

# 群馬県四万温泉の地球化学的研究

東邦大学化学教室 野口喜三雄・相川嘉正・今橋正征・国友香子・米田礼子

東京都立大学理学部化学教室 荒木 匡

(昭和48年12月1日受理)

## Geochemical Studies of Shima Hot Springs in Gumma Prefecture

Kimio NOGUCHI, Kasho AIKAWA, Masayuki IMAHASHI, Kyoko KUNITOMO  
and Reiko MAIDA

Department of Chemistry, College of General Education, Toho University

Tadashi ARAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

### ABSTRACT

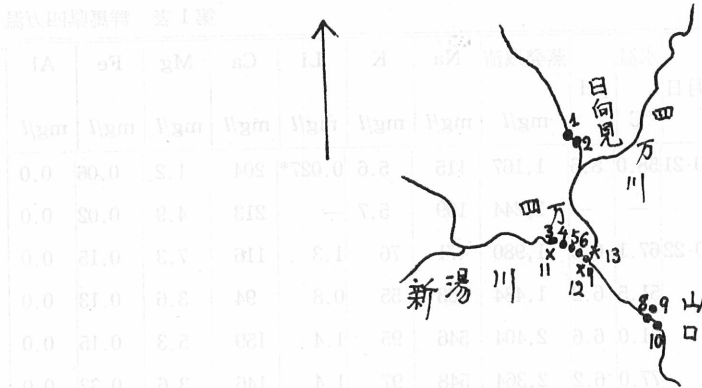
The Shima Hot Springs are well known in Japan from ancient times. The authors made an investigation of major and minor components of those springs October 21 to 23, 1971 and obtained the following results: (1) Water temperature 51-81°C, pH 6.2-8.6, evaporated residues 1167-2404mg/l, Na 109-549, K 5.6-97mg/l, Li 0.03-1.4mg/l, Ca 116-213mg/l, Mg 1.2-7.3mg/l, Fe 0.02-0.32mg/l, Al 0mg/l, NH<sub>4</sub> 0.00-0.16mg/l, Mn 0.043-1.01mg/l, Cl 39-960mg/l, SO<sub>4</sub> 200-652mg/l, alkalinity 0.27-1.29meq/l, SiO<sub>2</sub> 38-117mg/l, HBO<sub>2</sub> 1.7-66mg/l, CO<sub>2</sub> 0-47mg/l, H<sub>2</sub>S 0mg/l, PO<sub>4</sub> 0.08-2.31mg/l, Mo 0.0002-0.0046mg/l, V 0.0002-0.0010mg/l, As 0.06-1.40mg/l, Zn 0.006-0.020mg/l, Th 0.11×10<sup>-5</sup>-8.0×10<sup>-5</sup>mg/l (2) The hot waters in this district are classified into three types. The first is the water of Iwane Hot Spring containing a small amount of free carbon dioxide, rich in salts and high in temperature. The second is the hot water of Yamaguchikan Spring, high in alkalinity, but not so rich in salts. The third is the hot water of Gomuso Spring, poor in salts, but high in pH-value, and in Ca, SO<sub>4</sub> and Th content.

### 1. 緒 言

群馬県四万温泉は古くより著名な温泉であって、その化学成分については古くは内務省衛生試験所等にて分析した結果が多数報告されている<sup>1)</sup>。然しこれらの報告の多くは温泉の主成分に関する報告であって、その微量成分に関しては今日も尙未知の部分が少くない。著者等は1964年白根火山及びその周辺の温泉を地球化学的に精査した際四万温泉についてもその主成分並に微量成分を調査し本誌に報告した<sup>2)</sup>。今回は1971年10月21日～23日の3日間四万温泉へ出張し、日向見温泉の御夢想の湯、四万温泉の田村旅館竜宮の湯、岩根の湯、塩の湯、共同湯、山口の山口館、鍾寿館、三木屋等の湯について精査したほか、四万温泉附近の川水についても比較のため調査した。また化学成分に関しては前回調査した成分のほか、蒸発残渣、アルカリ度、NH<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、HBO<sub>2</sub>、PO<sub>4</sub>、Mo、Th等についても調査したのでここに報告する。

### 2. 分析 方 法

分析方法は前報<sup>2,3,4)</sup>と同様であるからここには省略する。但し蒸発残渣は温泉水の一定量を



第1図 採水点の位置  
 ●: 温泉    ×: 河水

白金皿にとり蒸発乾涸して後、 $110^{\circ}\text{C}$ で乾燥し秤量したものである。アンモニアは鉄を除去した後ネスラー試薬を用いて比色法で定量した。シリカの分析には重量分析法を採用した。リン酸の定量にはモリブデン青による比色法を用いた。また、トリウムは試料水 10~20l を取り、これに塩化アンモニウム、塩化第二鉄、過酸化水素を加え良くかきまぜて後アンモニアで中和し、一夜放置後水酸化第二鉄の沈殿を集めて実験室へ持帰り、名古屋工業大学神谷宏教授に依頼して放射化分析したものである。

### 3. 分析結果

採水の位置は第1図に示す通りである。

分析結果を第1表に示した。又この分析結果と前回(1964年)の調査結果との比較を第2表に示した。

#### (1) 温度

水温は田村旅館岩根湯の  $81.0^{\circ}\text{C}$  が最高である。この温度を1964年岩根の湯  $82^{\circ}\text{C}$  と比較すると大きい変化は認められない。一般に1971年の温度を1964年の温度と比較すると、竜宮湯は幾分低下し、塩の湯、共同湯、御夢想の湯、三木屋等は上昇している。共同湯の水量の増加並に水温の上昇は傍を流れる新湯川の川床にコンクリートの堰提を設けた結果、川水の水位が上昇した為と思われる。

尚又山口の三木屋(旧竹の屋)の温度上昇は湧出口が若干変化しているためのものである。

#### (2) pH

pH の最大値は日向見温泉御夢想の湯の8.6である。四万温泉田村旅館の竜宮湯、岩根湯、塩の湯、共同湯等は何れも少量の遊離炭酸を含有し、pH は6.2~6.6である。四万川の最も下流に位する山口の山口館、鍾寿館、三木屋等の湯は何れも pH 7.2 を示し、稍アルカリ性に傾いている。1971年の値を1964年の値と比較すると田村旅館の塩の湯は減少し、日向見温泉の御夢想の湯は増大している。この原因は不明であるが、採水される水の状態にも関係しているかも知れない。

第1表 群馬県四万温泉

番号	試料名	測定年月日	水温		蒸発残渣 mg/l	Na mg/l	K mg/l	Li mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l	Al mg/l
			°C	pH								
(1)	日向見温泉御夢想湯	1971・10・21	58.0	8.6	1,167	115	5.6	0.027*	204	1.2	0.06	0.0
(2)	"    靈泉	"    "	—	—	1,244	109	5.7	—	213	4.9	0.02	0.0
(3)	田村旅館竜宮湯(右)	1971・10・22	67.1	6.3	1,980	471	76	1.3	116	7.3	0.15	0.0
(4)	"    (左)	"    "	51.5	6.2	1,484	363	55	0.8	94	3.6	0.13	0.0
(5)	田村旅館岩根湯	"    "	81.0	6.6	2,404	546	95	1.4	159	5.3	0.15	0.0
(6)	田村旅館塩ノ湯	"    "	77.0	6.2	2,364	548	97	1.4	146	3.6	0.32	0.0
(7)	共    同    湯	"    "	64.3	6.4	1,975	435	67	0.9	152	5.1	0.25	0.0
(8)	山    口    館	"    "	55.0	7.2	1,550	306	26	0.6	168	2.9	0.16	0.0
(9)	鍾    寿    館	"    "	58.2	7.2	1,478	296	23	0.5	162	2.7	0.05	0.0
(10)	三木屋(旧竹ノ屋)	"    "	59.8	7.2	1,485	294	22	0.6	160	4.6	0.12	0.0
(11)	新湯川(竜宮湯前)	"    "	10.9	6.2	58	5.4	0.6	—	5.6	0.8	0.08	—
(12)	"    (共同湯前)	"    "	16.2	6.6	210	36.8	5.7	—	16.0	1.3	0.06	—
(13)	四万川(新湯川と合流する直前)	"    "	10.6	4.5	93	5.6	0.5	—	11.6	1.2	0.04	—

註 : \* 1964年に分析した値である。

第2表 四万温泉の水温並

源    泉    名	測定年月日	水    温 °C	pH	Na mg/l	K mg/l	Li mg/l	Ca mg/l
田村旅館塩ノ湯	1964・9・23	74.0	6.7	532	68.7	1.69	152
"    "	1971・10・22	77.0	6.2	548	97	1.4	146
田村旅館岩根湯	1964・9・23	82.0	6.8	526	71.1	1.93	168
"    "	1971・10・22	81.0	6.6	546	95	1.4	159
田村旅館竜宮湯	1964・9・23	73.0	6.4	512	67.8	1.60	132
"    "	1971・10・22	67.1	6.3	471	76	1.3	116
共    同    湯	1964・9・23	56.0	6.6	342	40.4	0.947	158
"    "	1971・10・22	64.3	6.4	435	67	0.9	152
日向見温泉御夢想湯	1964・9・23	50.0	8.1	88	3.3	0.027	172
"    "	1971・10・21	58.0	8.6	115	5.6	—	204
日向見温泉御夢想源泉	1964・9・23	56.0	7.9	103	4.2	—	200
"    "	1971・10・21	—	—	109	5.7	—	213
山口温泉三木屋(旧竹ノ屋)	1964・9・24	54.0	7.2	268	19.0	0.771	162
"    "	1971・10・22	59.8	7.2	294	22	0.6	160

## 泉の化学組成

査表系表 (8)

Alkali-nity M.O mg/l	NH <sub>4</sub> mg/l	Mn mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	HBO <sub>2</sub> mg/l	遊離 CO <sub>2</sub> mg/l	H <sub>2</sub> S mg/l	PO <sub>4</sub> mg/l	Mo mg/l	V mg/l	Zn mg/l	Th mg/l
0.27	0.000	0.043	39	643	38	1.7	0	0.0	0.08	0.0046	0.0010	0.017	8.0×10 <sup>-5</sup>
0.28	0.016	—	41	652	38	2.6	0	0.0	0.09	—	—	—	—
0.68	0.160	0.87	800	269	101	60	41	0.0	1.96	0.0008	0.0010	0.015	—
0.54	0.112	0.58	599	200	77	43	35	0.0	1.54	0.0002	<0.0002	0.020	—
0.84	0.112	0.96	947	353	109	65	26	0.0	2.31	0.0014	<0.0002	0.013	0.11×10 <sup>-5</sup>
0.85	0.160	1.01	960	327	117	66	47	0.0	2.24	0.0012	<0.0002	0.010	—
0.73	0.128	0.74	700	367	99	47	28	0.0	1.82	0.0011	<0.0002	0.018	—
1.29	0.000	0.23	532	302	70	38	12	0.0	1.51	0.0033	0.0005	0.006	1.6×10 <sup>-5</sup>
1.20	0.000	0.17	497	295	65	32	10	0.0	1.33	0.0026	<0.0002	0.007	—
1.23	0.000	0.16	477	296	58	34	12	0.0	1.47	0.0031	<0.0002	0.007	—
0.09	0.000	—	7	36	—	2.5	—	—	0.35	—	—	—	—
0.12	0.000	—	65	84	—	3.2	—	—	0.28	—	—	—	—
0.03	0.000	—	8	77	—	2.5	—	—	0.07	—	—	—	—

## に学組成成の変化

Mg mg/l	Fe mg/l	Al mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	H <sub>2</sub> S mg/l	CO <sub>2</sub> mg/l	Mn mg/l	V mg/l	Zn mg/l
2.52	0.50	0	946	336	0	30	0.67	0.002	0.18
3.6	0.32	0	960	327	0	47	1.01	<0.0002	0.010
3.12	0.41	0	927	374	0	15	0.561	0.0016	0.11
5.3	0.15	0	947	353	0	26	0.96	<0.0002	0.013
2.84	0.27	0	887	309	0	33	0.492	0.0016	0.00
7.3	0.15	0	800	269	0	41	0.87	0.0010	0.015
1.44	0.22	0	552	398	0	12	0.451	0.0006	0.00
5.1	0.25	0	700	367	0	28	0.74	<0.0002	0.018
0.96	0.08	0	30.8	543	0	0	0.041	0.0018	0.00
1.2	0.06	0	39	643	0	0	0.043	0.0010	0.017
1.28	0.23	0	38	616	0	—	0.042	痕跡	—
4.9	0.02	0	41	652	0	0	—	—	—
1.16	0.15	0	469	283	0	7	0.147	0.0006	0.33
4.6	0.12	0	477	296	0	12	0.16	<0.0002	0.007



### (3) 蒸発残渣

蒸発残渣については四万温泉田村旅館岩根の湯の  $2,404\text{mg/l}$  が最高である。この源泉は四万温泉群における最も高温の源泉であることを考慮すればよく理解される。川水を除けば最低値は日向見温泉の御夢想の湯  $1,167\text{mg/l}$  であった。

### (4) Na

Na については田村旅館岩根の湯  $546\text{mg/l}$ 、塩の湯  $548\text{mg/l}$  が最高値である。これらの湯は四万温泉群において最高温であることとよく符合している。1971年の値を1964年の値と比較すると竜宮湯は著しく含量が低下している。このことは水温も明に低下していることを考えればよく理解される。共同湯、日向見温泉御夢想の湯は逆に Na が増加している。この場合は水温も上昇している。

### (5) K

K については Na と同じく岩根の湯  $95\text{mg/l}$ 、塩の湯  $97\text{mg/l}$  が最高値である。今回の値を1964年の値と比較すると田村旅館塩の湯、岩根湯、竜宮の湯、共同湯等明に K が増加している。この場合、水温は塩の湯、共同湯は明に上昇しており、竜宮の湯は低下している。

### (6) Li

Li については岩根湯、塩の湯が共に最高値  $1.4\text{mg/l}$  を示した。今回の値を1964年の値と比較すると変化は比較的少い。

### (7) Ca

Ca については日向見温泉御夢想の湯  $204\text{mg/l}$ 、同霊泉  $213\text{mg/l}$  が最高値である。今回の値を1964年の値と比較すると大きな相違は認め難い。

### (8) Mg

Mg は竜宮の湯の  $7.3\text{mg/l}$  が最高である。1964年の値と比較すると岩根湯、竜宮の湯、共同湯等増加を示したが、その原因は不明である。

### (9) Fe

Fe は一般に含量が極めて少い。最大値は塩の湯  $0.32\text{mg/l}$  である。1964年の値と今回の値を比較した場合大きな変化は認められない。

### (10) AL

AL については総ての試料について検出されなかった。このことは1964年の調査においても同様であった。

### (11) アルカリ度

ここでは methyl orange を指示薬として用いた場合のアルカリ度である。最大値は山口の山口館の湯  $1.29\text{meq/l}$  である。

### (12) $\text{NH}_4$

$\text{NH}_4$  については、最高値は竜宮の湯(右)の  $0.160\text{mg/l}$ 、塩の湯の  $0.160\text{mg/l}$  である。山口の山口館、鍾寿館、三木屋の湯には  $\text{NH}_4$  は全く検出されなかった。

### (13) Mn

Mn の最高値は塩の湯の  $1.01\text{mg/l}$  であった。岩根の湯  $0.96\text{mg/l}$  がこれについている。今回の値を1964年の値と比較すると塩の湯、岩根の湯、竜宮湯、共同湯等何れも Mn が稍増加している。

#### (14) CL

塩の湯の  $960\text{mg/l}$ 、岩根湯の  $947\text{mg/l}$  が最高値であった。今回の値を1964年の値と比較すると塩の湯、岩根湯、共同湯、御夢想の湯等が増加し、竜宮の湯は逆に減少している。

#### (15) $\text{SO}_4$

御夢想の湯  $643\text{mg/l}$ 、御夢想の湯霊泉  $652\text{mg/l}$  は何れも最高値である。前回の値と比較すると塩の湯、岩根の湯、竜宮湯、共同湯等何れも稍減少しているが御夢想の湯、三木屋は増加している。御夢想の湯は  $\text{SO}_4$  が多い点が注目に値する。

#### (16) $\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$  の含量は比較的少い。最大値は塩の湯の  $117\text{mg/l}$ 、岩根の湯  $109\text{mg/l}$  である。

#### (17) $\text{HBO}_2$

$\text{HBO}_2$  の最大値は塩の湯の  $66\text{mg/l}$ 、岩根の湯の  $65\text{mg/l}$  等である。

#### (18) $\text{CO}_2$

遊離炭酸の含量は一般に小さい。最大値は塩の湯の  $47\text{mg/l}$  であった。

#### (19) $\text{H}_2\text{S}$

水中に溶存する  $\text{H}_2\text{S}$  の有無を  $\text{CdCO}_3$  懸濁液を使用して検出したが全く検出されなかった。

#### (20) $\text{PO}_4$

$\text{PO}_4$  は岩根の湯  $2.31\text{mg/l}$ 、塩の湯の  $2.24\text{mg/l}$  が最高値であった。

#### (21) Mo

Mo は一般に含量少く最大値は御夢想の湯の  $0.0046\text{mg/l}$  であった。

#### (22) V

V は含量少く、御夢想の湯並に竜宮の湯(右)が何れも  $0.0010\text{mg/l}$  を示したに過ぎない。

#### (23) Zn

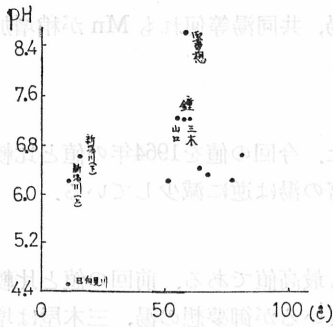
Znについては田村旅館竜宮の湯(左)  $0.020\text{mg/l}$ 、共同湯  $0.018\text{mg/l}$ 、御夢想の湯  $0.017\text{mg/l}$  等の値が比較的大きい方である。1964年の値と比較すると塩の湯、岩根の湯、三木屋の湯等が減少しているが、この原因は不明である。

#### (24) Th

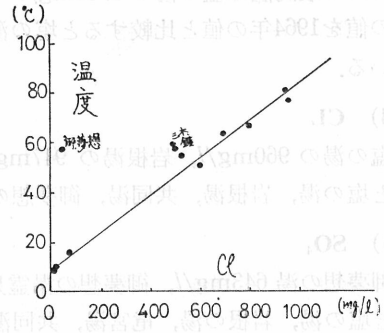
トリウムについて今回始めて調査した。日向見温泉御夢想の湯が最も含量多く  $8.0 \times 10^{-5}\text{mg/l}$  を示した。この事はこの源泉が最も  $\text{SO}_4$  に富んでいることを考えると興味深い。

### 4. 成分相互の関係

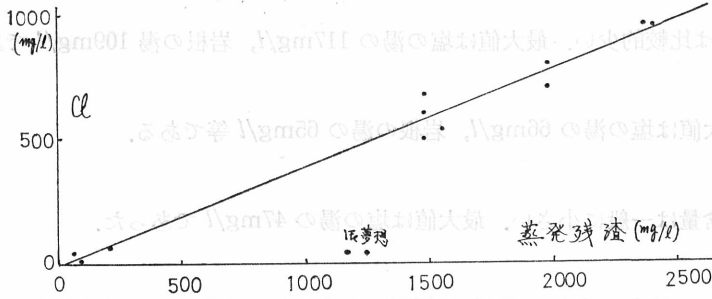
(1) 温度と pH との関係を第2図に示した。新湯川の川沿に湧出する岩根の湯等は何れも少量の遊離炭酸を含有するため弱い酸性を呈するが、これよりはるかに下流に存在する山



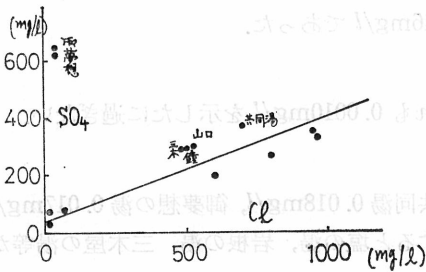
第2図 pH と温度との関係



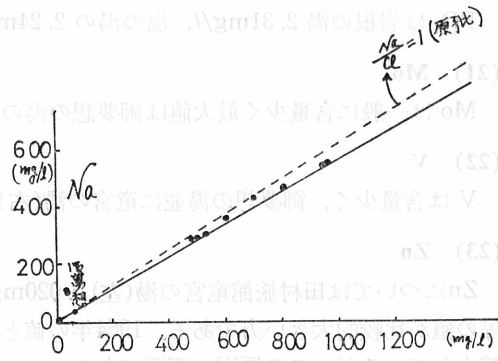
第3図 Cl と温度との関係



第4図 蒸発残渣と Cl との関係



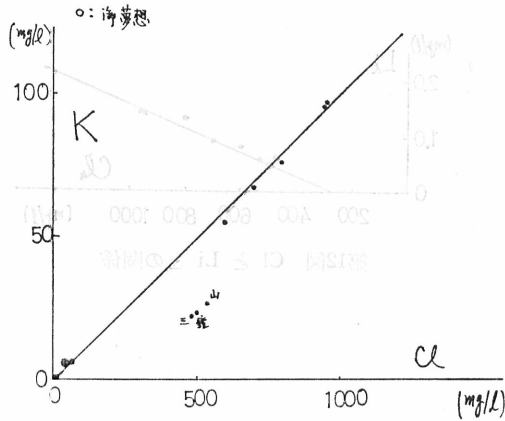
第5図 Cl と SO<sub>4</sub> との関係



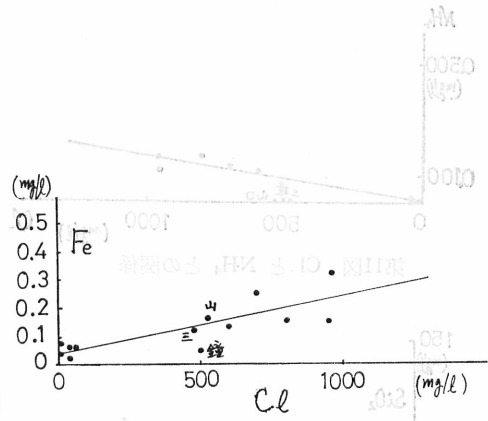
第6図 Cl と Na との関係

口の山口館、鍾寿館、三木屋等の湯は何れも pH 7.2 を示し、アルカリ性の方に稍傾いている。また四方温泉よりはるかに上流に位置する日向見温泉の御夢の湯は pH 8.6 を示しかなりアルカリ性である。

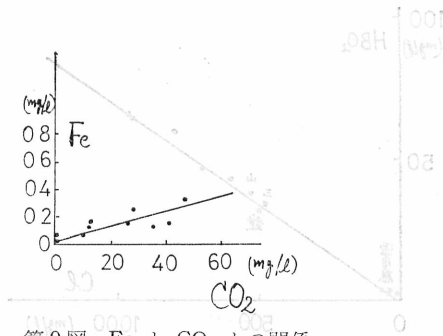
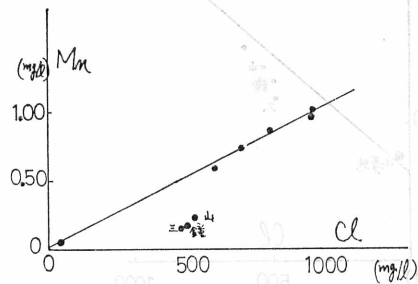
- (2) Cl と温度との関係を第3図に示した。この場合、明に正の直線関係が成立する。ただし日向見温泉御夢の湯は例外である。
- (3) Cl と蒸発残渣との関係を第4図に示した。この場合も明に正の直線関係が成立する。ただし御夢の湯は例外である。



第7図 Cl と K との関係

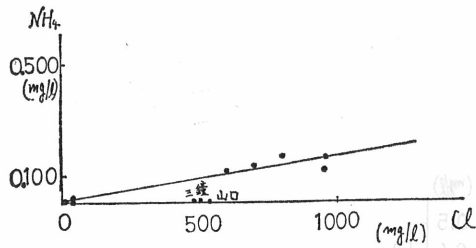


第8図 Cl と Fe との関係

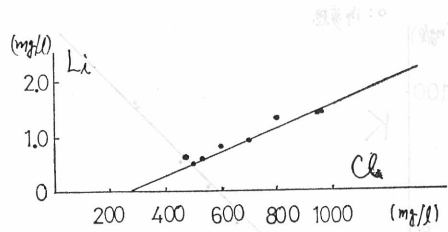
第9図 Fe と CO<sub>2</sub> との関係

第10図 Cl と Mn との関係

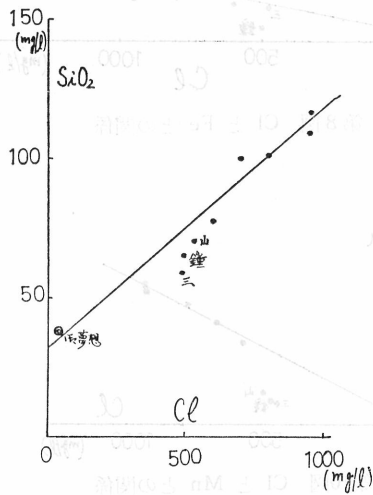
- (4)  $\text{SO}_4$  と Cl の関係を第5図に示した。この場合も正の直線関係が成立する。ただし御夢想の湯は例外である。
- (5) Na と Cl との関係を第6図に示した。この場合も正の直線関係が成立する。尚この場合の Na/Cl 比は NaCl の組成に極めて近い。御夢想の湯はこの関係から稍離れている。
- (6) K と Cl との関係を第7図に示した。この場合も明に正の直線関係が成立する。四万川のはるか下流に位する山口の山口館、鍾寿館、三木屋等の湯は何れもこの直線関係から稍離れ別の一群を形成している。
- (7) Fe と Cl との関係を第8図に示した。この図においては各温泉の位置がかなり散乱しているが、正の直線関係がほぼ成立することは明である。一方 Fe は  $\text{CO}_2$  との間にも正の相関が成立する(9図)。
- (8) Mn と Cl との関係を第10図に示した。この場合、明に正の直線関係が成立するが、一番下流に位する山口の山口館、鍾寿館、三木屋等の湯は何れも直線関係から稍離れており別の一群を形成している。
- (9)  $\text{NH}_4$  と Cl との関係を第11図に示した。この場合も明に正の直線関係が成立する。一番下流に位する山口の山口館、鍾寿館、三木屋等の湯は何れも  $\text{NH}_4$  含量が零であった。これは恐らく熱水中に存在したアンモニアが地中空気あるいは混入する地下水中の空気酸化されて硝酸に変化したものと想像される。



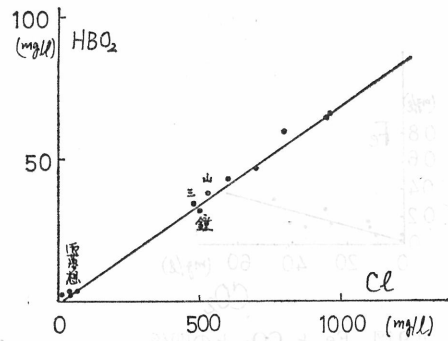
第11図 Cl と NH<sub>4</sub> との関係



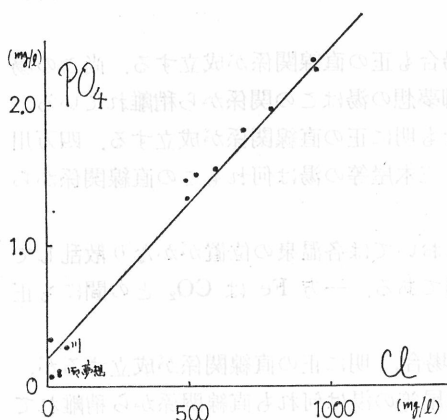
第12図 Cl と Li との関係



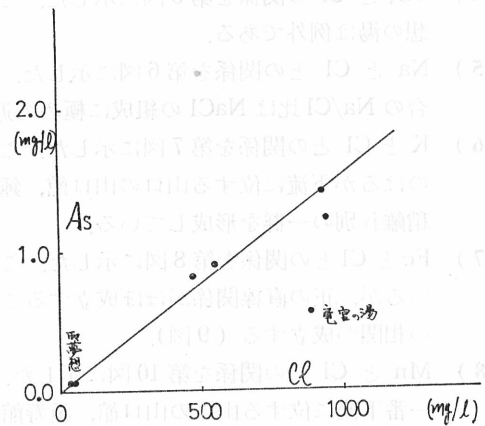
第13図 Cl と SiO<sub>2</sub> との関係



第14図 Cl と HBO<sub>2</sub> との関係

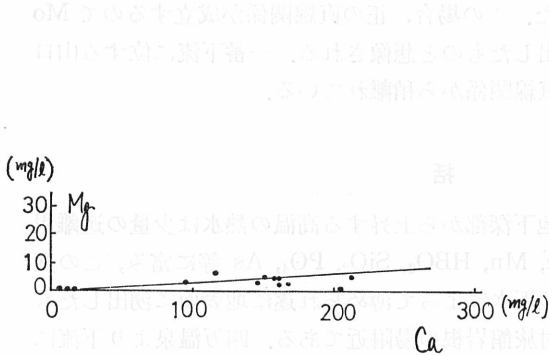


第15図 Cl と PO<sub>4</sub> との関係

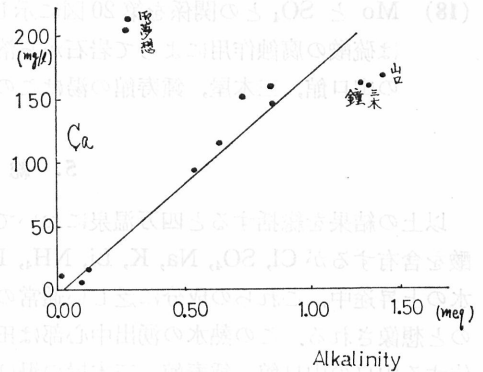


第16図 Cl と As との関係 (1964.9.23~24測定)

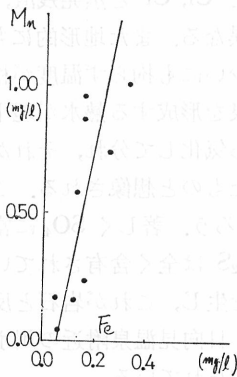
- (10) Li と Cl との関係を第 12 図に示した。この場合も明に正の直線関係が成立する。
- (11) SiO<sub>2</sub> と Cl との関係を第 13 図に示した。この場合も正の直線関係が成立する。
- (12) HBO<sub>2</sub> と Cl との関係を第 14 図に示した。この場合は極めて明瞭に正の直線関係が成立



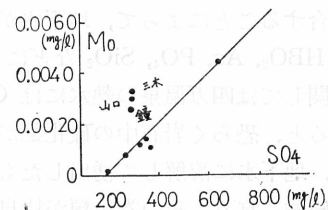
第17図 Ca と Mg との関係



第18図 Cl と Alkalinity との関係



第19図 Fe と Mn との関係



第20図 Mo と SO<sub>4</sub> との関係

する。特に御夢想の湯及び山口館、鍾寿館、三木屋の湯が完全に四万温泉と同じ直線上に配列されていることは興味深い点である。

- (13) PO<sub>4</sub> と Cl との関係を第 15 図に示した。この場合も正の直線関係が成立する。
- (14) As と Cl との関係を第 16 図に示した。この場合の As 及び Cl の分析値は前回報告したもので試料は1964年9月23日～24日に採水したものである。As と Cl の間には正の直線関係が成立する。ただし竜宮の湯は例外である。
- (15) Ca と Mg の関係を第 17 図に示した。ここでも正の直線関係が成立する。
- (16) Ca とアルカリ度の関係を第 18 図に示した。この場合も正の直線関係が成立するが、一番下流に位する山口の山口館、鍾寿館、三木屋の湯はこの直線関係から右へ離れており、日向見温泉の御夢想の湯は逆に左へ著しく離れている。このことは御夢想の湯は塩化物が少く、硫酸塩が著しく多いため Ca が大部分硫酸カルシウムとして溶在するためである。
- (17) Mn と Fe との間には第 19 図に示した直線関係が成立する。このことは Cl と Mn, Cl と Fe との関係から当然予想される結果である。

- (18) Mo と  $\text{SO}_4$  との関係を図 20 に示した。この場合、正の直線関係が成立するので Mo は硫酸の腐蝕作用によって岩石から溶出したものと想像される。一番下流に位する山口の山口館、三木屋、鍾寿館の湯はこの直線関係から稍離れている。

## 5. 総 括

以上の結果を総括すると四万温泉において地下深部から上昇する高温の熱水は少量の遊離炭酸を含有するが Cl,  $\text{SO}_4$ , Na, K, Li,  $\text{NH}_4$ , Fe, Mn,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PO}_4$ , As 等に富み、この熱水の上昇途中、これらの成分に乏しい通常の地下水によって薄められ遂に地表面に湧出したものと想像される。この熱水の湧出中心部は田村旅館岩根の湯附近である。四万温泉より下流に位する山口の山口館、鍾寿館、三木屋の湯は K/Cl, Mn/Cl,  $\text{NH}_4$ /Cl, Ca/アルカリ度 比において前述の四万温泉の値より何れも小さい。このことは熱水が岩石の間隙を通過する途中熱水中の K, Mn,  $\text{NH}_4$ , Ca 等が酸化、吸着、沈殿等により減少したものであろう。

又、日向見温泉御夢想の湯は最もアルカリ性が高いが、温度と Cl, Cl と蒸発残渣,  $\text{SO}_4$  と Cl, Ca とアルカリ度との割合において前述の四万温泉とは明に異なる。また地形的にも四万温泉より標高が高い。日向見温泉は pH が大きく、Cl が著しく少いにも拘らず温度が稍高いこと、 $\text{SO}_4$  に富んでいること等を考慮すると恐らく前述の四万温泉を形成する熱水が地下深部から上昇する途中、高温のため水蒸気など揮発性物質が水溶液から気化して分れ、それが浅い地下水と混合することによって、地下水が熱せられ地表に湧出したものと想像される。この温泉水が Cl,  $\text{HBO}_2$ , As,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  などに乏しいのはこのためであろう。著しく  $\text{SO}_4$  に富んでいることに関しては四万温泉の熱水には  $\text{CO}_2$  は含有されるが、 $\text{H}_2\text{S}$  は全く含有されていないことを考えると、恐らく岩石中の硫化鉄が空気中で酸化されて硫酸を生じ、これが岩石と反応して中和され、地下水に溶解して湧出したものと想像される。実際、日向見温泉附近の川水は低温であるが硫酸に富み、その為魚類が棲息しないことは古くより知られている。

## 6. 四万温泉附近の河水

著者等は新湯川の水を 2 箇所即ち田村旅館竜宮の湯の前と共同湯の前とで採水した。前者は水温  $10.9^\circ\text{C}$ , pH 6.2, Cl  $17\text{mg/l}$ , 蒸発残渣  $58\text{mg/l}$  を示す通常の河水であるが、流下する途中温泉水が混入するため、後者は水温が  $16.2^\circ\text{C}$  に上昇し、pH 6.6, 蒸発残渣も  $210\text{mg/l}$  に増大している。ここでは、また魚類が多数棲息しているのが目撃された。これに反し、四万川の水は新湯川と合流する直前にて採水したが、水温  $10.6^\circ\text{C}$ , pH 4.5, 蒸発残渣  $93\text{mg/l}$  を示した。この川には魚類が棲息しないことが古くより知られているが、今回の調査においても明に酸性を示している。この水は Cl  $8\text{mg/l}$ ,  $\text{SO}_4$   $77\text{mg/l}$  を示すことから考えて、この酸性は硫酸に基因することが明である。

## 7. 結 語

- (1) 今回の温泉分析の結果を要約すると次の通りである。

水温  $51\sim 81.0^\circ\text{C}$ , pH 6.2~8.6, 蒸発残渣  $1,167\sim 2,404\text{mg/l}$ , Na  $109\sim 548\text{mg/l}$ , K  $5.6\sim 97\text{mg/l}$ , Li  $0.03\sim 1.4\text{mg/l}$ , Ca  $94\sim 213\text{mg/l}$ , Mg  $1.2\sim 7.3\text{mg/l}$ , Fe  $0.02\sim 0.32\text{mg/l}$ ,

AL 0mg/l, Alkalinity 0.27~1.29meq/l,  $\text{NH}_4$  0.000~0.160mg/l, Mn 0.043~1.01mg/l, Cl 39~960mg/l,  $\text{SO}_4$  200~652mg/l,  $\text{SiO}_2$  38~117mg/l,  $\text{HBO}_2$  1.7~66mg/l,  $\text{CO}_2$  0~47mg/l,  $\text{H}_2\text{S}$  0mg/l,  $\text{PO}_4$  0.08~2.31mg/l, Mo 0.0002~0.0046mg/l, V <0.0002~0.0010mg/l, Zn 0.006~0.020mg/l, Th  $0.11 \times 10^{-5}$ ~ $8.0 \times 10^{-5}$ mg/l.

- (2) 四万温泉の温泉水は成因的には、田村旅館岩根の湯の温泉水が最も高温であり、 $81.0^\circ\text{C}$ を示すが、この水は少量の炭酸ガスを伴うほか、塩化物を始め各種塩類を多量に含有している。恐らくこれをこの地域で地下深部から上昇する熱水に富む水の代表と見做すことが出来る。他の温泉水はこの熱水の本流から分岐し、且地下水が多量に混入したものと想像される。このことは温泉水に含まれる各成分の相互の間に正の相関が存在することから容易に理解される。ただし日向見温泉御夢想の湯の水はこの熱水から水蒸気など揮発性物質が気化して上昇し、これに比較的浅処で地下水が混入して湧出したものであろう。この場合の地下水は硫酸塩に富んだものと想像される。このことは四万川の水が硫酸に富み魚類が棲息しないことを考えれば容易に理解される。この場合の硫酸は恐らく岩石中に含まれる古い硫化鉱などの空気による酸化で生じたものであろう。一番下流に位置する山口の山口館、鍾寿館、三木屋の湯を形成する水は先の熱水から地下で分岐して上昇する途中地下水が混入するほか通路の岩石との反応により水質が幾分変化したものと想像される。
- (3) 化学成分の組成から観察すると四万温泉は凡そ3つに分類される。

田村旅館岩根湯で代表される温泉は少量の遊離炭酸を含有し、各種塩類に富んでいる。即ち蒸発残渣、Na, K, Li,  $\text{NH}_4$ , Cl,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{PO}_4$ , As, Mn, Fe の含量が大きい。山口の山口館、鍾寿館、三木屋の温泉水は前述の温泉水と比較すると各種の塩類の含量は稍劣るが、アルカリ度が最も高く、換言すれば重炭酸イオンを他の温泉水より多く含んでいる点が特徴である。

第3の温泉水は日向見温泉御夢想の湯を形成する温泉水であって蒸発残渣、Na, K, Li,  $\text{NH}_4$ , Cl,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PO}_4$ , As 等の含量は何れも少いが、Ca,  $\text{SO}_4$  及び Th に富んでいること pH が大きい点が特徴である。

最後に本研究を行うに当たり、トリウムの分析に関し名古屋工業大学教授神谷宏博士から多大の御助力をいただいた。ここに記して厚く感謝する。尚また研究費は日本温泉厚生協会の御援助によるものでここに謝意を表する。

#### 文 献

- 1) 内務省衛生局編 日本鉱泉誌、中巻 p. 46~49 (明治19年).  
Risaku Ishizu: The Mineral Springs of Japan, Part II, p. 51~52 (1915).  
厚生省国立公園部編 日本鉱泉誌、p. 224~225 (昭和29年).
- 2) 野口喜三雄. 一国雅己, 荒木匡, 西井戸敏夫, 野口暁, 中川良三: 温泉科学, **17**, 9~21 (1966).
- 3) 野口喜三雄: 温泉科学, **18**, 47~64 (1967).
- 4) 荒木匡, 野口喜三雄: 温泉科学, **20**, 109~117 (1969).