

日本温泉科学会第43回大会

会 長 講 演

玉川温泉の化学組成と玉川の水質改善

岩手大学名誉教授

後 藤 達 夫

Chemical Composition of the Tamagawa Hot Springs and Improvement of Water Quality of Tamagawa River

Tatsuo GOTO

Professor Emeritus of Iwate University

1. はじめに

玉川は秋田県第1位の河川である雄物川の最大支川である。玉川は八幡平山地大深岳に源を發し、五十曲地点で強酸性の渋黒川と合流するにおよんで、わが国でもまれな強酸性毒水河川と化している。また、玉川は徳川時代より「玉川毒水」と呼ばれ下流の農業、内水面漁業、河川工作物、発電等に被害を及ぼし、地域の開発と利水とを著しく困難ならしめている。

玉川の酸性汚濁の原因は玉川温泉にあることは良く知られている。玉川温泉はpH 1.2を示す活火山酸性温泉で、高温(98℃)と大きな湧出量(約9 m<sup>3</sup>/min)を持ち、遊離塩酸を多量に含有する点においてきわめて特異な温泉で、また特別天然記念物に指定された北投石(放射性鉱物、鉛を含む重晶石)の産出地として世界的にも有名である。玉川温泉で注目すべきはその総酸度発生量が約80 t/dと莫大なことである。

玉川毒水の水質改善は秋田県において多年強く望まれてきたが、1979年に入って国の段階で玉川温泉水の恒久的石灰中和が実施の方向で検討され、建設省が実施している玉川ダムの事業の一環として玉川酸性水対策に取り組むことになった。1989年9月27日に玉川酸性水中和処理施設の試験運転が、また10月2日に玉川ダムの試験湛水が開始された。まさに玉川沿川の住民にとって150年来の悲願が達成されたわけで、歴史に残る画期的なことといえる。

ここに玉川の酸性源である玉川温泉の化学特性、成分含量および成分負荷量の経年変化等について検討し、また1974年以降1989年までの玉川水系の水質調査資料に基づいた玉川の水質特徴ならびに水質と流量との関係等について検討し、合せて1989年9月27日から運転を開始した玉川酸性水中和処理施設による玉川の水質改善効果等について検討した

## 2. 玉川毒水の徐害対策の経緯

玉川毒水の除害工事は佐竹藩が天保12年(1841年)に田口幸右衛門にその工事を命じたことに始まる。田口幸右衛門は父子三代にわたり徐害工事を実施した。毒水の毒は噴気にあるとし、その蒸気が注入する水に溶けて毒水になると考え、湯川を掘り下げ雨水の流入を遮断し、各湧出水を枯渇させることおよび湯川上流から流入する善助沢、各務沢を新堰によって他に導く等の工事をを行った。その後、平鹿藤五郎の協力により窪地に沈澱池を設置し、毒水を導入し、土砂を放り込んで流し堀を行う除害法を江戸末期まで実施した。明治以降は断続的に秋田県等により対策が試みられたが、いずれ十分成功するまでには至らなかった。

昭和10年頃から三浦彦次郎の協力のもとに、粘土や岩石粉末が毒水に作用して短時間に徐害することを利用した経済的徐毒法として、地下の粘土に毒水を注入し、粘土中を浸透する間に徐毒させようという地下溶透法が検討された。その結果、効果があったので、農林省の指導のもとに秋田県営事業として、昭和13年から4ヶ年継続事業として、本格的な徐毒を開始した<sup>1)~3)</sup>。

昭和15年電源開発と開拓事業を目的として玉川毒水ならびに先達川が田沢湖に導入された。田沢湖は水深425mで日本第1、貯水容量 $9,379 \times 10^6 \text{ m}^3$ と大きく、その希釈効果による徐害を期待したものである。田沢湖への導入以後、田沢湖は次第に酸性化が進み本来のpHは平均6.7であったものが水深0~300mにわたってpH 4.3~5.0の酸性を呈して希釈能力を失ってしまった。また田沢湖にしか生息しない魚として世界的に注目されたクニマスをはじめ、豊富な魚類もほとんど絶えて死の湖の様相と化している。

昭和47年度より秋田県において野積みの石灰岩に酸性水を散水して中和させる簡易石灰中和法が従来の地下溶透法と併用して実施されている。石灰岩( $\phi 5 \sim 80 \text{ mm}$ )の使用量は昭和47年度は1,500トンであったが、昭和48年度以降は3,000トンとなっている。写真1に簡易石灰中和の様子を示す。

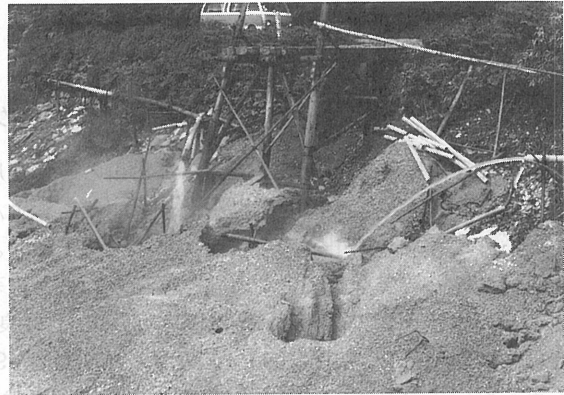


写真1 簡易石灰中和の様子

昭和50年度10月玉川毒水対策技術検討委員会が設置され、玉川における酸害を排除するための調査、審議が行われ、53年1月に玉川の水質改善目標、徐害方法、対策施設の建設に伴う影響についての答申が秋田県知事になされた<sup>4)</sup>。委員会の構成委員は表1に示すとおりである。その水質改善目標は玉川ダムサイトにおいてpH 4、また農業用水取水地点(神代地点)においてpH 6を確保することにし、田沢湖については将来的にはpH 6.0に改善することが要望されている。徐害方法としては石灰中和法が最適であるとしている。

表1 玉川毒水対策技術検討委員会(昭和50年10月設置)

目的 玉川における酸害を排除するための調査、審議を行う。 (秋田県知事の諮問機関)	秋田県(出納長、環境保健部長、土木部長、農政部長) 東北大学(岩崎教授-土木工学、佐藤教授-衛生工学) 秋田大学(佐原教授-無機化学、井上教授-地質学) 岩手大学(後藤教授-無機化学、吉田教授-土壌学) 東北地建(河川部長) 東北農政局(計画部長) 仙台通産局(公益事業部長)
---	--

建設省は昭和53年「玉川酸性水中和反応効果解析調査事業」として筆者に研究を委託した。昭和53年度から62年度まで筆者<sup>5)~16)</sup>を中心に玉川温泉水の石灰岩による中和反応効果の現地実験が実施された。また、建設省はダム事業の一環として玉川酸性水対策に取り組むことになった。平成元年9月下旬に建設省の玉川酸性水の中和処理施設が実質的に出来上がり、9月27日に試験運転が開始された。なお、建設省は多目的ダムとして玉川上流部に玉川ダムを建設中で、昭和58年9月から本体コンクリート打設を開始した。平成元年10月2日に試験湛水が開始され、平成3年に完成が予定されている。このダムの目的は洪水調節、農業用水、上水道、工業用水、発電などに利用するもので、総貯水容量25,400万 $m^3$ 、湛水面積8.3 $Km^2$ の巨大ダムである。

### 3. 玉川温泉水の水質特徴および大噴の成分含量の経年変化

酸性汚濁の原因である玉川温泉には多数の酸性の源泉が分布している。このうち大噴と呼ばれる噴出口が、その湧出量が著量で支配的である。大噴泉は熱湯の沸騰した池(縦約7m、横約4m)のような状態になっている。詳細に観察すれば大噴泉内に10ヶ所の源泉が分布している。この10ヶ所の源泉の化学組成はきわめて良く一致している。通常の大噴泉の採水の場合には危険をさけて足場の良い北側の個所から長い木の棒の柄のついたプラスチック製の杓を使用して大噴泉内の源泉No. 1の沸騰温泉水を採取している。大噴泉の採水状況を写真2に示す。



写真2 大噴泉の採水状況

筆者は1983年8月から1986年10月にかけて玉川温泉地区の酸性の源泉を詳細に調査した。大噴(No.1)な

らびに大噴より発する湯川の筋に沿って分布する湯川筋の源泉(No.2~No.15)の14ヶ所、殺生窪に分布する3ヶ所、毒ガス沢に分布する5ヶ所、地獄森の8ヶ所、各務沢上流に分布する10ヶ所、大噴付近に分布する6ヶ所で合計47ヶ所である。これらの源泉の水温は36.4℃~97.8℃、pHは1.10~3.37の範囲にあった。なお大噴は期間中に25回、小噴(湯川筋の源泉No.7)は5回採水しているので、それぞれの水温、pHならびに成分含量は平均値で示している。

玉川温泉地区の酸性の源泉について $Cl^-$ 含量と $SO_4^{2-}$ 含量との関係をみれば図1のとおりで、I型からIII型までに分類できる。I型のものは主として $Cl^-$ は一般の地下水と大差はない程の低含量であるが、 $SO_4^{2-}$ 含量が大きい酸性の源泉で野口<sup>17)</sup>が表現する如く噴気型温泉である。このものは地中であって熱水が空洞に入って沸騰し、 $H_2S$ 、 $SO_2$ 等を含む蒸気が分離し、その蒸気が通路を経て地表まで上昇し、地表付近で地下水に混合して生成するもので、熱水を含まず $H_2S$ 、 $SO_2$ 等の酸化によって生じた硫酸が多量に存在している。I型のものは殺生窪、毒ガス沢、地獄森、各務沢上流ならびに大噴付近に分布し、大噴より高所に位置している。II型のものは大噴ならびにNo.14, 15を除いた湯川筋の源泉であり、明瞭なる正の直線関係が成立し塩酸卓越の熱水型酸性温泉である。 $Cl^-$ 含量、 $SO_4^{2-}$ 含量などに富む酸性熱水に $Cl^-$ 含量、 $SO_4^{2-}$ 含量などの少ない通常の地下水が混入して温泉水が形成されている。湯川筋のNo.4, 5, 7, 8, 9は大噴よりも $Cl^-$ 含

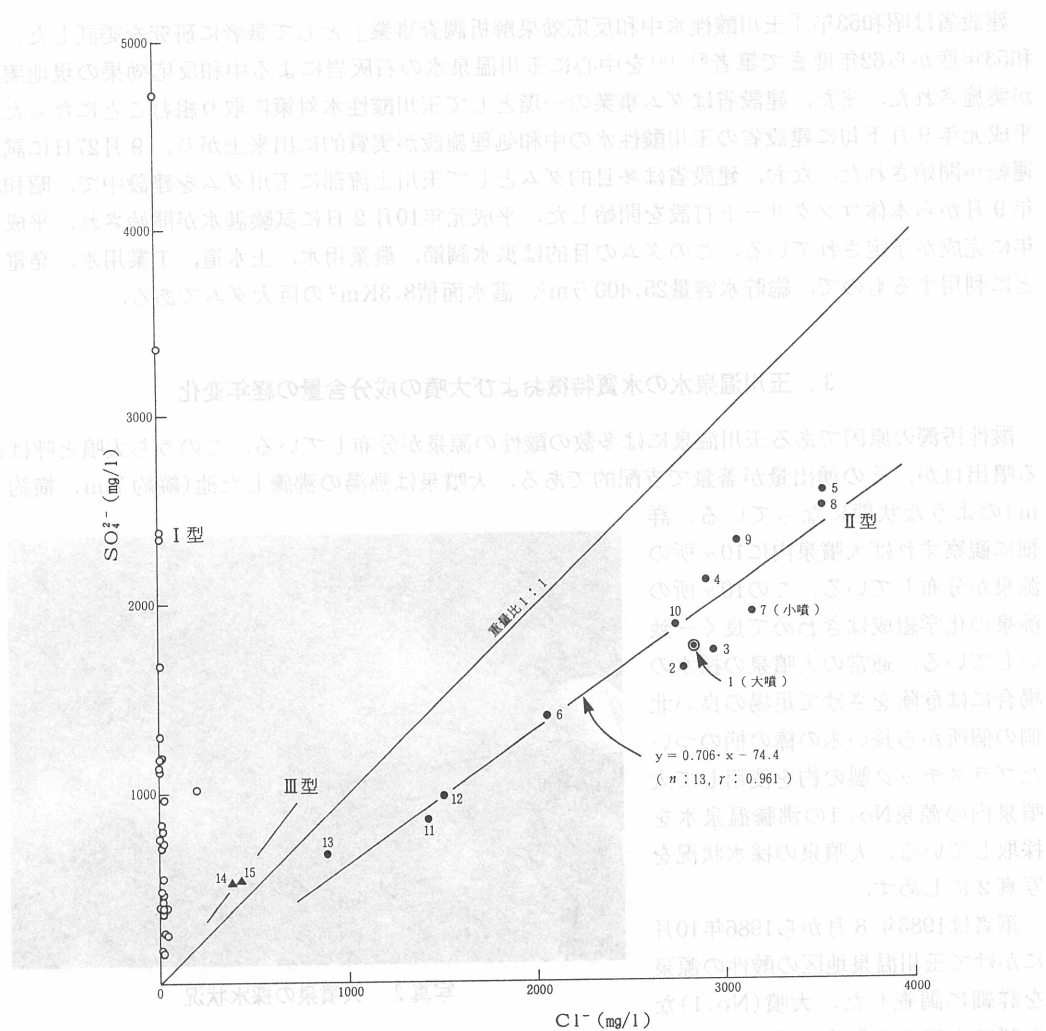


図1 玉川温泉地区の酸性源泉の $\text{Cl}^-$ 含量と $\text{SO}_4^{2-}$ 含量との関係

量および $\text{SO}_4^{2-}$ 含量が大きい。湯川筋の源泉のうち最も下流に分布するNo.14, 15はIII型に属し、このものは硫酸卓越の酸性温泉でありI型とII型との混合型と考えられる。

$\text{Cl}^-$ 含量とAs含量との関係は図2に示すとおりである。大噴ならびに湯川筋源泉No.2~10は図上の直線上に点が分布して、 $\text{Cl}^-$ 含量とAs含量との間に正相関が成立している。湯川筋の源泉No.11~15はAs含量 $0.006 \sim 0.082 \text{ mg/l}$ の間であって小さい。これらのものは熱水中のヒ素が $\text{H}_2\text{S}$ と反応して硫化ヒ素沈澱物を生成して溶液から除去されたものと考えられる。湯川の最も下流側に分布するNo.14, 15は湧出口に硫化ヒ素の赤色沈澱物が付着していた。噴気型の源泉のAs含量は $0.006 \sim 0.273 \text{ mg/l}$ の間であって小さい。

つぎに、地下における主として硫酸ならびに塩酸に富む酸性の熱水は岩石との相互作用により、 $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 等が岩石より溶脱してくるものである。これらの陽イオンの当量濃度の合計を $\Sigma(+)$ で表現する。図3に玉川温泉地区の源泉の $\Sigma(+)/\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$  (当量%)とpHとの関係を示したが、両者の間に正の相関が認められ、酸性温泉水と岩石との相互作用が進行するにつれてpH値が高まっていることがわかる。

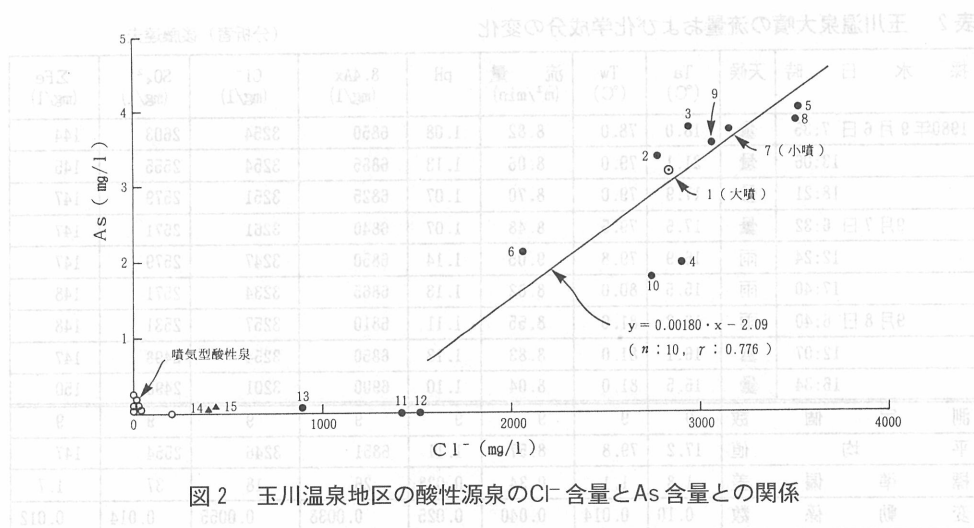


図2 玉川温泉地区の酸性源泉のCl<sup>-</sup>含量とAs含量との関係

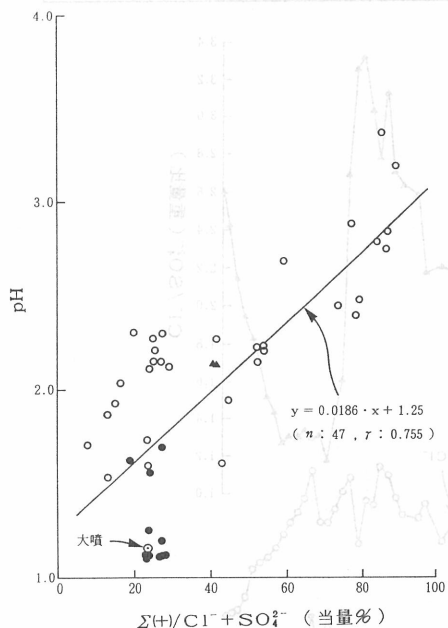


図3 玉川温泉地区の酸性源泉のΣ(+)/Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とpHとの関係

玉川温泉は塩酸酸性と湧出量が莫大なこと、および北投石の産出など我が国の酸性泉としては特異な存在であり、温泉の化学的研究として三浦<sup>18)~20)</sup>、菅沼<sup>21)</sup>、南<sup>22)~24)</sup>、野口<sup>25)26)</sup>、岩崎<sup>27)~31)</sup>、佐原<sup>32)</sup>、綿抜<sup>33)</sup>、佐々木<sup>34)~36)</sup>、吉池<sup>37)~39)</sup>、後藤<sup>40)~46)</sup>など多くの研究者によって研究されている。

まず、大噴の化学成分含量の変化をみると1日の間に著しい変化はなく、ほとんど一定である。表2に大噴の湧出口下流約150mの流量観測用木樋で観測した大噴の流量ならびに化学成分量の1日の変化を示してみた。調査期間中降雨があったが大噴の水質はきわめて安定している。

玉川温泉大噴の化学成分含量の経年変化を示すと表3,4のとおりである。

図4は1913年から1990年に至る78年間の玉川温泉大噴のCl<sup>-</sup>含量、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量およびCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>重量比の経年変化を示したものである。Cl<sup>-</sup>含量の経年変化をみると、1951年に大きな谷が出現している。1932年を除外した1926年~1936年ならびに1961年、1972年を除外した1957年~1981年にかけてCl<sup>-</sup>含量は3,000mg/lを越えて濃度が高まっている。1969年は年平均値で3,353mg/lと最高値を示している。ついで1978年は3,321mg/lと含量が高い。1978年以降は経年的にCl<sup>-</sup>含量は減少の傾向をたどっている。Cl<sup>-</sup>含量においては1951年~1990年までの40年間に一つの大きな山が出現している。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量の経年変化をみると1951年~1971年までの21年間および1972年~1990年までの19年間と約20年間の周期で2つの山が出現している。ことに1972年~1990年の山は非常に大きいのがきわだっている。1976年平均値で2,572mg/lと最高値を示し、ついで1978年は2,563mg/lと高含量である。1978年以降は経年的に硫酸イオン含量が減少の傾向をたどっているのが大いに注目される。Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>重量比は1967年~1973年は2.70~3.32の間で大きな値を示している。一方、1974年~1984年は1.18~1.62の間で対照的に小さな値を示してい

一方、1974年~1984年は1.18~1.62の間で対照的に小さな値を示してい

表2 玉川温泉大噴の流量および化学成分の変化

(分析者) 後藤達夫

採水日時	天候	Ta (°C)	Tw (°C)	流量 (m <sup>3</sup> /min)	pH	8.4Ax (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	ΣFe (mg/l)
1980年9月6日 7:35	曇	18.0	78.0	8.82	1.08	6850	3254	2603	144
13:06	曇	21.1	79.0	8.06	1.13	6865	3254	2555	145
18:21	曇	17.9	79.0	8.70	1.07	6825	3251	2579	147
9月7日 6:32	曇	17.5	79.5	8.48	1.07	6840	3261	2571	147
12:24	雨	16.9	79.8	9.05	1.14	6850	3247	2579	147
17:40	雨	15.5	80.0	8.62	1.13	6865	3234	2571	148
9月8日 6:40	雨	16.2	81.0	8.55	1.11	6810	3257	2531	148
12:07	曇	16.1	81.0	8.83	1.13	6850	3254	2498	147
16:34	曇	15.5	81.0	8.04	1.10	6900	3201	2498	150
測定個数		9	9	9	9	9	9	9	9
平均値		17.2	79.8	8.57	1.11	6851	3246	2554	147
標準偏差		1.8	1.1	0.34	0.028	26	18	37	1.7
変動係数		0.10	0.014	0.040	0.025	0.0038	0.0055	0.014	0.012

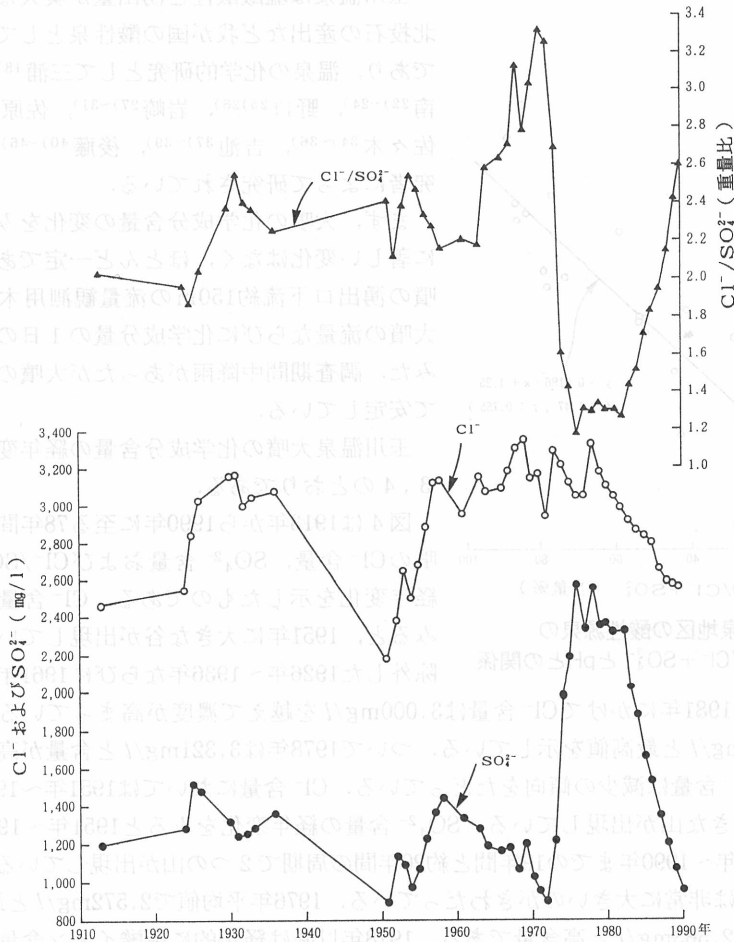


図4 玉川温泉大噴のCl<sup>-</sup>含量、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量およびCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(重量比)の経年変化

表3 玉川温泉大噴の化学成分の経年変化(その1)

測定年	水温 (°C)	pH	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (重量比)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Fe (mg/l)	分 析 者
1913			2455	1202	2.04			10月:鈴木
1924			2541	1290	1.97	59.8		9月:吉田
1925			2836	1525	1.86	69.3		9月:吉田
1926			3029	1480	2.05			8月:田中館
1930			3155	1321	2.39	77.5	99.4	8月:三浦
1931			3173	1238	2.56	117	75.2	8月:三浦
1932			2994	1248	2.40	74.9	77.5	8月:三浦
1933			3046	1286	2.37	96.6	95.7	8月:三浦
1936			3076	1367	2.25	89.1		7月:高橋
1951	96.0	1.19	2180	905	2.41	92.8		6月:小坂
1952			2382	1128	2.11	99.2		10月:野口, 上野
1953	98.0	1.3	2637	1104	2.39	146		南
1954	98.1	1.25	2504	982	2.55	111		7月, 8月, 10月, 11月:佐原、10月:南他
1955	98.2	1.21	2673	1076	2.48	145	80.8	6月~11月:佐原、7月:綿抜、10月:岩崎、11月:野口他
1956	98.9	1.26	2884	1233	2.34	182	109	4月~10月:佐原、6月:南、8月:岩手衛研、10月:岩崎
1957	99.2	1.28	3124	1368	2.28	180		6月~10月:佐原、9月:有泉、11月:有泉
1958			3134	1449	2.16	147	101	9月:有泉
1961	98.0	1.2	2946	1334	2.21	150		6月:岩崎、7月:後藤
1963	98.0	1.2	3146	1294	2.19			10月:佐藤
1964	98.0	1.2	3081	1191	2.59			11月:野口, 中川
1966	98.0	1.2	3092	1169	2.64		89.6	10月:吉池他、11月:荒木
1967			3190	1180	2.70			10月:吉池他
1968	98.0		3313	1060	3.13			8月:吉池他、11月:佐藤

表4 玉川温泉大噴の化学成分の経年変化(その2)

測定年	水温 (°C)	pH	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (重量比)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Fe (mg/l)	分 析 者
1969	98.0	1.17	3353	1202	2.79	146	94.7	7月:秋田衛研、9月:吉池他、10月:秋田衛研、荻原インフィルコ
1970	98.1	1.2	3141	1033	3.04	110		7月, 8月:秋田衛研、8月:吉池他
1971		1.2	3155	950	3.32		47.0	6月:荻原インフィルコ、8月:吉池他
1972			2930	900	3.26			10月:吉池他
1973	97.5	1.15	3291	1217	2.70	100	106	6月~11月:秋田県、10月:吉池他, 荒木
1974		1.11	3211	1977	1.62	114	137	9月~11月:建設省、10月:後藤
1975	97.9	1.09	3121	2186	1.43	130	151	5月~11月:後藤、7月, 8月:建設省
1976	98.0	1.12	3045	2572	1.18	129	157	6月~11月:後藤
1977	97.5	1.16	3053	2322	1.31	151	161	5月~11月:後藤
1978	98.0	1.11	3321	2563	1.30	175	176	5月~11月:後藤
1979	97.4	1.13	3170	2354	1.35	116	169	5月~11月:建設省
1980	97.5	1.12	3096	2361	1.31	108	153	5月~11月:建設省
1981	97.3	1.21	3047	2323	1.31	103	133	5月~11月:建設省
1982	97.4	1.17	2986	2318	1.29	88.8	127	5月~11月:建設省
1983	97.8	1.18	2908	2019	1.44	93.6	123	8月~10月:後藤、5月~11月:建設省
1984	97.4	1.18	2857	1879	1.52	92.3	105	5月~12月:後藤、4月~11月:建設省
1985	97.6	1.20	2827	1656	1.71	89.0	93.0	4月~11月:後藤、4月~11月:建設省
1986	97.2	1.19	2794	1525	1.83	85.0	85.6	5月~10月:後藤、4月~11月:建設省
1987	97.5	1.23	2651	1357	1.95	82.3	73.7	1月~12月:後藤、4月~11月:建設省
1988	97.8	1.24	2585	1203	2.15	83.2	64.7	4月~12月:梅津、4月~11月:建設省
1989	97.9	1.25	2568	1063	2.42	81.3	59.6	1月~12月:梅津、4月~11月:建設省
1990	98.2	1.30	2443	940	2.60	75.8	52.9	1月~5月:梅津、4月~6月:建設省

るのが非常に目立っている。また、1982年以降は経年的に $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 重量比が大きくなっている。年平均値で $\text{Cl}^-$ 含量と $\text{SO}_4^{2-}$ 含量との関係を見ると図5のとおりである。1913年～1966年および1988年～1990年までの時期、1967年～1973年までの時期ならびに1974年～1987年までの時期とに大別されて、それぞれ $\text{Cl}^-$ 含量と $\text{SO}_4^{2-}$ 含量との間に大体正相関が認められた。とくに1974年～1987年は図上の直線の勾配が急となり、 $\text{Cl}^-$ 含量に対して $\text{SO}_4^{2-}$ 含量が相対的に大きくなって

いる。図6は大噴の水温、pH、 $\text{Ca}^{2+}$ 含量およびFe含量の経年変化を示したものである。水温は1951年に96.0℃と最低値を示している。これを除けば97.2℃～99.2℃の間にある。pHは1953年および1990年は1.3と高まり、1973年～1980年にかけて1.09～1.16と低値を示している。1975年はpH値は1.09と最低値を示して居る。1978年以降はpH値は経年的に高まる傾向が認められる。 $\text{Ca}^{2+}$ 含量は1924年が59.8mg/lと最低値を示している。1956年、1957年および1978年以降は175mg/l～182mg/lの間で含量が高まっている。1978年以降は経年的に減少する傾向が認められる。Fe含量は1974年～1981年までは133mg/l～176mg/l～を示して高値である。1978年は176mg/lと最高値を示している。1978年以降は経年的に減少の傾向をたどっている。また、1971年は47.0mg/lと最低値を示している。ついで1990年は52.9mg/lと低い値を示している。

当量濃度で示した $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ の値とpHとの間には負相関が成立し、また、当量濃度で示した $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ の値とFe含量(mg/l)との間に良い正相関が成立している。これを図7に示す。塩酸ならびに硫酸を含む強酸性熱水が通路の壁岩に作用してFeが溶出してきたものと考えられる。

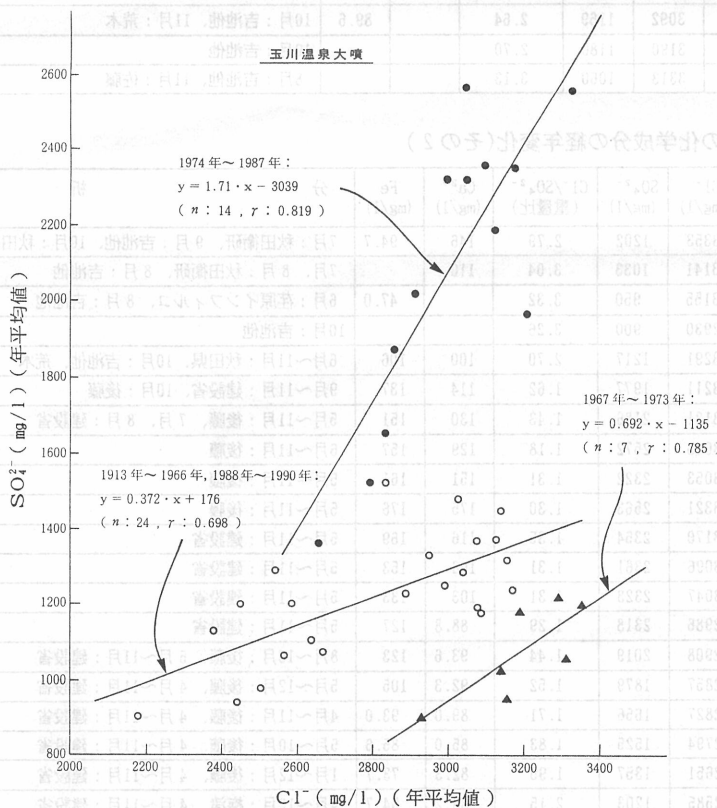


図5 大噴の $\text{Cl}^-$ 含量と $\text{SO}_4^{2-}$ 含量との関係



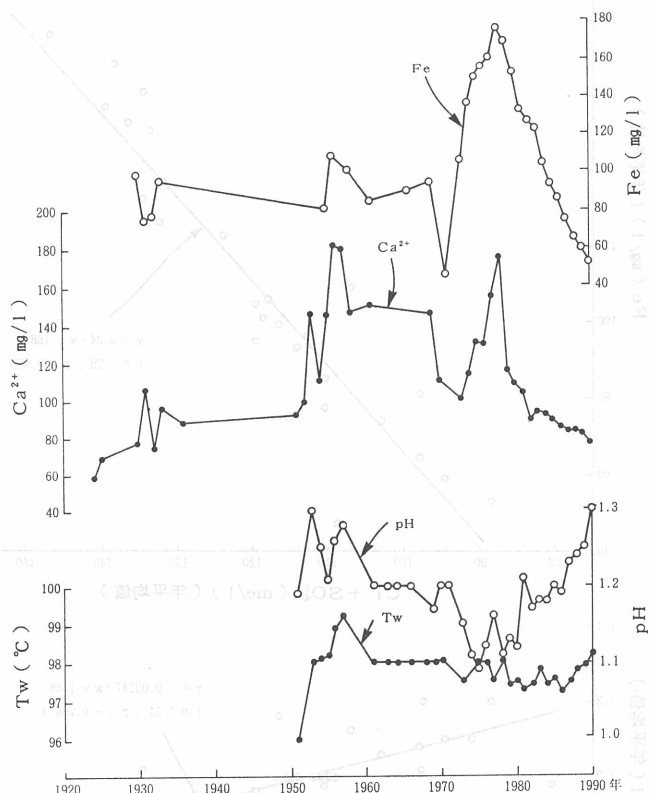


図6 大噴の水温, pH, Ca<sup>2+</sup> およびFe含量の経年変化

表5に玉川温泉大噴泉の化学成分を示す。大噴泉について岩石の主成分をなすSiO<sub>2</sub>ならびに金属成分の含量の順位をみるとSiO<sub>2</sub>>Al>Ca>Fe>Na>Mg>Kとなり、岩手県松尾産の安山岩のそれはSiO<sub>2</sub>>Al>Fe>Ca>Na>Mg>Kであり、CaとFeが逆転しているが両者は大体一致した順位を示している。さらに1N-HClならびに1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を調整し、沸騰条件下で松尾産安山岩を反応させ、その岩石成分溶出量と反応時間との関係を検討した。それを図8,9に示す。反応時間の15分ではSiO<sub>2</sub>>Al>Ca>Fe>Na>Mg>Kの順で溶出量が大きくなり大噴泉の成分含量の順位と全く一致している。反応時間が120時間と長くなると岩石成分の溶出量はAl>Fe>Ca>Na>SiO<sub>2</sub>>Mg>Kの順位となり、玉川大噴泉の成分含量の順位とは一致しなくなる。

玉川大噴泉の生成機構を考えときに、マグマからの発散物であるH<sub>2</sub>O, HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, HFなどが岩石の裂け目を上昇し、地表近くの空隙に達して減圧することにより凝縮水が形成される。それに被圧地下水が多量に混入して沸騰し、壁岩の岩石成分を溶出しながら地上に湧出してくるものと考えられる。この際に、HClは水に溶けて塩酸となり、SO<sub>2</sub>は水に溶けて亜硫酸となり、この亜硫酸は自己酸化還元反応<sup>47)</sup>により硫酸となり、これら塩酸ならびに硫酸を含む強酸性熱水が通路の壁岩に作用するが、強酸性熱水は壁岩と比較的短時間に作用して地表にまで湧出してくるものと推定される。

(本文参照) (表参照) (図参照) (頁 6 年 0991 - 頁 8 年 2881 : 開 観 宝 箱)

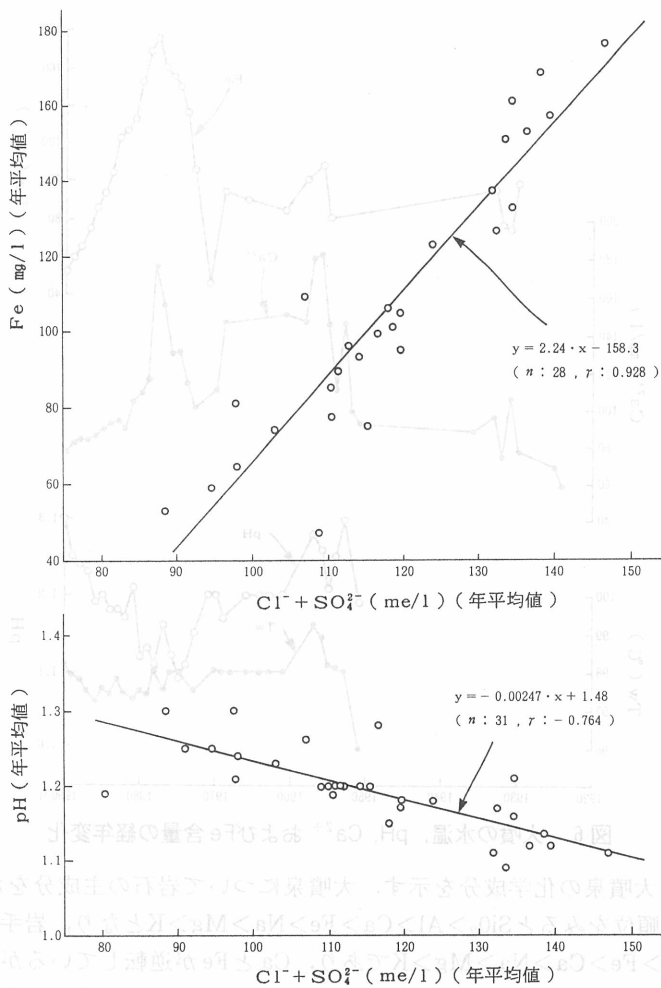


図7 大噴の $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ とpHならびにFe含量との関係

表5 玉川温泉大噴泉の化学成分

水温 ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	8.4Ax (mg/l)	$\text{Cl}^-$ (mg/l)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	$\text{K}^+$ (mg/l)	$\text{Na}^+$ (mg/l)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/l)	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/l)
97.9	1.21	5007	2671	1418	31.1	45.7	95.7	33.0

$\text{Fe}^{2+}$ (mg/l)	$\Sigma\text{Fe}$ (mg/l)	$\text{Al}^{3+}$ (mg/l)	$\text{SiO}_2$ (mg/l)	As (mg/l)	Li (mg/l)
78.3	79.0	109	258	3.07	0.023

(測定期間：1983年8月～1990年5月，分析者：後藤達夫，梅津芳生)

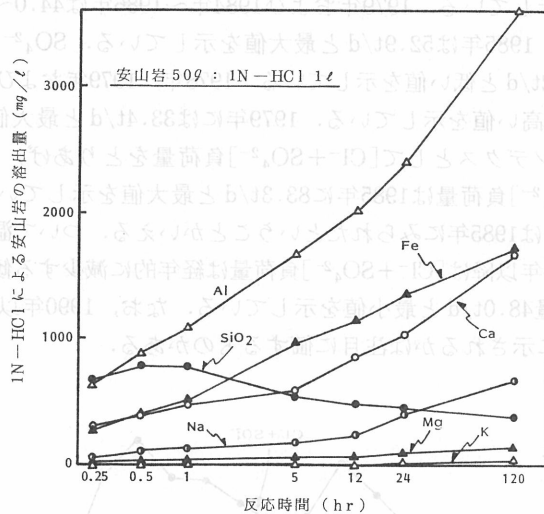


図8 反応時間と1N-HClによる安山岩成分の溶出量との関係

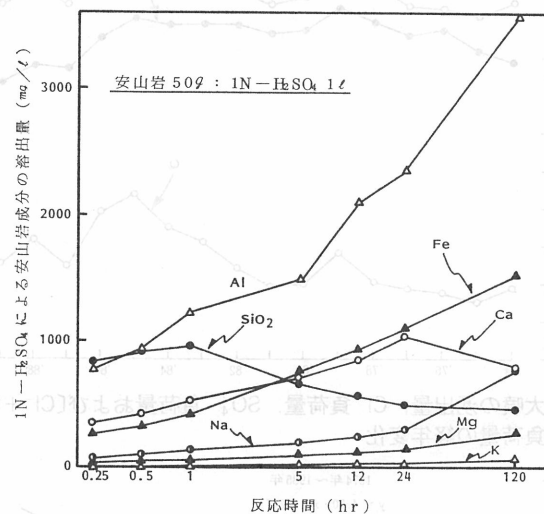


図9 反応時間と1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による安山岩成分の溶出量との関係

#### 4. 大噴の湧出量ならびに成分負荷量

大噴の湧出量ならびに成分負荷量の経年変化を示すと図10のとおりである。1975年以降は建設省によって毎年4月～11月の定点観測により大噴の湧出量はかなり明らかにされている。しかし1974年以前は大噴の湧出量に関する測定値はきわめて少ない。

大噴の湧出量(Q)の経年変化をみると、1974年～1978年および1980年、1981年は7.00～8.12m<sup>3</sup>/minの間であって低い値を示している。1983年～1986年および1988年は10.33～12.75m<sup>3</sup>/minと大きく高まっている。1985年は12.75m<sup>3</sup>/minと最大値を示している。

Cl<sup>-</sup>負荷量については、1974年～1977年、1980年、1981年、1987年、1989年、1990年は31.3～35.7t/d

の間にあって低い値を示している。1979年および1984年～1986年は44.0～52.9t/dと高い値を示して山が出現している。1985年は52.9t/dと最大値を示している。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 負荷量については1987年～1990年は13.8～18.2t/dと低い値を示している。1978年、1979年および1982年～1985年は29.1～33.4t/dの間にあって高い値を示している。1979年には33.4t/dと最大値を示している。

いま、温泉活動のインデクスとして[Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]負荷量を取りあげ、その経年変化を図10に示してみた。[Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]負荷量は1985年に83.3t/dと最大値を示している。このことから玉川温泉の温泉活動のピークは1985年にみられたということがいえる。ついで温泉活動のピークは1979年にみられている。1985年以降は[Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]負荷量は経年的に減少する傾向が認められる。1990年は[Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]負荷量48.0t/dと最小値を示している。なお、1990年以降における成分負荷量は経年変化がどのように示されるかは注目に価するものがある。

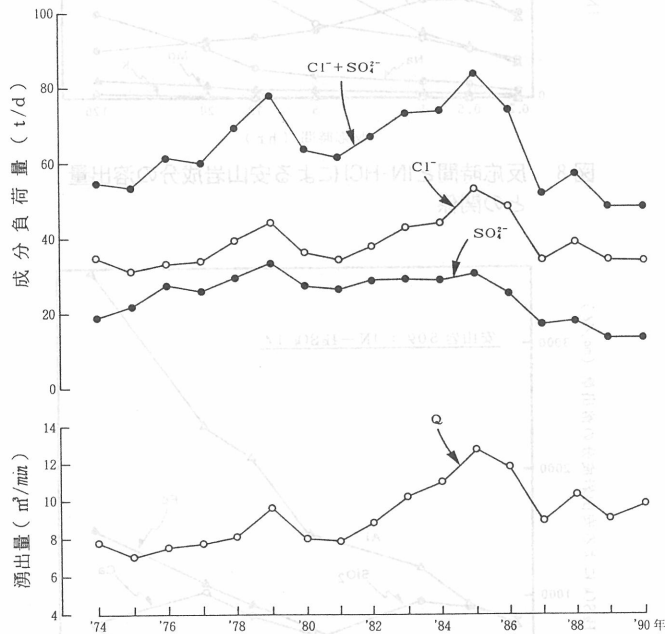


図10 大噴の湧出量, Cl<sup>-</sup> 負荷量, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 負荷量および[Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2+</sup>] 負荷量の経年変化

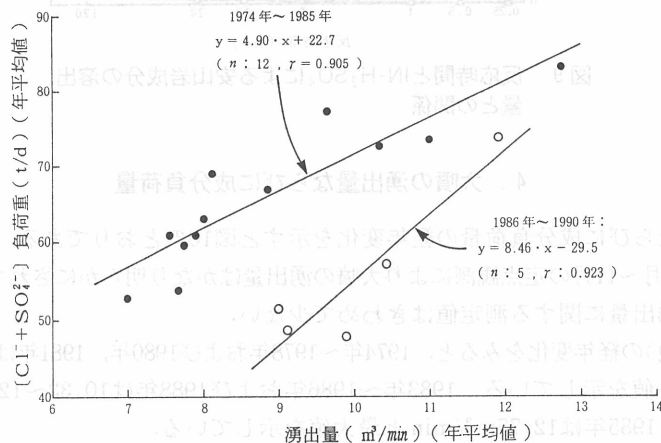


図11 大噴の湧出量と[Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2+</sup>]負荷量との関係

年平均値で大噴の湧出量と $[Cl^-+SO_4^{2-}]$ 負荷量との関係を見ると図11のとおりである。1974年～1985年までの時期と1986年～1990年までの時期とに大別されて、それぞれ湧出量と $[Cl^-+SO_4^{2-}]$ 負荷量との間に良い正相関が成立している。1974年～1985年の時期は1986年～1990年の時期に比べて明らかに湧出量に対して $[Cl^-+SO_4^{2-}]$ 負荷量が高い値を示しているのが注目される。

つぎに、玉川温泉地区の酸性水の各成分負荷量を表6に掲げる。玉川温泉地区の酸性水の8.4Ax負荷量を合計すれば80.5t/dと莫大なものとなる。この内、実に96.4%が大噴によって占められている。したがって玉川の酸性汚濁源は大噴に基因するといつてよい。 $Cl^-$ 負荷量に関しては大噴は38.7t/dとなり、その負荷割合は99.2%ときわめて大きい。 $SO_4^{2-}$ 負荷量に関しては大噴は24.8t/dとその負荷割合は86.7%と大きい。また大噴の $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , 溶存鉄の負荷割合は順に79.1, 89.1, 95.7%といずれも支配的な値を示している。

表6 玉川温泉地区の酸性水の成分負荷量

酸性水	測定期間	pH	流量 (m <sup>3</sup> /min)	8.4Ax		Cl <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Al <sup>3+</sup>		ΣFe	
				負荷量 (t/d)	負荷割合 (%)	負荷量 (t/d)	負荷割合 (%)	負荷量 (t/d)	負荷割合 (%)	負荷量 (t/d)	負荷割合 (%)	負荷量 (t/d)	負荷割合 (%)	負荷量 (t/d)	負荷割合 (%)
大噴	1974年10月, 1975年: 5月～11月, 1976年: 6月～11月, 1977年～1983年: 5月～11月, 1984年～1989年: 4月～11月, 1990年5月, 6月	1.18	9.25	77.67	96.4	38.72	99.2	24.82	86.7	1.29	79.1	1.56	89.1	1.53	95.7
東沢	1974年10月, 1975年: 5月～11月, 1976年: 6月～11月, 1977年～1981年: 5月～11月	2.81	2.99	0.63	0.8	0.05	0.1	0.73	2.5	0.04	2.5	0.03	1.7	0.01	0.6
各務沢	1974年10月, 1975年: 5月～11月, 1976年: 6月～11月, 1977年～1981年: 5月～11月	4.67	6.83	0.34	0.4	0.10	0.2	1.07	3.7	0.16	9.8	0.01	0.6	0.01	0.6
冷水沢	1974年10月, 1975年: 5月～11月, 1976年: 6月～11月, 1977年～1981年: 5月～11月	4.74	8.46	0.13	0.2	0.07	0.2	0.22	0.8	0.05	3.1	0.00	0.0	0.00	0.0
叫沢	1974年10月, 1975年: 5月～11月, 1976年: 6月～11月, 1977年～1978年: 5月～11月	2.91	6.42	1.77	2.2	0.11	0.3	1.80	6.3	0.09	5.5	0.15	8.6	0.05	3.1
合			計 33.95	80.54	100.0	39.05	100.0	28.64	100.0	1.63	100.0	1.75	100.0	1.60	100.0

### 5. 玉川の水質

玉川水系の採水点位置図を図12に示す。

まず、期間平均値でpHの流程による変化を示せば図13のとおりである。測定期間は1974年から中和処理施設の運転開始前の1989年9月までである。玉川温泉大噴はpH 1.18ときわめて強酸性であるが、簡易石灰中和・地下溶透処理および中性支流の流入によってpH値は次第に高まっている。玉川ダムサイトにおいては1974年10月から1989年9月までの定点採水時の平均値で3.69を示して、1978年1月に玉川毒水対策技術検討委員会が玉川毒水対策に関して秋田県知事に答申している玉川ダムサイトにおけるpH 4が確保されていない。図14に玉川ダムサイトのpHのヒストグラムを示してみた。pHの平均値は3.69であり、最小値は2.88, 最大値は5.44であった。pH 4.0未満のものが全体の73.9%を占めて多くなっている。また、pH 3.20から3.39のところヒストグラムに山が出現している。

下流部の玉川の生保内川合流後の地点に至っても平均値でpH 5.32と依然酸性河川の性状を呈している。玉川神代ダムで平均値5.60を示し、農業用水基準の下限値pH 6.0が満足されていない。現況(1974年～1989年9月)の玉川は下流部まで玉川温泉の影響を受けて酸性化している。図15に1974年9月から中和処理施設の試験運転開始前の1989年9月までの期間の定点採水時における玉川頭首工のpHのヒストグラムを示した。pHの平均値は5.65であり、最小値は4.74, 最大値は7.21であった。pH 6.0未満のものが全体の69.0%を占めて多くなっている。

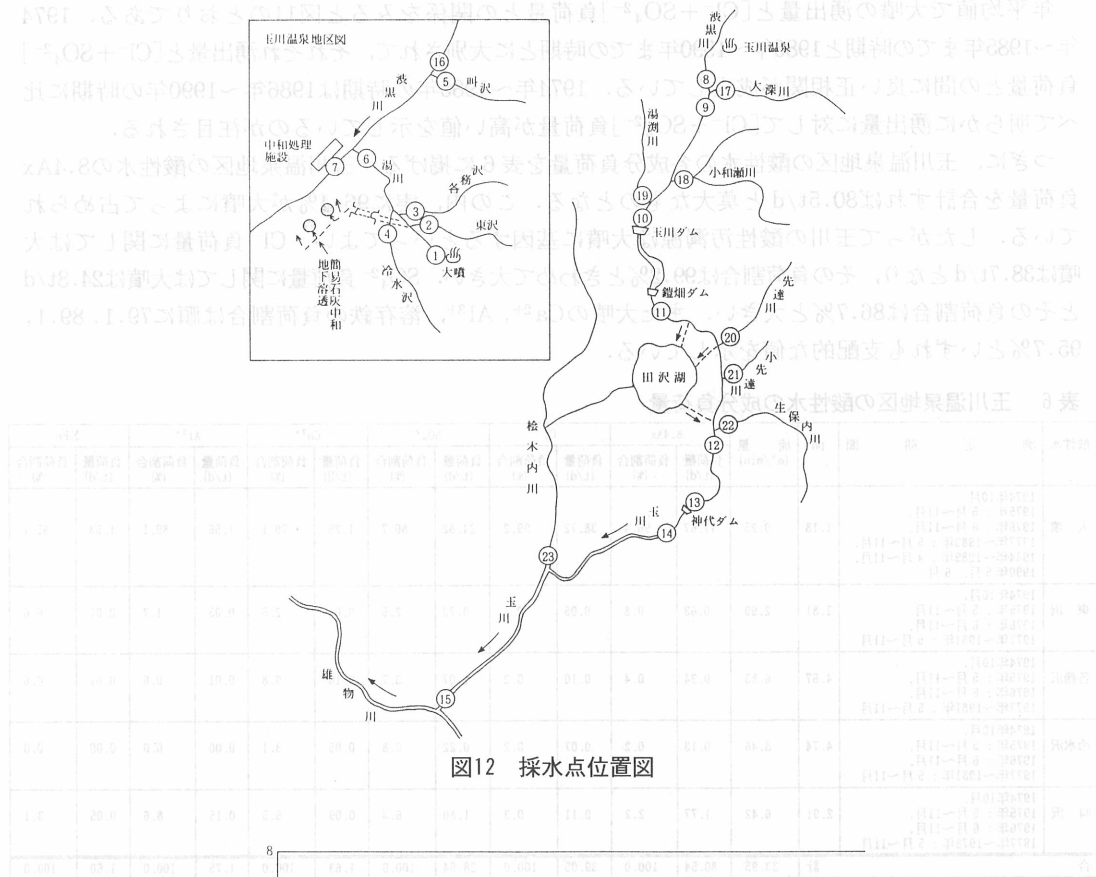
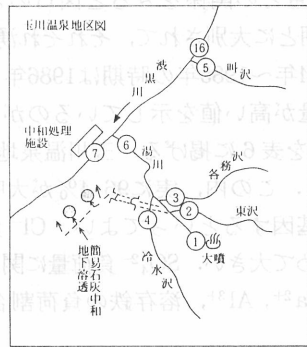


図12 採水点位置図

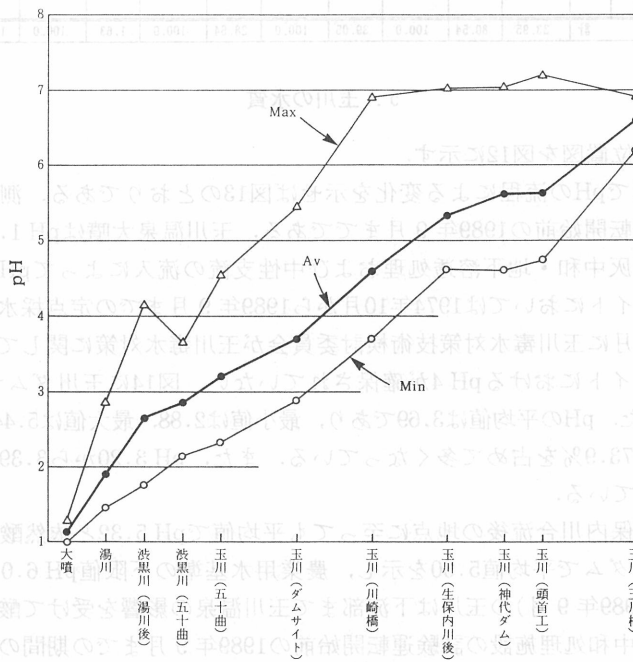


図13 pHの流程による変化

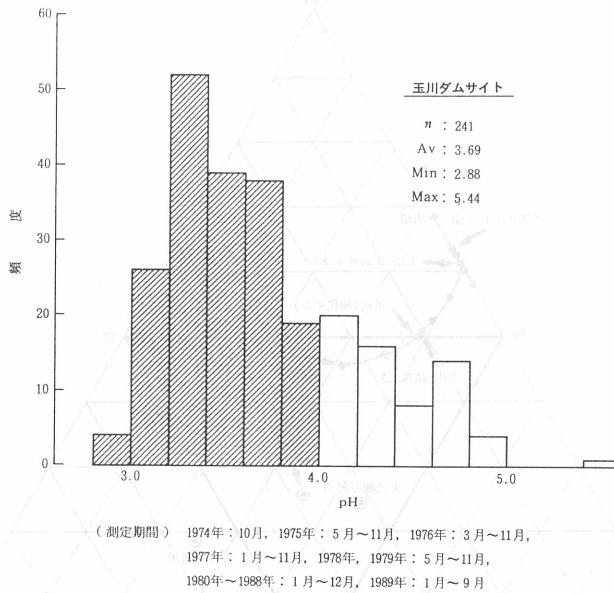


図14 玉川ダムサイトのpHヒストグラム

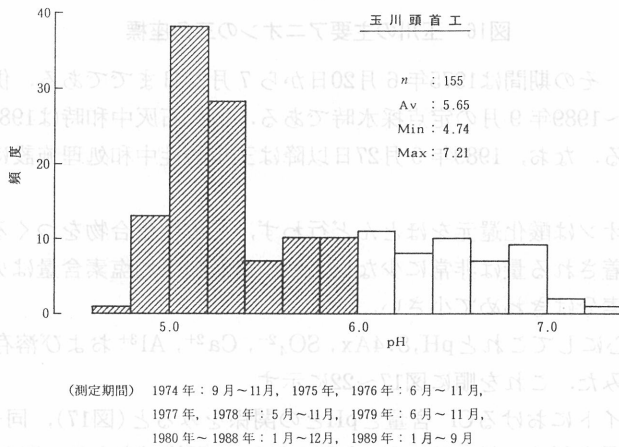


図15 玉川頭首工のpHヒストグラム

硫酸イオン, 塩酸イオン, pH 4.3アルカリ度(4.3Bx)の三者主要アルオンの三角座標(当量濃度)をつくれれば図16のとおりである. 大噴, 湯川, 渋黒川および玉川本流においては玉川頭首工に至るまでは4.3Bxの比率が0~11.1%の間で小さく, かつCl<sup>-</sup>の比率が50.0~68.4%の間でCl<sup>-</sup>型に属している. 玉川最下流の玉川橋地点に達してもCl<sup>-</sup>の比率が46.1%を示して大きく, 玉川は最下流部までCl<sup>-</sup>型の性格の強い水質特性を示していることがわかる. 日本の河川<sup>48)</sup>は4.3Bxの比率57.3%で4.3Bx型に属している. 東北地方の河川<sup>49)</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の比率が43.6%でSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>型の性格が強くなっている.

玉川温泉水の除害方法の差異により, 大きく(1) 無処理時 (2) 簡易石灰中和・地下溶透併用時(以下併用時と表現), (3) 恒久石灰中和時の3区分に分類できる.

無処理時は溶透トンネルの低盤陥没ならびにその復旧工事のために玉川温泉水の全量が湯川に

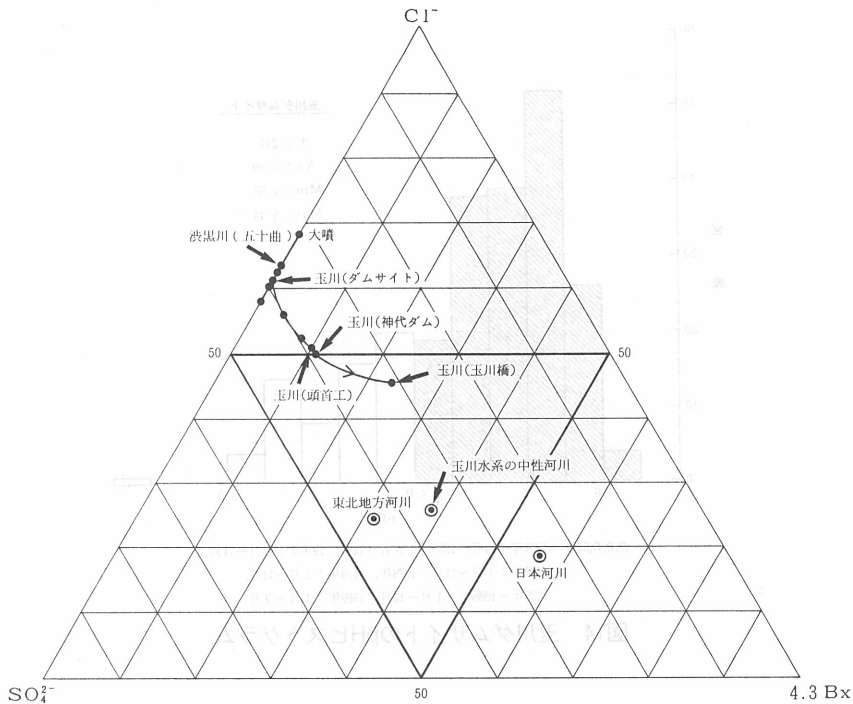


図16 玉川の主要アニオンの三角座標

流入していた時期で、その期間は1975年6月20日から7月23日までである。併用時は無処理時を除外した1974年10月～1989年9月の定点採水時である。恒久石灰中和時は1989年10月～1990年6月の定点採水時である。なお、1989年9月27日以降は玉川酸性中和処理施設によって中和運転が開始されている。

溶存成分中塩素イオンは酸化還元をほとんど行わず、不溶性化合物をつくることもきわめてまれで、また土壤に吸着される量は非常に少ない。かつ岩石の平均塩素含量は火成岩で0.04%で岩石から供給される塩素分はきわめて小さい。

そこで、 $\text{Cl}^-$ を中心にしてこれとpH、 $8.4\text{Ax}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ および溶存鉄との関係をダムサイトについてみてみた。これを順に図17～22に示す。

まず、玉川ダムサイトにおける $\text{Cl}^-$ 含量とpHとの関係をみると(図17)、同一の $\text{Cl}^-$ 含量に対して無処理時がpH値が最も低く、併用時は $\text{Cl}^-$ 含量に対してpH値が高まり、恒久石灰中和時では $\text{Cl}^-$ 含量に対して最もpH値が高くなっている。恒久石灰中和時ではpH値は4.0を常に上回って水質改善目標のpH4を満足していることがいえる。

玉川ダムサイトにおける $\text{Cl}^-$ 含量と $8.4\text{Ax}$ との関係をみると(図18)、同一 $\text{Cl}^-$ 含量に対して無処理時が最も $8.4\text{Ax}$ の値が高い。併用時では $\text{Cl}^-$ 含量に対して $8.4\text{Ax}$ の値が低まり、さらに恒久中和時では $\text{Cl}^-$ 含量に対して最も $8.4\text{Ax}$ の値が小さくなっている。

玉川ダムサイトにおける $\text{Cl}^-$ 含量と $\text{SO}_4^{2-}$ 含量との関係は図19のとおりである。 $\text{Cl}^-$ 含量と $\text{Ca}^{2+}$ 含量との関係についてみると(図20)、同一 $\text{Cl}^-$ 含量に対して恒久石灰中和時が最も $\text{Ca}^{2+}$ 含量が高く、ついで併用時で、無処理時は $\text{Cl}^-$ 含量に対して最も $\text{Ca}^{2+}$ 含量が低くなっている。

$\text{Cl}^-$ 含量と $\text{Al}^{3+}$ 含量との関係をみると(図21)、併用時が最も同一 $\text{Cl}^-$ 含量に対して $\text{Al}^{3+}$ 含量が高くなっており、ついで無処理時であり、恒久石灰中和時が最も $\text{Cl}^-$ 含量に対して $\text{Al}^{3+}$ 含量が低く



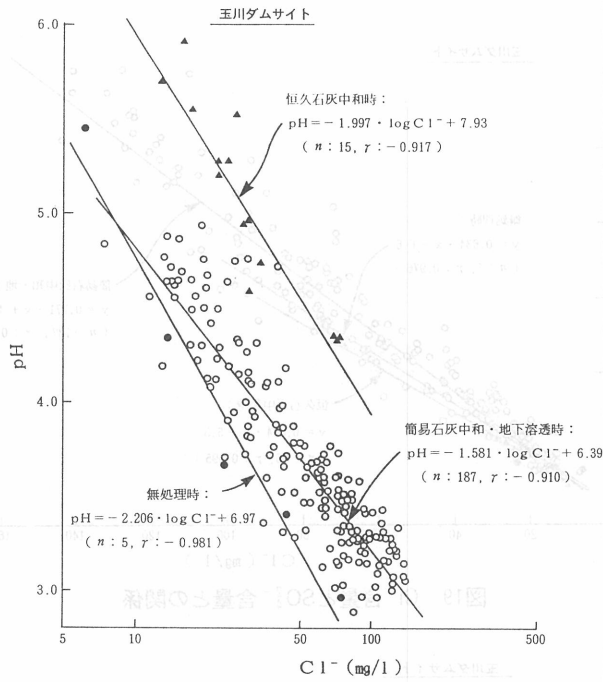


図17 Cl⁻含量とpHとの関係

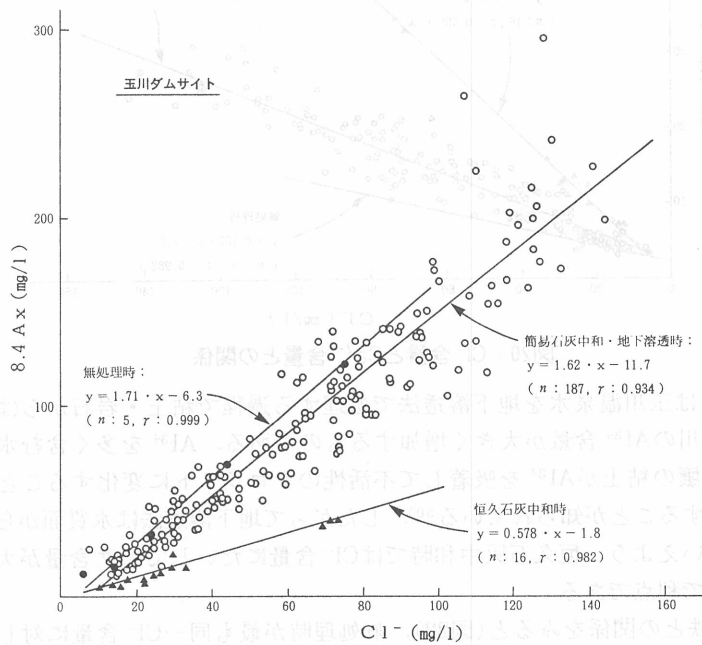


図18 Cl⁻含量と8.4Axとの関係

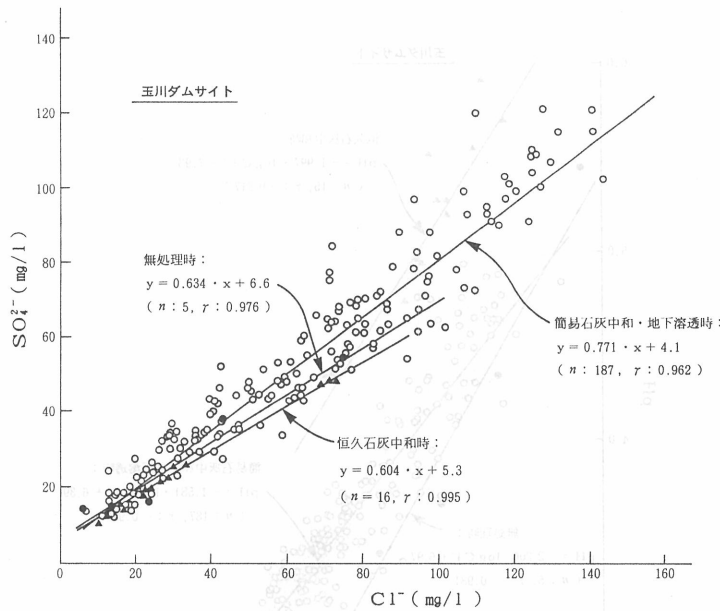


図19 Cl<sup>-</sup>含量とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量との関係

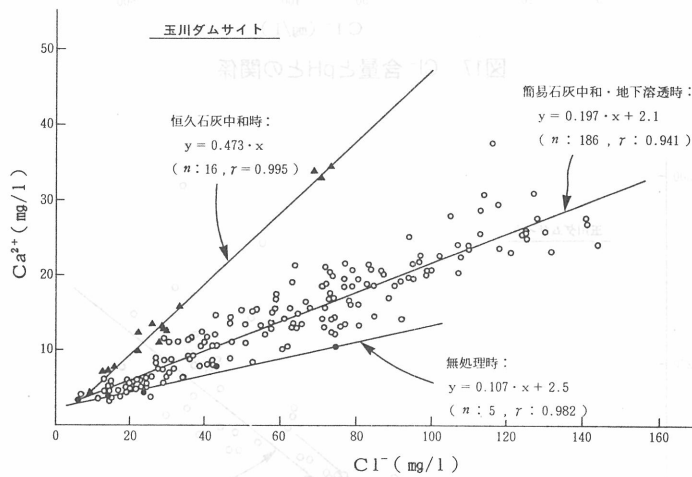


図20 Cl<sup>-</sup>含量とCa<sup>2+</sup>含量との関係

なっている。Al<sup>3+</sup>は玉川温泉水を地下溶透法で処理する過程で粘土・岩石からはげしく溶脱してくるために、玉川のAl<sup>3+</sup>含量が大きく増加するものである。Al<sup>3+</sup>を多く含む水をかん漧用水に使用すると、土壌の粘土がAl<sup>3+</sup>を吸着して不活性のクロライトに変化することにより土壌の養分保持力が低下することが知られている<sup>50)</sup>。したがって地下溶透法は水質面からみてデメリットを生じているといえよう。恒久石灰中和時ではCl<sup>-</sup>含量にたいしてAl<sup>3+</sup>含量が大きく低下していることは水質面で利点である。

Cl<sup>-</sup>含量と溶存鉄との関係をみると(図22)、無処理時が最も同一Cl<sup>-</sup>含量に対して溶存鉄含量が高く示され、ついで併用時となり、恒久石灰中和時が最もCl<sup>-</sup>含量に対して溶存鉄含量が低くなっている。

玉川温泉水の恒久石灰中和処理により玉川ダムサイトの水質は、pH値およびCa<sup>2+</sup>含量が大き

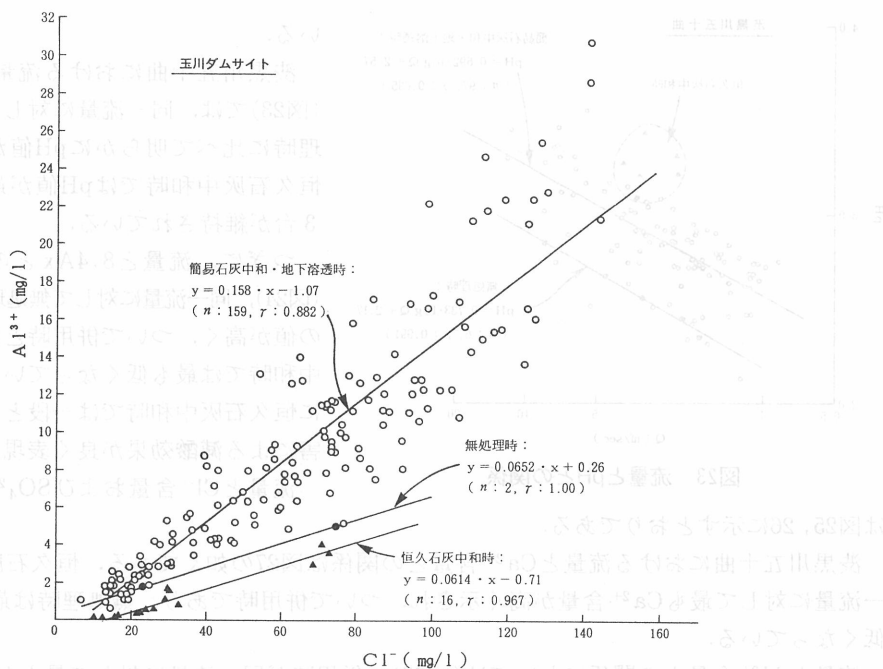


図21 Cl<sup>-</sup>含量とAl<sup>3+</sup>含量との関係

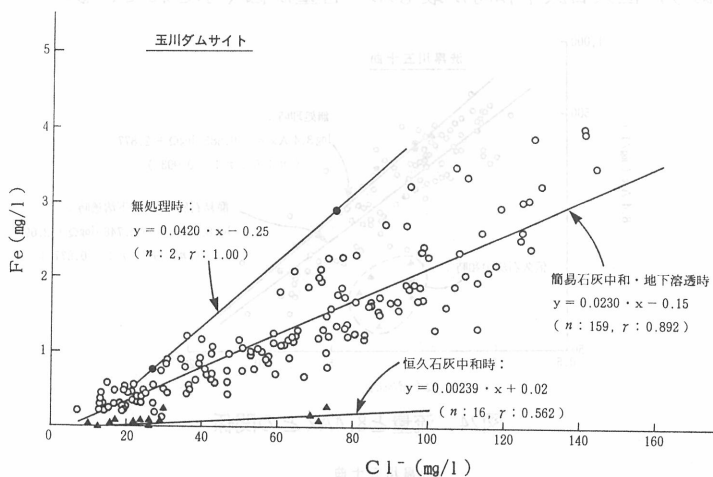


図22 Cl<sup>-</sup>含量とFe含量との関係

く高まり、8.4Ax, Al<sup>3+</sup>含量およびFe含量がいちじるしく小さくなり、pH4.0を常に上回りCaCl<sub>2</sub>の水質組成に大きく移行していることが明瞭である。

### 6. 渋黒川の流量と水質

玉川水系における流量と水質との関係を定量的に把握することは、玉川酸性水の水質解析、水質管理、水質予測および水質改善効果の確認の基本となるものである。

ここでは渋黒川五十曲における流量と水質との関係を検討して図23～29を得た。これらの図には無処理時、併用時および恒久石灰中和時についてそれぞれ統計学的に処理した関係が示されて

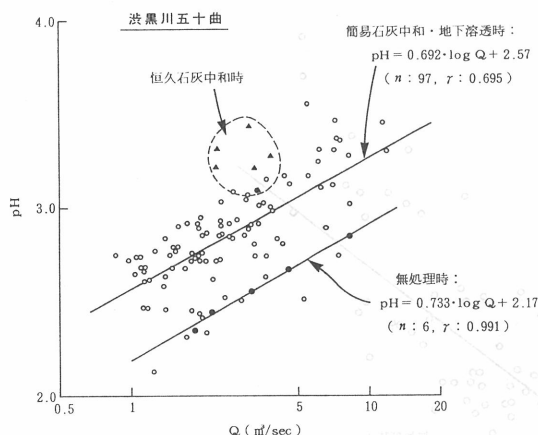


図23 流量とpHとの関係

は図25, 26に示すとおりである。

洪黒川五十曲における流量とCa<sup>2+</sup>含量との関係は図27の如くである。恒久石灰中和時では同一流量に対して最もCa<sup>2+</sup>含量が高く示され、ついで併用時であり、無処理時は最もCa<sup>2+</sup>含量が低くなっている。

流量とAl<sup>3+</sup>含量との関係においては(図28), 併用時が同一流量に対して最もAl<sup>3+</sup>含量が高く、ついで無処理であり、恒久石灰中和時が最もAl<sup>3+</sup>含量が低く示されている。

いる。

洪黒川五十曲における流量とpHとの関係(図23)では、同一流量に対して併用時は無処理時に比べて明らかにpH値が高く、さらに恒久石灰中和時ではpH値が最も高く、かつ3台が維持されている。

つぎに、流量と8.4Axとの関係を見ると(図24), 同一流量に対して無処理時が最も8.4Axの値が高く、ついで併用時となり、恒久石灰中和時では最も低くなっている。併用時さらに恒久石灰中和時では一段と玉川温泉水の徐害による減酸効果が良く表現されている。

流量とCl<sup>-</sup>含量およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量との関係

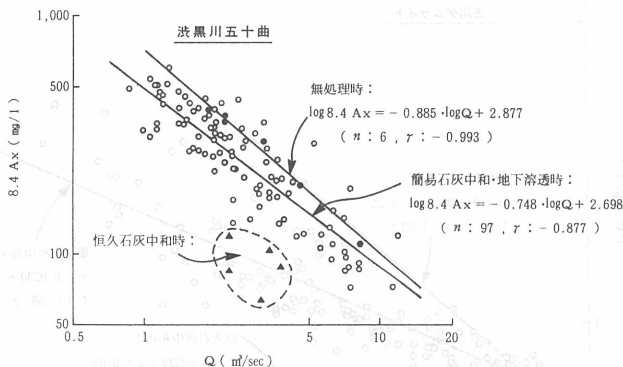


図24 流量と8.4Axとの関係

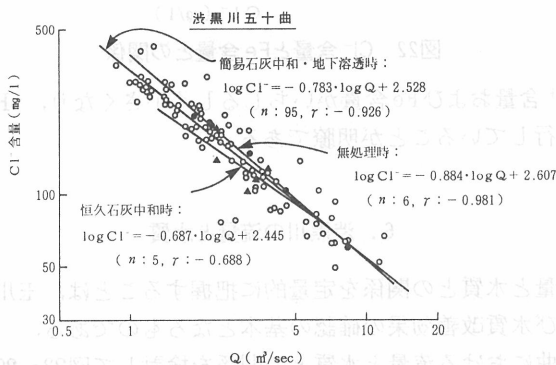


図25 流量とCl<sup>-</sup>含量との関係

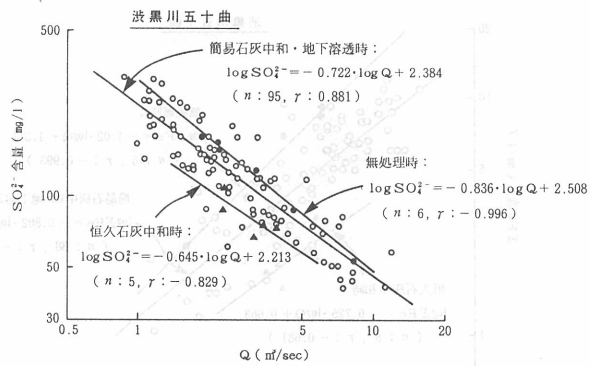


図26 流量と $\text{SO}_4^{2-}$ 含量との関係

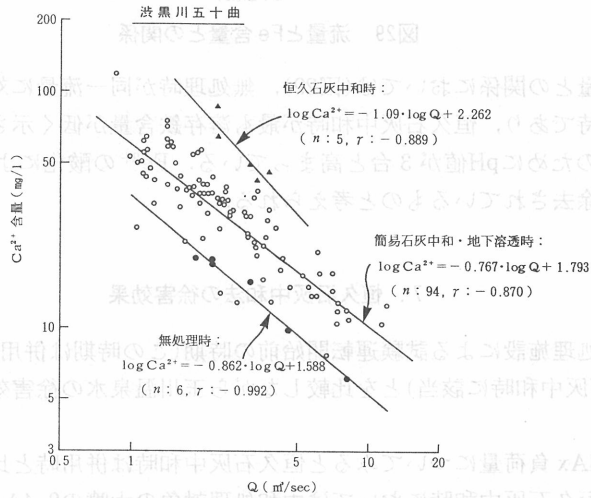


図27 流量と $\text{Ca}^{2+}$ 含量との関係

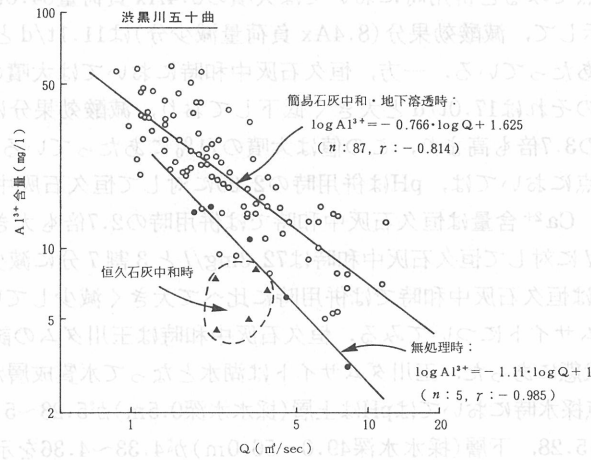


図28 流量と $\text{Al}^{3+}$ 含量との関係

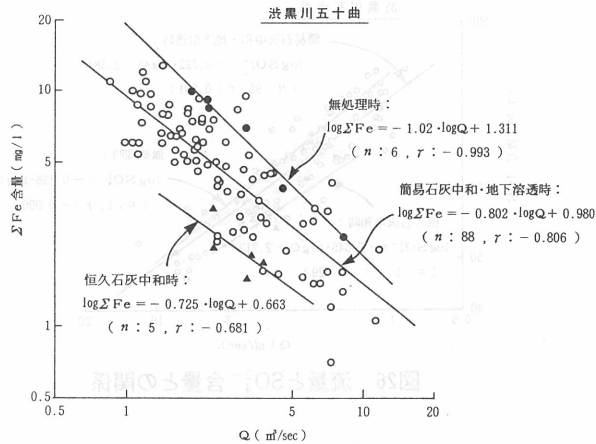


図29 流量とFe含量との関係

流量と溶存鉄含量との関係においては(図29), 無処理時が同一流量に対して最も溶存鉄含量が高く, ついで併用時であり, 恒久石灰中和時が最も溶存鉄含量が低く示されている. 恒久石灰中和時には減酸効果のためにpH値が3台と高まっている.  $\text{Fe}^{2+}$ の酸化によって生じた $\text{Fe}^{3+}$ が鉄質沈澱物をつくって除去されているものと考えられる.

### 7. 恒久石灰中和法の徐害効果

玉川酸性水中和処理施設による試験運転開始前の時期(この時期は併用時に該当)と試験運転開始後の時期(恒久石灰中和時に該当)とを比較しながら玉川温泉水の徐害効果を検討して表7を得た.

まず, 大噴の8.4Ax 負荷量についてみると恒久石灰中和時は併用時と比較すれば9割に減少している. すなわち恒久石灰中和時には中和処理対象の大噴の8.4Ax 負荷量が減少していることから, 中和処理操業上において好条件となっている.

渋黒川五十曲地点でみると併用時においては大噴の8.4Ax 負荷量64.0t/dに対して五十曲でのそれは52.9t/dを示して, 減酸効果分(8.4Ax 負荷量減少分)は11.1t/dと小さな値を示し, この値は大噴の17%にあたっている. 一方, 恒久石灰中和時には大噴の8.4Ax 負荷量58.0t/dに対して五十曲でのそれは17.0t/dと大きく低下しており, 減酸効果分は41.0t/dと大きな値を示し併用時のときの3.7倍も高まり, この値は大噴の71%にあたっている.

渋黒川五十曲地点においては, pHは併用時の2.69に対して恒久石灰中和時は3.38と大きく高まっている. また,  $\text{Ca}^{2+}$ 含量は恒久石灰中和時には併用時の2.7倍も大きくなっている. 8.4Axは併用時の198mg/lに対して恒久石灰中和時は72.3mg/lと3割7分に減少している. また,  $\text{Al}^{3+}$ 含量およびFe含量は恒久石灰中和時には併用時に比べて大きく減少している.

つぎに, 玉川ダムサイトについてみる. 恒久石灰中和時は玉川ダムの試験湛水が行われ, 1990年4月下旬は満水状態にあった. 玉川ダムサイトは湖水となって水質成層が形成されている. 1990年4月~6月の定点採水時にはpHは上層(採水水深0.5m)が5.28~5.70, 中層(採水水深25.0~28.0m)が4.84~5.28, 下層(採水水深49.0~56.0m)が4.33~4.36を示している. 下層に向ってpH値が低下している.

玉川ダムサイトの恒久石灰中和時の水質は1990年4月~6月における湖水の上層, 中層および

表7 恒久石灰中和による除害効果

項	目	8.4Ax (t/d)	Cl <sup>-</sup> (t/d)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (t/d)	Ca <sup>2+</sup> (t/d)	Fe (t/d)	Al <sup>3+</sup> (t/d)
大 噴	簡易石灰中和・地下溶透時	64.0	37.1	16.2	1.03	0.88	1.26
	恒久石灰中和時	58.0	34.0	14.0	0.94	0.71	0.63
渋黒川五十曲	簡易石灰中和・地下溶透時	52.9	39.4	24.2	5.57	0.87	3.87
	恒久石灰中和時	17.0	27.9	18.1	13.4	0.44	1.13

注) 簡易石灰中和・地下溶透時：1988年4月～11月、1989年4月～9月。  
恒久石灰中和時：1990年5月、6月。

項	目	Q (m <sup>3</sup> /s)	pH	8.4Ax (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Fe (mg/l)	Al <sup>3+</sup> (mg/l)
大 噴	簡易石灰中和・地下溶透時	0.164	1.25	4517	2618	1143	72.7	62.1	88.9
	恒久石灰中和時	0.165	1.33	4068	2385	982	65.9	49.8	44.2
渋黒川五十曲	簡易石灰中和・地下溶透時	3.09	2.69	198	148	90.6	20.9	3.26	14.5
	恒久石灰中和時	2.72	3.38	72.3	119	77.0	57.0	1.87	4.81

注) 成分含量は流量と成分負荷量から求めた。

項	目	Q (m <sup>3</sup> /s)	pH	8.4Ax (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Fe (mg/l)	Al <sup>3+</sup> (mg/l)
玉川ダムサイト	簡易石灰中和・地下溶透時	12.2	3.41	42.5	35.8	25.6	7.7	0.61	2.99
	恒久石灰中和時	----	4.99	19.3	38.0	28.0	18.3	0.09	1.51

注) 簡易石灰中和・地下溶透時：1988年10月～1989年9月。  
恒久石灰中和時：1990年4月～6月。

簡易石灰中和・地下溶透時の成分含量は流量と成分負荷量から求めた。

恒久石灰中和時のpHならびに成分含量は、期間中におけるダムサイトの湖水の上層、中層および下層の測定値の平均値で示している。

下層の水質の平均値で示してみた。

pHは併用時の3.41に対して恒久石灰中和時は4.99と大きく高まり、水質改善目標である玉川ダム地点のpH4を十分に満足している。また、Ca<sup>2+</sup>含量は恒久石灰中和時は併用時の2.4倍と大きくなっている。8.4Axは併用時の42.5mg/lに対して恒久石灰中和時は19.3mg/lを示して4割5分に減少している。また、Al<sup>3+</sup>含量およびFe含量は恒久石灰中和時では併用時に比べて大きく減少している。これより玉川酸性水中和処理施設の稼働により、玉川の水質改善の効果は歴然としてあらわれていることがいえる。

酸性温泉水処理の事例として草津温泉湯川における建設省直轄のもとでの処理があげられる<sup>5)</sup>。1968年以降実施され、これは石灰中和法の第1号といわれている。しかし、この場合は石灰岩を325meshまで粉碎して石灰乳をつくり、これを湯川に直接投入している(写真3)。石灰乳投入後の湯川の河道3Kmを反応装置として品木ダムを沈澱池としている。この際、未反応炭カル品の品木ダムでの堆積が問題となっている<sup>5)51)52)</sup>。

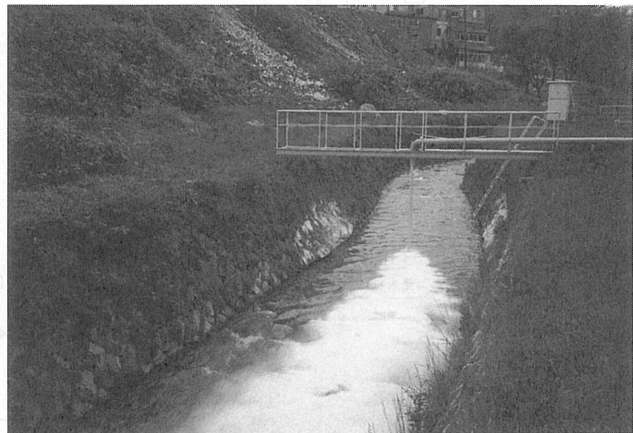


写真3 石灰乳を湯川に投入している状況

玉川酸性水中和処理施設は現在温泉利用として取り込む量(約540l/min)

以外のものはすべて中和処理施設で処理されており、酸性温泉水の恒久中和処理方式としては、まさに日本で初めての施設であるということがいえる。中和処理施設の概要は建設費34億円、維持管理は建設省で実施し、維持管理費は年間約2億円であり、中和方法はコーン型反応槽による塊状石灰岩中和法である。玉川酸水中和処理施設を写真4に示す。また酸性水中和処理施設の中和処理フローシートを図30に、中和処理施設概要図を図31に示してみた。

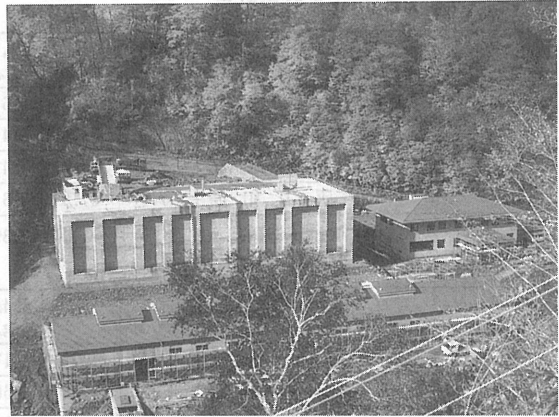


写真4 玉川酸性水中和処理施設

つぎに、1989年10月、11月および1990

年4月～6月の恒久石灰中和時における測定資料を用いて、大噴、赤噌池、温泉原水、原水ならびに処理水の水質を比較してみた。これを表8に示す。これをみると水温は大噴が97.9℃と高温であるが、大噴より下流300mの地点の赤噌池では63.9℃と34℃も温度低下がみられている。さらに赤噌池から約690m導水された処理場内温泉原水は56.0℃と赤噌池に比べて温度は7.9℃低下している。また処理場内原水は温泉原水を渋黒川河水で一部希釈しているために温度は52.5℃と温泉原水に比べてさらに3.5℃低下している。pHは大噴が1.30であるが赤噌池に至ると1.34、原水では1.37とやや高まっている。8.4AxおよびCl<sup>-</sup>含量の値は大噴のそれを100とすれば赤噌池は92、原水は85となっている。さらにSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量は大噴のそれを100とすれば赤噌池で100、原水で94となっている。ΣFe含量は大噴を100とすれば赤噌池は91、原水は85となっている。鉄酸化率(Fe<sup>3+</sup>/ΣFe(%))は大噴から赤噌池さらに原水と次第に大きくなっている。なお、大噴に比べて温泉原水での成分含量の低下は沢水ならびに玉川温泉別館からの排水の混入に基因している。

原水の8.4Axは3548mg/lであり、処理水のそれは634mg/lであった。したがって反応効率(8.4Ax減少率)は82%と高い値を示していることが判明した。

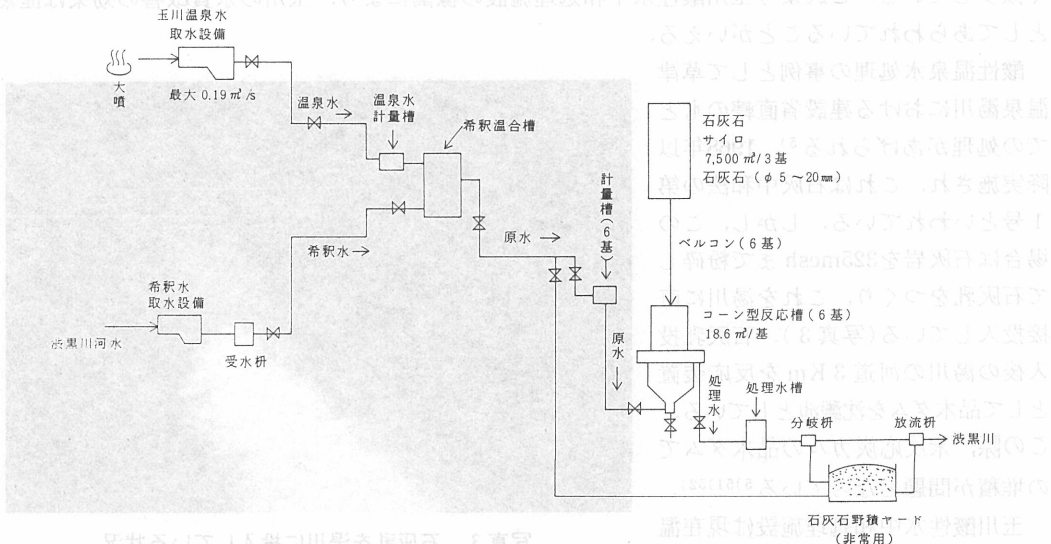


図30 中和処理フローシート



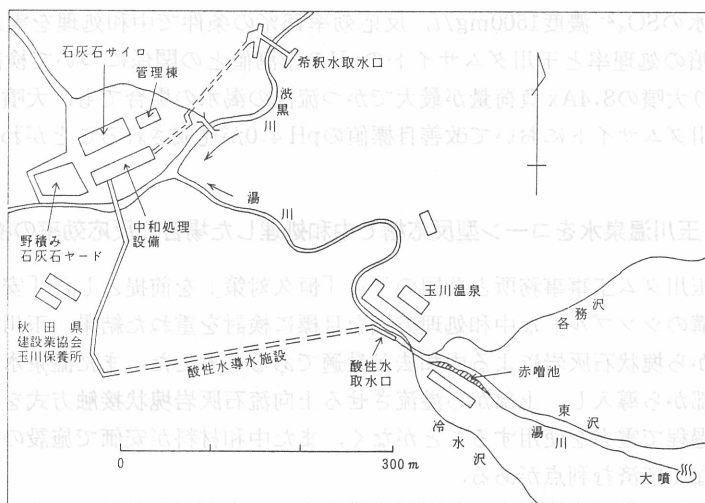


図31 中和処理施設概要図

表 8 大噴、赤増池、温泉原水、原水、処理水の水質

試料名	Tw (°C)	pH	8.4Ax (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (重量比)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	ΣFe (mg/l)	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe (%)	Al <sup>3+</sup> (mg/l)
大噴	97.9	1.30	4162	2489	955	2.61	66.0	53.0	53.2	0.4	60.4
赤増池	63.9	1.34	3816	2280	953	2.39	67.6	48.2	48.6	0.8	50.2
温泉原水 (処理場内)	56.0	1.35	3645	2291	918	2.50	65.2	42.7	46.9	9.0	50.7
原水 (処理場内)	52.5	1.37	3548	2120	893	2.37	63.5	38.6	45.4	15.0	45.2
処理水	52.2	3.99	634	2139	907	2.36	1296	34.4	34.6	0.6	42.9

注) 測定期間：1989年10月、11月、1990年4月～6月。

つぎに、筆者は玉川酸性水中和反応解析現地実験で確認された中和条件により石灰岩中和を実施した場合、玉川ダムサイトの水質が技術検討委員会<sup>4)</sup>で答申されたpH 4.0を確保できるかどうかについての予測実験を行っている。

すなわち、1981年10月28日に大噴、東沢、各務沢、冷水沢、渋黒川源流(叫沢合流前)、渋黒川(湯川合流前)、大深川、小和瀬川、湯淵川ならびに玉川酸性水中和に関する現地実験時の反応水を採水し、これらの試料を各条件下(流況、大噴の処理率、反応水の反応効率)で所定の割合に混合し、さらに水温15°Cで所定の時間(流達時間)攪拌して、玉川温泉の石灰岩中和による玉川ダムサイトの水質の予測に関するモデル実験を行ったものである。

大噴の8.4Ax 負荷量53.9t/d、74.2t/d、110.3t/d (既往観測データより算出した大噴の8.4Ax 負荷量の最小値、平均値、最大値)の3ケー

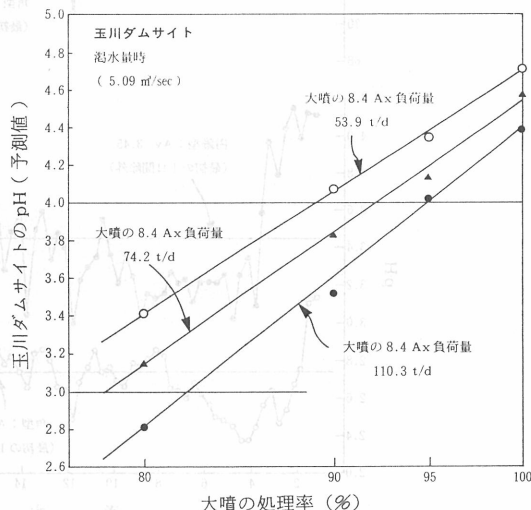


図32 大噴の処理率と玉川ダムサイトのpHとの関係

スについて、原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度 $1500\text{mg/l}$ 、反応効率 $75\%$ の条件で中和処理を実施した場合の湧水時における大噴の処理率と玉川ダムサイトのpHの予測値との関係について検討した結果図32を得た。これより大噴の $8.4\text{Ax}$ 負荷量が最大でかつ流況の湧水の場合でも、大噴の処理率を $95\%$ 以上にすれば玉川ダムサイトにおいて改善目標値のpH $4.0$ が達成されることがわかった。

## 8. 玉川温泉水をコーン型反応槽で中和処理した場合の反応効率の検討

筆者は建設省玉川ダム工事事務所と共同の下に「恒久対策」を前提とした「安価」で「確実」しかも「処理機構のシンプル」な中和処理方式を目標に検討を重ねた結果、玉川温泉水が塩酸を主体とすることから塊状石灰岩による中和法が最適であると考えた。また温泉水は落差を利用して、反応槽の下部から導入し、上部から溢流させる上向流石灰岩塊状接触方式を採用した。この方式は中和反応過程で電力を使用することがなく、また中和材料が安価で施設の簡素化が図れるため管理費が少なくて済む利点がある。

まず、筆者はコーン型反応槽方式と角型反応槽方式との中和反応効果の比較実験を1987年度に実施した。

コーン型反応槽はFRP製で上部が円筒形(直径 $500\phi\text{mm}$ 、高さ $850\text{mm}$ )、下部が円錐形(底の目皿からの高さ $220\text{mm}$ )で内容積 $186\text{l}$ である。角型反応槽はFRP製で底面が $570 \times 570\text{mm}^2$ で内容積はコーン型と同様に $186\text{l}$ の箱形である。実験結果を図33に示す。

最初の1日間は反応水のpH値ならびに反応効率はいちじるしく高まり、1日間を過ぎると反

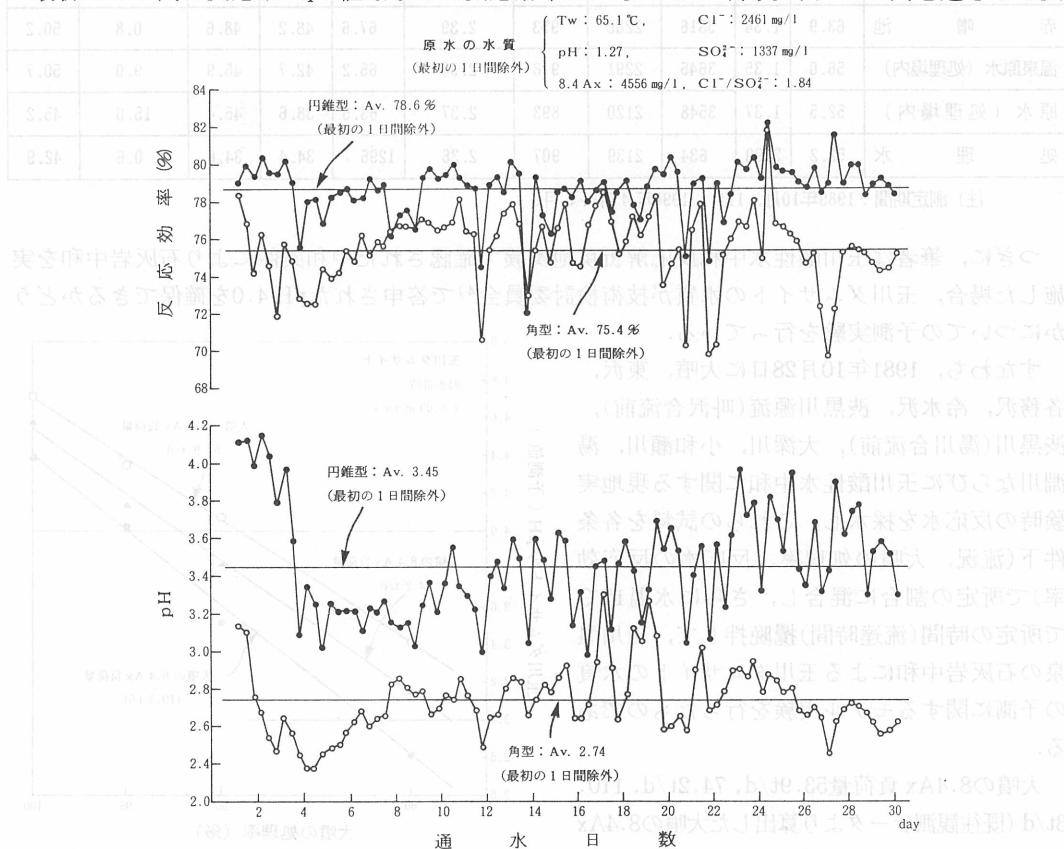


図33 コーン型反応槽と角型反応槽との反応効率の比較

応はほぼ平衡状態に達しているものと考えられるので、最初の1日間を除外した29日間の平均値でみると、反応水のpHはコーン型が3.45と高い値を示すのに対して角型は2.74と低い値を示している。反応効率に関してはコーン型は78.6%であり、角型は75.4%であり、コーン型は角型に比べて反応効率は3.2%も高い値を示し、明らかにコーン型の方が角型よりも石灰岩溶解反応が一層活発に進行していることが判明した。とくにコーン型においては下部の円錐部の流速が速くなり攪拌効果が働くため接触反応が良好となる。それに対して角型は反応槽全体にわたって原水と石灰岩とが均一に接触せず、反応槽の壁側に偏流するいわゆるショートパスの現象がみられた。

玉川温泉水の石灰岩による反応においてコーン型方式の方が角型方式に比べて一段と優れていることが明白となり、建設省の玉川酸性水中和処理施設の反応装置として上部が円筒形、下部が円錐形のコーン型反応槽とすることに決定された次第である。

筆者は玉川温泉地内に実験装置を設置し、1981年から1987年に至る試験期間に、種々なる要因条件下で玉川温泉水の石灰岩中和実験を実施し、実作業上の最適条件を究明した。

使用したコーン型反応槽はガラス繊維で強化したプラスチック製(FRP)で、内容量8m<sup>3</sup>、420l、186lおよび10.5lの4種類のものを使用した。写真5ならびに図34に内容量8m<sup>3</sup>のコーン型反応槽を示す。使用した塊状石灰岩は粒径5~20mmあるいは5~25mmのもので、石灰岩はCaCO<sub>3</sub>として98.86%の純度を示している。



写真5 コーン型反応槽

図35は見掛滞留時間と反応効率との関係を示したものである。見掛滞留時間は反応槽の内容量を原水の通水速度で除したものである。原水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が1,588~1,643mg/lの条件では、見掛滞留時間が長くなるにつれて反応効率が増加する傾向がみられる。水の滞留時間すなわち水と石灰岩との接触時間による影響が反応効率に現れている。

また、原水の温度と反応効率との関係を試験した結果、図36を得た。原水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が1,464~1,528mg/l、通水速度95l/min(見掛滞留時間4.4min)の条件では明らかに原水の温度が上昇するにつれて反応効率は高まっている。図に示した関係から10℃の温度降下による反応効率の低下は1.5%であった。

筆者は1987年6月10日から9月8日の期間に90日間のロングラン実験を実施した。反応に使用した原水は秋田県建設業協会玉川温泉保養所で使用している温泉原水をそのまま使用した。この保養所温泉原水は、大噴泉に小噴泉等の加わった湯川筋の湯華採取用木樋取水口から、75mmφポリプロピレン製パイプで保養所

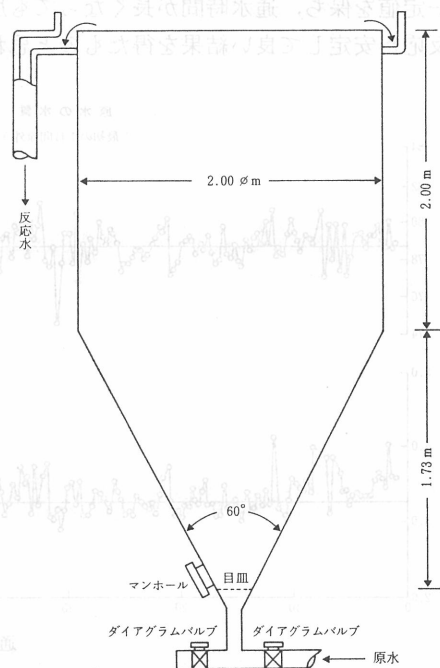
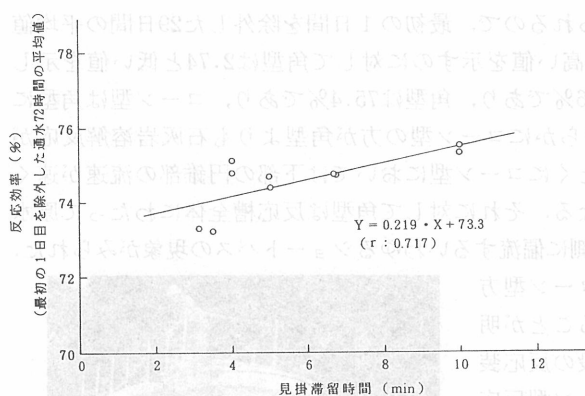
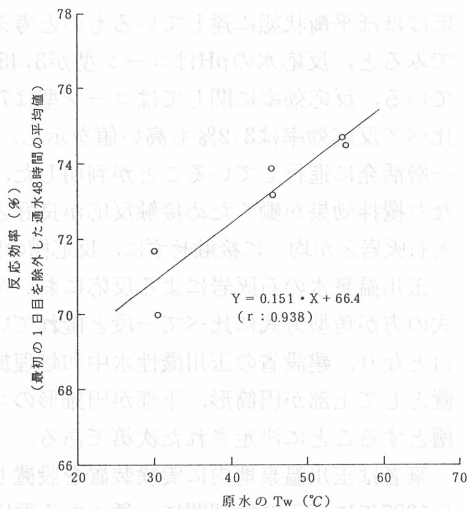


図34 コーン型反応槽



注) コーン型反応槽 (内容量 8 m<sup>3</sup>)、石灰岩の粒径 5~20mm、原水の 8.4 Ax 4.202~4.228 mg/l および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.588~1.643 mg/l

図35 見掛滞留時間と反応効率との関係



注) 円錐型反応槽 (内容量 420 l)、石灰岩の粒径 5~20mm、原水の 8.4 Ax 3.989~4.033 mg/l、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.464~1.528 mg/l (最初の1日目を除外した通水48時間の平均値)、通水速度 95 l/min

図36 原水の温度と反応効率との関係

まで約 1 Km 引湯して 1 m<sup>3</sup> 程度の木製桶に貯水したものである。反応槽は有効内容量 10.5 l のコーン型反応槽を使用した。使用した石灰岩は粒径 5~25mm であり、通水速度は 2 l/min である。

90日間実験における反応水の pH ならびに反応効率 (8.4Ax 減少率) の時間的変化の様子を図 37 に示す。最初の 1 日間を除外した後の 89 日間の平均値でみると、反応水の pH は 3.27 と比較的高い値を示した。反応効率に関しては 78.7% と 75% をかなり上回り良い結果を得ている。反応効率の平均値は 78.7%、標準偏差は 0.92% であり、変動係数は 1.2% と小さい値を示している。90日間実験において時間経過とともに反応効率はその平均値を中心に起状して、大局的にみれば大凡一定値を保ち、通水時間が長くなっても反応効率が低下する傾向が認められなかった。すなわち反応が安定して良い結果を得たものと思われる。

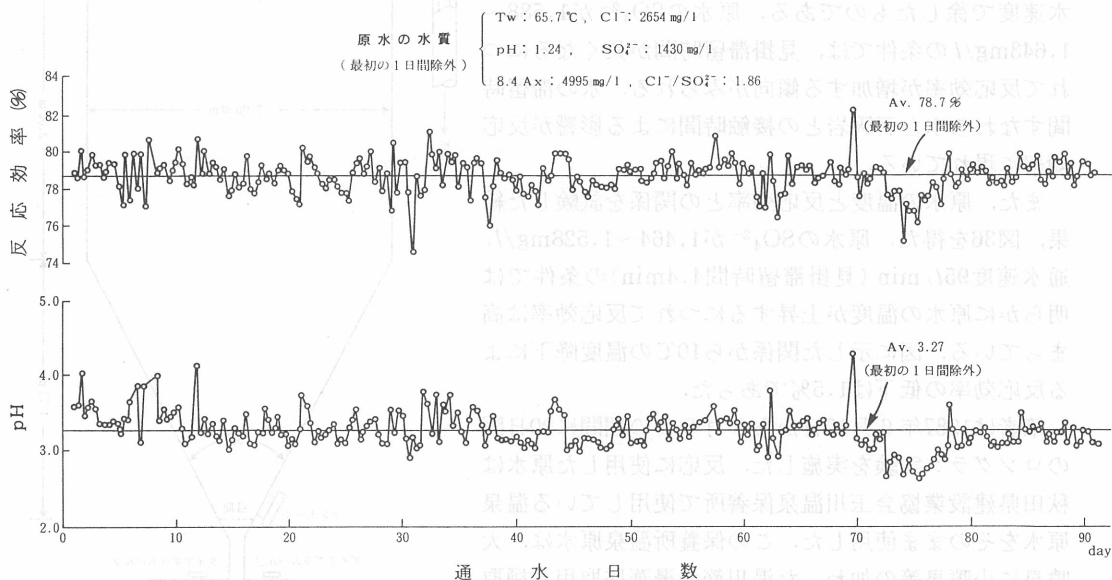


図37 90日間通水実験における反応水のpH及び反応効率

表9は90日間実験における原水と反応水との平均水質を示したものである。水質組成から原水はpH 1.24で主として $AlCl_3 \cdot CaCl_2$ 型であるが、これが石灰岩との反応によりpH 3.27で $CaCl_2$ 型へと大きく移行していることがわかる。

最初の1日目を除外した3日間通水時の反応効率と最初の1日目を除外した29日間通水時の反応効率とを比較すれば図38のとおりである。両者の反応効率の差は0.1~1.8%の間にありその平均値は0.7%であり、大凡1%以内で一致していることがわかった。

中和反応効果は石灰岩の粒径、水の反応槽内の滞留時間、原水の温度、原水の $SO_4^{2-}$ 濃度ならびに原水の $Cl^-/SO_4^{2-}$ 重量比などの影響を受けて左右され、また上に述べた諸要因はからみあって中和反応効果に影響を与えているものと考えられる。

コーン型反応槽を用いた反応効果についてさらに検討を進める。

図39は現地反応効果解析実験において、最初の1日目を除外した後の通水3日間の平均値で示した原水の $SO_4^{2-}$ 含量と反応効率との関係を示したものである。石灰岩の粒径は5~20mmあるいは5~25mmであり、見掛滞留時間は4.0~10.0minの間で原水の温度は43.4~68.5℃の間であった。なお、図上には1989年9月~1990年6月における中和処理施設による実績にもとづいた原水の $SO_4^{2-}$ 含量と反応効率との関係を示している。

いま、大局的にながめれば現地反応効果解析実験においては、原水の $Cl^-/SO_4^{2-}$ (重量比)が1.10~1.34の場合は原水の $SO_4^{2-}$ が約1,300mg/lのところでは反応効率は約77%と高値を示している。原水の $Cl^-/SO_4^{2-}$ が1.50~1.76の場合は原水の $SO_4^{2-}$ 約1,300mg/lのところでは反応効率は約78%と高値を示し、さらに原水の $Cl^-/SO_4^{2-}$ が1.78~1.88の場合は原水の $SO_4^{2-}$ 約1,300mg/lのところでは反応効率は約80%と最高値を示している。すなわち $Cl^-/SO_4^{2-}$ の値が高まるにしたがって、同一の $SO_4^{2-}$ 含量対して明らかに反応効率は高まっている。

中和処理施設の運転時においては原水の $SO_4^{2-}$ は598~936mg/lの間であって反応効果解析実験時に比べれば大きく減少している。とくに1989年9月28日は玉川温泉水を渋黒川河水で希釈する割合が大きく、そのため原水の $SO_4^{2-}$ は598mg/lと、かつ反応効率は68.4%と大きく低下している。中和処理施設の運転時の原水の水温は39.5~50.3℃の間で、とくに9月28日の時は39.5℃と最も大きく低下している。また内容量18.6m<sup>3</sup>のコーン型反応槽を使用しており、見掛滞留時

表9 90日間実験における原水と反応水の水質(平均値)

	原 水	反 応 水
Temp (°C)	65.7	64.6
pH	1.24	3.27
Na <sup>+</sup> (mg/l)	55.3	58.5
K <sup>+</sup> (mg/l)	35.2	35.1
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	37.8	41.4
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	98.7	1623
Al <sup>3+</sup> (mg/l)	129	131
ΣFe (mg/l)	72.8	72.0
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	2654	2654
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	1430	1418
SiO <sub>2</sub> (mg/l)	272	260
SS (mg/l)	1.6	48.0

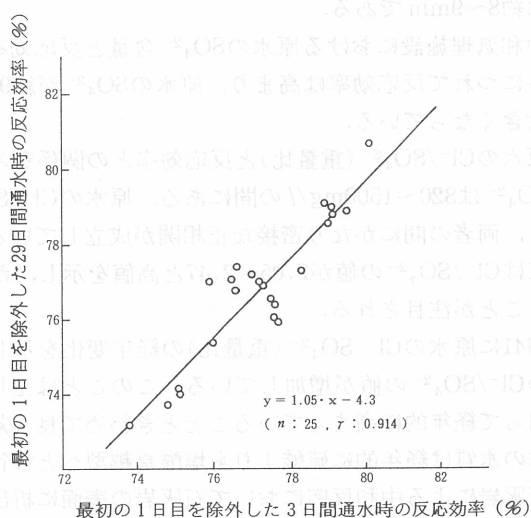


図38 最初の1日目を除外した3日間通水時と29日間通水時における反応効率の比較

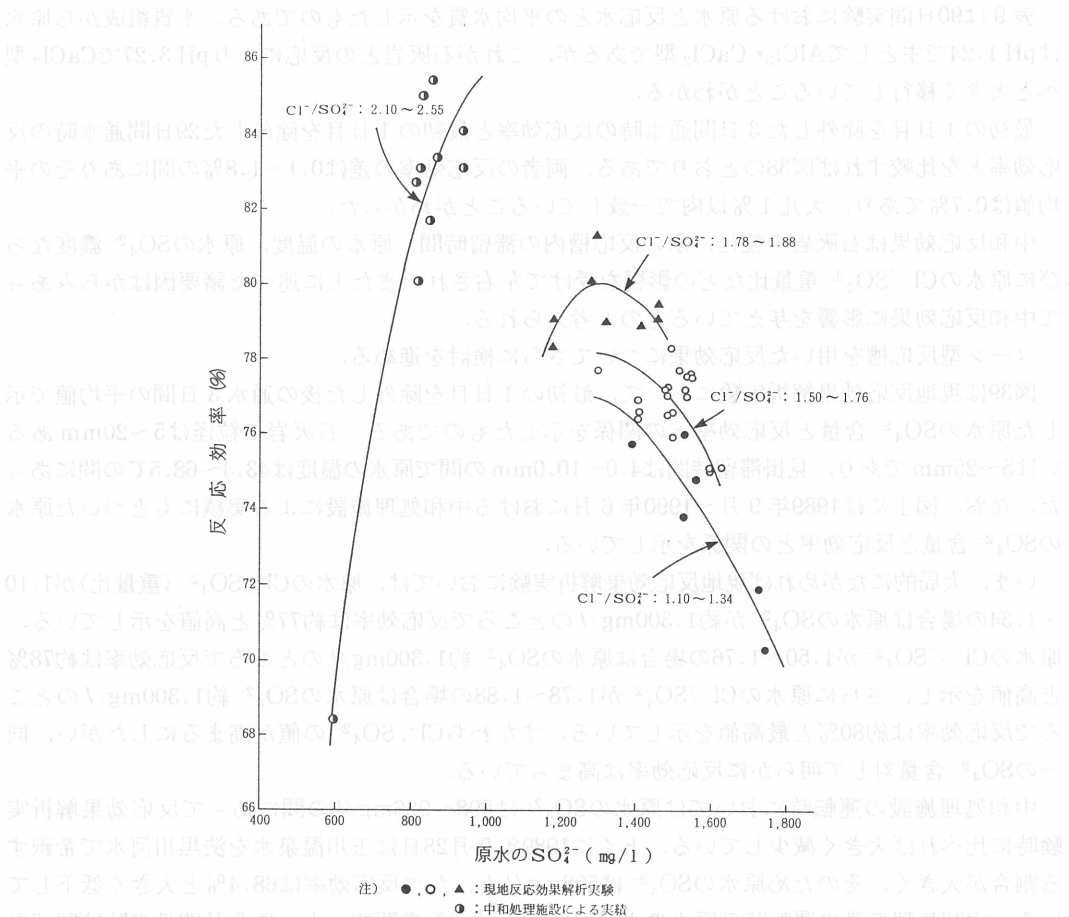


図39 コーン型反応槽における原水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量との反応効率との関係

間は約8～9minである。

中和処理施設における原水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量と反応効率との関係を見ると、原水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量が高まるにつれて反応効率は高まり、原水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が約900mg/lのところでは反応効率は約84%と非常に大きくなっている。

原水のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(重量比)と反応効率との関係を見ると図40のとおりである。この場合に原水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は820～1500mg/lの間にある。原水のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の値が高まると明らかに反応効率は高まり、両者の間にかなり密接な正相関が成立している。中和処理施設の運転時(●印で示す)においてはCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の値が2.05～2.47と高値を示し、かつ反応効率81.1～85.4%と大きく高まっていることが注目される。

図41に原水のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(重量比)の経年変化を示したが、1981年から1990年に向って次第に原水のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の値が増加している。このことは玉川温泉大噴のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が1981年から1990年に向って経年的に高まっていることと合わせて良く対応している(図4参照)。すなわち、玉川温泉の水質は経年的に硫酸よりも塩酸卓越型へと移行していることわかる。

石灰岩による中和反応において石灰岩の表面に析出する石膏の被覆による反応効率の低下はきわめて重要な課題である。

玉川温泉は遊離塩酸とともに遊離硫酸を多量に含有しているため、この温泉は石灰岩との

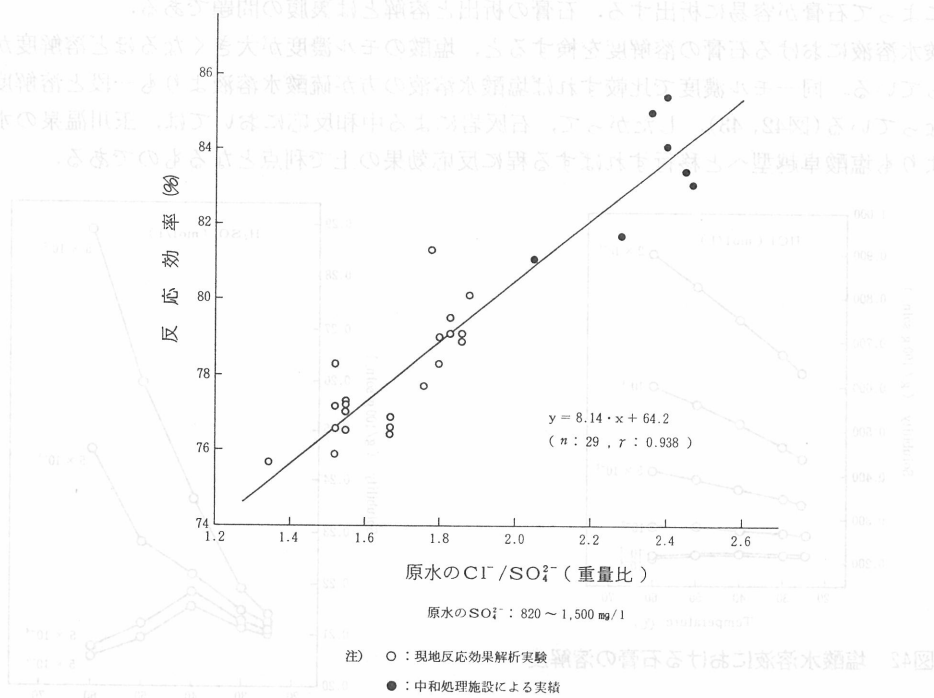


図40 原水 $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$ と反応効率との関係

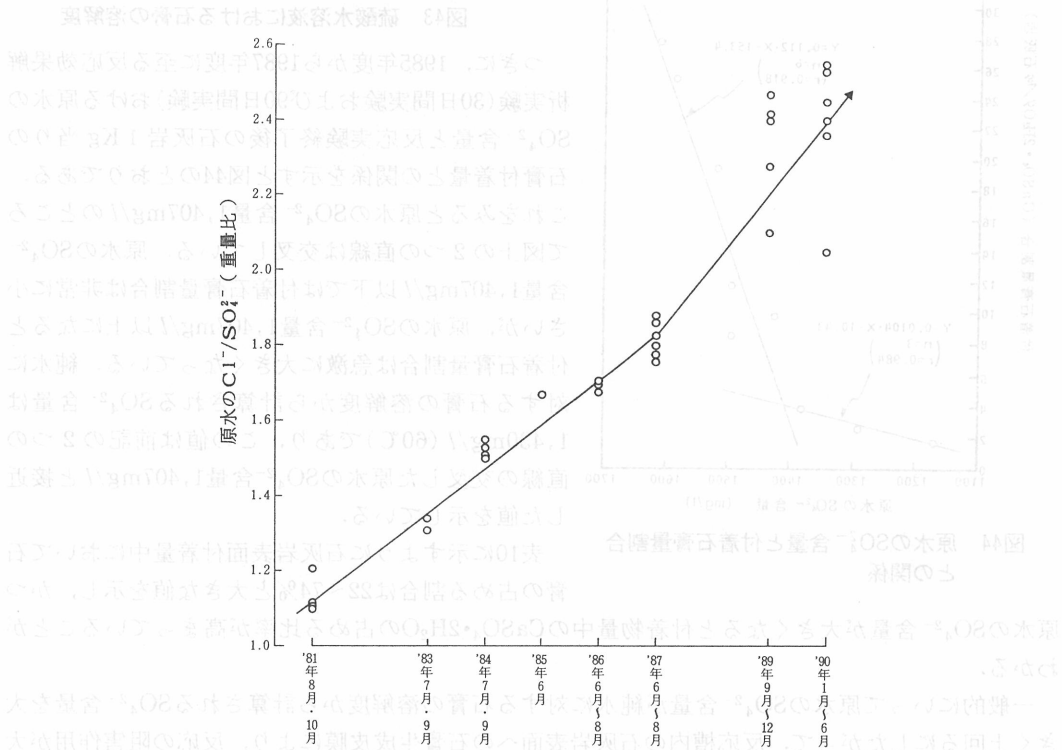


図41 原水 $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$ の経年変化

中和によって石膏が容易に析出する。石膏の析出と溶解とは裏腹の問題である。

塩酸水溶液における石膏の溶解度を検すると、塩酸のモル濃度が大きくなるほど溶解度が大きくなっている。同一モル濃度で比較すれば塩酸水溶液の方が硫酸水溶液よりも一段と溶解度が大きくなっている(図42, 43)。したがって、石灰岩による中和反応においては、玉川温泉の水質が硫酸よりも塩酸卓越型へと移行すればする程に反応効果の上で利点となるものである。

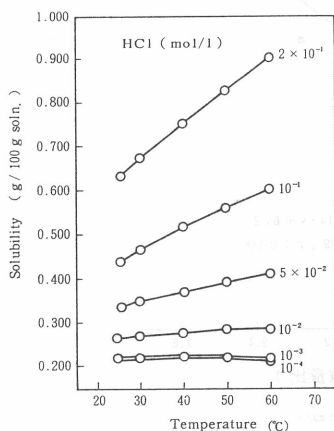


図42 塩酸水溶液における石膏の溶解度

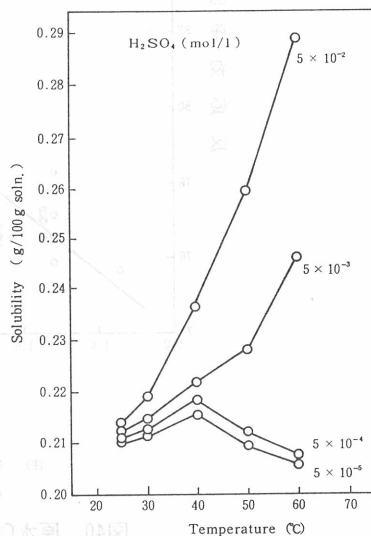


図43 硫酸水溶液における石膏の溶解度

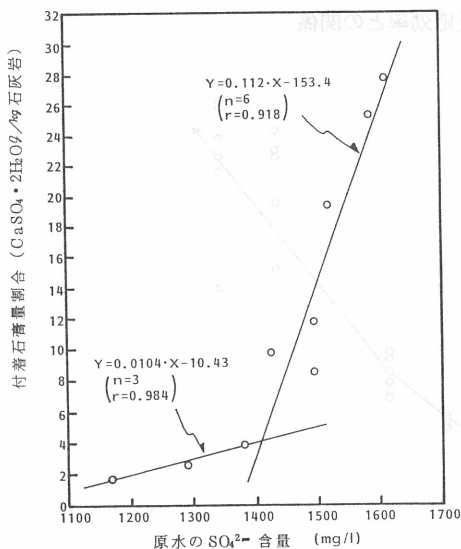


図44 原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量と付着石膏量割合との関係

原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量が大きくなると付着物量中の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の占める比率が高まっていることがわかる。

一般的にいて原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量が純水に対する石膏の溶解度から計算される $\text{SO}_4^{2-}$ 含量を大きく上回るにしたがって、反応槽内の石灰岩表面への石膏生成皮膜により、反応の阻害作用が大きく進行するものである。したがって原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量があまり大きいと反応効率が低下することになる。石膏が析出しないようにするためには原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量を小さくする方がよいが、反

つぎに、1985年度から1987年度に至る反応効果解析実験(30日間実験および90日間実験)における原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量と反応実験終了後の石灰岩1Kg当りの石膏付着量との関係を示すと図44のとおりである。これをみると原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量1,407mg/lのところ図上の2つの直線は交叉している。原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量1,407mg/l以下では付着石膏量割合は非常に小さいが、原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量1,407mg/l以上になると付着石膏量割合は急激に大きくなっている。純水に対する石膏の溶解度から計算される $\text{SO}_4^{2-}$ 含量は1,430mg/l(60°C)であり、この値は前記の2つの直線の交叉した原水の $\text{SO}_4^{2-}$ 含量1,407mg/lと接近した値を示している。

表10に示すように石灰岩表面付着量中において石膏の占める割合は22~74%と大きな値を示し、かつ



表10 石灰岩表面付着物量と化学組成(30日間および90日間の通水試験)

原 水		付 着 量 (g/石灰岩kg)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (%)	塩酸不溶物 (%)	Al(OH) <sub>3</sub> (%)	Fe(OH) <sub>3</sub> (%)
pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)					
1.16	1613	38.9	71.7	15.4	5.2	0.4
1.17	1586	34.1	74.4	13.1	5.0	0.4
1.19	1520	28.6	68.2	18.0	6.3	0.5
1.28	1495	22.2	53.7	23.0	12.1	5.2
1.24	1429	19.4	50.6	29.4	10.0	3.1
1.26	1398	11.2	36.2	40.4	17.7	6.1
1.27	1289	8.6	31.8	36.4	23.0	4.2
1.34	1168	8.2	22.1	43.1	20.5	7.7

面、温度低下と酸濃度が小さくなるために石灰岩の溶解反応が低下する。そこでSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量があまり小さくなると反応効率が低下することになる。図39からわかるように原水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量が大凡1,300mg/lのところから反応効率が最も大きくなる目合った値と考えられる。

## 9. おわりに

玉川毒水の除害対策の経緯、大噴の成分含量の経年変化、大噴の湧出量ならびの成分負荷量の経年変化、玉川温泉地区の酸性源泉の水質、玉川の流程によるpHの変化、玉川の水質特徴、渋黒川の流量と水質、恒久石灰中和法の除害効果、中和処理施設の運転による玉川の水質改善効果ならびに玉川温泉水をコーン型反応槽で中和処理した場合の反応効率の検討等について述べた。

玉川の水質解析は、玉川の酸性汚濁源である大噴の水質特徴と酸性成分負荷量を明らかにし、玉川の水質変動と流量変動、水質と流量との関係、玉川ダム湖の貯水による水質変化、酸性汚濁の流達状況等の把握の上になされなければならない。

本稿によって玉川温泉大噴の水質の経年変化と水質特徴、玉川の水質の現況、中和処理施設の運転による玉川上流部の水質改善ならびに中和処理施設の反応効率についてかなり解明されたものとする。

今後、引き続き調査資料を十分に検討して、玉川温泉の化学組成と玉川の水質改善について解析を進めて行く必要があると考える。

おわりに当り建設省玉川ダム工事事務所より玉川水系に関する流量ならびに水質の定点観測資料を提供していただき、かつ種々御協力をいただきました。ここに心からの感謝の意を表する次第であります。

## 参考文献

- 1) 玉川自然汚濁対策調査報告書, 秋田県, 昭和49年3月.
- 2) 玉川毒水の現況と対策, 東北農政局, 昭和52年9月.
- 3) 三浦彦次郎: 温泉工学 2 69(1964).
- 4) 玉川毒水対策について[答申], 玉川毒水対策技術検討委員会, 昭和53年1月9日.
- 5) 後藤達夫: 温泉科学 32 105(1982).
- 6) 後藤達夫, 梅津芳生, 浅部喜幸: 工業用水 299 40(1983).

- 7) 後藤達夫：昭和53年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1979)。
- 8) 後藤達夫：昭和54年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1980)。
- 9) 後藤達夫：昭和55年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1981)。
- 10) 後藤達夫：昭和56年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1982)。
- 11) 後藤達夫：昭和57年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1983)。
- 12) 後藤達夫：昭和58年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1984)。
- 13) 後藤達夫：昭和59年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1985)。
- 14) 後藤達夫：昭和60年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1986)。
- 15) 後藤達夫：昭和61年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1987)。
- 16) 後藤達夫：昭和62年度玉川酸性水中和反応効果解析調査報告書，東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1988)。
- 17) 野口喜三雄，上野精一，一国雅己：玉川温泉の総合研究，第四輯，玉川温泉研究会，昭和27・28年度。
- 18) 三浦彦次郎：日化誌 59 178, 375, 597 (1938)。
- 19) 三浦彦次郎：日化誌 60 257, 521, 526 (1939)。
- 20) 三浦彦次郎：日化誌 61 647, 761, (1940)。
- 21) 菅沼一蔵：地質 35 188 (1928)。
- 22) 南英一，不和敬一郎：玉川温泉研究会十周年誌，玉川温泉研究会(1954)。
- 23) 南英一ほか：玉川温泉の総合研究，第5輯(1957)。
- 24) “Geochemistry of The Tamagawa Hot Springs (1963)” Dedicated to Professor Eiiti Minami.
- 25) 野口喜三雄，上野精一：玉川温泉研究会十周年誌，玉川温泉研究会(1954)。
- 26) 野口喜三雄ほか：玉川温泉の総合研究，第5輯(1957)。
- 27) 岩崎岩次ほか：玉川温泉の総合研究，第5輯(1957)。
- 28) 岩崎岩次：温泉科学 14 27 (1963)。
- 29) 岩崎岩次ほか：温泉科学 27 1 (1976)。
- 30) 岩崎岩次：温泉科学 27 42 (1976)。
- 31) 岩崎岩次：温泉科学 30 104 (1979)。
- 32) 佐原良太郎：秋田大学鉱山学部地下資源開発研究所報告 20 51 (1959)。
- 33) 綿抜邦彦：玉川温泉の総合研究，第5輯(1957)。
- 34) 佐々木信行ほか：温泉科学 36 103 (1986)。
- 35) 佐々木信行，綿抜邦彦：温泉科学 38 99 (1988)。
- 36) 佐々木信行，綿抜邦彦：温泉科学 39 87 (1989)。
- 37) 吉池雄蔵ほか：温泉科学 30 160 (1979)。
- 38) 吉池雄蔵，岡村忍，岩崎岩次：温泉科学 35 108 (1985)。

- 39) 吉池雄蔵, 小沢竹二郎: 温泉科学 37 209 (1987).
- 40) 後藤達夫ほか: 水温の研究 25 28 (1981).
- 41) 後藤達夫ほか: 工業用水 313 33(1984).
- 42) 後藤達夫ほか: 温泉科学 34 180 (1984).
- 43) 後藤達夫ほか: 温泉科学 35 109 (1985).
- 44) 後藤達夫: 水 28 63(1986).
- 45) 後藤達夫: 火山性酸性温泉の化学, 退官記念論文(1988).
- 46) 後藤達夫, 梅津芳生: 温泉科学 39 86(1989).
- 47) I. Iwasaki and T. Ozawa: Genesis of Sulfate in Acid in Hot Spring, Bull. Chem. Soc. Jap., 33 1018 (1960).
- 48) 小林純: 農業研究 48 (1960).
- 49) 小林純: 農業研究 55 (1976).
- 50) 吉田稔ほか: 土肥誌 48 160 (1977).
- 51) 小坂丈子ほか: 地球化学討論会要旨集(1972).
- 52) 武藤速夫: 土木学会論文報告集, No. 275 (1978).