

平成11年12月

日本温泉科学会第52回大会

特別講演

草津温泉の化学的特徴と温泉の保護

立正大学

綿 拔 邦 彦

Chemical Features of Kusatsu Hot Spring and Preservation of Hot Spring Area

Kunihiko WATANUKI

Faculty of Economics, Rissho University

Abstract

The chemical features of Kusatsu hot spring waters are discussed using some main components. In Kusatsu, the correlation between main components in thermal water are very high. The correlation coefficients are shown as follows : H-Cl 0.9905, H-SO₄ 0.9756 and Cl-SO₄ 0.9980 respectively. By the linear combination of chloride and sulfate ions in mol/l, the concentration of proton can be expressed as following :

$$[H^+] = 0.214 [Cl^-] + 0.799 [SO_4^{2-}]$$

From the result, the thermal water of Kusatsu hot spring may be expressed so called "sulfuric" one.

Analytical results of polythionates in the crater lake water, the volcanic activity can be estimated as a function of the ion concentration. Polythionates vanished to under detection limit in the active period, but increased in the quiet period by the reaction of H₂S and SO₂ in low pH crater lake water.

For the preservation of hot spring in long range, it is necessary to clarify the meteoric water circulation system in the area. And it must be kept not only thermal water reservoir but also circulation system of meteoric water.

キーワード : 火口湖, ポリチオン酸, 火山活動, 酸性温泉, 成分変動, 温泉の保全

key words : crater lake, polythionate, volcanic activity, acid hot spring, variation of content, preservation of hot spring area

1. はじめに

草津温泉は草津白根火山と密接な関係にあり、熱、溶存化学成分などをこの火山から供給されていると考えることができる。ここでは草津温泉を知るために草津白根火山の概要とその火口湖である湯釜の性質を述べ、強酸性の草津温泉水の化学成分量とその濃度の変遷を概括し、さらに温泉水の混入によって酸性化した河川水の中和による河川水の変化について簡単に述べることにする。また、最近温泉資源の保護、保全が問題になっているので、これについても簡単にふれてみることにする。

2. 草津白根火山

草津白根火山の活動の歴史については、まだ不明確な部分もあるが、およそ次の様に3回の大きな噴火期があったとされている^{1, 2)}。

第1期は200万年から100万年前で多量の火山灰と少量の小岩片を噴出し、現在の松尾沢火山を形成したとされている。このとき松尾沢溶岩類、西の河原凝灰角礫岩、洞口溶岩が今の山頂付近から噴出したという。

第2期は30万年から35万年前の2~3万年の間の活動で太子火砕流と旧期溶岩の流出があり、このとき草津白根山の原形ができあがったと考えられている、初期には流動性の小さい紫蘇輝石安山岩を次に流動性の大きい含石英紫蘇輝石安山岩が、そして最後に含橄欖石紫蘇輝石安山岩が流出したと記録されている。

第3期は今から1万4000年前からの活動で、このとき白根火砕丘、逢の峰火砕丘、本白根火山丘列が形成され、旧溶岩流の上を新期溶岩が流れているという。現在の活動はこの残余活動に相当するといわれている。

現在の活動は溶岩の上にある火砕丘の火砕流と溶岩との境界あたりで水蒸気の活動による微動である。1932年から1942年までは湯釜、水釜の外側の火山側面で割れ目噴火がおこっているが、このところ湯釜が噴火活動の中心であり、有史以来いろいろな活動が記録されている。

3. 草津白根火山の火口湖 (湯釜)

3.1 火口湖の特性

草津白根火山には3つの湖がある。中央に湯釜、東側に水釜、西側に空釜がある。1882年(明治14年)の文書によると噴火前と噴火中と噴火後の図が木版で残されており、これによるとその地形は現在と大差がないようである。

1911年には大橋の記載があり³⁾湯釜の水はかなり高温になり硫黄が流出していたといわれている。ある時期、湯釜では硫黄鉱山として硫黄が採取されていたが戦後利用されなくなった。われわれの調査でも湖底には熔融硫黄が存在すること、湖面には二硫化炭素に溶けない硫黄が存在することを確認している。1982年の小坂の計測では表面で55℃を示しており、噴火時にはかなり高温になるものと思われる。なお1976年には水釜で水蒸気爆発があり、水釜の水はほとんど失われ、直径50m、深さ10m程度の穴が生じた。

この火口湖の陸学的調査が1950年、南により行われ、湖水のpHが1以下であることが示された⁴⁾。世界の活火山で火口湖を持つものではpHが1以下のものが多く存在する⁵⁾。

湯釜の状況を理解するために表1に1950年10月の南らの測定結果と1968年3月の小坂らの測定

結果を示す。また表2にこれらの報告に加えて筆者らの1977年のデータも合せて溶存化学成分を示す。

これを見ても明らかのように酸性が強く、陰イオンとして塩化物イオン、硫酸イオンが多く存在し、火山活動に伴う火山揮発物が湖沼水中に含まれており、このことは火山ガスが供給され、酸性の強い溶液が火口を形成する岩石や噴火時に噴出した物質と相互作用して種々の陽イオンを溶出し、湖沼水を生成したものと考えることができる。

3.2 火山噴火予知の可能性

a) ポリチオン酸の発見

火口湖の湖水中にはコロイド硫黄が存在するため色調はグリーンである。酸性(pH1程度)の溶液中では安定な化学種は単体硫黄、硫化水素、硫酸水素イオンである。しかし、酸性が強く20℃前後の水溶液中ではポリチオン酸が比較的安定であることが明らかとなった。最近の機器分析の進歩で、高速液体クロマトグラフィ(HPLC)を用いることにより、草津白根火山の湯釜の湖沼水中にかなり多量のポリチオン酸が存在することが明らかとなった。われわれの研究では九チオン酸までが検出されており、四、五、六、チオン酸が定量されている⁶⁾。湯釜の湖底からは二酸化硫黄と硫化水素が供給されており、湯釜はポリチオン酸の巨大なリザーバーだったのである。

諸外国の火口湖の水の中にもポリチオン酸が存在することが明らかとなり多くの活動的な火山の火口湖の湖水中にはポリチオン酸があることが判明した。

b) ポリチオン酸の挙動と火山活動との関係

1982年におこった湯釜における噴火活動の際に、湯釜の水の分析を行った結果、ポリチオン酸の湖沼水中の挙動と火山活動との関係が明らかとなった。このとき現場での採水は小坂グループによるもので、われわれは当時試料水20 μ lで分析可能であったので、試料を分与していただいて分析を行ったものである。なお現在では5 μ lで分析は可能である。1970年代後半からの湯釜湖水の硫酸イオン、ポリチオン酸イオンの変動の様子を図1に示す。濃度を規格化するために、塩化物イオンとの比で示してある。

最初の噴火は1982年10月26日におこった。測定値をみるかぎり、四チオン酸、五チオン酸はすでにこの噴火の1年前の1981年9月以降、急激に減少しはじめており、噴火直前の8月26日に

表1 湯釜の形状

	1950年10月6日	1968年8月3日
長径	260m	320m
短径	160m	230m
面積	37,000m ²	59,000m ²
体積	500,000m ³	860,000m ³
最大深度	17.7m	33.2m

表2 湯釜の湖沼水の化学成分 (mg/l)

	1949年	1968年	1977年
pH	~1.0	1.0	1.1
Na ⁺	57.6	21.1	16.4
K ⁺	21.8	19.7	11.9
Mg ²⁺	n.d.	17.4	10.2
Ca ²⁺	255	186	110
Fe	320	158	100
Al ³⁺	n.d.	256	116
Cl ⁻	5010	4360	2891
SO ₄ ²⁻	5349	2481	2197

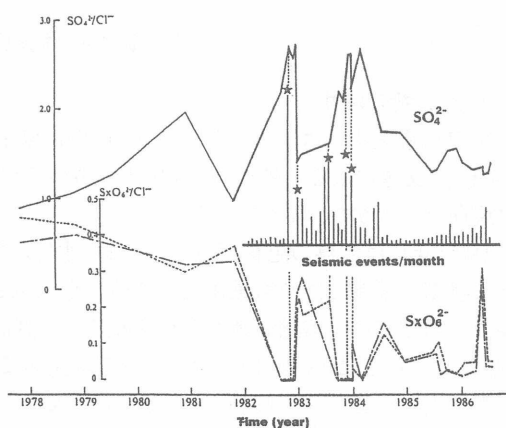


図1 火山活動の消長とポリチオン酸
1970年代後半からの湯釜湖水の硫酸イオン、ポリチオン酸イオンの変動。濃度の規格化のために塩化物イオンとの比で示してある。(★印噴火)

は検出限界に達し、ポリチオン酸は11月9日まではほぼ消滅している。11月9日以降はポリチオン酸濃度は回復しているが1982年12月の噴火時には再びポリチオン酸は減少している。

要するに、ポリチオン酸イオンは噴火活動が休止し、定常的な噴気ガスの供給期には増加し活動期には減少するということである⁷⁾。このような事実は世界の多くの酸性火口湖で観測されており、火山活動の程度を湖沼水と火山ガスの相互作用の結果として生成、消滅するポリチオン酸で把握することが可能であると考えられるに到ったのである。

4. 草津温泉

草津温泉は草津白根火山の東側標高およそ1200mの所にあり西側の標高1800mの所には万座温泉があり、この周辺の温泉は全て草津白根火山の火山活動と密接な関係にある。この地域の概念図を図2、図3に示す。

草津温泉は我が国の代表的な酸性温泉のひとつであり、火山性の温泉についての知見、医学的知見、環境科学的知見などいろいろと興味ある問題があるが、ここではいままでのデータをもとに温泉科学的立場からその特性を考へてみることにしよう^{8,9)}。

4.1 草津温泉の化学的特徴

草津温泉は1958年から1960年の頃、ほぼ安定した温度と化学成分を含有していたものと考えられるので、この当時のデータを用いた解析により、温泉の化学的特徴を検討する。

草津温泉水は強酸性であり、それに対応する陰イオンは塩化物イオンと硫酸イオンとである。水素イオン、塩化物イオン、硫酸イオン相互の相関性は高く、表3にこれらの相関係数を示す。

なお1%危険率の有意水準は0.5751である。このように高い相関を示すので、水素イオンを塩化物イオンと硫酸イオンの線型結合で表わすことを試みた。

$$[H^+] = a[Cl^-] + b[SO_4^{2-}]$$

ここで全て濃度はモル/l で表すものとする。a, bを最少二乗法により求めると、草津温泉では

$$[H^+] = 0.214[Cl^-] + 0.799[SO_4^{2-}]$$

となる。

秋田県玉川温泉で一國が与えた式は

$$[H^+] = 0.865[Cl^-] + 0.198[SO_4^{2-}]$$

である。

このことは別の表現をすれば、草津温泉では酸性の

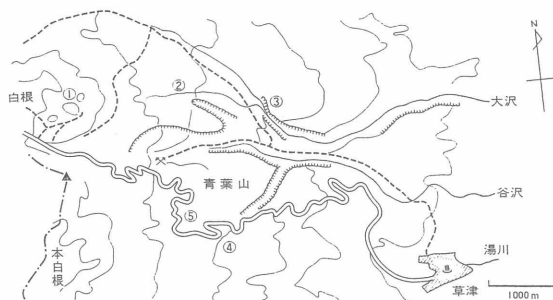


図2 白根山と草津温泉

- ①白根山湯釜 ②香草温泉 ③常布の滝 ④殺生河原
- ⑤振子沢ボーリング



図3 白根山と万座温泉

- 1. 湯釜 2. 万座温泉 3. 空噴(燻取の湯)
- 4. 橋 5. 早蕨の湯 6. 石楠花の湯 7. 奥万座
- (5, 6は営林署内にある)

表3 草津温泉水中のイオンの相関係数

化学成分	相関係数
H^+-Cl^-	0.9905
$H^+-SO_4^{2-}$	0.9756
$Cl^--SO_4^{2-}$	0.9980

78.9%を硫酸イオンが21.1%を塩化物イオンが受けもっており、玉川温泉では、酸性の18.6%を硫酸イオンが81.4%を塩化物イオンが分担していることを示している。水溶液中ではイオンとして存在しているので、俗にいう硫酸酸性、塩酸酸性という表現は溶液化学的には適当とはいえないが、このような方法でa、bを定め $a > b$ なら俗にいう塩酸酸性、 $a < b$ なら硫酸酸性と認識することが可能となろう。ちなみに、玉川温泉の Cl^- - SO_4^{2-} の相関係数は0.9942で1%危険率の有意水準は0.6226である。

そこで草津温泉の性質を検討するのに、塩化物イオンと硫酸イオンのダイアグラムを利用するのは妥当であると考え、これを用いて草津の特性を示すことにする(図4)。

これからわかることは、8月と10月とでは化学成分濃度が変化していることである。しかし、塩化物イオンと硫酸イオンの比(Cl/SO_4)はほとんど変化せず、草津温泉の温泉水の化学成分はある直線上を季節変動していることになる。しかも、湯畑を中心とする源泉ではその変動幅は小さく、ここより標高として数十米高い所に散在する西の河原を中心とする源泉では成分濃度の変動は大きい。

草津地域における降水量は6月～9月に多く、10月～4月に少い、一方温泉の湧出量は4月～5月に最も少なくなり、その後増加して10月に最も多くなる。西の河原の源泉やへび沢の水の化学成分は10月には8月の80%～90%に減少している。

これらの事を総合すると草津温泉水の源としてのリザーバーがあり、これが湧出の過程において希釈

され、希釈水の量は地下水の量、すなわち、降水量によって左右されるものと考えられる。種々のデータから、希釈水の化学成分を推定すると、塩化物イオンが3～4 ppm、硫酸イオンが45～50 ppmの水となり、この地域のように硫酸イオンの多い温泉水を形成する火山の降水、地下水として妥当なものといえよう。このような地下水が地熱により多少加温され、温泉水の湧出に関与しており、その影響は標高の高い湧出量の少ない源泉ほど大きいものと考えられる。

4.2 草津温泉水の変遷

最近、草津温泉水が変わったということが言われている。ここでは、草津温泉水の経年変化について論じることにしよう。

草津温泉水そのものは、火山活動に伴い、変遷している。硫酸イオン(SO_4^{2-})についてみても、1942年まで上昇傾向にあり、以後濃度は減少の方向にある。

表4 湯畑の主な化学成分 (mg/l)

年代	1958	1987*	1995*
水温	66℃	58.0℃	54.3℃
pH	1.6	2.1	2.0
Cl^-	645	321	374
SO_4^{2-}	1750	803	892
Na^+	30.5	42.6	64.5
K^+	21.0	14.0	23.0
Ca^{2+}	83.0	66.9	72.9
Mg^{2+}	25.3	29.7	30.8
Al^{3+}	98.4	56.9	—
Fe^{2+}	24.7	14.1	—

*分析：大沢信二

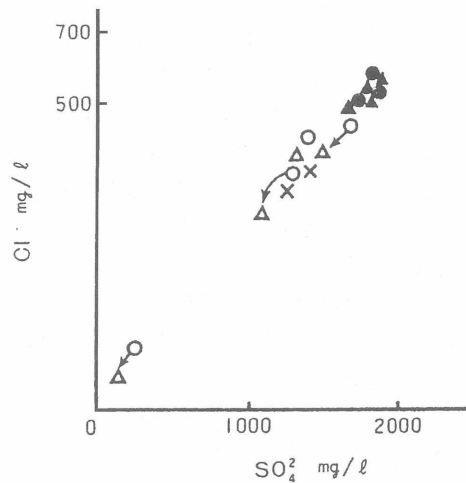


図4 草津温泉 Cl^- - SO_4^{2-}

●湯畑周辺 1958年8月
 ▲湯畑周辺 1958年10月
 ○西の河原周辺 1958年8月
 △西の河原周辺 1958年10月
 相関係数 $r = 0.9980$
 1%危険率の有意水準 $r = 0.5751$

しかし、1958年以降についてみると、硫酸イオン、塩化物イオン(Cl^-)共に減少の方向にあり、pHの変化も酸性が弱くなる方向へと変化している。このような傾向は草津温泉湯畑の湯について認められ、水温もまた低下の傾向にある^{10, 11)}。

一方、万座温泉姥の湯について、同様の解析を試みたが、姥の湯の場合は $\text{Cl}-\text{SO}_4$ ダイヤグラム上を変動するが、一定の傾向を示さず硫酸イオンについては200mg/l、塩化物イオンについては50mg/lの幅で変動をしているのみである。

そこで、1958年から1987年頃までの湯畑の温泉水に対して $\text{Cl}-\text{SO}_4$ ダイヤグラムを作ると、図5のようになる。草津温泉のように、硫酸イオンと塩化物イオンが濃度に関して高い相関を示す温泉で、この両者の減少は、温泉活動の減衰としてとらえることも可能であろう。表4に年代のいくつかについて、主な化学成分濃度の分析値を示すことにしよう。

図5から1958年から1969頃までの $\text{Cl}-\text{SO}_4$ の傾きと、1970年以降の傾きが異なるということがわかる。これは見かけ上 Cl^- の供給の不足で、いわゆる熱水の供給量が不足しているとみることができよう。この頃、万代鉱の分流が行われた時に当り、その影響があるかもしれないが詳細は不明である。

次に1980年以降について拡大プロットをすると図6となる。1977頃より、温泉水の濃度は減少の方向にある。これが何を意味するか現在の所不詳であるが、温泉に供給される熱水やガスが減少しているのか、地下水位の低下による温泉水位の低下が原因なのか、草津温泉の総合的開発計画と温泉源の活動とを十分に調査する必要がある。

この図を詳細にみると1977年から1987年への10年間で同じトレンドにある事は注目に値する。その上で1981、1980年は、ほぼ同一の傾きでありながら、塩化物イオン、硫酸イオン共に増加し、1982年は、このラインより上にあり、塩化物イオンの供給量が多いことを示している。1982年は草津白根火山が噴火した時であり、1980年、1981年頃から、その影響が出ていた可能性もある。

しかし、1983年からは今迄の傾斜で減衰の方向に向いていることには十分の注意をはらう必要がある。

1995年、筆者は草津温泉を訪れ、湯畑の湯を採取することができた。このときのデータを図6に

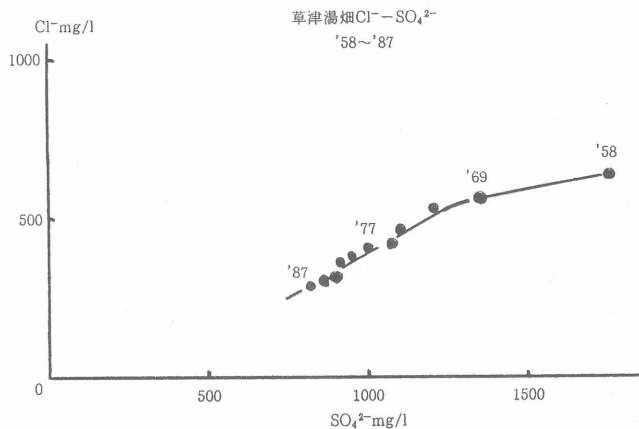


図5 草津温泉の化学成分変動 (その1)

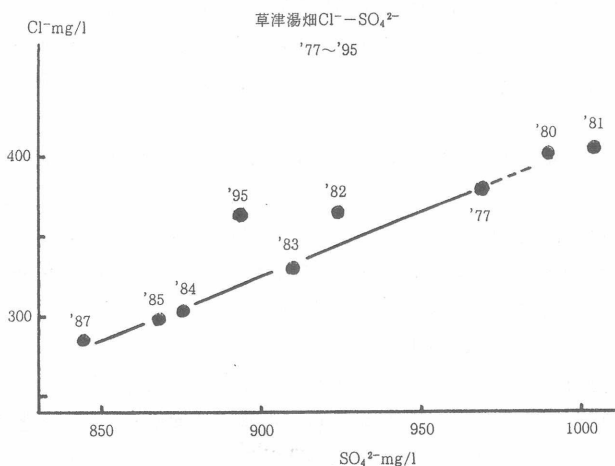


図6 草津温泉の化学成分変動 (その2)

プロットすると、80年代のラインより塩化物イオンの多い所にプロットされる。このことから単純に温泉活動が活発したと考えるのは早計であり、念のため、年代毎に変化する Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} をプロットしたのが図7である。

湯畑の温泉水の水温が1958年に66℃でほとんど変化していないのに対し、1987年には58℃となり1995年には54.3℃と低下している。このことは温泉活動がみかけ上低下していることを示している。

塩化物イオンの増加がナトリウムイオンの増加を伴うことを考慮すると、酸性温泉の本来の陰イオンとしての Cl^- があるいは NaCl タイプの温泉水の混合となる可能性も否定できない。今後の草津温泉を十分に見守る必要があると思われる。

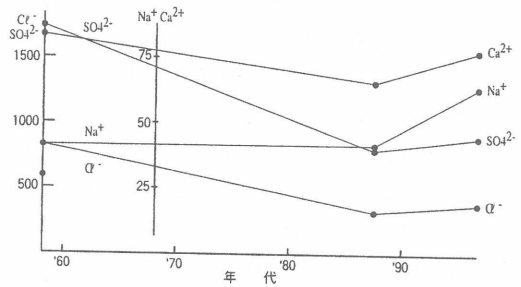


図7 草津温泉の化学成分濃度の変動

4.3 草津温泉水の湧出のメカニズム

多くの温泉でみられるように、温泉水の大部分は循環水である。活火山の表面に近い所で湧出する温泉水は、降水として比較的新しい水である場合が多い。

草津温泉では古くから言われているように、砂礫層を地下水が流れ、これに火山の噴気ガスが吹きこまれ温泉水が生成し、地下を流動しているものと考えられる。これが適当な湧出口から、自然湧出しているのが草津温泉群である。万代鉱温泉のように硫黄鉱山の坑道内から湧出した例もあるが、これは地下を流動する温泉脈に坑道がつき当たったと考えることができよう。温泉水の湧出量が降水の3カ月から6カ月後に影響を受けることは、比較的浅い所に温泉水のリザーバーがあることを示すものと考えられるし、地下水位の変動により温泉の水位の変動があるものと考えられる。

万代鉱温泉の化学的特性は草津温泉に似ている。万代鉱温泉の湧出のメカニズムを示す例を次に示すことにしよう。

定常的に熱水が供給されるリザーバーがあり、この熱水中の*i*種の化学成分の濃度を $\{X_i\}$ とする。熱水の湧出量(揚湯量)を D_j とすると、リザーバーの限界供給量以下の揚湯では*i*種の化学成分の全湧出量 $\Sigma \{X_i\}$ は次式で与えられる。

$$\Sigma \{X_i\} = \{X_i\} \cdot D_j$$

揚湯量がリザーバーの限界供給量 D_{\max} を越えると、リザーバーの圧力が減少し、他の水系から水の混入がおこる。このとき、他の水系の*i*種の化学成分濃度を $\{X_i\}'$ とすると、*i*種の化学成分の全湧出量は次式となる。

$$\Sigma \{X_i\} = \{X_i\} \cdot D_{\max} + \{X_i\}' \cdot (D_j - D_{\max})$$

$\{X_i\}$ と $\{X_i\}'$ は一般には等しくないから、 $\Sigma \{X_i\}$ を D_j に対してプロットすると D_{\max} のところで変曲点となる。

酸性の自噴泉では、このような事が観測されることは少ないが、1982年草津で著しい降水量を示したとき、万代鉱温泉が6,000ℓ/minを越える湧出量を示したことがあった。このとき5,500ℓ/minになると $\Sigma \{X_i\}$ がほとんど変化せず、他の水が加わることが明らかとなった。そこで、万代鉱温泉のリザーバーは1分間に5,500ℓの熱水を供給できるリザーバーであることが明らかとなった。また降水の影響は3ヶ月後に現われることも明らかとなった¹⁰⁾。

5. 草津温泉の保全

草津温泉水による河川水の酸性化の問題は参考文献¹¹⁾を参照していただくとし、ここでは温泉資源の保全について述べることにしよう。

5.1 草津温泉における水の循環

草津地域の地下水が温泉水と密接な関係を有することは、この地域の地下水、降水量、温泉水の湧出量から見て明らかである。特に地下水位(地下水圧)が温泉水を押しあげている可能性があり、群馬県温泉協会の学術調査研究報告によれば次の様に記されている。

- a) 草津温泉の湧出域を含むその上流域には、日晃寺湧水のトリチウム濃度から、滞留時間が8年程度の地下水が浅層に分布していると推定される。
- b) 草津温泉湯畑の温泉水はトリチウム濃度が高い。これは熱水と混合する地下水のトリチウム濃度が高いためであり、旧期の火山性堆積物を通過媒体として流下したものであろう。そして滞留時間8年の表層の循環水が17年を要して地下を通過してきたような水である。草津温泉では、トリチウム濃度の高い地下水とトリチウム濃度の低い熱水とが混合していると考えられる。
- c) 熱水はCl濃度として550~750mg/lの程度が推定され、その温度は湧出温度として80℃ないし100℃程度のものであろう。それが深部を経由して湧出地まで到達するのに時間を要していると思われる。

熱水のトリチウム濃度をゼロに仮定すると、湯畑の温泉水は熱水と地下水との含有割合がほぼ同じ程度である。

温泉水はよくいわれているように、水そのものは降水起源であり、これが地下で火山性の流体(ガスを含む)と反応し、周囲の岩石とも反応し、さらに、地下水と混合して形成されるのが一般である。草津温泉の水も、その化学成分の一部と熱とを草津白根火山から供給を受けていることは明らかである。

5.2 草津温泉の保全

ここまで、いろいろな面から草津温泉を眺めてきたが、温泉地として持続的に発展していくためには、湯畑を中心とする自然湧出を保全すると共に、西の河原の源泉を復活させるようにしていかなければならない。

草津温泉では降水による地下水位(地下水圧)が温泉湧出に大きな影響をもっていることから、降水による地下水の涵養をまず大切にすべきであろう。少くとも温泉地域に流入する地下水の流路を妨げるような工事は厳につしむべきである。

また、草津温泉水そのものを形成する地下水は8年から17年という長い期間伏流した水であるから、地下水の影響は20年後に出る可能性があるということを念頭におくべきである。

火山の熱源は約1万4000年前から始った草津白根火山に依るものであるから、今後数万年は熱源として有効に働くものと思われる。大切なことは温泉のもうひとつの大きな要素である水、水脈の保全が最も重要である。

謝 辞

私が草津温泉の水を手がけたのは1955年のことであり、現地調査は1958年であった。以後、多くの方々の協力を得、また草津温泉の地元の方々からいろいろの事を教えていただき、何とか仕事を続けて来た。今回、草津で温泉科学会の大会が開かれるに際し草津について講演することはとて

もうれいしことである。このような機会を与えていただいた大会運営委員長をはじめとする委員会の方々に厚く御礼を申しあげると共に草津の町の方々にもお礼を申しあげたい。

参考文献

- 1) 早川由起夫(1983) 草津白根火山の地質, 地質学雑誌, 89, 511-525.
- 2) 早川由起夫(1991) 草津白根火山の噴火史概略, 日本火山学会, 化学的手法による噴火予知ワーキンググループニュース, No. 7, 1-3.
- 3) 大橋良一(1914) 地質, 21, 359-368.
- 4) 南英一, 山県登, 島 誠ほか(1952) 降水学雑誌, 16, 1~5.
- 5) Takano, B(1987) Correlation of volcanic activity with sulfur oxyanion in a crater lake. Science, 235, 1633-1635.
- 6) Takano, B. Watanuki, K.(1988) Quenching and liquid chromatographic determination of polythionates in natural water, Talanta, 35, 847-854.
- 7) 高野穆一郎, 綿抜邦彦(1985) まぼろしの化学種をとらえる——火山活動の診断に20 μ l 15分, 現代化学, 175, 14-20.
- 8) 綿抜邦彦(1997) 草津白根火山と草津温泉, 草津温泉(白倉卓夫編著, 上毛新聞社), p3~21.
- 9) Watanuki, K.(1961) Geochemical studies on acid hot springs, Sci. Pap. Coll. Gen. Educ Univ. Tokyo, 11, 205-223.
- 10) 倉沢辰巳, 角田安則(1985) 群馬県草津温泉の湧出量と降水量との関係について, 地熱, 22, 1-8.
- 11) 綿抜邦彦, 高野穆一郎(1973) 酸性熱水の中和とその水系への影響, 地熱, 10, 41-46.
- 12) その他, 下記の参考文献が有用である.
草津町町誌(1984) 自然科学編 (草津町誌編集委員会編)