

昭和 44 年 3 月

原 著

群馬県万座温泉およびその沈殿物中のヒ素

東京都立大学理学部化学教室 野 口 喜三雄・中 川 良 三

(昭和 43 年 12 月 1 日受理)

Arsenic in Thermal Waters and Deposits of Manza Hot Springs, Gumma Prefecture

Kimio NOGUCHI and Ryozo NAKAGAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Acid waters of Manza Hot Springs in Gumma Prefecture are richer in sulfuric acid than in hydrochloric acid. The highest Cl^- and SO_4^{2-} contents of the waters are 1206 mg/l and 4878 mg/l respectively. The highest arsenic content is 17.4 mg/l of Karabuki Spring and 6.7 mg/l of Tachibana Spring. The content of lead is as much as 0.82 mg/l in Tachibana Spring. The highest hydrogen sulfide content is 793 mg/l of Tachibana Spring and 780 mg/l of Okumanza Spring. The composition of the yellow sulfides collected from Tachibana Spring were found to be AsS_2 , while the red sulfides from Karabuki spring were arsenic sulfides containing a small amount of lead.

Therefore, the red arsenic sulfides from Karabuki Spring can not be called realgar. Those substances are quite similar to the red sulfides from Tamagawa and Osoreyama Hot Springs.

I 諸 言

万座温泉は、群馬県北西部の山地、草津白根山の西側山腹に位置し、草津温泉と並んでわが国でも典型的な火山性温泉の一つに数えられている。標高 1,740 m の位置にある。

万座温泉付近の地質は太田¹⁾によると、高井熔岩とこれを覆う新期の横手山熔岩および草津白根熔岩からなっている。このうち高井熔岩は、上信越国境付近一帯に広く分布するもので、黒色の緻密な複輝石安山岩を主体とする。万座の噴気、及び温泉はすべてこの高井熔岩地帯に存在する。万座温泉は姥湯、塩湯、苦湯、蒸湯、滝湯、千人風呂、地熱、大苦湯、空噴等からなっている。図 1 に万座温泉の源泉分布を示す。

従来の研究状況を見ると、万座温泉に関しては綿拔²⁾や中村³⁾および野口⁴⁾らにより地球化学的研究がなされている。その結果によれば、万座温泉の温泉水には、多量のヒ素および硫化素が含まれている。ヒ素含量の大きい源泉として、空噴 $\text{As } 4.5 \text{ mg/l}^{(2)}$ 、橘 $\text{As } 7 \text{ mg/l}^{(2)}$ 水

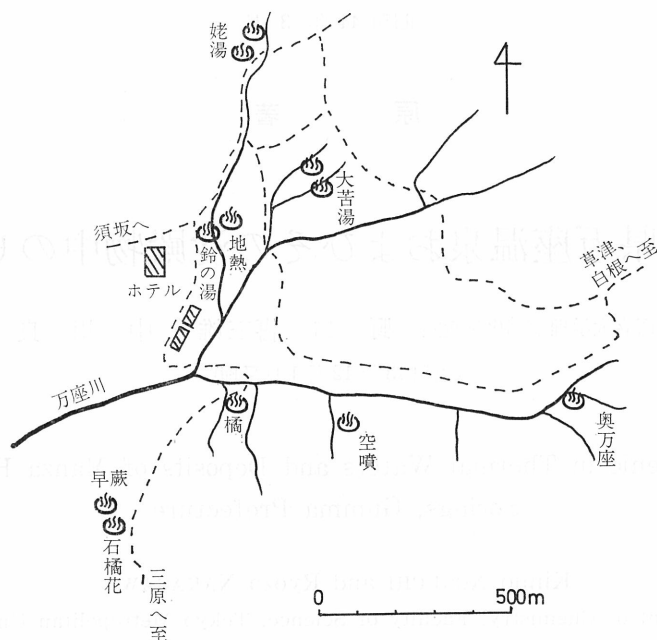


図1 万座温泉における源泉の分布

があり、硫化水素の最も多いものとして奥万座温泉 H_2S 719 $\text{mg/l}^{(3)}$ 、大苦湯 H_2S 220 $\text{mg/l}^{(4)}$ 等が存在する。著者らは、万座温泉の温泉水のヒ素及び硫化水素含量、その他関連せる二、三の元素を調べると共に、温泉沈殿物中特にヒ素の硫化物について、その組成を究明する目的をもって本研究を行なった。

II 分 析 法

温泉水の試料は 1968 年 7 月現地に出張し 20 ヶ所の源泉を 2l のポリエチレン製容器に採水し、実験室へ持ち帰って分析を行なった。

測定方法は、著者らによる青森県恐山温泉に関する報告⁵⁾ の中に示したものと同一なるをもって、ここには省略する。

III 分析結果およびその考察

分析結果を表 1 に示す。温泉水は、全般的に硫酸酸性型であり、秋田県玉川温泉⁶⁾ や青森県恐山温泉⁵⁾ のような $\text{Cl} > \text{SO}_4$ 型とは異なる。空噴、地熱、鈴の湯等の湧水は、高い塩素含量をもち、変質帯の周辺部に位置する湧泉ほど塩素含量が少ない。ヒ素含量は、空噴が 15.3~17.4 mg/l 、橘は 6.7 mg/l を示し、共に著しく大きい。他の源泉はヒ素含量 0.005~0.69 mg/l を示し低い値である。硫化水素は橘源泉が一番大きく 793 mg/l を示し、奥万座源泉の 780 mg/l がこれに次ぐ。空噴および地熱は硫化水素の臭気を有するが、採取した温泉水中には硫化水素はほとんど含まれていなかった。これらの源泉にては、高温であるため温泉水が地表

表 1

番号	源泉名	測定年月日	Temp. (°C)	pH	As (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Pb (mg/l)
1	空 噴 1	1968.7.16	96.0	1.7	17.4	0.1	1206	4720	0.50
2	空 噴 2	1968.7.16	90.0	1.8	15.3	0.1	966	4171	0.60
3	空 噴 3	1968.7.18	94.0	1.7	15.4	0.1	1160	4878	0.82
4	橘	1968.7.16	31.5	4.1	6.7	793	75	382	0.00
5	奥 万 座	1968.7.17	57.1	3.0	0.49	780	61	378	0.02
6	姥 湯 1	1968.7.17	85.0	2.8	0.28	130	163	775	0.01
7	姥 湯 2	1968.7.17	53.0	2.3	0.28	59	90	705	0.02
8	石 楠 花 1	1968.7.17	92.0	7.5	0.34	0.0	2	190	0.01
9	石 楠 花 2	1968.7.17	93.5	1.9	0.39		2	4548	0.02
10	早 蕨 1	1968.7.17	78.0	5.9	0.51	0.1	6	186	0.02
11	早 蕨 2	1968.7.23	78.0	6.3	0.01		0.5	155	0.03
12	鈴 の 湯 1	1968.7.17	94.0	2.2	0.69	0.1	219	1207	0.00
13	鈴 の 湯 2	1968.7.17	95.0	2.3	0.33	1	297	1095	0.00
14	地 熱	1968.7.17	91.0	2.2	0.55	0.1	52	1061	0.03
15	大 苦 湯 1	1968.7.17	69.0	2.1	0.23	418	130	1022	0.00
16	大 苦 湯 2	1968.7.17	66.0	2.1	0.28	254	135	1099	0.01
17	大 苦 湯 3	1968.7.17	67.0	2.1	0.44	290	134	982	0.00
18	白 滝 の 湯	1968.7.21	69.0	2.2	0.03		168	997	0.00
19	銅 粉 の 湯	1968.7.22	38.0	3.0	0.01		75	290	0.00
20	銅 粉 の 湯	1968.7.22	49.0	2.9	0.005		44	232	0.00

付近に湧出すると、沸騰し、溶存する硫化水素は水蒸気と共に温泉水から分離上昇し逃失したためであろう。実際に空噴源泉および地熱源泉付近においては、源泉より高い位置に硫気孔があり、大量の遊離イオウの析出しているのが見られる。鉛含量は空噴源泉が 0.50~0.82 mg/l で比較的多く、他の源泉は非常に少ない。橘源泉には、ヒ素と硫化水素が多く含まれているが、他の成分はきわめて少なかった。

IV 温泉沈殿物

ヒ素の硫化物と思われる黄色および赤色沈殿物は、温泉水中のヒ素含量が比較的多い空噴源泉と橘源泉の湧出口の付近に沈積していたほか地熱の鈴の湯付近の岩石にも古い沈殿物が見られた。

空噴源泉の沈殿物は黄、橙、赤色のものが混在している。噴気により腐蝕され、カオリン質化した安山岩の割目に、赤色の疥癬状沈殿物が多量に付着していた。空噴から湧出する水には、硫化水素が殆ど含まれていないが、空噴の周辺には遊離イオウが多量に見られるから、空噴の熱水中に含有されていた硫化水素は、地表面付近で沸騰により逃失したものと想像される。

橘源泉は 31.5°C, pH 4.1 の弱酸性泉であり、ヒ素 6.7 mg/l, 硫化水素 793 mg/l 含まれている。生成された黄色のヒ素の硫化物は泥状を呈し、多量の遊離イオウの沈積物の表面

に付着していた。橘源泉の温泉水には鉛が含有されず、赤色の鉛を含むヒ素の硫化物は生成されていない。

地熱の鈴の湯付近に、鉛を含むヒ素の硫化物である古い赤色沈殿物が存在する。しかし、現在の鈴の湯源泉は、ヒ素および鉛含量が小さく、新しい赤色沈殿物は見られない。

採取した沈殿物について発光分光分析を行なったところ、黄色沈殿物においてはヒ素の強いスペクトル線が検出されたが、鉛のスペクトル線は検出されなかった。また、赤色沈殿物については、何れもヒ素のスペクトル線のほか、鉛の強いスペクトル線が検出された。

沈殿物の化学分析および X 線回折の結果を表 2 に示した。

表 2

沈 殿 物	番 号 源 泉 名 色		1	2	3	4
			橋 黄	空噴 赤	空噴 赤	空噴 赤
	遊離イオウ	%	87.75	0.34	0.20	0.12
沈殿物から遊離イオウを抽出した残渣の組成	ヒ素と結合せるイオウ	%	41.18	41.70	40.53	24.74
	ヒ 素	%	42.28	54.23	53.62	37.72
	鉛	%	0.00	2.43	2.44	1.57
	そ の 他*	%	16.54	1.64	3.41	35.97
	原 子 比	S/As	2.25	1.80	1.79	1.53
	原 子 比	Pb/As	0.00	0.016	0.016	0.015
	X 線回折によるヒ素の硫化物の状態		無定形	無定形	無定形	無定形

註 * その他は主として岩石の微細片及びその分解物

X 線回折は、沈殿物中の遊離イオウを二硫化炭素によって完全に除去した後検した。その結果、ヒ素の硫化物について、すべての試料は無定形であることが判明した。

橘源泉から採取した黄色沈殿物は、遊離イオウが 87.75% 含まれていることが判明した。また、遊離イオウを除去した残渣中のヒ素の硫化物は、組成が AsS_2 に近く、この値は秋田県玉川温泉⁶⁾ 並に栃木県那須湯元の黄色沈殿物と類似する。

空噴源泉で採取した赤色沈殿物は、ヒ素 54.23%、鉛 2.43%、ヒ素 53.62%、鉛 2.44% を示した。ヒ素と結合せるイオウとヒ素との原子比 S/As は 1.79, 1.80 であり、この値は玉川温泉湯川川床より採取した赤色沈殿物中のヒ素の硫化物の原子比 S/As=1.86~1.90⁶⁾ に近似する。

鈴の湯付近で見出された古い赤色沈殿物の試料は変質した母岩を多量に含み、ヒ素 37.72%、鉛 1.57%、ヒ素と結合せるイオウ 24.74% を示した。ヒ素と結合せるイオウとヒ素との原子比 S/As は 1.53 を示した。この値は、玉川温泉の古い赤色沈殿物のヒ素と結合せるイオウとヒ素との原子比 S/As=1.47~1.74⁶⁾ と一致し、組成は、およそ As_2S_3 で表わされる。

また赤色沈殿物中の Pb/As 比 (原子) は空噴源泉の沈殿物では 0.016、鈴の湯の赤色沈殿物では 0.015 を示した。この値は青森県恐山温泉の赤色沈殿物中の Pb/As 比 (原子) 0.014⁶⁾ と一致する。

総 括

万座温泉の温泉水は二、三を除けば酸性であり、塩酸より硫酸に富んでいる。Cl 最高 1206 mg/l, SO_4^{2-} 最高 4878 mg/l を示した。ヒ素含量については空噴源泉 15.3~17.4 mg/l, 橘源泉 6.7 mg/l を示した。その他の源泉はきわめて含量が小さい。硫化水素含量はきわめて高く、橘源泉 793 mg/l, 奥万座温泉 780 mg/l を示した。鉛含量は空噴源泉が 0.82 mg/l を示した。この値は秋田県玉川温泉の鉛含量 1.6 mg/l より小さい。

温泉沈殿物としてのヒ素の硫化物は、空噴源泉、橘源泉および鈴の湯付近で見出された。分析の結果、これらヒ素の硫化物はすべて X 線回折で無定形であり、黄色のヒ素の硫化物は、ヒ素と結合したイオウとヒ素との原子比 S/As は 2.25 を示し、秋田県玉川温泉の黄色沈殿物と類似する。赤色の硫化物は、ヒ素と結合せるイオウとヒ素との原子比 S/As は 1.53~1.80 を示し、玉川温泉の赤色沈殿物の 1.47~1.90 および恐山温泉の値 1.47~1.62 とよく一致している。また万座温泉の赤色沈殿物中の Pb/As 比 (原子) は 0.015~0.016 を示し、恐山温泉の値 0.014 と一致している。したがって、万座温泉の赤色のヒ素の硫化物は、S/As 比 (原子) が 1.53~1.80 であり、鉛を著量に含有するもので、玉川温泉および恐山温泉の赤色沈殿物と同種類のものである。

文 献

- 1) 太田良平: 1/5 万地質図幅, 草津および同説明書, 地質調査所 (1957).
- 2) K. Watanuki: Sci. Papers College of General Education, Univ. of Tokyo, **13**, 191 (1963).
- 3) 中村久由: 地調報告, 192 号, 28 (1962).
- 4) 野口喜三雄・一国雅巳・荒木 匡・西井戸敏夫・野口 暁・中川良三: 温泉科学, **17**, 9 (1966).
- 5) 野口喜三雄・中川良三: 日化 (投稿中).
- 6) K. Noguchi, R. Nakagawa: Proc. Japan Acad. **45**, 45 (1969).
- 7) 池田長生: 日化, **76**, 1071 (1955).