

伊豆、箱根地方の温泉水のストロンチウム含量

東京都立大学理学部化学教室 野口喜三雄
荒木国
野村繚一

(昭和43年10月15日受理)

Strontium Content of the Hot Springs in Izu and Hakone Districts

Kimio NOGUCHI, Tadashi ARAKI and Ryoichi NOMURA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

60 samples of water and 9 samples of calcium carbonate deposits were collected from the hot springs in Izu and Hakone districts from December 11, 1963 to May 27, 1964. Strontium in water sample was deposited as carbonate, after iron and aluminum were excluded as hydroxide from the solution with ammonia. Then, the carbonate deposits were dissolved in hydrochloric acid. The strontium content of the solution was determined by the flamephotometric method. The results are as follows:

- 1) The strontium content of the hot springs in Izu and Hakone districts were 0.012-18.0 mg/l.
- 2) The mean value of Sr/Ca ratio of the hot spring waters in these districts was 0.44×10^{-2} and almost equal to the mean value of Sr/Ca ratio of igneous rocks.
- 3) Strontium content of aragonite deposits increased in proportion to that of the water from which aragonites were precipitated.

1. 緒 言

伊豆、箱根地方は、我国でも有数の温泉地帯であり、そこに湧出する温泉水の泉質も酸性、中性、弱塩基性に至るまで多岐にわたっている。この地方は地質学的には、新第三紀ならびに第四紀に属する火山が分布し、これらの火山活動の残余活動として、多数の温泉が見られる。

当地方の温泉についての研究は、以前から多くの人々によってなされて來たが、ストロンチウム含量に関しては、黒田¹⁾の箱根湯の花沢温泉の分析、浅利²⁾による峰、熱川温泉の石灰華の分析などの報告があるが、伊豆、箱根地方全体の温泉についての研究はなされていないようである。そこで著者らはこの地方の温泉水及び石灰華中に含まれるストロンチウムの分析を行ない、ストロンチウムの地球化学的行動を明らかにすることを試みた。

2. 試 料

温泉水の試料は、伊豆、箱根地方の60個所について温泉水をそれぞれ 1~2l のポリエチレン瓶に採取した。泉温及び pH は現地において測定した。また湧出孔に石灰華が析出する数個の源泉については、水と共に石灰華も採集し、ストロンチウムの分析を行なった。調査した温泉の位置は図 1 に示す通りである。

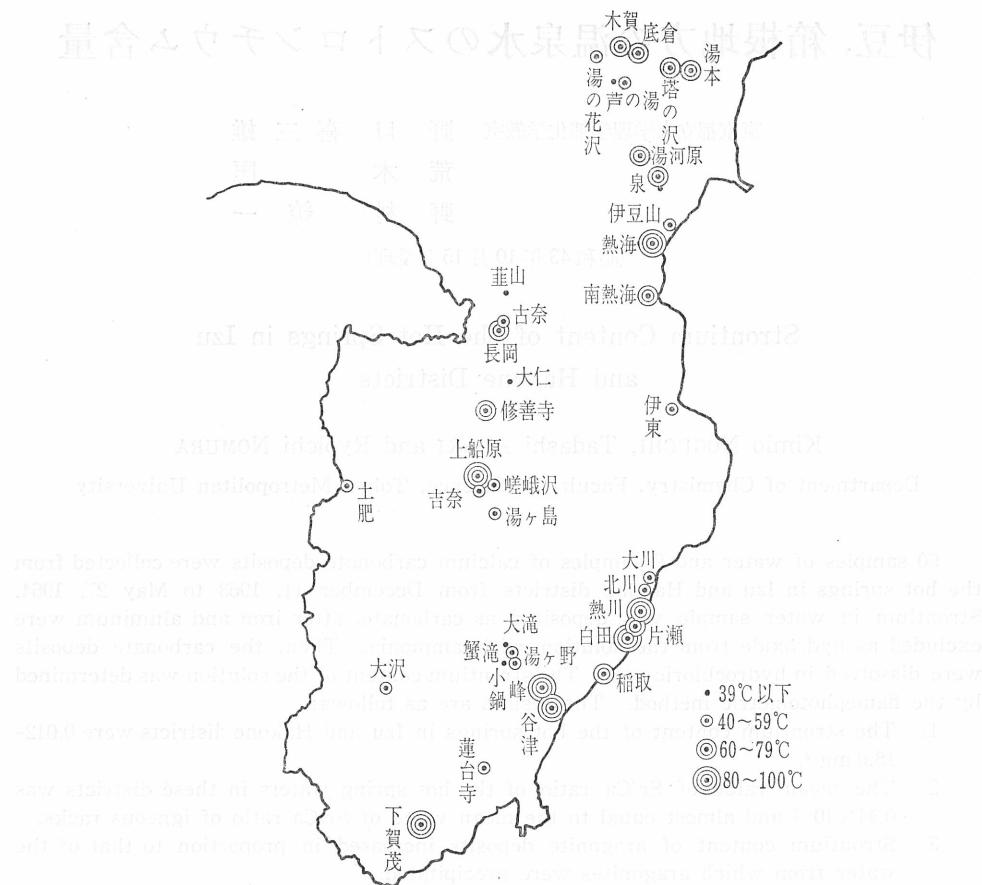


図 1. 伊豆、箱根地方の温泉の泉温の分布

3. 分析方法

ストロンチウムの分析法については、太秦⁸⁾ らの方法に従って行なった。すなわち温泉水については、カルシウムが 20~25 mg となるように試水をとり、塩酸酸性下で蒸発乾固した後、更に稀塩酸を加え、この時残存する不溶性のケイ酸をろ別した。ろ液をアンモニア水で中和し、鉄及びアルミニウムを水酸化物として沈殿せしめて、これをろ別した。このろ液に炭酸アンモニウムを加えて、ストロンチウムを炭酸カルシウムと共に沈させて、ろ別した。この沈殿を 1N-塩酸 7.5 ml に溶解した後、2.5 ml のエチルアルコールと共に 25 ml のメスフラスコに移し、水を標線まで加えた。これを分析試料として、日立製作所製ベックマン型分光度計を用いて、炎光分光分析を行なった。波長は 461 m μ を使用し、スリット巾は 0.15 mm とした。なおこの光の輝度から 470 m μ におけるバックグラウンドの輝度を差引いた。あらかじめストロンチウム既知濃度の溶液を用いて作成した検量曲線から、ストロンチウム濃度を求めた。また石灰華については、まずこれを希塩酸に溶解した後、温泉水におけると同様の操作でストロンチウムを分析した。ストロンチウムの分析誤差は ±5% 以内である。またカルシウムの分析は EDTA を用いたキレート滴定で行なった。

表 1 伊豆、箱根地方における温泉水のカルシウムおよびストロンチウム含量

No.	温 泉 名	採水年月	T _w °C	pH	Ca mg/l	Sr mg/l	Sr $\times 10^2$ Ca
1	箱根湯本温泉 湘南土地	1963.12.11	67.5	8.1	25.5	0.047	0.19
2	塔の沢温泉 よきや	"	64.8	8.8	44.4	0.021	0.05
3	底倉温泉 曾我の家	"	60.2	8.0	67.4	0.33	0.49
4	木賀温泉 あさぎり	"	58.1	8.3	72.2	0.27	0.37
5	" 朝日生命寮	"	44.5	7.6	60.1	0.19	0.32
6	湯の花沢温泉 権現の湯	1963.12.12	25.2	2.7	34.4	0.11	0.33
7	" 弘法の湯	"	23.0	2.8	32.0	0.08	0.25
8	芦の湯 松坂屋	"	47.5	7.8	153.6	0.40	0.26
9	姥子温泉 秀明館	"	48.0	3.2	90.8	0.14	0.15
10	湯河原温泉 遠州屋	1963.12.14	52.0	8.1	49.5	0.18	0.35
11	" 不動の滝	"	79.5	8.2	156.0	0.65	0.42
12	" 青巒荘	"	56.0	8.2	309.0	1.37	0.45
13	泉温泉 清光園 I	"	36.5	8.0	35.1	0.11	0.30
14	" " II	"	28.0	7.8	52.3	0.14	0.28
15	伊豆山温泉 岸谷浴場	1963.12.13	57.5	4.8	226.6	0.40	0.18
16	" 走湯	"	41.0	3.4	141.1	0.42	0.30
17	熱海温泉 青山	"	86.0	8.1	956.6	4.55	0.48
18	" 青沼	"	92.0	8.2	964.9	4.40	0.46
19	" 西湯	"	94.0	8.0	992.3	4.60	0.46
20	" 小嵐	"	59.0	8.1	304.0	0.73	0.24
21	南熱海温泉 3号	"	59.0	7.8	2514	11.8	0.47
22	" 4号	"	44.0	8.2	111.7	0.28	0.25
23	伊東温泉 湯川, 鈴木館	1964. 1.23	42.0	8.2	1251	3.81	0.31
24	" 松原, 山喜屋	"	42.0	7.4	499.0	2.16	0.47
25	大川温泉 共同湯	1964. 1.22	55.5	8.0	147.6	0.98	0.66
26	北川温泉	"	55.0	8.0	168.0	0.42	0.25
27	熱川温泉 つちや	1964. 1.23	78.8	8.2	87.5	0.93	1.07
28	" 岩崎商店	"	90.1	8.6	95.8	0.94	0.98
29	" プリンスホテル	"	85.5	8.2	76.3	0.75	0.98
30	片瀬温泉	1964. 1.22	70.0	8.4	115.3	1.36	0.96
31	白田温泉	"	96.0	8.4	131.9	1.10	1.03
32	稻取温泉 帝産閣	"	73.0	8.3	233.2	1.58	0.68
33	下賀茂温泉 休石湯	1964. 1.21	84.0	7.7	1331	9.13	0.69
34	" 銀の湯	"	99.0	8.3	2452	18.0	0.73
35	峯温泉 1号	1964. 1.22	97.5	8.3	80.8	0.67	0.83
36	" 2号	"	82.0	8.6	84.6	0.61	0.72
37	谷津温泉 製塩所	"	99.2	8.2	45.4	0.30	0.66
38	" 石田屋	"	97.0	8.4	45.7	0.28	0.60
39	蓮台寺温泉 鉱山の湯	1964. 1.21	56.6	7.3	123.1	0.47	0.35
40	" 上の湯	"	45.4	7.4	65.1	0.25	0.38
41	" 藤原の湯	"	50.9	7.4	77.4	0.31	0.40

(次頁へつづく)

(前頁つづき)

No.	温 泉 名	採水年月	T _w °C	pH	Ca mg/l	Sr mg/l	Sr $\times 10^2$ Ca
42	湯ガ野温泉 共同湯	1964. 1.22	51.6	8.2	236.4	0.93	0.39
43	小鍋温泉にかいや	"	39.0	8.2	212.5	0.87	0.41
44	大滝温泉	"	38.8	6.9	119.4	0.24	0.20
45	蟹滝温泉 共同湯	"	41.0	8.0	186.8	0.32	0.17
46	大沢温泉 こだまの宿	1964. 5.27	50.0	8.1	285.0	1.15	0.40
47	韋山温泉 富士見荘	1964. 5.26	38.0	8.0	14.6	0.014	0.10
48	古奈温泉 長岡療養所	"	52.5	7.2	14.2	0.012	0.08
49	伊豆長岡温泉 2号	"	60.0	8.2	14.7	0.031	0.21
50	大仁温泉 みかどや	"	39.4	7.3	27.7	0.13	0.47
51	" 帝産閣	"	38.1	7.8	26.4	0.12	0.45
52	修善寺温泉 桂川	1964. 5.27	34.0	7.6	75.4	0.19	0.26
53	" あさばや	"	65.5	8.1	44.6	0.21	0.47
54	月ヶ瀬温泉 慶大温研	1964. 5.26	40.8	8.2	29.0	0.12	0.47
55	上船原温泉 船原ホテル	"	90.5	7.9	63.1	0.31	0.40
56	古奈温泉	"	42.7	8.1	35.9	0.20	0.49
57	嵯峨沢温泉	"	43.7	8.0	70.9	0.51	0.55
58	湯が島温泉 湯本館	1964. 5.27	45.5	7.7	194.0	0.62	0.72
59	" 木太刀荘	"	34.8	7.6	81.3	0.24	0.32
60	土肥温泉 伊豆海館	"	58.0	7.5	898.0	2.52	0.30

4. 結果および考察

4.1 温泉水中のストロンチウム含量

分析結果を表 1 に掲げる。伊豆、箱根地方の温泉は多くは、中性または弱塩基性で、酸性泉は箱根湯の花沢、姥子、伊豆山の走湯等である。伊豆、箱根地方における温泉の温度は図 1、ストロンチウム量の分布は図 2 に示す通りである。60 個の温泉中、46 個の温泉がストロンチウム含量 1 mg/l 以下であった。東海岸の温泉は概してストロンチウムに富み、特に下賀茂温泉の休石湯 9.16 mg/l、銀の湯 18.0 mg/l、南熱海 3 号泉 11.8 mg/l 等は最も大きい値である。これらストロンチウム濃度の高い温泉は概して著しく塩化物に富み、食塩泉であることが注目に値する。太秦⁴⁾らの北海道地方の温泉水についても同様の傾向がみられた。また箱根地方の温泉、ならびに伊豆半島中央部の韋山、古奈、長岡、大仁、修善寺、上船原等の温泉水は何れもストロンチウム含量が小さい。後述するように、ストロンチウムとカルシウムとの間には、正の相関が認められたが、ストロンチウムと、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、塩素、硫酸根、pH、泉温との間には、関係は認められなかった。

4.2 温泉水におけるストロンチウムとカルシウムとの関係

カルシウムはストロンチウムと共にアルカリ土類金属に属し、性質がよく類似するから、この両者の間には当然何らかの関係が存在することが予想される。伊豆、箱根地方の温泉について、ストロンチウムとカルシウムとの間の関係を図 3 に示した。両者の間には明らかに正の

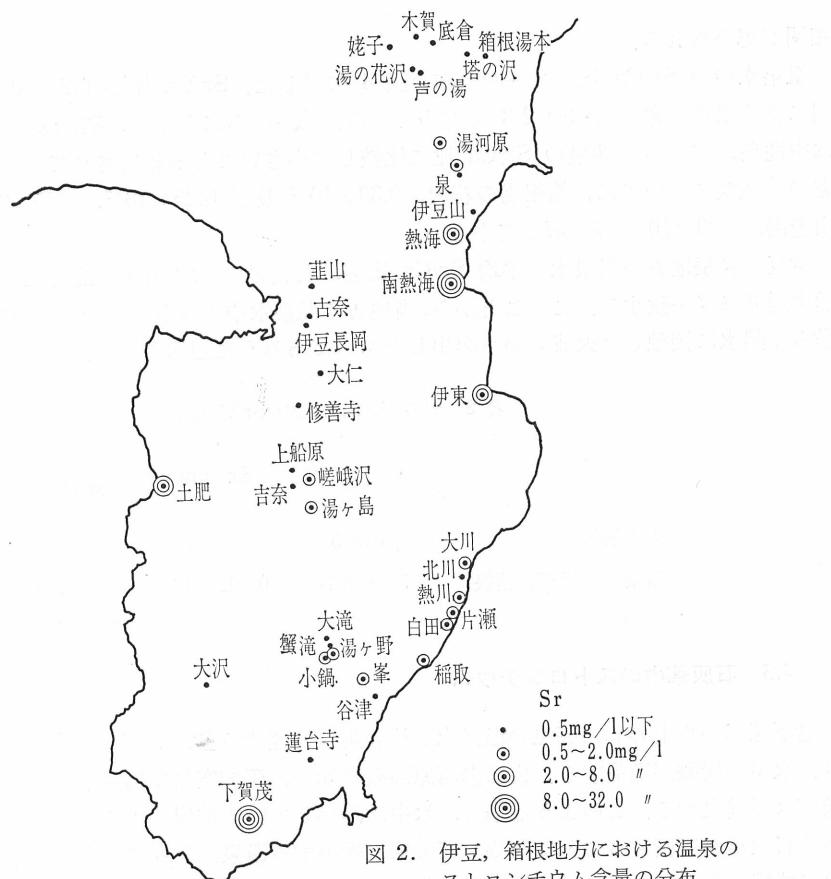


図 2. 伊豆、箱根地方における温泉の
ストロンチウム含量の分布

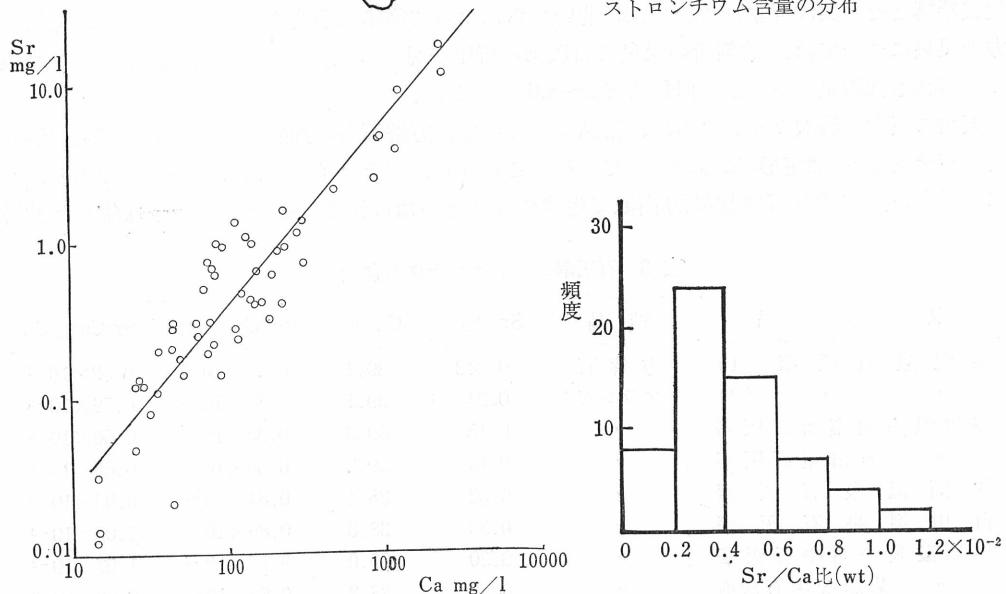
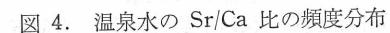


図 3. 伊豆、箱根地方の温泉のストロンチウムとカルシウムとの関係



相関が認められる。

温泉水中の Sr/Ca 比のヒン度分布を図 4 に示した。Sr/Ca 比が $0.2 \times 10^{-2} \sim 0.6 \times 10^{-2}$ の間にある温泉の数が全体の 2/3 を占めている。太秦⁴⁾ らによると、酸性泉における Sr/Ca 比は中性泉、アルカリ性泉の Sr/Ca 比に比較して小さいことが報告されている。伊豆、箱根地方の酸性泉については、箱根湯の花沢、 0.33×10^{-2} 及び 0.25×10^{-2} 、姥子、 0.15×10^{-2} 、伊豆山走湯、 0.30×10^{-2} 等で概して小さい。

伊豆、箱根地方の温泉水の平均 Sr/Ca 比を、火成岩の平均 Sr/Ca 比と比較すると、表 2 に示す通りほど一致する。このことから、当地方の温泉水中のストロンチウム及びカルシウムは、恐らく熱水に接触した火成岩から溶出したものであろうと想像される。

表 2 火成岩、温泉水の Sr/Ca 比

	Ca ppm	Sr ppm	平均 (Sr/Ca) $\times 10^2$
火成岩 ⁶⁾	36,300	150	0.41
温泉水 (伊豆、箱根)	7.1~2514	0.012~18.0	0.44

4.3 石灰華中のストロンチウム

地下深部から上昇した高温の温泉水が地表附近に達すると、圧力の低下により沸騰がおこり、水中の炭酸が逸失する。或は湯河原温泉の如く、圧搾空気で揚湯する場合には、水中の炭酸ガスが消失する。このような場合、水中に溶存している重炭酸カルシウムが分解して、いわゆる石灰華が沈積することになる。石灰華が析出する温泉は日本には多数存在する。石灰華の生成機構とその共沈元素については、北野⁵⁾ らによって詳細に研究されている。伊豆、箱根地方の温泉については、数個所の温泉に石灰華の析出が見られた。これらの温泉はすべて高温で、何れも沸騰泉であるが、pH は 8.2~8.6 を示した。

天然に産する炭酸カルシウムは、結晶系によって、方解石(六方晶系)、アラレ石(斜方晶系)及びバテライト(無定形)にわけられている。このうち、バテライトは比較的不安定であり、前二者が多い。アラレ石は比較的高温で生成することが知られている。著者らが採集した試料

表 3 石灰華のストロンチウム含量

温 泉 名	結 晶	Sr %	Ca %	(Sr/Ca) 石灰華	(Sr/Ca) 温泉水
峯 温 泉 石 灰 華 (1)	方解石	0.042	39.1	0.11×10^{-2}	0.83×10^{-2}
" " (2)	アラレ石	0.24	39.1	0.61×10^{-2}	0.72×10^{-2}
谷 津 温 泉 製 塩 所 石 灰 華	"	0.13	39.3	0.33×10^{-2}	0.66×10^{-2}
" 石 田 屋 石 灰 華	"	0.14	39.2	0.36×10^{-2}	0.60×10^{-2}
片 瀬 温 泉 石 灰 華	"	0.32	38.1	0.84×10^{-2}	0.96×10^{-2}
白 田 温 泉 石 灰 華	"	0.33	38.8	0.86×10^{-2}	1.03×10^{-2}
熱 川 温 泉 つちや 石 灰 華	"	0.30	39.0	0.77×10^{-2}	1.07×10^{-2}
" 岩 崎 商 店 石 灰 華	"	0.33	38.3	0.86×10^{-2}	0.98×10^{-2}
湯 河 原 温 泉 石 灰 華 (不動滝附近)	方解石 ?	0.24	39.4	0.61×10^{-2}	0.46×10^{-2}

は、噴孔の内壁につくものは主としてアラレ石であり、地表面の引湯管に附着するものは主として方解石であった。北野⁵⁾らの実験によると、カルシウムが炭酸塩として沈殿する際、溶液中のストロンチウムは、それがごく微量の場合でも、カルシウムと共に沈殿することが知られている。炭酸ストロンチウムの結晶構造は、アラレ石の結晶構造に類似することが判明している。

著者らの分析した石灰華中のストロンチウム及びカルシウムの含量は表3の通りであって、峰温泉について方解石とアラレ石とを比較すると、これらが析出した温泉水は Sr/Ca 比が類似するが、アラレ石の方が方解石よりもストロンチウム含量が明らかに大きい。また浅利、北野による当地方の石灰華中のストロンチウム含量は表4に示す通りである。

表4 峰温泉、熱川温泉における石灰華のSr含量

	Sr %	分析者
峰	0.19	北野
峰 (那須会社噴泉2号)	0.23	"
峰 (99—100% アラレ石)	0.20—0.28	浅利
熱川 (100% 方解石)	0.26	"

アラレ石中の Sr/Ca 比と、温泉水のそれとの関係を図示したものが図5である。北野⁵⁾らの実験によるとストロンチウムが、炭酸塩としてカルシウムと共に沈殿する際は、母液中のストロンチウム濃度が増加するに従い、沈殿物中のストロンチウム量が増大することが報告されている。伊豆地方の石灰華については図5に示す結果が得られ、北野の実験結果とおよそ一致する。アラレ石の (Sr/Ca) 石灰華 / (Sr/Ca) 温泉水 の比を K_A とし、方解石のそれを K_C としてその値を表3から求めると、 K_A は約 0.8 となり、 K_C は試料数が1個に過ぎないが、0.1程度と

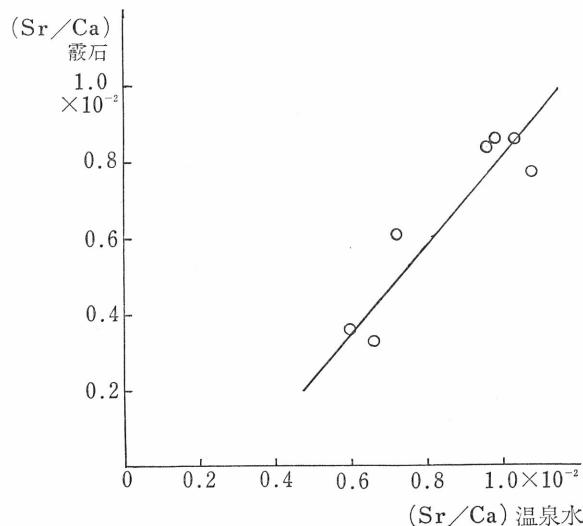


図5. アラレ石中の Sr/Ca 比と温泉水中の Sr/Ca 比との関係

なる。Oxburgh⁷⁾ 等の実験によると、 $K_A^{95^\circ}$ は 0.66 ± 0.02 , $K_C^{30^\circ}$ は 0.11 ± 0.02 , $K_C^{95^\circ}$ は 0.07 ± 0.004 であり、著者らの値とほど一致することが分る。

5. 結 語

- 伊豆、箱根地方の温泉のストロンチウム含量は、 $0.01 \sim 18 \text{ mg/l}$ であった。ストロンチウムとカルシウムとの間には正の相関が認められた。
- 伊豆、箱根地方の温泉水の平均 Sr/Ca 比は、火成岩の平均 Sr/Ca 比に近い。
- 温泉から析出した石灰華を分析した結果、ストロンチウムは方解石よりアラレ石に多い。また温泉水から析出したアラレ石中の Sr/Ca 比は、温泉水中の Sr/Ca 比が大きいほど大きい。

なお終りにのぞみ、この研究に対し、多大の御援助をいただいた東京都立大学理学部無機化学研究室の諸氏に厚く感謝の意を表する。また採水について、御協力を賜わった、熱川プリンスホテルの山本稔氏にも謝意を表する。さらにまたこの研究に要した費用は文部省科学研究費によるもので、ここに記して厚く謝意を表する次第である。

文 献

- 黒田：日化，**64**, 231 (1943)。
- 浅利：日化，**70**, 430 (1949)。
- 太秦、那須、瀬尾：日化，**81**, 430 (1960)。
- 太秦、那須、瀬尾：日化，**81**, 413 (1960)。
- Kitano Y, and N. Kawasaki: J. Earth Sci. Nagoya Univ.: **6**, 63 (1958).
- Rankama K. and Sahama, Geochemistry, p. 458 (1950).
- Ursula M. Oxburgh, Ralph E. Segnit and Heinrich D. Holland: Bull. Geol. Soc. Amer., **70**, 1653 (1959).