

日光国立公園における温泉水中のホウ素

楯山女学園大学家政学部

川 口 浩

(昭和62年 8 月31日受付, 昭和62年11月30日受理)

Boron Content of Hot Spring Waters from Nikkō National Park in Japan

Hiroshi KAWAGUCHI

Department of Life Science, Sugiyama Jogakuen University

Abstract

Boron and other chemical components of hot spring waters from Nikkō national park in Japan were determined to study the frequency distribution of boron content, the correlation among boron, sodium and chloride contents, and the origin of hot spring waters.

The derived conclusions are as follows ;

- (1) Generally, the frequency distribution of boron is biased to a low content side, and the most frequent ranges of boron contents are from 3.1 mg/l to 6.0 mg/l.
- (2) In the hot spring waters which have chloride and boron contents of more than 30 mg/l, and 4.7 mg/l, respectively, there are positive relationships between chloride and boron contents, and sodium boron contents, respectively.
- (3) The hot spring waters are classified into three groups of A, B, and C according to the triangle diagram of boron, chloride and sodium contents. The origin of hot spring waters of group A is considered to be the circulation waters of superficial origin, that of group B, the circulation waters of old meteoric origin and that of group C, the mixture of group A and B.

1. 緒 言

日光国立公園内の温泉は那須温泉群, 塩原温泉群, 奥鬼怒温泉群の3つのグループに分けられる。那須温泉群については池田(1954~1955), 日下部ら(1968), 本多ら(1968)によって, 塩原温泉群については岡部(1941), 山崎(1975)らによって, 奥鬼怒温泉群については益子ら(1955), 坂本ら(1956), 甘露寺(1975)らによって化学的研究がなされている。また, 栃木県温泉の化学として平山(1974)の報告がある。このように日光国立公園内の温泉水については多くの研究が見られるが, ホウ素に関するものは見当たらない。著者はこれまで中部地方における温泉水中のホウ素について報告した。川口(1982, 1984)。今回は日光国立公園における温泉水中のホウ素について報告する。

2. 試料および地質

試料は出来るだけ自然の状態で湧出している温泉水を選択した。また、同じ泉源で多くの湧出口がある場合は、その泉源を代表すると考えられる湧出口からの温泉水を採取した。那須温泉群では5個、塩原温泉群では7個、奥鬼怒温泉群では8個の試料を採取した。試料を採取した温泉の位置はFig.1のとおりである。

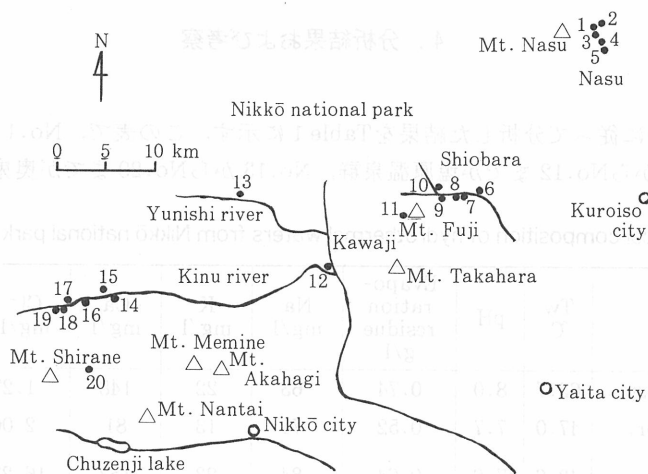


Fig. 1 Sampling locality

日光国立公園には那須火山群、高原火山群、日光火山群がある。那須火山群内に那須温泉群、高原火山群内に塩原温泉群、日光火山群内に奥鬼怒温泉群が分布している。鈴木(1974)によると、これら温泉群の湧出岩は、奥鬼怒温泉群の川俣温泉が白亜紀の花こう岩であるほかはすべて新第3紀岩層類、または第4紀岩層類である。また、下野地学会によると那須火山の基盤は花こう閃緑岩、石英斑岩、石英閃緑岩で、その上に新第3紀凝灰岩、石英安山岩質溶結凝灰岩が見られる。高原火山の基盤は緑色凝灰岩、砂岩、泥岩で、噴出物は玄武岩、安山岩、石英安山岩などである。川治温泉の地質は角礫凝灰岩である。日光火山群はチャート、粘板岩、花こう岩、流紋岩、溶結凝灰岩が存在する。奥鬼怒温泉、湯西川温泉の地質は流紋岩である。

3. 分析方法

分析方法は概略次のようである。

pH：現地測定した。日立一堀場pHメーターによる測定方法と比色法とを併用した。

蒸発残留物：110℃で恒量値とした。

ナトリウム、カリウム、カルシウム：東京光電製炎光度計によった。

塩化物イオン：モール法により滴定した。本法は沈澱滴定法で、マイクロビュレットを使用した。mg/lで小数点以下2桁まで有効である。

ホウ素：メチルアルコールで蒸溜、分離した後カーミンを用いる吸光度法により定量した。川口(1955)。カーミンによるホウ素の発色は極めて鋭敏で、 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{B} / 2 \text{ ml}$ の相違を判明でき、

比色精度は数 $\mu\text{g}\cdot\text{B}/2\text{ml}$ で測定するとき最も良好である。温泉水のようにホウ素含有量の多い試料は適度に稀釈して測定に供する。

硫化水素：現地で塩化カドミウム水溶液で硫化水素を硫化カドミウムとして沈澱させて研究室に持ち帰り，沈澱物を塩酸性として硫化水素を発生させ，これを標準ヨウ素溶液と反応させてヨード滴定した。

4. 分析結果および考察

4.1 分析結果

前述の分析方法に従って分析した結果をTable 1に示す。この表で，No.1からNo.5までが那須温泉群，No.6からNo.12までが塩原温泉群，No.13からNo.20までが奥鬼怒温泉群である。

Table 1. Chemical composition of hydrothermal waters from Nikkō national park

No.	Name	Tw ℃	pH	Evapo- ration residue g/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Cl ⁻ mg/l	B mg/l	H ₂ S mg/l
1	Ōmaru hot spr.	62.7	8.0	0.74	63	22	148	1.27	4.3	none
2	Kita hot spr.	47.0	7.7	0.52	71	13	81	2.06	3.2	none
3	Benten hot spr.	43.6	7.6	0.64	84	23	153	16.27	3.8	none
4	Nasu Yumoto	49.0	2.7	1.07	138	6	29	76.23	4.7	5.48
5	Shin-nasu hot spr.	38.0	3.6	0.41	106	6	45	138.18	7.6	4.18
6	Ōami hot spr.	48.5	8.6	1.43	330	12	144	25.48	2.0	none
7	Fudō-no-yu	38.2	6.9	1.43	375	25	199	495.88	12.2	none
8	Iwa-no-yu	46.0	6.9	2.04	693	34	313	850.64	14.9	none
9	Shiokama	44.3	7.6	0.90	288	20	143	269.50	10.6	none
10	Momiji-no-yu	48.4	7.8	2.02	294	23	179	316.54	8.8	none
11	Shiobala shinyu	69.6	2.9	2.00	44	14	80	6.43	3.4	4.19
12	Kawaji hot spr.	36.7	8.2	0.20	60	2	18	30.89	5.9	none
13	Yunishigawa hot spr.	39.2	7.9	0.29	85	2	20	55.84	8.9	none
14	Kawamata hot spr.	82.0	8.4	1.53	612	41	355	598.75	15.6	2.72
15	Meotobuchi	59.7	6.8	2.58	646	27	202	734.58	17.6	1.87
16	Katutate	37.1	6.6	0.88	302	16	111	411.05	12.6	2.71
17	Hatuchyō-no-yu	45.4	7.2	0.41	151	4	32	80.39	6.2	none
18	Kaniyu	47.0	6.8	0.64	240	11	76	254.63	10.3	none
19	Nikkōzawa- no-yu	65.7	6.4	2.04	789	35	293	987.23	25.6	10.40
20	Nikkō yumoto hot spr.	64.8	6.8	1.39	241	28	346	156.82	7.7	5.36

4.2 ホウ素含有量の頻度分布

ホウ素含有量の頻度分布はFig.2に示した通りである。全体として小さい値の方にかたよっており、3.1 mg/lから6.0 mg/lまでのものが顕著に多い。この結果はこまでに報告した白山・北アルプス山地の温泉水のホウ素の頻度分布と非常によく似ている。

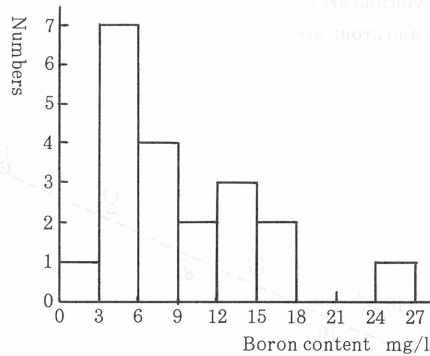


Fig. 2 Frequency distribution of boron content

4.3 ホウ素と塩化物イオンの比およびホウ素とナトリウムの比

益子(1986)は、温泉水の大部分は循環水であり一部初生的な水を含む場合があり、これら循環水、初生水は地層からの溶出によって化学成分を増加して行くことを指摘している。吉川(1969)は、一般に温泉水へ地層からの溶出で、カルシウムイオンが加わる時には炭酸水素イオン又は硫酸イオンの当量をとまなうことを報告している。地層中の岩石はマグマ発散物より生成した塩酸、硫酸および炭酸ガスが水に溶解して出来た炭酸水素イオンによって溶解して行く。溶出する化学成分の代表的なものは、陽イオンとしてはナトリウム、カルシウムであるが、カルシウムは不溶性化合物となり地層中に残留しやすい。しかしナトリウムは可溶性成分であり水に濃縮されて行く。一方、水谷(1970)は、ホウ素はマグマの揮発性成分であるとともに、いわゆる可溶性成分で一度岩石から溶出されると溶液中にとどまり、容易には二次鉱物の構造の中に入らないことを指摘している。また水谷はホウ素と同じ地球化学的な性質が塩素にもあり、熱水と岩石中のホウ素と塩素の比は密接な関連をもっていることを報告している。このように温泉水中のホウ素、塩素、ナトリウムの地球化学的な特質については多くの人が報告しており、著者の中部地方における温泉水中のホウ素の地球化学的研究においてもホウ素含有量と塩素含有量、ホウ素含有量とナトリウム含有量が正の相関関係を示すことを報告した。

Table 1の測定結果からホウ素と塩化物イオン、ホウ素とナトリウムの相関関係を図示した。Fig.3とFig.4はそれである。Fig.3において①、②、③、⑥、⑪の5個は塩化物イオン含有量25.48 mg/l以下である。これら5個を除外すれば点線の附近に分布しており、ホウ素含有量と塩化物イオン含有量は正の相関関係があるといえる。この点線の相関係数は0.985である。Fig.4において①、②、③、⑥、⑪の5個はホウ素含有量4.3 mg/l以下である。特に⑥は2.0 mg/lで他の温泉水のホウ素含有量に比べてかなり小さな値である。ホウ素と塩化物イオンの相関関係の時と同じようにこの5個を除外すれば、点線の附近に分布しておりホウ素含有量とナトリウム含有量は正の相関関係があるといえる。この点線の相関係数は0.905である。①、②、③、⑥、⑪の温泉水の化学成分は、地表面の砂、礫、泥等の変化に富んだ地層から比較的短期間に雨水、河川水等の天水に溶出したもので、溶出量も少なく、相違があり、相関関係を成さないと考えられる。またホウ素は植物の生育に必要な元素で、肥料に配合しており、植物質からの供給が考えられ、塩化物イ

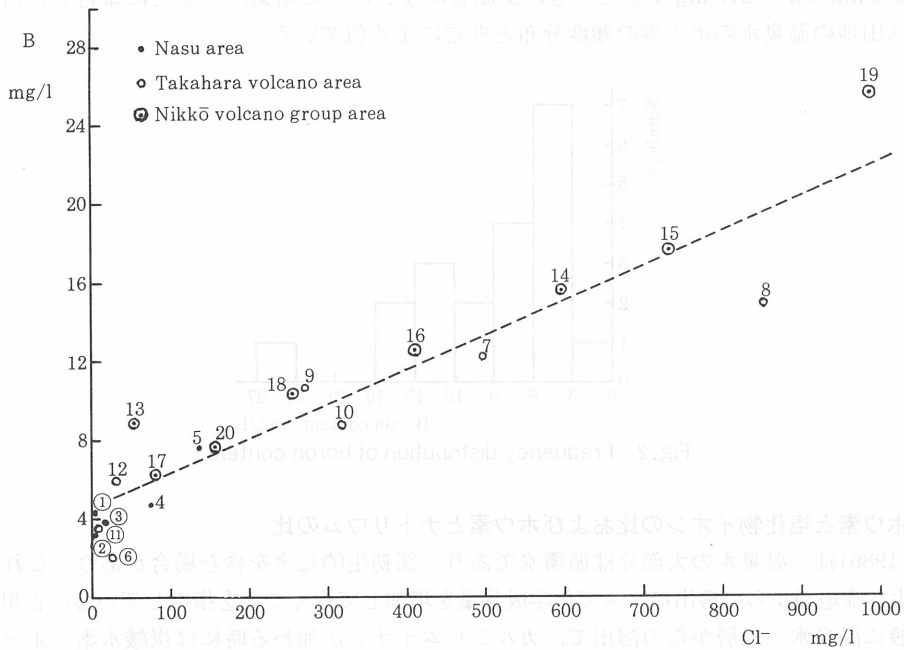


Fig. 3 Relationship between boron and chloride ion content

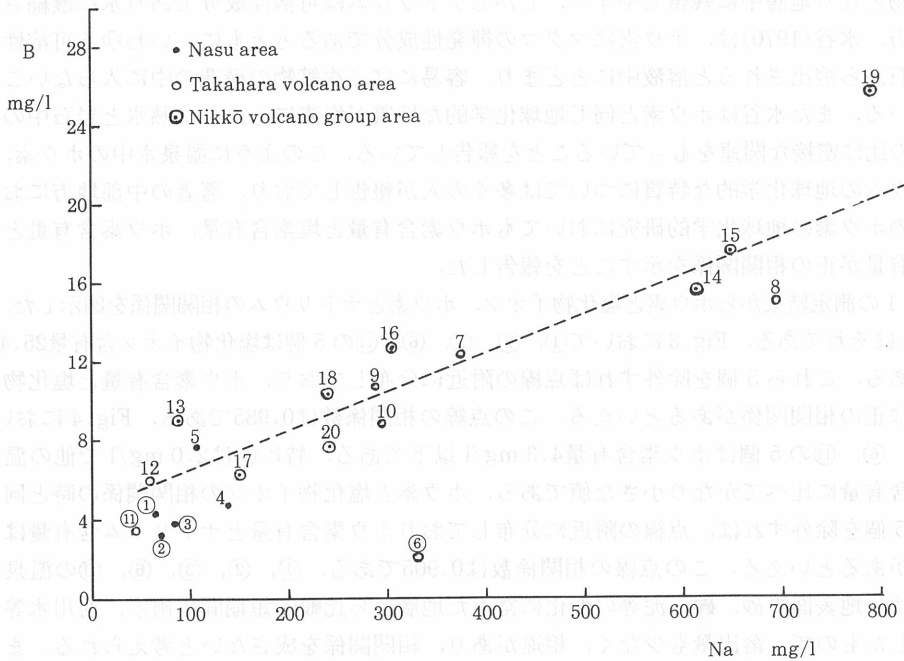


Fig. 4 Relationship between boron and sodium content.

オンに比べて含有量が多く、B/Cl比は大きい値になると考えられる。このようにホウ素含有量と塩化物イオン含有量、ホウ素含有量とナトリウム含有量は正の相関関係を示すことが分かった。そこでホウ素、塩化物イオン、ナトリウム含有量の関係を調べるために、ホウ素、塩化物イオン、ナトリウムの当量値からこれら3つの百分率を計算して三角形図を作成した。Fig.5がそれである。Fig.3およびFig.4で相関関係から除外した1, 2, 3, 6, 11はAの点線の附近に分布し、12, 13はCの点線上に、残りの13個はBの点線の附近に分布している。A, B, C群の化学成分の算術平均値をTable 1から計算した。その結果はTable 2に示す。A群の温泉水は、塩化物イオン含有量はNo.3の16.27 mg/l, No.6の25.48 mg/lのほかは10mg/l以下で、平均10.30 mg/lで小さく、ナトリウム、カルシウム含有量は比較的大きいことから二酸化炭素を含む天水起源の循環水と考えられる。一國ら(1982)は鉱泉水中のCl⁻濃度は10mg/l以下が普通であって、地下に浸透した降水が岩石と反応することによって、このような高pH 鉱泉水が生成したことを推定させると述べている。B群の温泉水はTable 2でわかるように、溶解化学成分はA, Cより大きい。またFig.3とFig.4で相関関係を成す温泉水はこのB群の温泉水である。これらのことからB群の温泉水は益子(1986)や吉川(1969)の指摘したように、地層内に長期間滞留し、循環して岩石や土壌と深くかかわって化学成分を増加した循環水と考えられる。C群の温泉水はFig.3およびFig.4の点線の左下よりに位置している。Table 2で塩化物イオン含有量はA群より大きく、ナトリウム、カリウム、カルシウム含有量はA群より小さい値である。地質は、No.12 川治温泉は角礫凝灰岩で、No.13 湯西川温泉は流紋岩であるが、No.12と13の温泉水の化学成分の差異は小さい。これらのことからC群の温泉水はB群の温泉水より岩石からの化学成分の供給が少ない循環水に、A群のような天水起源の循環水が混合したものと考えられる。

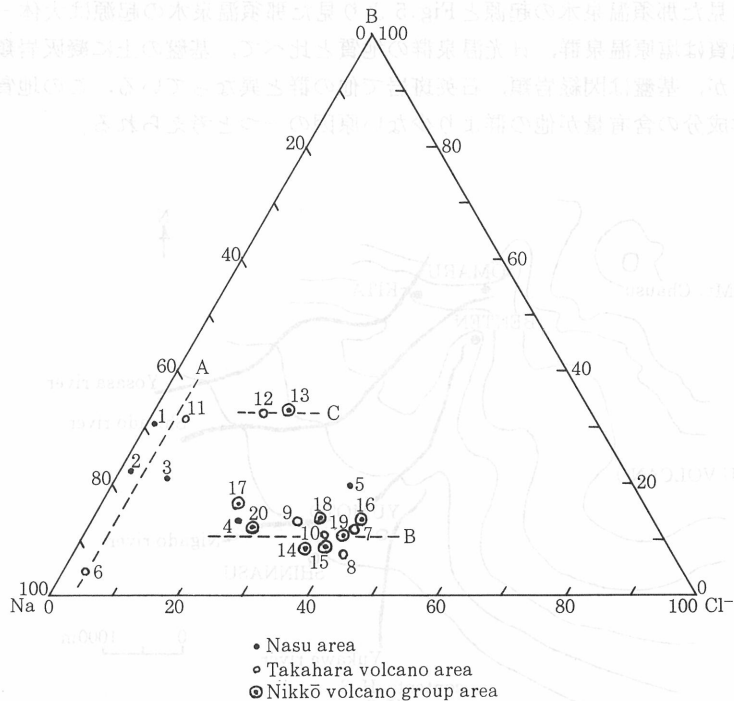


Fig. 5 Relative proportion of boron, sodium and chloride ion in hot spring waters.

Table 2. Mean value of chemical composition in A, B and C groups.

Group	Evaporation residue g/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Cl mg/l	B mg/l
A	1.07	118	17	121	10.30	3.3
B	1.33	375	21	179	413.11	11.9
C	0.25	73	2	19	43.37	7.4

4.3.1 那須温泉群

Fig.6 は那須温泉群の泉源の分布と地形を示したものである。泉源は茶臼岳東側斜面の川筋にそって点在している。Kusakabe etc (1970)は、那須温泉群の地下での降水の滞留時間を数年あるいはそれ以上と見積っている。Matsubaya (1973)は本邦温泉水の水素、酸素の同位体比と主化学成分について報告しており、Tanaka etc (1985)は那須温泉水の水素同位体(T. D)について報告している。それによると、那須温泉水はトリチウム濃度から3つのグループに分けられ、滞水層はトリチウム濃度によってI, II, IIIの3つの層に分けられるとしている。最も浅い層Iは数年滞留した天水でしめられ、トリチウム含有量は40~50TRである。中間の層IIは5~12年滞留した水で、トリチウム含有量は80TR以上である。最深層IIIは最も古い水で蒸気として噴出しており、トリチウム含有量は0~5 TRである。No.1の大丸温泉, No.2の北温泉は層Iから湧出した水である。No.3の弁天温泉は層IIの水と層Iの水が混合して湧出しておる。No.4の湯本温泉, No.5の新那須温泉は層IIIの凝縮水に層IIの水が混合して湧出しておる。このような水素同位体より見た那須温泉水の起源とFig.5より見た那須温泉水の起源は大体一致している。那須温泉群の地質は塩原温泉群, 日光温泉群の地質と比べて、基盤の上に凝灰岩類が存在することは同じであるが、基盤は閃緑岩類, 石英斑岩で他の群と異なっている。この地質の差異が、那須温泉群の化学成分の含有量が他の群より少ない原因の一つと考えられる。

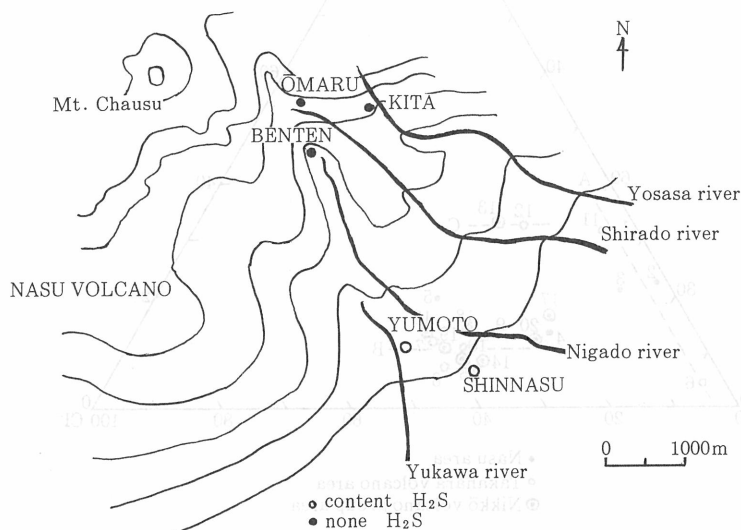


Fig. 6 Sampling sites of Nasu area

4.3.2 塩原温泉群

Fig.7は塩原温泉群の泉源の分布と地形を示したものである。新湯は小規模であるが火山ガスを噴出している塩原富士の西側にあり、他は箒川流域に湧出している。先述のA, B, C群の起源からA群のNo.6と11は天水起源の循環水が主体であり、No.11は硫化水素を含有することと湧出場所の地形から見て、火山ガス起源の凝縮水を含むと考えられる。B群のNo.7から10までの温泉水は地層内に長期間滞留し、循環して岩石や土壌と深くかかわって化学成分を濃縮した温泉水と考えられる。C群のNo.12の温泉水は岩石からの化学成分の供給の少ない循環水に天水起源の循環水が混入したと考えられる。塩原温泉群の地質は凝灰岩類のほか、那須温泉群、日光温泉群には見られない玄武岩、安山岩、石英安山岩の噴出物、砂岩、泥岩が存在し、化学成分含有量は那須温泉群より多い。

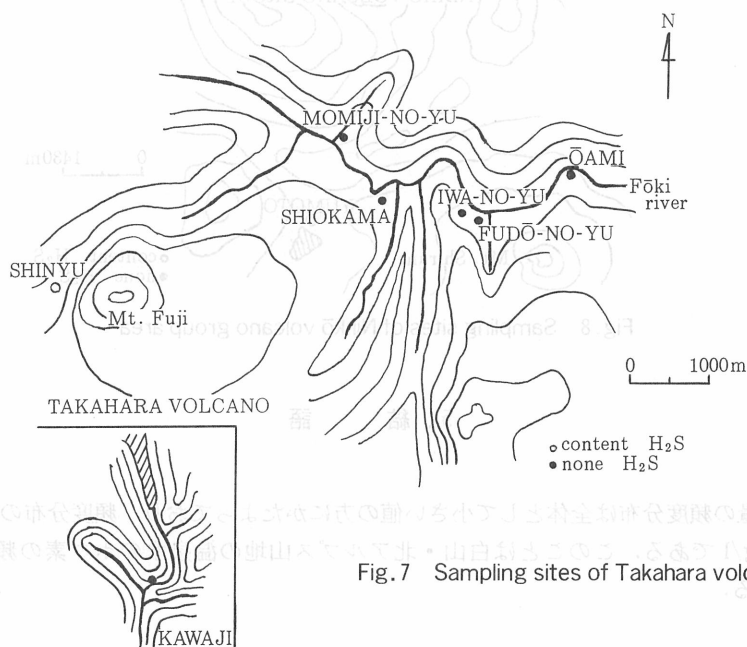


Fig.7 Sampling sites of Takahara volcano area

4.3.3 日光温泉群

Fig.8は日光温泉群の源泉の分布と地形を示したものである。No.13は湯西川の岸边にあり、No.14からNo.19までは鬼怒川上流に分布し、No.20は白根岳よりに存在する。Fig.5で、13はC群の温泉水であるが、14から20まではB群の温泉水である。日光温泉群の温泉水8個のうちNo.14, 15, 16, 19, 20の5個は硫化水素を含有している。さきに述べたA, B, C群の起源から見て、C群のNo.13は岩石からの化学成分の供給の少ない循環水に天水起源の循環水が混合したものと考えられる。B群のNo.14からNo.20までの温泉水は地層内に長期間滞留し、循環して岩石や土壌から十分化学成分を供給された循環水と考えられる。硫化水素を含有しているNo.14, 15, 16, 19, 20はこれに更に火山ガス起源の凝縮水が混入していると考えられる。このように日光温泉群の温泉水は充分化学成分を濃縮した循環水が主体である。母体岩石は、那須温泉群、塩原温泉群に見られた凝灰岩類のほか、那須温泉群、塩原温泉群に見られないチャート、粘板岩、花こう岩、流紋岩が存在する。日光温泉群の温泉水の化学成分含有量が那須温泉群、塩原温泉群のそれより大きいことは、この母体岩石の相異に原因の1つがあると考えられる。

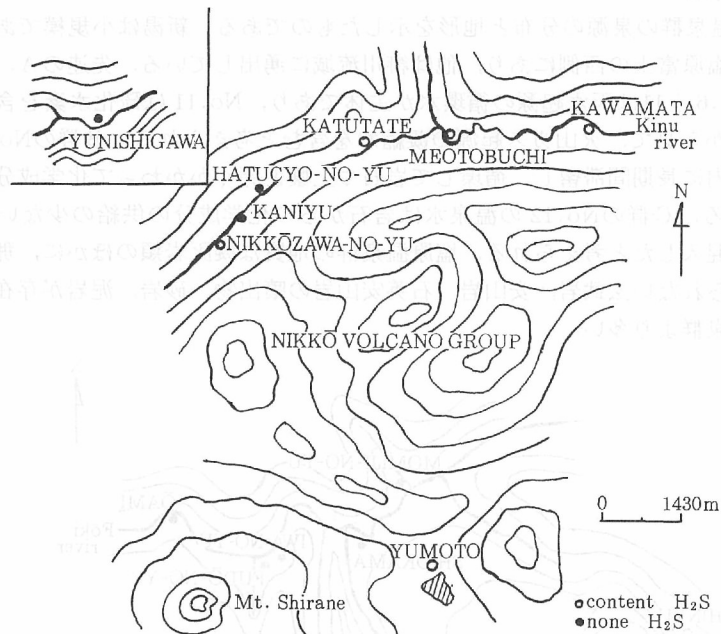


Fig. 8 Sampling sites of Nikkō volcano group area

5. 結 語

5.1

ホウ素含有量の頻度分布は全体として小さい値の方にかたよっており、頻度分布の最大範囲は3.1 mg/l~6.0 mg/lである。このことは白山・北アルプス山地の温泉水のホウ素の頻度分布と非常によく似ている。

5.2

塩化物イオン含有量が30mg/l以上の温泉水はホウ素含有量と塩化物イオン含有量は正の相関関係がある。ホウ素含有量が4.7 mg/l以上の温泉水はホウ素含有量とナトリウム含有量は正の相関関係がある。

5.3

ホウ素、塩化物イオン、ナトリウム含有量の三角形図から、日光国立公園における温泉水は二酸化炭素を含む天水起源の循環水、地層内に長期間滞留し、循環して岩石や土壌から化学成分を十分に供給された循環水、岩石や土壌からの化学成分の供給がやや不十分な循環水に、天水起源の循環水が混合した循環水の3つの群に分けられる。

文 献

- 平山光衛：栃木県温泉の化学，温泉科学 **25**, 75-80 (1974)
- 本多光洋・小穴進穴：那須岳および玉川温泉噴気孔周辺における各態硫黄の同位体存在比，地球化学 **2**, 47-48 (1968)
- 池田長生：那須温泉の化学的研究(1) 那須温泉における主要化学成分の分布，日本化学雑誌 **75**, 362-365 (1954)
- 池田長生：那須温泉の化学的研究(2) 湯本温泉及び弁天温泉の化学組成，日本化学雑誌 **75**, 366-368 (1954)
- 池田長生：那須温泉の化学的研究(3) 湯本温泉元湯の化学組成について，日本化学雑誌 **75**, 368-371 (1954)
- 池田長生：那須温泉の化学的研究(10) 湯本温泉元湯の化学組成の日変化，日本化学雑誌 **76**, 836-839 (1955)
- 一国雅己，鈴木勲子，鶴見 実：水-岩石相互作用の生成物としてのアルカリ性鉱泉水，地球化学 **16**, 25-29 (1982)
- 甘露寺泰雄：奥鬼怒噴泉塔，温泉 **43**, 32-33 (1975)
- 川口 浩：微量硼素の光電比色定量法，分析化学 **4**, 307-310 (1955)
- 川口 浩：中部地方における温泉水中のホウ素の地球化学的研究(第1報) 白山・北アルプス山地の温泉水，地球化学 **16**, 48-58 (1982)
- 川口 浩：中部地方における温泉水中のホウ素の地球化学的研究(第2報) 信越・房豆帯，四万十帯の温泉水，地球化学 **18**, 55-64 (1984)
- Kiriko TANAKA・Morito KOIZUMI・Riki SEKI and Nagata IKEDA：Hydrogen isotope (T,D) study of hot-spring waters from Nasu, Tochigi Prefecture, Geochemical Journal **19**, 289-299 (1985)
- 日下部実・松尾禎士・堀部純男：那須岳火山ガス凝縮水および周辺表面水の同位体地球化学，地球化学 **2**, 46-47 (1968)
- 益子 安・細谷 昇・佐藤幸二・山本純子：温泉の地球化学的研究(1) 日光湯元温泉，日大工研報 **10**, 400 (1955)
- 益子 安：温泉と食塩，ヒトと食塩，温泉科学 **36**, 56-59 (1986)
- 水谷義彦：ニュージーランドの火山・温泉，その地球科学的研究，地熱 **24**, 49-57 (1970)
- 岡部建蔵：温泉の触媒作用(2) 栃木県川治温泉の過酸化水素酸化促進作用，日本化学雑誌 **62**, 537-543 (1941)
- 日曜の科学-9，栃木の地質をめぐって 下野地学会編 築地書館
- Osamu MATSUBAYA・Hiroshi SAKAI・Isao KUSACHI and Hiroshi SATAKE：Hydrogen and Oxygen isotopic ratio and major element chemistry of Japanese thermal water systems, Geochemical Journal **7**, 123-151 (1973)
- 坂本峻雄・益子 安・佐藤幸二：温泉の地球化学的研究(第1報) 日光湯元温泉，温泉科学 **7**, 62-67 (1956)
- 鈴木陽雄：栃木県の温泉地質，温泉科学 **25**, 71-74 (1974)
- 山崎良雄：栃木県塩原温泉付近に露出する塩原層群の年代について，温泉科学 **25**, 129-133 (1975)
- 山崎良雄：塩原温泉と塩原層群，温泉科学 **31**, 119-127 (1981)
- 吉川恭三：塩化物主成分の温泉でのカルシウム濃度の限界，温泉科学 **20**, 100-108 (1969)