0.25	1.28		1.13
NO ₂ ⁻ -N	泉 数	3	7	4	4	20		38
	NO ₂ ⁻ -N ($\mu\text{g}/\ell$)	3	9	10	19	6		8
NO ₃ ⁻ -N	泉 数	3	7	4	4	20		38
	NO ₃ ⁻ -N ($\mu\text{g}/\ell$)	20	70	1480	410	43		236

表 9 別府温泉の微量成分の 元素/蒸発残留物 (%) とクラーク数

原子番号	元 素	元 素 蒸 発 残 留 物 %		クラーク数 %	原子番号	元 素	元 素 蒸 発 残 留 物 %		クラーク数 %
		全 地 区	鉄 輪 地 区				全 地 区	鉄 輪 地 区	
3	Li	$61. \times 10^{-2}$	1.5×10^{-1}	6×10^{-3}	32	Ge	7.1×10^{-4}	1.0×10^{-3}	6.5×10^{-4}
29	Cu	9.0×10^{-4}	8.9×10^{-4}	1×10^{-2}	23	V	1.4×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.5×10^{-2}
47	Ag	7.8×10^{-4}	7.9×10^{-4}	1×10^{-5}	33	As	1.1×10^{-2}	1.6×10^{-2}	5×10^{-4}
79	Au	3.7×10^{-5}	3.5×10^{-5}	5×10^{-7}	24	Cr	4.0×10^{-4}	2.6×10^{-4}	2×10^{-2}
4	Be	5.4×10^{-4}	8.5×10^{-5}	6×10^{-4}	42	Mo	5.2×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.3×10^{-3}
38	Sr	4.4×10^{-3}	3.4×10^{-3}	2×10^{-2}	34	Se	6.4×10^{-4}	6.0×10^{-4}	1×10^{-5}
56	Ba	2.3×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.3×10^{-2}	9	F	3.6×10^{-2}	3.9×10^{-2}	3×10^{-2}
30	Zn	1.0×10^{-2}	4.4×10^{-2}	4×10^{-3}	35	Br	7.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}	6×10^{-4}
48	Cd	5.6×10^{-4}	4.4×10^{-4}	5×10^{-5}	53	I	1.4×10^{-2}	2.7×10^{-2}	3×10^{-5}
31	Ga	3.2×10^{-5}	6.7×10^{-6}	1×10^{-3}	27	Co	1.7×10^{-6}	1.7×10^{-6}	4×10^{-3}
92	U	1.6×10^{-6}	2.0×10^{-6}	4×10^{-4}	28	Ni	1.3×10^{-4}	5.7×10^{-5}	1×10^{-2}
22	Ti	7.3×10^{-3}	4.4×10^{-3}	4.6×10^{-1}	88	Ra	1.2×10^{-10}	5.6×10^{-11}	1.4×10^{-10}
40	Zr	2.6×10^{-4}	3.2×10^{-4}	2×10^{-2}					

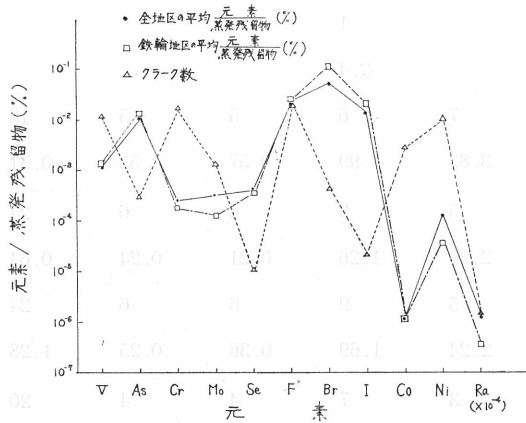


図10 別府温泉の微量成分の 元素/蒸発残留物 (%) とクラーク数(II)

ニウムは1.5倍、臭素は183倍、ヨウ素は900倍である。

熱水型温泉の多い鉄輪地区の微量成分の特徴元素としては、リチウム、亜鉛、ゲルマニウム、臭素、ヨウ素などであるが、これはまた火山性起源の温泉の微量成分に関する特徴ともいえる。

2-2 鉄輪地区の微量成分間の相関係数

鉄輪地区の微量成分間の相関係数を表10に示す。別府温泉の特徴的な微量成分のうち，リチウムについてはその大部分が岩漿起源であり，一部が壁岩との作用によるものであることは前に述べた。

臭素，ヨウ素につき考察すると，旧市内地区の Br/Cl, I/Cl は各々 0.505%，0.075% を示し，火成岩の 0.52%，0.096% と類似している。これより，旧市内の臭素，ヨウ素は火山性水と壁岩との作用による二次的なものが大部分であると考えられる。

鉄輪地区の Br/Cl は 0.265% で，火成岩の 0.52% よりは小さいが，中村ら³³⁾ の分類した火山性温泉の 0.1~0.25% とは一致する。Br/Cl のみでその起源を論ずることは早計であるから，さらに I/Cl も考慮する必要がある。

鉄輪地区の I/Cl は 0.066% で，火山性温泉の 0.01~0.1% の範囲内であり，火成岩の 0.096% と合せ考えれば，岩漿起源と考えられる。

よって，鉄輪地区の臭素イオン，ヨウ素イオンは塩素イオンとの比よりみれば，岩漿起源であり，これが地下水と混合したものと解される。

以上を鉄輪地区の相関関係からみれば，臭素イオン，ヨウ素イオンは塩素イオンとの間に正相関（臭素：危険率5%，ヨウ素：危険率10%）があり，二次的生成物である硫酸イオンとの間には，相関が認められないことと一致する。

臭素，ヨウ素とリチウムの間に関係が認められないことは，リチウムの一部が壁岩より溶出したと考えることにより説明される。

ゲルマニウムはすべてのハロゲン元素と正相関（臭素：危険率5%，フッ素，塩素，ヨウ素：危険率10%）があり，硫酸イオンと相関が認められないことより，リチウムと同じく岩漿起源である。

亜鉛は硫酸イオンと弱い正相関があり，塩素イオン，臭素イオン，ヨウ素イオンと相関が認められないことより，壁岩より溶出したものと解される。

火山性温泉の特徴といわれているヒ素は，塩素イオン，臭素イオン，ヨウ素イオンと正相関（臭素：危険率1%，ヨウ素：危険率5%，塩素：危険率10%），さらにゲルマニウムと正相関（危険率5%）が認められることより，相関関係からも岩漿起源といえる。

以上の考察により，別府温泉の特徴的な微量元素のうち，リチウム，ゲルマニウム，ヒ素，臭素，ヨウ素は岩漿起源であり，亜鉛は壁岩よりの溶出と解される。

硫化水素，亜硫酸ガス，無水硫酸および中間原子価の硫黄などの酸化された硫酸イオンと強い正相関を示す元素は，セレン，バナジウム，クロムである。

セレンは硫黄と同じく火山昇華物であるから，硫酸イオンと正相関を示すことは当然である。また，起源を同じくするリチウムとも弱い正相関が認められる。

バナジウム，クロムは塩基性の火成岩に多いとされているので，火山性水との接触により溶出されたものと解されるが，セレンとも強い正相関があるので，岩漿中の含有量は少ないといわれているが，岩漿起源のものも考慮すべきであろう。

バリウム，ストロンチウムはゲルマニウム，臭素，ヨウ素と強い相関があり，さらにバリウムはヒ素とも相関が認められるので，大部分は岩漿起源とも解される。

しかし，鉄輪地区の温泉水中の Ba/Sr は 0.41 で，火成岩の 1.67 とは異なる。

これは硫酸バリウムよりも硫酸ストロンチウムの溶解度が約30倍も大なることより説明しう

表10 鉄輪地区の微量

	Li	Cu	Ag	Au	Be	Sr	Ba	Zn	Cd	Ga	U	Ti
Li		-0.07	-0.22	+0.33	+0.08	+0.60	+0.47	+0.57	+0.51	+0.76	+0.55	-0.23
Cu	-0.07		-0.12	0.00	-0.31	-0.01	+0.31	+0.21	0.00	-0.43	+0.20	-0.12
Ag	-0.22	-0.12		+0.35	+0.79	-0.56	-0.63	+0.61	-0.66	+0.03	+0.08	-0.55
Au	+0.33	0.00	+0.35		+0.36	-0.36	-0.25	-0.14	-0.40	+0.60	+0.99	-0.51
Be	+0.08	-0.31	+0.79	+0.36		-0.31	-0.31	+0.82	-0.47	-0.21	+0.34	-0.52
Sr	+0.60	-0.01	-0.56	-0.36	-0.31		+0.91	+0.36	+0.96	+0.89	-0.28	+0.57
Ba	+0.47	+0.31	-0.63	-0.25	-0.31	+0.91		+0.26	+0.89	+0.69	-0.17	+0.65
Zn	+0.57	+0.21	+0.61	+0.14	+0.82	+0.36	+0.26		+0.22	-0.16	+0.23	-0.50
Cd	+0.51	0.00	-0.66	-0.40	-0.47	+0.96	+0.89	+0.22		0.00	-0.35	+0.64
Ga	+0.76	-0.43	+0.03	+0.60	-0.21	+0.89	+0.69	-0.16	0.00		-0.08	-0.58
U	+0.55	+0.20	+0.08	+0.99	+0.34	-0.28	-0.17	+0.23	-0.35	-0.08		-0.70
Ti	-0.23	-0.12	-0.55	-0.51	-0.52	+0.57	+0.65	-0.50	+0.64	-0.58	-0.70	
Zn	+0.33	+0.82	+0.26	+0.33	+0.40	+0.14	+0.82	+0.49	-0.46	-0.42	+0.65	-0.34
Ge	+0.66	+0.71	-0.38	+0.06	-0.23	+0.93	+0.93	+0.45	+0.82	+0.14	-0.05	+0.19
V	+0.49	+0.23	+0.58	+0.49	+0.78	-0.22	-0.19	+0.79	-0.40	+0.15	+0.88	-0.71
As	+0.44	-0.20	-0.10	-0.04	+0.13	+0.01	+0.89	+0.57	+0.70	-0.18	+0.04	+0.35
Cr	+0.06	-0.14	+0.31	+0.85	+0.51	-0.08	+0.02	+0.56	-0.24	+0.38	+0.94	-0.53
Mo	0.00	-0.14	-0.65	-0.12	-0.50	+0.59	+0.67	-0.31	+0.84	-0.14	-0.41	+0.87
Se	+0.72	-0.32	+0.38	+0.66	+0.61	-0.08	-0.21	+0.55	-0.22	+0.69	+0.82	-0.81
F	+0.75	-0.21	+0.14	-0.22	+0.38	+0.70	+0.51	+0.87	+0.59	+0.70	-0.01	0.00
Br	+0.49	+0.03	-0.30	-0.10	-0.20	+0.82	+0.88	+0.43	+0.66	+0.49	-0.06	+0.14
I	+0.59	-0.02	-0.55	-0.15	-0.02	+0.94	+0.94	+0.32	+0.86	+0.85	-0.09	+0.55
Ni	-0.28	-0.65	+0.56	+0.07	+0.23	-0.64	-0.82	+0.35	-0.33	-0.29	+0.01	-0.61
Cl ⁻	+0.18	+0.25	-0.59	+0.06	-0.22	+0.61	+0.69	-0.14	+0.65	+0.58	-0.14	+0.52
SO ₄ ²⁻	+0.66	-0.08	+0.55	+0.57	+0.79	-0.17	-0.24	+0.67	-0.36	+0.03	+0.83	-0.73

る。さらに、バリウム、ストロンチウムの元素/蒸発残留物は火成岩のバリウム $2.5 \times 10^{-2}\%$ 、ストロンチウム $1.5 \times 10^{-2}\%$ よりも小さい。

以上のことよりバリウム、ストロンチウムは岩漿起源でないとも説明しうるので、さらに詳細な検討が必要である。

相関係数をもとにして、相関のある元素を大別すると

(1) リチウム、バリウム、ストロンチウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、塩素、臭素、ヨウ素

成分間の相関係数

Zr	Ge	V	As	Cr	Mo	Se	F	Br	I	Ni	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
+0.33	+0.66	+0.49	+0.44	+0.66	0.00	+0.72	+0.75	+0.49	+0.59	-0.28	+0.18	+0.66
+0.82	+0.71	+0.23	-0.20	-0.14	-0.14	-0.32	-0.21	+0.03	-0.02	-0.65	+0.25	-0.08
+0.26	-0.38	+0.58	-0.10	+0.31	-0.65	+0.38	+0.14	-0.30	-0.55	+0.56	-0.59	+0.55
+0.33	+0.06	+0.49	-0.04	+0.85	-0.12	+0.66	-0.22	-0.10	-0.15	+0.07	+0.06	+0.57
+0.40	-0.23	+0.78	+0.13	+0.51	-0.50	+0.61	+0.38	-0.20	-0.02	+0.23	-0.22	+0.79
+0.14	+0.93	-0.22	+0.01	-0.08	+0.59	-0.08	+0.70	+0.82	+0.94	-0.64	+0.61	-0.17
+0.82	+0.93	-0.19	+0.89	+0.02	+0.67	-0.21	+0.51	+0.88	+0.94	-0.82	+0.69	-0.24
+0.49	+0.45	+0.79	+0.57	+0.56	-0.31	+0.55	+0.87	+0.43	+0.32	+0.35	-0.14	+0.67
-0.46	+0.82	-0.40	+0.70	-0.24	+0.84	-0.22	+0.59	+0.66	+0.86	-0.33	+0.65	-0.36
-0.42	+0.14	+0.15	-0.18	+0.38	-0.14	+0.69	+0.70	+0.49	+0.85	-0.29	+0.58	+0.03
+0.65	-0.05	+0.88	+0.04	+0.94	-0.41	+0.82	-0.01	-0.06	-0.09	+0.01	-0.14	+0.83
-0.34	+0.19	-0.71	+0.35	-0.53	+0.87	-0.81	0.00	+0.14	+0.55	-0.61	+0.52	-0.73
	-0.10	+0.79	+0.63	+0.73	-0.40	+0.36	+0.20	-0.20	+0.17	-0.71	+0.36	+0.60
-0.10		-0.21	+0.81	-0.49	+0.80	-0.03	+0.77	+0.96	+0.73	+0.10	+0.73	-0.16
+0.79	-0.21		+0.06	+0.88	-0.72	+0.81	+0.39	-0.31	-0.11	-0.10	-0.52	+0.95
+0.63	+0.81	+0.06		+0.38	+0.55	-0.01	+0.55	+0.97	+0.90	-0.54	+0.75	+0.01
+0.73	-0.45	+0.88	+0.38		-0.30	+0.88	+0.30	-0.06	+0.12	-0.12	-0.13	+0.88
-0.40	+0.80	-0.72	+0.55	-0.30		-0.52	-0.05	+0.62	+0.70	-0.80	+0.91	-0.66
+0.36	-0.03	+0.81	-0.01	+0.88	-0.52		+0.47	-0.12	+0.01	+0.13	-0.26	+0.95
+0.20	+0.77	+0.39	+0.55	+0.30	-0.05	+0.47		+0.63	+0.64	+0.04	+0.18	+0.47
-0.20	+0.96	-0.31	+0.97	-0.06	+0.62	-0.12	+0.63		+0.56	+0.32	+0.78	-0.27
+0.17	+0.73	-0.11	+0.90	+0.12	+0.70	+0.01	+0.64	+0.56		-0.43	+0.71	-0.07
-0.71	+0.10	-0.10	-0.54	-0.12	-0.80	+0.13	+0.04	+0.32	-0.43		+0.03	+0.05
+0.36	+0.73	-0.52	+0.75	-0.13	+0.91	-0.26	+0.18	+0.78	+0.71	+0.03		-0.42
+0.60	-0.16	+0.95	+0.01	+0.88	-0.66	+0.95	+0.47	-0.27	-0.07	+0.05	-0.42	

(2) 銀，金，ベリリウム，亜鉛，ウラン，バナジウム，クロム

(3) チタン，モリブデン

の3群にわけられる。

(1)は岩漿起源の元素であり，(2)，(3)は主として火山性水と壁岩との接触反応により溶出した元素と考えられる。

また(2)と(3)は逆相関の関係にあるから，異なる水系より混入したものと解される。

以上は相関関係のみを基礎として、微量元素の起源を論じたものであり、現段階ではあくまでこれは仮説である。しかし、近い将来には、なんらかの実験的方法により、これらは直接証明されるであろう。

別府の各地区における微量成分と陰イオン主成分との相関関係の差異を知るために、旧市内の天然砂湯、霊潮泉と鉄輪地区との両者で、塩素イオン、硫酸イオンと微量成分間の相関³⁴⁾を比較した。

塩素イオンと相関のある銅、モリブデン、フッ素、硫酸イオンと相関のある銀、ヒ素、亜鉛、クロムは両地区とも同一傾向を示すが、チタンは異なる。

すなわち、チタンは鉄輪地区では硫酸イオンと負相関であるが、天然砂湯、霊潮泉では正相関を示す。

別府温泉の Ti/Fe は亀川、旧市内が大きく鉄輪は小さい。亀川、旧市内の温泉では重炭酸イオンを主とする水系の混入が多く、鉄輪は少ない。このことより、チタンは重炭酸水系により多く溶解していると考えれば説明しうる。

チタンの例から明らかなように、微量成分と主成分との相関関係は、その温泉水の成因により異なるので、温泉水中の微量成分の起源を一般的に論ずることは、誤った結論を導く恐れがある。

しかし、他の因子を考慮しながら、狭い範囲の地域に適用するには、相関関係は有力な手段と考えられる。

2-3 微量成分の溶存状態

温泉成分の溶存状態は一般に、温泉水の湧出条件とその酸化還元電位により決定される³⁵⁾。

この見地より、ベリリウム、カドミウム、ウラン、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、セレンに関してはすでに論及されている。

温泉は高温高圧の条件のもとでつくられ、これが地上に湧出してはじめて常圧の平衡系に達する。したがって、常圧下における温泉の pH と酸化還元電位の関係のみで溶存状態を論ずるのは早計であるが、大略の推定にはこの方法が現在では使われている。

一例として、ゲルマニウムの溶存状態につき述べる。

GeCl_4 として火山性水に溶存すると考えられるゲルマニウムは、加水分解をうけて湧出時には、 H_2GeO_3 またはこれの重合した $\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ として温泉水に溶存すると推定される。

鉄輪地区の酸性泉の酸化還元電位は、 $+0.5\text{V}$ 前後であるから、この温泉水には HGeO_3^- または $\text{HGe}_5\text{O}_{11}^-$ などの錯イオンとして溶存すると思われる。

これを確認するため、pH 2.90、酸化還元電位 465mV、ゲルマニウム含有量 $150\mu\text{g/l}$ (1953年)の十万地獄を試料として、4種類のイオン交換樹脂をH型、Na型、OH型、Cl型として使用し、ゲルマニウムの捕集を試みた。

その成績を表11に示す。

表11のごとく、ゲルマニウムは強塩基型陰イオン交換樹脂により、完全に捕集されることが明らかとなった。

よって、錯イオンの形ではイオン交換樹脂に対する吸着性が増すことも考慮に入れば、ゲルマニウムは陰イオンとして溶存していると推定される。

したがって、温泉成分の溶存状態を常圧の平衡下での pH と酸化還元電位の関係をもとにして推定しても、大きな誤りは生じないものと思われる。

2-4 鉄輪地区の温泉水と温泉沈澱物中の微量成分との比較

鉄輪地区の温泉水と温泉沈澱物中の微量成分を表12に示す。

温泉沈澱物中の微量成分は，ラジウムを除きクラーク数の10~10⁴倍も濃縮されている。

この濃縮の機構は，主として共沈現象も含めた吸着現象と考えられ，その含有量の多少は，溶存イオンの安定度と溶解度にも関連するが，吸着基体たる沈澱物の組成やその吸着能の強弱によって左右される。

たとえば，十万地獄の負帯電の珪酸質沈澱物は，バナジウムを吸着する。

セレン，ラジウムは珪酸質沈澱物に吸着しやすいためか，十万地

表 11 イオン交換樹脂による十万地獄温泉水中のゲルマニウムの捕集

	イオン交換樹脂の種類		ゲルマニウム	
1	アンバライト IR 120 強酸型陽イオン交換	HR 型	流出液	+
			回収液	-
2	アンバライト IRC 50 弱酸型陰陽イオン交換	NaR 型	流出液	+
			回収液	-
		HR 型	流出液	+
			回収液	-
3	アンバライト IRA 400 強塩基型陰イオン交換	ROH 型	流出液	-
			回収液	+
4	アンバライト IRA 410 強塩基型陰イオン交換	ROH 型	流出液	-
			回収液	+
		RCl 型	流出液	+
			回収液	-

表 12 鉄輪地区の温泉水と温泉沈澱物中の微量成分

元 素 名	Ag		Au		Cd		V		Se		Ra	
	温泉水	沈澱物	温泉水	沈澱物	温泉水	沈澱物	温泉水	沈澱物	温泉水	沈澱物	温泉水	沈澱物
	μg/l	μg/g	μg/l	μg/g	μg/l	μg/g	μg/l	μg/g	μg/l	μg/g	×10 ⁻¹² g/l	×10 ⁻¹² g/g
海	26.0	406	2.2	22.4	—	—	90	570	56.4	31.7	0.25	10.67
十 万	12.4	933	0.5	56.5	101.0	1.1	38	459	12.8	19.2	0.00	0.26
雷 園	17.6	418	1.8	26.9	—	—	27	360	—	—	—	—
柴 石	24.8	331	0.5	11.7	4.4	7.2	37	536	6.6	14.9	0.13	0.17
血 ノ 池	39.9	383	0.7	23.3	1.5	19.6	—	—	27.0	9.8	6.47	0.98
竜 巻	25.8	—	1.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—

獄の沈澱物に多く，酸化鉄沈澱物である血ノ池地獄には，カドミウムが多い。

このように，珪酸質沈澱物にはバナジウム，セレン，ラジウム，酸化鉄沈澱物にはカドミウムが多く，沈澱物の組成により，その含有量は異なる。

金，銀については，温泉水と沈澱物中の含有比が同じことより，沈澱物の組成には関係なく，0.5V 附近の酸化還元電位にある金，銀は単体として溶存し，コロイドとして共沈するものと解される。

以上，別府温泉の泉質と，微量成分の大略を述べて，この報文を終る。

(終りに「別府温泉のシンポジウム」で報告の機会を与えて載いた第19回日本温泉科学会会

長八田秋教授に厚く謝意を表するとともに、泉質の分類をしていただいた野崎教官、中村、小林両研究補助員、相関係数の計算をしていただいた橋永教官に深く感謝する。

文 献

- 1) 佐藤光一・矢野行雄：大分県温泉調査研究会報告, No. 14, 36 (1963).
- 2) Allen, E.L., Day, A.L. : *J. Geol.* **32**, 1183 (1924).
- 3) Dole, M. : *J. Chem. Phys.* **4**, 778 (1936).
- 4) White, D. E. : *Bull. Geol. Soc. Am.*, **68**, 1637 (1957).
- 5) 野満隆治・池田亮二郎・瀬野錦藏：地球物理, **2**, 1 (1938).
- 6) 川上弘泰：温研紀要, **12**, 1 (1960).
- 7) 山下幸三郎：大分県温泉調査研究会報告, No. 16, 44 (1965).
- 8) 川上弘泰：日化中国四国九州合同常会発表 (1958).
- 9) 古賀昭人：温泉科学, **10**, 34 (1959).
- 10) 古賀昭人：同上, **10**, 42 (1959).
- 11) 川上弘泰：同上, **9**, 112 (1958).
- 12) 松浦新之助・国分信英・脇元作郎・時政素雄・古賀昭人：温研紀要, **7**, 43 (1955).
- 13) 川上弘泰・古賀昭人・野崎秀俊：日化, **77**, 1327 (1956).
- 14) 川上弘泰・古賀昭人・野崎秀俊：同上, **77**, 1785 (1956).
- 15) 古賀昭人：同上, **78**, 1713 (1957).
- 16) 川上弘泰・古賀昭人・野崎秀俊：同上, **78**, 642 (1957).
- 17) 古賀昭人：同上, **79**, 461 (1958).
- 18) 古賀昭人：同上, **78**, 1717 (1957).
- 19) 古賀昭人：同上, **80**, 362 (1959).
- 20) 古賀昭人：同上, **80**, 1249 (1959).
- 21) 古賀昭人：同上, **80**, 365 (1959).
- 22) 川上弘泰：第11回日本温泉科学会発表 (1958).
- 23) 古賀昭人：日化, **80**, 369 (1959).
- 24) 古賀昭人：同上, **82**, 1476 (1961).
- 25) 野崎秀俊：大分県温泉調査研究会報告, No. 12, 12 (1961).
- 26) 古賀昭人：同上, No. 12, 8 (1961).
- 27) 古賀昭人：同上, No. 13, 7 (1962).
- 28) 野崎秀俊：同上, No. 13, 13 (1962).
- 29) 古賀昭人・橋永熙子：同上, No. 14, 9 (1963).
- 30) 古賀昭人：同上, No. 15, 45 (1964).
- 31) 橋永熙子：第16回日本温泉科学会発表 (1963).
- 32) 川上弘泰・橋永熙子：大分県温泉調査研究会報告, No. 15, 38 (1964).
- 33) 中村久由・前田憲二郎：地質調査所月報, **9**, 41 (1964).
- 34) 古賀昭人：温研紀要, **13**, 102 (1961).
- 35) 古賀昭人：同上, **13**, 205 (1961).