

箱根火山大涌谷における温泉及び河水のホウ酸含量

東邦大学化学教室 相 川 嘉 正

(昭和51年9月11日受付)

Boric Acid Content of Hot Springs and River Waters at Owakudani Valley, Volcano Hakone

Kasho AIKAWA

Department of Chemistry, Toho University

Abstract

The author examined the titration method, using mannitol for boric acid in mineral waters and found that it is necessary to use sodium hydroxide instead of ammonium hydroxide in neutralization to precipitate iron and aluminium in acid samples. The highest temperature and the highest contents of chemical components in hot springs and river waters at Owakudani Valley were found to be as follows: Water temperature 94°C, pH 6.7 (the lowest value 2.1) Cl 900mg/l, SO₄ 4118mg/l, Fe 320mg/l, Al 460mg/l, Ca 367mg/l, Mg 477mg/l, SiO₂ 360mg/l and HBO₂ 15mg/l. The sulphate, aluminium and iron contents of river water changed parallel with each other during its descent along the Owakudani Valley. It was found that a linear relationship exists between the chloride and boric acid contents.

I. 緒 言

著者はすでに箱根火山大涌谷の多数の湧水や河水の化学成分について報告した。¹⁾²⁾その中で、ホウ酸含量の特に著しく大きいことを指摘したが、このホウ酸含量は後に分析方法の間違いであることが判明したため早速、本誌第23巻第2-3号184頁で、ホウ酸に関する記事取消を行った次第である。今回ホウ酸分析法の検討と共に大涌谷湧水の正しいホウ酸含量を報告する次第である。またその後の砂防対策のため河川改修による河川の水路変形や、噴気地帯の変動などを勘案して水質調査を行ない又新しいクッサク井から湧出した水などの調査も加え、それらの化学成分、特にpH、SO₄、Cl、SiO₂、Al、Fe、Ca、Mg、HBO₂等について分析し、かつそれらの水の流下に伴う変化について調査したのでその結果を報告する。

II. マンニットによるホウ酸定量法についての検討

前回報告したホウ酸分析値は三宅泰雄、北野康著「水質化学分析法」にもとずいて分析した結果である。分析試料は箱根大涌谷の酸性泉及び河川水であったため試料中のFe、Alをあらかじめ除去する必要があった。まず試料をHNO₃で酸化後、NH₄ClとNH₄OHを加え、FeとAlの酸化物を沈殿させ、ろ過したろ液をホウ酸の定量分析に供した。この場合NH₄ClとNH₄OHを使用することの可否、又P-ニトロフェノールを指示薬として0.1n NaOHで中和し黄色が僅かに現れる点でマンニットとフェノールフタレインを加え、0.1n NaOHで滴定して微に赤色を呈

する点を滴定の終点とする方法が正しいか否かについて検討した。

(1) 先づホウ酸の標準液を調製した。即ち純粋なホウ酸を約5g上皿天秤で秤り、白金ルツボに入れ溶融して生じた B_2O_3 をメノウ乳鉢で碎き直ちに秤量びんに移し1.741gを正確に秤量し、250mlの煮沸して CO_2 を追出した熱水に溶解し冷却後500mlに希釈した。ホウ酸標準液1mlずつ10個のビーカーにおおのとり、蒸留水10mlを加え、次に NH_4Cl の1モル液1, 2, 3, ……10mlをそれぞれに加える。次にこれらのビーカーに、P-ニトロフェノールを2滴ずつ加え、これに過剰にならないよう注意して6nHClを滴下し、指示薬の黄色を消失させる。次に0.5n NaOHで黄色がかすかに現れるまで滴定する。次にこれに再び0.1n HClを加え、ちょうど無色とする。更に0.1n NaOHを加えわずかに黄色を呈する点を終点とする。この中性液にマンニット約1gとフェノールフタレイン溶液数滴を加える。これにホウ酸標準液で正確に標定した0.1n NaOHを滴下し、P-ニトロフェノールの黄色のなかにフェノールフタレインの赤色が微に現れる点を滴定の終点とした。 NH_4Cl の1モル液の代りに1n NaOH及び NH_4Cl 1モル液+1n NH_4OH (1:1)混液を用いた場合の0.1n NaOHの各滴定値を求めた。実験結果は表1, 図1に示す通りである。

(2) P-ニトロフェノールのかわりにフェノールフタレインを指示薬として使用した場合、ホウ酸標準液1mlずつ10個のビーカーにとり、それぞれに蒸留水10mlを加えこれに NH_4Cl 1モル液、又は1n NaOH、又は NH_4Cl 1モル液+1n NH_4OH 混液を1, 2, 3 ……10(ml)ずつ添加して0.1n NaOHで滴定した場合の実験結果を表2, 図2に示した。

表1 P-ニトロフェノールを指示薬とした場合ホウ酸溶液1mlに対する NH_4Cl 又はNaOH又は $NH_4Cl + NH_4OH$ の添加量とNaOHの滴定値

1) 1m NH_4Cl 溶液の添加量(ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1') 0.1n NaOH の滴定値(ml)	1.02	1.42	1.60	1.70	1.92	2.30	2.43	2.65	2.85	3.00	3.20
2) 1n NaOH 溶液の添加量(ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2') 0.1n NaOH の滴定値(ml)	1.02	1.10	1.12	1.20	1.22	1.21	1.21	1.26	1.21	1.22	1.25
3) 1m $NH_4Cl + 1n NH_4OH$ 混液(1:1)添加量(ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3') 0.1n NaOH の滴定値	1.02	1.42	1.69	2.00	2.32	2.55	2.95	3.26	3.60	3.87	4.29

表2 フェノールフタレインを指示薬とした場合ホウ酸溶液1mlに対する NH_4Cl 又はNaOH又は $NH_4Cl + NH_4OH$ の添加量とNaOHの滴定値

1) 1m NH_4Cl 溶液の添加量(ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1') 0.1n NaOH の滴定値(ml)	0.82	1.00	1.06	1.08	1.10	1.15	1.22	1.28	1.40	1.43	1.45
2) 1n NaOH 溶液の添加量(ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2') 0.1n NaOH の滴定値(ml)	0.82	0.86	0.83	0.82	0.82	0.80	0.80	0.84	0.83	0.80	0.80
3) 1m $NH_4Cl + 1n NH_4OH$ 混液(1:1)添加量(ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3) 0.1n NaOH の滴定値(ml)	0.82	0.90	0.92	0.93	0.92	0.95	0.95	0.97	0.95	0.95	0.94

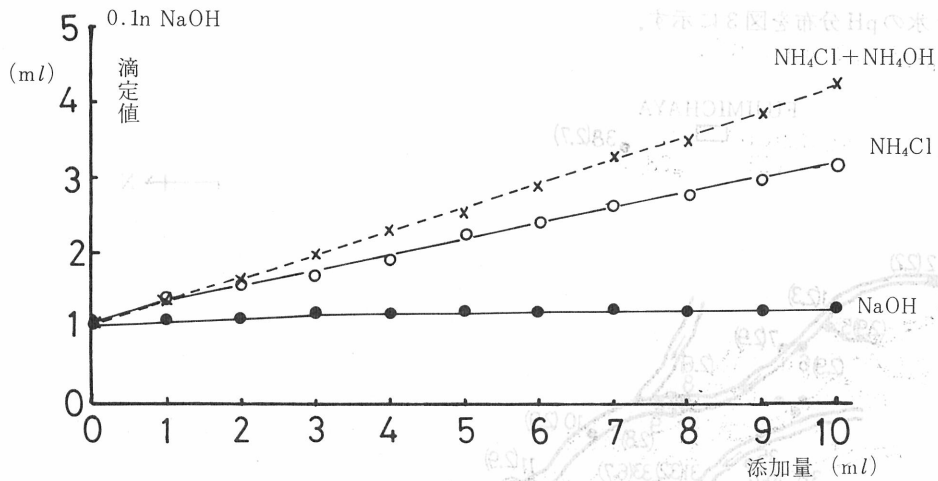


図1 P-ニトロフェノールを指示薬とした場合のホウ酸溶液 1 ml に対する各種添加量と 0.1n NaOH の滴定値との関係

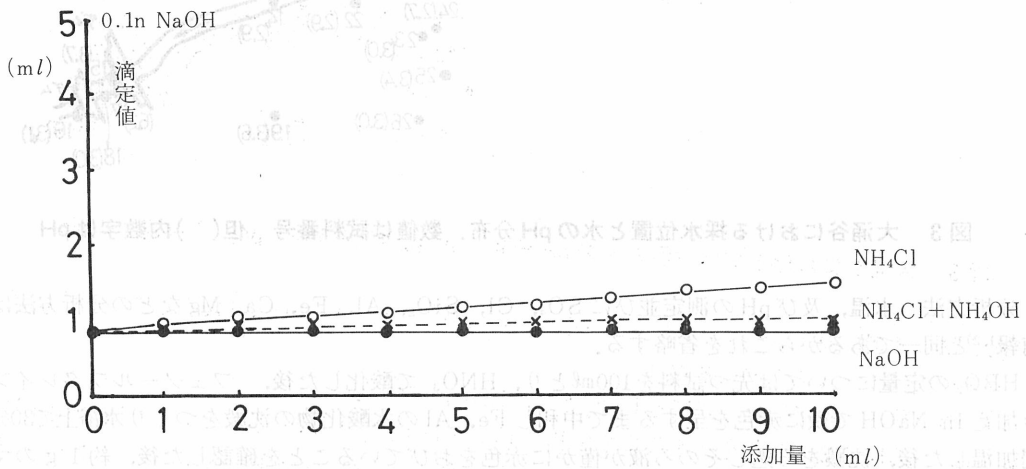


図2 フェノールフタレインを指示薬とした場合のホウ酸溶液 1 ml に対する各種添加量と 0.1n NaOH の滴定値との関係

図1, 2より NH_4^+ の存在により 0.1n NaOH の滴定値が著しく増大することが明らかになった。従って酸性温泉水中に含まれる Fe, Al などを水酸化物として除去する際は中和剤として NaOH を使用せねばならないことが判明した。又指示薬については P-ニトロフェノールとフェノールフタレインを比較すると、フェノールフタレインを用いた場合の滴定法がより正確な値を得ることが明らかとなった。

III. 温泉水及び河水の分析

1974年7月15日～18日に現地に出張し試料38ヶ採取し、これを大学に持ち帰り分析した。今回の試料はすべて大形東洋口紙No.2を用い現地で、ろ過し1 l のポリびんに採取したものである。

採水位置と水のpH分布を図3に示す。

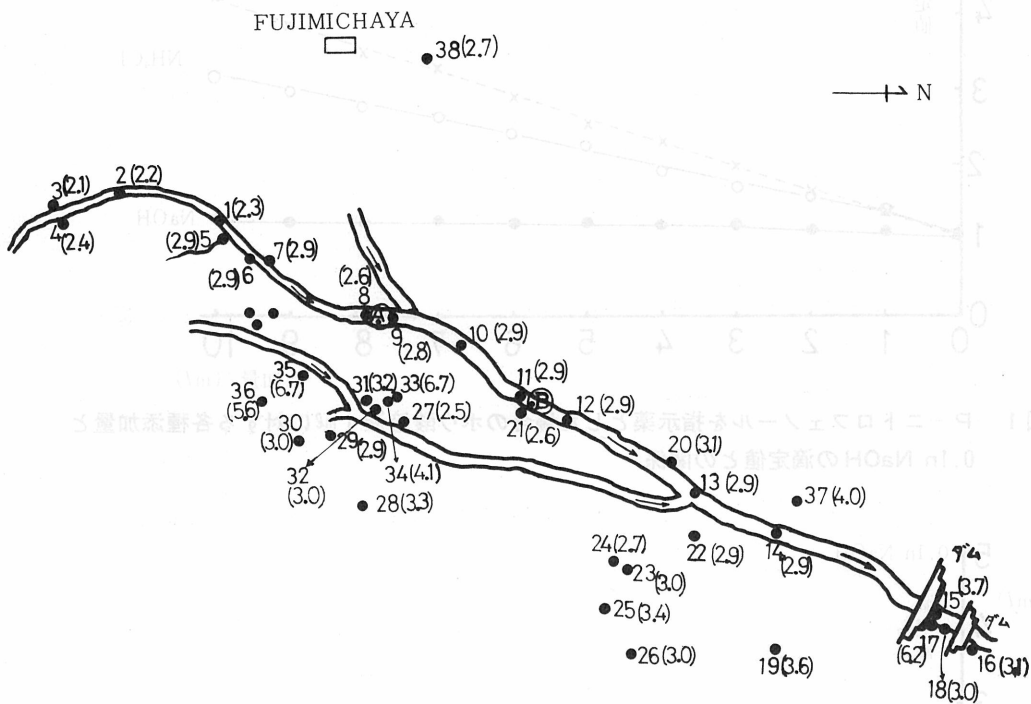


図3 大涌谷における採水位置と水のpH分布。数値は試料番号 但()内数字はpH

分析方法 水温、及びpHの測定並びに SO_4 、Cl、 SiO_2 、Al、Fe、Ca、Mgなどの分析方法は前報^{1,2)}と同一であるからこれを省略する。

HBO_2 の定量については先づ試料を100mlとり、 HNO_3 で酸化した後、フェノールフタレインを加え1n NaOHで微に赤色を呈するまで中和しFe、Alの水酸化物の沈殿をつくり水浴上で30分間加熱した後、沈殿をろ過しそのろ液が僅かに赤色をおびていることを確認した後、約1gのマニットを加え0.05n NaOHで、フェノールフタレインが再び微に赤色を呈するまで滴定した。

IV. 分析結果及び考察

分析結果を表3に示す。

表3をみると温泉水、河水いづれもCl含量少なく、 SO_4 が著しく多いことは前回と全く一致している。pHと硫酸との関係を図4に示した。

この図よりpHが小さい水はいづれも硫酸が著しく多いので硫酸酸性であることが明である。図4の中で試料番号を記した若干の水は SO_4 が比較的大きいにもかかわらずpHは6~7を示した。これらはいづれも大涌谷の傾斜面にて水平ボーリングで得られたものである。このことは地表面附近で生成された硫酸が雨水に溶解して地中に浸透し岩石で中和されたものと想像される。次にAl(ミリ当量)と SO_4 +Cl(ミリ当量)との比とpHとの関係を図5に示す。同じく、Fe(ミリ当量)と SO_4 +Cl(ミリ当量)比とpHとの関係を図6に示す。

表3. 箱根大涌谷の湧水及び河水の化学成分

No.	温泉, 河川の別	採水年月日	水温(°C)	pH	蒸発残渣(mg/l)	Cl(mg/l)	SO ₄ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	HBO ₂ (mg/l)	Fe(mg/l)	Al(mg/l)	Ca(mg/l)	Mg(mg/l)
1	河川	1974.7.15	23.1	2.3	7332	11	4072	272	1.0	309	340	317	92
2	"	"	26.7	2.2	7096	10	4118	284	1.0	255	397	303	78
3	湧水(上流に向って右)	"	42.0	2.1	6912	10	3928	306	0.6	24	460	210	69
4	湧水(上流に向って左)	"	47.3	2.4	6910	9	3929	278	0.7	45	445	193	62
5	河川	"	31.0	2.9	2224	12	1196	290	1.2	6	39	162	62
6	"	"	25.2	2.9	4400	15	2341	308	0.7	208	114	242	40
7	"	"	18.0	2.9	6364	7	3230	178	0.6	320	271	262	51
8	"	"	22.2	2.6	4868	14	2602	258	1.0	160	200	225	73
9	"	"	22.0	2.8	5050	14	2717	226	0.9	170	221	233	52
10	"	1974.7.16	24.2	2.7	6090	18	3249	230	1.0	317	247	325	95
11	"	"	27.3	2.9	5772	212	2910	226	3.3	250	214	367	101
12	"	"	34.8	2.9	4830	194	2558	224	3.1	170	110	353	146
13	"	"	30.6	2.9	3852	140	2062	174	3.1	120	75	293	112
14	"	"	28.3	2.9	3710	136	2043	170	3.0	124	53	297	116
15	"	"	20.4	3.7	1358	32	742	122	1.1	68	2	140	32
16	温泉第1号源泉	"	32.6	3.1	2246	44	1215	160	1.2	50	28	269	52
17	温泉第2号源泉	"	65.2	6.2	2416	24	951	204	1.3	0.9	9	347	68
18	温泉(合流)	"	68.0	3.0	1912	116	904	176	2.5	23	32	162	86
19	温泉第4号源泉	1974.7.17	27.0	3.6	1432	12	781	134	1.5	27	26	170	31
20	温泉第7号源泉	"	63.0	3.1	3020	207	1549	256	2.6	47	32	319	108
21	温泉第8号源泉	"	94.0	2.6	4222	531	1913	360	12.0	63	141	259	223
22	温泉第9号源泉	"	26.2	2.9	2264	20	1124	232	1.2	17	104	142	40
23	温泉第10号源泉	"	51.0	3.0	1452	15	737	232	1.7	4	20	126	40
24	温泉第11号源泉	"	30.2	2.7	1520	30	804	290	1.4	21	46	88	34
25	温泉第12号源泉	"	44.1	3.4	1188	5	605	172	1.2	4	20	131	33
26	温泉第13号源泉	"	81.0	3.0	1380	4	710	194	1.1	36	4	131	41
27	温泉第28号源泉	"	62.3	2.5	3484	179	1882	334	4.3	35	168	237	113
28	温泉第16号源泉	"	93.9	3.3	2178	8	1203	214	1.2	9	23	265	68
29	温泉第20号源泉	"	84.0	2.9	1492	9	785	184	1.0	23	43	110	36
30	温泉第21号源泉	"	92.0	3.0	2080	6	1188	238	1.8	17	28	216	61
31	温泉(合流I)	1974.7.18	78.0	3.2	1636	4	886	210	1.5	25	5	174	50
32	温泉(合流II)	"	61.0	3.0	5852	900	2417	286	15.0	41	171	306	477
33	温泉	"	83.4	6.7	2252	29	1146	220	1.5	0.6	12	241	85
34	"	"	76.0	4.1	1890	21	1036	190	2.5	12	17	222	51
35	"	"	83.9	6.7	2002	18	1001	186	0.9	11	27	224	65
36	"	"	48.1	5.6	1558	10	651	142	1.1	22	13	183	57
37	湧水(山より)	"	12.0	4.0	376	21	132	66	0.9	0	0	40	7
38	貯水池(ロータリー近く)	"	26.9	2.7	1180	12	556	160	0.6	22	34	49	25

AlとFeはpH3以下になると著しく岩石から溶出することが明らかになった。尚このことは図4のpHと硫酸との関係においてSO₄量が、著しく増してもpHがほぼ3を保つことを考慮するとpH3以下では岩石による硫酸の中和が迅速に行なわれているためであろう。

HBO₂については表3の如くで最大値15.0mg/l, 最小値0.6mg/l, 平均値2.1mg/lを示した。

HBO₂とCl, 及びHBO₂とMgの間には何れも正の関係が認められる。(図7, 8参照)

またFeとSO₄, AlとSO₄, CaとMgの間には、いづれも正の相関が認められる。(図9, 10, 11参照) 従ってこれらAl, Feの多くは硫酸の腐蝕によって岩石から溶出したものと想像される。

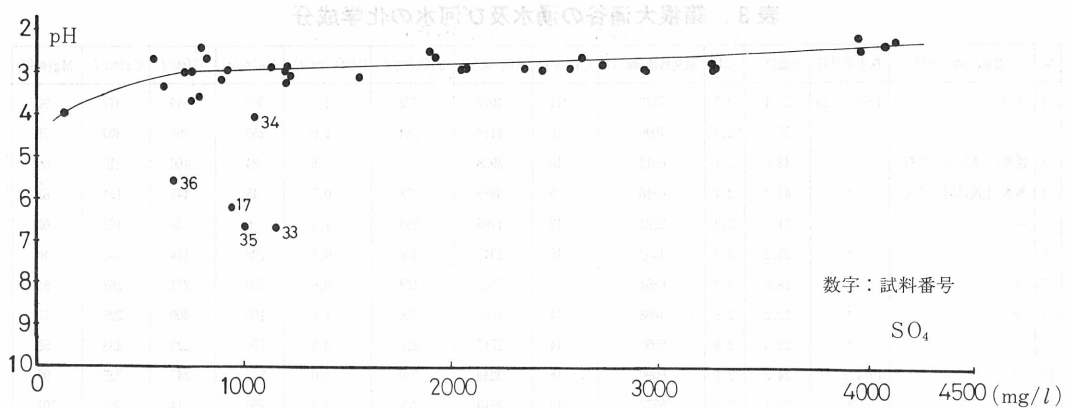


図4. pHとSO₄の関係

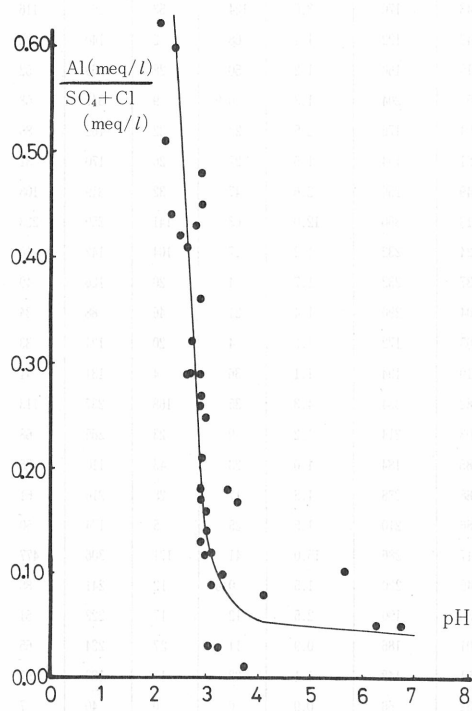


図5. Al(ミリ当量)とSO₄+Cl(ミリ当量)との比とpHとの関係

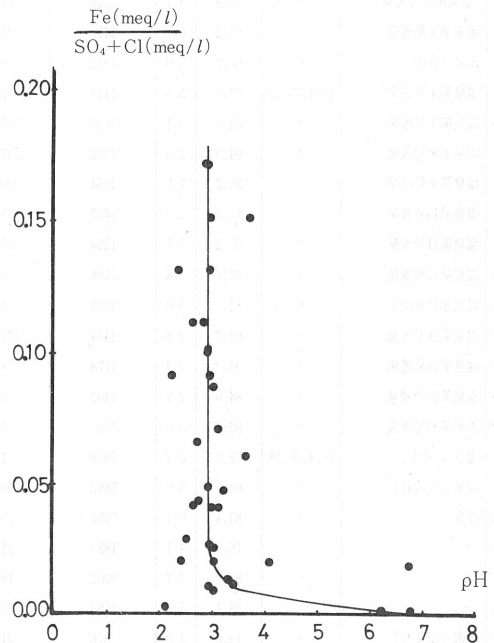


図6. Fe(ミリ当量)とSO₄+Cl(ミリ当量)との比とpHの関係

V. 河水の化学成分の流程変化

次に大涌谷における水の流下に伴う化学成分含量の変化を図12に示す。

SO₄は流下するに従い顕著に減少している、Fe、Alはほぼ硫酸と平行して変化している。図12の中でNo.8、9の地点では、これらの化学成分の少ない酸性の弱い沢水が多量に流入するため各成分の含量が激減したのと考えられる。CaとMgは流程変化が他の化学成分と若干異なり下流の方がかえって含量大きい。このことは興味ある点であって今後究明したい。HBO₂については、

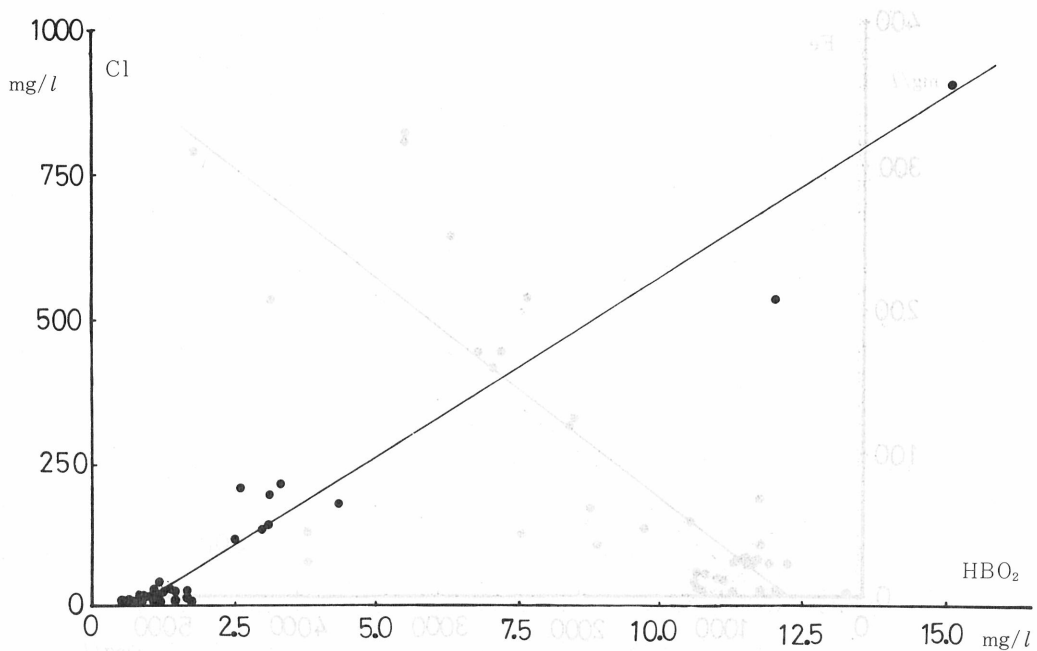


図7. HBO₂とClの関係

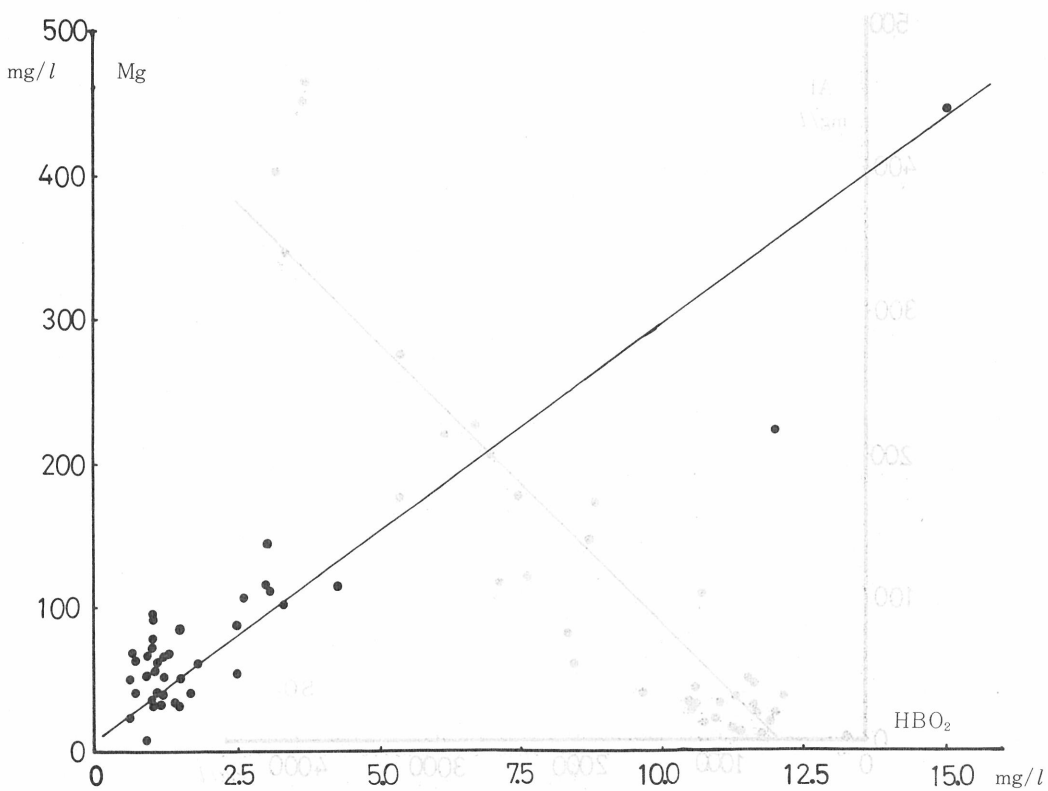


図8. HBO₂とMgの関係

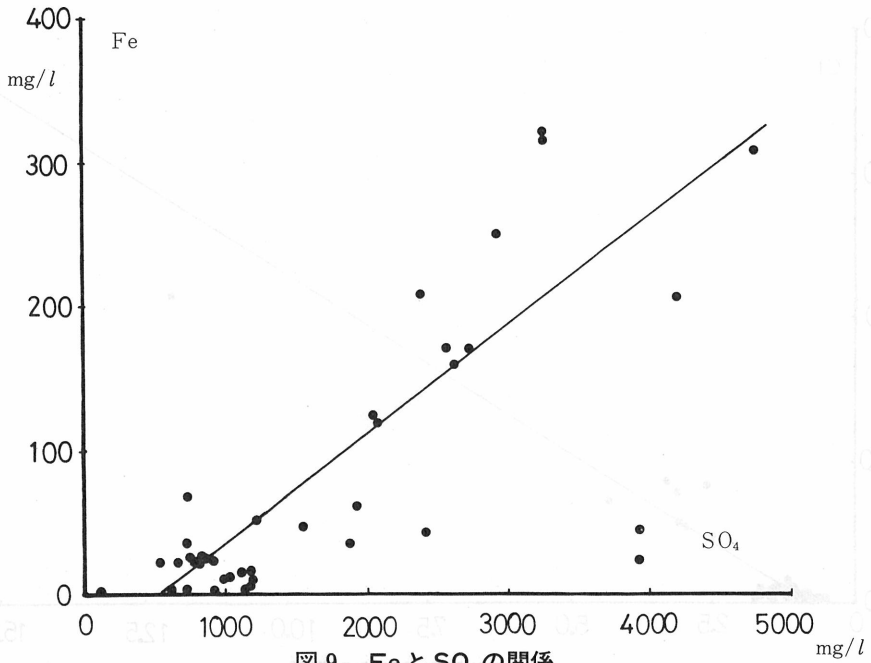


図9. FeとSO₄の関係

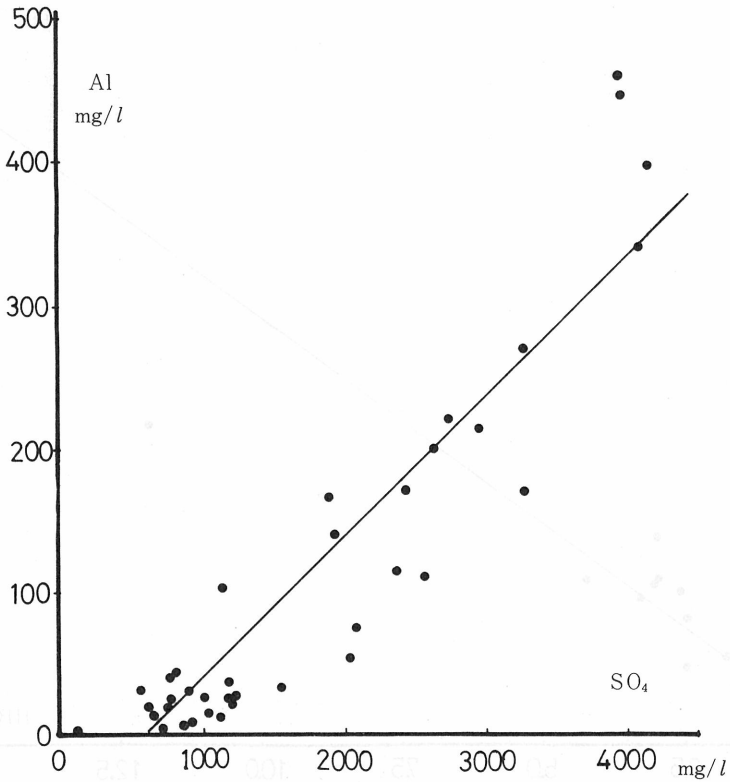


図10. AlとSO₄の関係

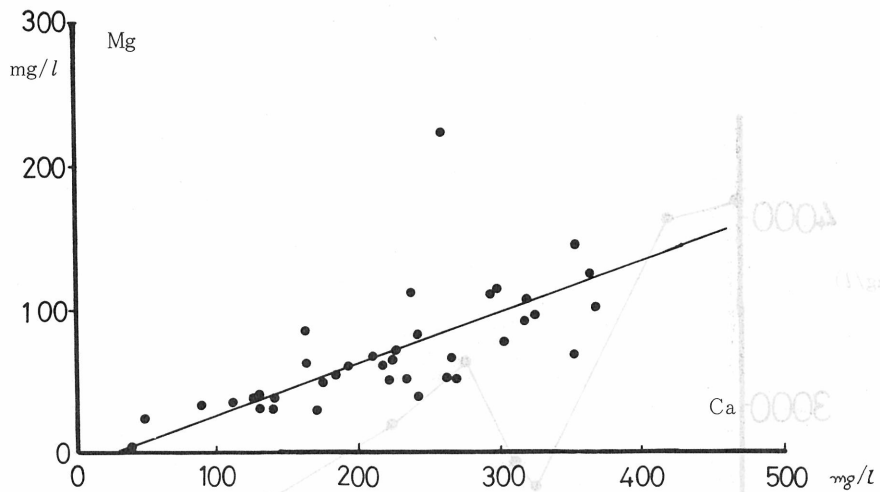


図11. CaとMgの関係

本流の中程試料番号11の地点が最高値を示した。このことはこの地点に高温の沸騰泉があり、ホウ酸に富む水が湧出するものと思われる。実際に河水の水温もこの地点で最も高く34.8℃を示した。

表4. 大涌谷における温泉及び河水の化学成分の最大値、最小値及び平均値

	温泉水		河水		平坪値	個数
	最大値	最小値	最大値	最小値		
温度(℃)	94	26.2	34.8	18	47.5	38
pH	6.7	2.5	3.7	2.1	3.3	38
SO ₄ mg/l	3929	605	4118	742	1733.5	38
Cl mg/l	900	4	212	7	80	38
HBO ₂ mg/l	15	0.9	3.3	0.6	2.1	38
SiO ₂ mg/l	360	160	308	122	220	38
Fe mg/l	63	0.6	320	6	80	38
Al mg/l	171	4	460	2	110	38
Ca mg/l	347	88	367	140	219	38
Mg mg/l	477	31	146	32	79.8	38

VI. 結 語

以上を総括すると

(1) ホウ酸のマンニットを使用する分析法について検討し、酸性試料を中和する際にアンモニアは使用出来ないことを明にした。

(2) 大涌谷の温泉水及び河水の温度、pH、Cl、SO₄、Fe、Al、Ca、Mg、SiO₂、HBO₂、蒸発残渣の最大値は次のとおりである。水温94℃、pH6.7(最小値2.1)、Cl 900mg/l、SO₄ 4118mg/l、Fe 320mg/l、Al 460mg/l、Ca 367mg/l、Mg 477mg/l、SiO₂ 360mg/l、蒸発残渣 7332mg/l、HBO₂

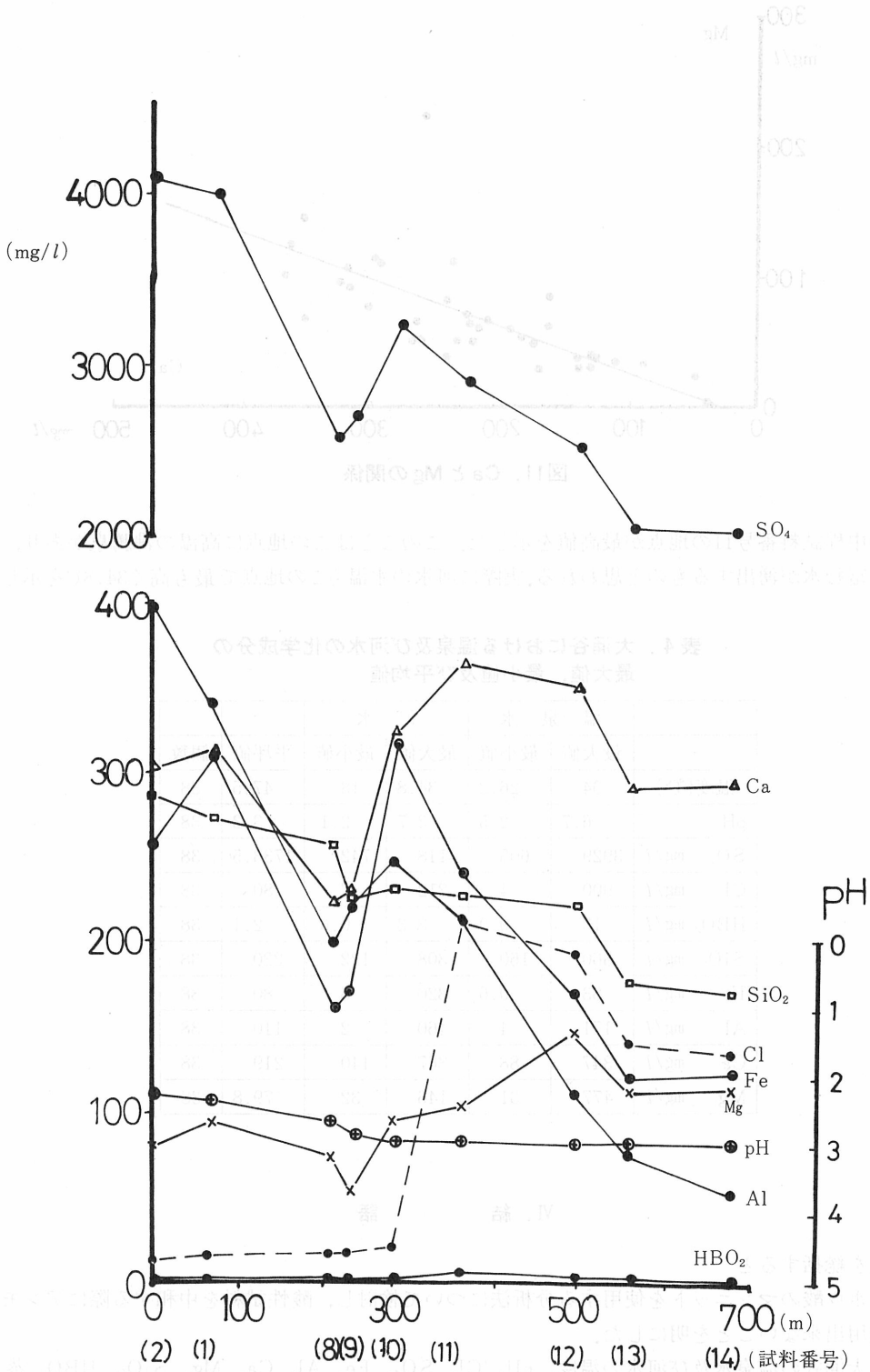


図12. 大涌谷における川水の流下に伴う化学成分含量の変化

15mg/lである。

(3) 大涌谷の傾斜面にて水平ボーリングにより湧出した水は高温でほぼ中性を示している。このことは地表面附近で生成された硫酸酸性の水が地中へ浸透すると次第に中和されるものと想像される。

(4) 大涌谷河水の本流について各成分の流程変化を検すると、 SO_4 、Al、及びFeは平行して変化するが、Ca、Mg、Cl、 HBO_2 等の変化は稍異なる。

(5) Clと HBO_2 との間には正の相関が認められた。

最後に本研究を行うに際し、野口喜三雄教授より懇切なる御指導、御助言を賜り、またホウ酸の含量について御指摘、御教示下さった科学技術庁無機材質研究所上野精一博士、また現地においては箱根温泉供給株式会社より絶大な御助力をいただいた、ここに記して厚く感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) 相川嘉正：温泉科学 22 21~31 (1971)
- 2) 野口喜三郎，相川嘉正，今橋正征：温泉科学 22 32~38 (1971)
- 3) 三宅，北野：水質分析法 P.147~150 (昭和46年，第9版)