

酸性温泉水の処理対策

岩手大学工学部 後藤 達夫

1 酸性温泉水の処理対策の現状

日本とくに東日本の那須火山地帯には、強酸性温泉いわゆる天然毒水が湧出している。これらの温泉は浴用として主に利用されているが、その豊富な熱エネルギーを今後において利用する必要の可能性が十分にあると思われる。実際には、酸性温泉水は河川に流入し、その流域一帯の農業、水産業、河川構築物、上水道など多面的な酸害をもたらしているのが数多くみられている。これらの地域の水利用を拡大するためには河川の水質改善が必要となり、酸性温泉水の処理対策が大きな課題となっている。処理対策としては大別して3つある。その(1)は石灰岩等の中和剤を用いて中和する方法、その(2)は酸性水を地下に浸透させ粘土・岩石によって減酸をはかる方法、(3)は緩衝能のある中性水で希釈する方法である。

(1)の中和法は草津温泉の湯川において建設省直轄のもとに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。また、玉川温泉において秋田県により野積の石灰岩の上から温泉水を注入して処理するという簡易石灰中和が地下溶透法と併用して実施されている。

(2)の地下溶透法は秋田県玉川温泉において実施され、青森県酸ヶ湯温泉、山形県蔵王温泉において実施されていた。

酸ヶ湯温泉に関しては1951年から農林省が調査を行い毒水対策事業計画が策定され、1953～1960年にかけて地下溶透事業が実施されていたが、1961年以降中止されている。導水路の破損とその管理、山林が枯れる、素掘の注入窪地に木の葉などがつまって浸透が不良となり、木の葉などの撤去が厄介等が中止の理由のようである。青森市においては酸ヶ湯温泉の流入する荒川酸性水より1日65,000m³の上水道用水を開発する計画であるが、その酸性水の中和が課題となっている。

蔵王温泉に関しては温泉水毎分18m³を捕集し、溶透トンネルで導水して浸透井で浸透させる計画の下に1960年から1967年までに約27億円の工事費をかけて完成したが、注入により下流地域の飲料水として使用している地下水に影響がみられることから地下溶透は現在中止している。

玉川温泉に関しては玉川温泉地内で秋田県営事業として1938年以降現在まで断続して実施されている。雪崩によって導水路が破壊され、また溶透トンネルの内部の崩壊が時折生じている。1978年1月に玉川毒水対策技術検討委員会は水質改善目標と方法に関して秋田県知事に答申している。それは建設省の玉川ダム建設地点においてpH4、農業用水取水点でpH6を確保すること、田沢湖については将来pH6が要望されている。除害方法としては地下溶透法をやめ石灰中和法が最適であるとしている。1979年に国の段階で玉川温泉水の恒久的中和が実施の方向で検討され、玉川ダムの1986年湛水と合せて、中和処理施設の完成が予定されている。これが完成すれば草津温泉に次いで石灰中和法の第2号となるものである。

(3)の希釈法であるが、1940年に玉川酸性水を田沢湖に導入した。田沢湖は水深425mで日本第1、その容量は94億m³と大きく、その希釈効果を期待したものである。導入により田沢湖の酸性化が次第に進行し、本来のpH6台が現在(1980年)では水深0～300mにわたってpH4.3～4.9を示して緩衝効果を全く失っている。豊富な魚類もほとんど絶えて死の湖の様相を呈している。

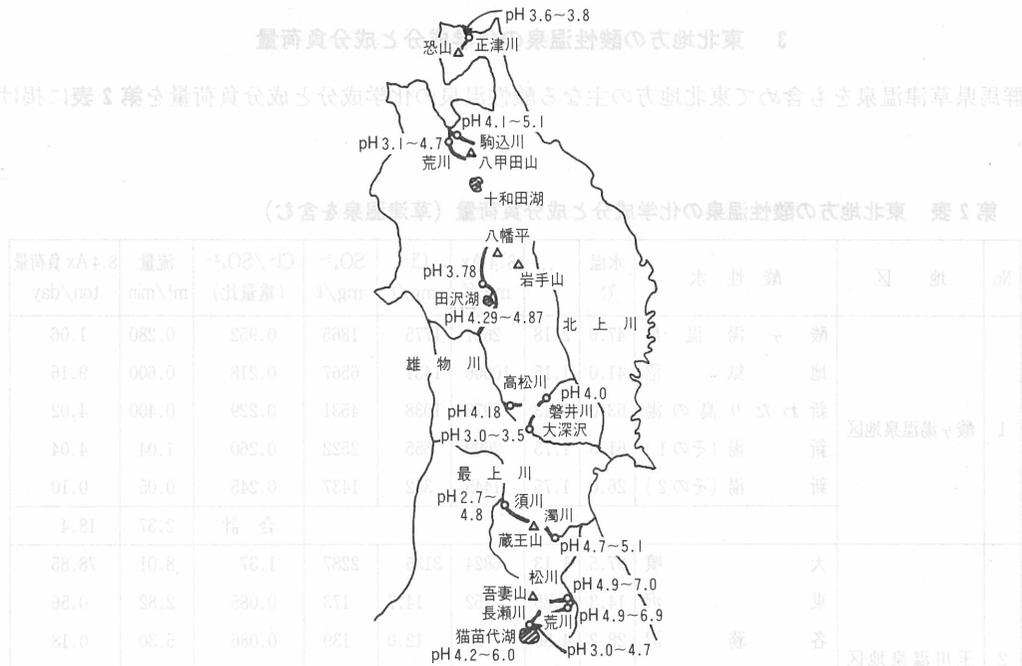
2 東北地方の酸性温泉水による酸性河川の現状とそのpH値

東北地方の酸性温泉による主な酸性河川の分布を第1図に、そのpH値を第1表に示す。

恐山の火口湖である宇曾利湖(湖心のpH3.4~3.8)より流出する正津川は河口まで酸性を呈している。酸ヶ湯温泉地区の酸性温泉に起因する荒川ならびに田代平付近の酸性湧出水による駒込川は青森県の代表的な酸性河川である。玉川は古来「玉川毒水」と呼ばれ下流域での種々の開発をさまたげてきた。1972年以降秋田県は簡易石灰中和と地下溶透との併用処理により除害を行っているが玉川ダムサイトでpH3.8とかなりの強酸性化で、玉川水質改善は、現在、国および秋田県における大きな課題となっている。川原毛温泉による高松川は雄物川合流点まで酸性汚濁している。農業用水の利水に関して高松川酸性水に係る取水面積は242haとなっているが、現在は用水源の転換を雄物川に求め集水暗渠で伏流水を取水して揚水ポンプでこの地区へ送水している⁴⁾。須川温泉による磐井川はその上流部で酸性を呈している。

鬼首地区の酸性温泉による大深沢はpH3台と強酸性である。蔵王温泉による須川は以前から毒水として知られ大規模に酸性汚濁している。これをかんがい用水として使用したい農民の願いは昭和の初期から表面化している。この地区の農業用水の不足を抜本的に解決するため須川合流前の最上川本流で用水を導水トンネルによって取水する工事が着行している。他方、最上川本流で約8m³/secの用水を取水すると最上川の水量の減少により須川合流点付近では須川毒水の希釈が不十分となり酸性度が強くなることが予想されている。北蔵王のお釜(pH3.3~3.6)を源とする濁川は蔵王山の火山活動により水質が変貌する河川である。1965年蔵王火山の活動が盛んとなり、翌年に濁川源流付近に振子沢温泉が出現した。この温泉は1967年pH0.54~1.46、温度48.3~80.8℃、流量1500ℓ/minを示したが、その後経年毎にpH値が上昇、温度および流量が低下し、1974年ではpH2.70~3.10、温度11.0~13.0℃、流量49~68ℓ/minを示している。振子沢温泉流入後の濁川(峨々橋)は1967年にpH値は2.35と強酸性を呈したが、経年pH値の上昇の傾向が認められ1975年にはpH4.30を示すにいたっている。現在、濁川および濁川の合流する松川から農業用水を取水しているが、この毒水処理対策として用水転換の方策により転換用水源を荒川水系に設け、荒川上流に村田ダムを建設する計画となっている⁴⁾。

沼尻温泉による長瀬川は下流地点の小金橋でpH3.0~4.7を示して酸性汚濁が大きい。長瀬川の流入する猪苗代湖はpH4.2~6.0の酸性湖の性状を呈している。猫苗代湖の水を水道用水源としている会津若松市は戸ノ口堰浄水場において原水のpHが低いために苛性ソーダによる中和処理を行っている。郡山市は猫苗代湖より水道用水を取水しているが安積浄水場において会津若松市と同様に水処理を行っている。東吾妻山、一切経山から流れる松川ならびに荒川は阿武隈川の合流前でpH値はそれぞれ4.9~7.0、4.9~6.9と通常河川に比べて低い値を示している。荒川に関しては火山活動に伴う河川の水質の酸性化^{5),6)}がみられたが、以下それについて記述してみる。1977年2月に一切経山南側大穴付近より噴煙があり一時は高さ300mに達した。その後10月に入り噴煙活動は一段と活発となった。このため火口から噴出した火山灰が浄土平の湧出水(火山爆発によりpH1.1~1.9を示す)とともに泥水状態となり推定約1万tの硫酸酸性泥水が塩ノ川を流下し荒川に流れ込んだ。12月以後は噴煙活動は弱まり塩ノ川、荒川とも平常にもどっている。爆発後の1977年11月7~8日では荒川(荒川堰)においてpH2.28といちじるしく酸性度が高まっている。1977年11月24日に福島市は浄土平の塩ノ川源流水路に石灰岩124tを敷き中和をはかっている。また1978年5月に石灰岩135tを補充している。建設省福島工事事務所の1978年4~9月、1979年4~11月ならびに1980年4~11月の期間におけるpHの連日観測結果によると、降雨量の大きかった1978年6月下旬(日降雨量88~107mm)にpH値は5.8付近まで低下したが、これを除外すればpH値6以上を維持している。一切経山の火山活動に伴う荒川のpH値の異常低下は、火山活動による河川の水質変化の事例として注目されるものがある。



第1図 東北地方における酸性河川の分布(酸性温泉による)

第1表 東北地方における酸性河川のpH値(酸性温泉による)

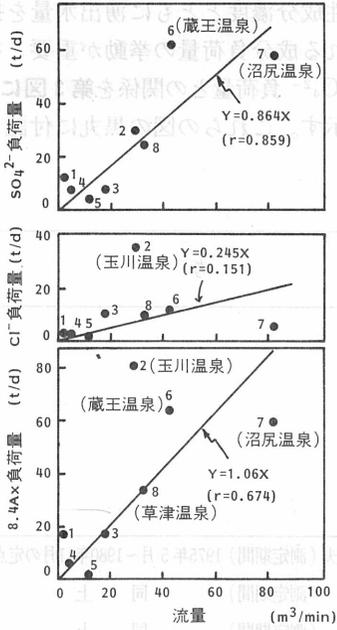
県	河川名	水系	酸性源	pH	採水点	備考
青森	正津川	正津川	恐山火山の宇曾利湖	3.6~3.8	正津橋	文献3)
	駒込川	堤川	田代平付近の酸性湧出水	4.1~5.1	八甲橋	同上
	荒川	"	酸ヶ湯温泉地区の酸性温泉	3.1~4.7	荒川橋	同上
秋田	玉川	雄物川	玉川温泉	3.78	玉川ダムサイト	(分析者)建設省玉川ダム工事事務所および後藤達夫(測定期間)1975年5月~1981年8月の定点採水時。
	田沢湖	"	"	4.29~4.87		建設省玉川ダム工事事務所,(測定期間)1980年1月~12月 ²⁾ 。
	高松川	"	川原毛温泉	4.18	宇留院内川後	(分析者)後藤達夫(測定年月日)1979年11月7日。
岩手	磐井川	北上川	須川温泉	4.0	眞湯上方	(分析者)後藤達夫(測定年月日)1961年8月10日。
宮城	大深沢	北上川	鬼首地区の酸性温泉	3.0~3.5	合流前	文献3)
	濁川	阿武隈川	蔵王火口湖, 振子沢酸性湧出水	4.7~5.1	遠刈田	同上
山形	須川	最上川	蔵王温泉	2.7~4.8	落合橋	同上
福島	松川	阿武隈川	東吾妻山, 一切経山の酸性湧出水	4.9~7.0	阿武隈川合流前	(分析者)会津若松保健所, 福島県衛生公害研究所(測定期間)1980年4月~1981年3月。
	荒川	"	"	4.9~6.9	同	同上
	長瀬川	阿賀野川	沼尻温泉	3.0~4.7	小金橋	文献3)
	猪苗代湖	"	"	4.2~6.0	同上	同上

3 東北地方の酸性温泉の化学成分と成分負荷量

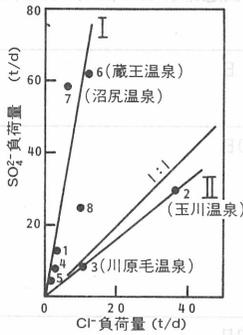
群馬県草津温泉をも含めて東北地方の主なる酸性温泉の化学成分と成分負荷量を第2表に掲げる。

第2表 東北地方の酸性温泉の化学成分と成分負荷量（草津温泉を含む）

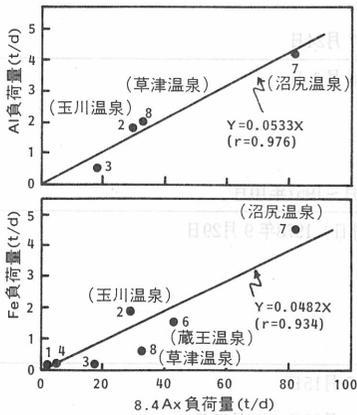
No.	地 区	酸 性 水	水温 ℃	pH	8.4 Ax mg/ℓ	Cl ⁻ mg/ℓ	SO ₄ ²⁻ mg/ℓ	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ (重量比)	流量 m ³ /min	8.4 Ax 負荷量 ton/day
1	酸ヶ湯温泉地区	酸ヶ湯温泉	47.0	2.18	2631	1775	1865	0.952	0.280	1.06
		地獄沼	41.0	1.15	10606	1431	6567	0.218	0.600	9.16
		新わたり鳥の湯	63.0	1.43	6972	1038	4531	0.229	0.400	4.02
		新湯(その1)	61.8	1.75	2699	655	2522	0.260	1.04	4.04
		新湯(その2)	26.0	1.75	1445	352	1437	0.245	0.05	0.10
							合 計	2.37	18.4	
2	玉川温泉地区	大 噴	97.5	1.13	6824	3135	2287	1.37	8.01	78.85
		東 沢	14.3	2.85	152	14.7	173	0.085	2.82	0.56
		各 務 沢	28.2	4.80	28	12.0	139	0.086	5.30	0.18
		冷 水 沢	10.0	4.71	13	5.6	26	0.215	7.59	0.11
		叫 沢	14.0	2.93	247	16.3	255	0.064	5.32	1.59
							合 計	29.0	81.3	
3	川原毛温泉地区	川原毛温泉	94.0	1.39	3109	1793	1310	1.37		
		湯尻沢	21.0	2.03	702	421	324	1.30	18.0	18.2
4	須川温泉地区	須川温泉(その1)	50.5	2.2	946	415	1136	0.365		
		須川温泉(その2)	50.0	2.2	966	398	1176	0.338		
		須川温泉(その3)	51.0	2.2	966	399	1200	0.333		
		須川温泉(その4)	49.0	2.2	871	410	1132	0.362		
		湯尻沢源流	45.8	2.2	946	412	1146	0.360	4.86	6.62
5	鬼首地区	女釜下方の湧出水	97.0	2.4	423	1055	640	1.65		
		片山地獄の湧出水	96.5	2.4	521	5.6	1202	0.0047		
		赤沢温泉跡の湧出水	96.0	2.6	486	8.5	769	0.011		
		大 深 沢	27.6	3.1	162	111	274	0.405	12.0	2.80
6	蔵王温泉地区	つるのやの湯	43.0	1.4	4234	630	3889	0.162		
		近江屋の湯	42.9	1.4	4214	613	3877	0.158		
		蛇荒源泉	51.0	1.6	2402	609	2414	0.252		
		酢川(須川合流点)			1046	201	1018	0.197	42.5	64.0
7	沼尻温泉地区	沼尻温泉	50<	1.63	2358	590	1800	0.328		
		湯 川	12.2	2.46	515	49.7	505	0.098	77.4	57.4
		小 塚 川	14.7	2.52	376	97.9	335	0.292	4.38	2.4
								合 計	81.6	59.8
8	草津温泉地区	湯 畑	63.0	2.00	1196	363	918	0.253		
		湯川(石灰乳投入点前)	34.0	2.23	761	218	553	0.394	32.4	34.7



第2図 成分負荷量と流量との関係



第3図 Cl⁻負荷量とSO₄²⁻負荷量との関係



第4図 8.4Ax負荷量とFe負荷量およびAl負荷量との関係

第3表 草津温泉湯畑の湯の化学成分

採水時期	水温(℃)	pH	8.4Ax (mg/l)	Fe (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	SO₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO₄ ²⁻ / Cl ⁻ (重量比)	As (mg/l)	測定者
1958年	66.0	1.5	634.5	1681	75.0	75.0	1681	634.5	0.377	0.37	綿抜邦彦ら ¹¹⁾
1964年 8月12日	66.5	1.9	622	1442	138	76.2	1442	622	0.431	0.66	野口喜三雄ら ¹²⁾
1966年 6月1日	66.2	1.7	582	1440	79.7	74.2	1440	582	0.404	22.0	今橋正征 ¹³⁾
1970年	66.5	1.8	465.5	1239	72.1	81.4	1239	465.5	0.376	22.5	綿抜邦彦ら ¹¹⁾
1971年	66.8	2.0	474.2	1191	72.1	81.4	1191	474.2	0.398	21.3	同上
1972年 3月16日	66.0	1.90	472	1300	47.0	76.0	1300	472	0.363	0.63	酒井幸子ら ¹⁴⁾
1975年 1月28日	65.0	2.0	500	918	47.0	76.0	918	500	0.395	0.210	野口喜三雄ら ¹⁵⁾
1981年 5月15日	63.0	2.00	363	918	47.0	76.0	918	363	0.395	0.210	後藤達夫

は第2表に示した各温泉地区の番号と一致する。

8.4Ax 負荷量は玉川温泉が最も大きく、次いで蔵王温泉、沼尻温泉、草津温泉の順で大きい。これらの温泉の毒水対策は当然の如く大規模なものとなる。Cl⁻ 負荷量は玉川温泉が最大であり、SO₄²⁻ 負荷量は蔵王温泉が最も大きく次いで沼尻温泉となっている。玉川温泉においては流量に対して8.4Ax 負荷量およびCl⁻ 負荷量が高い値を示している。Cl⁻ 負荷量とSO₄²⁻ 負荷量の関係はI型とII型によって分類され、蔵王温泉、沼尻温泉、草津温泉等はI型に属してCl⁻ 負荷量に対してSO₄²⁻ 負荷量が多いが、玉川温泉および川原毛温泉はII型に属してSO₄²⁻ 負荷量に対してCl⁻ 負荷量が多い。日本ならびに東北地方の酸性温泉は重量比でCl⁻ < SO₄²⁻¹⁰⁾ の関係が示されるが、玉川温泉大噴、川原毛温泉ならびに鬼首地区の女釜下方約20m赤沢左岸で湧出する温泉水はSO₄²⁻ < Cl⁻ の関係にあり特異な水質を示している。8.4Ax 負荷量とFe 負荷量およびAl 負荷量との間には良い正相関が示される。酸性温泉はFeおよびAlを多量に含有し、それらの負荷量の値は大きい。酸性温泉水を完全に中和処理すれば多量の水酸化鉄および水酸化アルミニウムの沈殿が生成するもので、これら中和沈殿物処理対策が重要となるものである。

4 草津温泉湯畑の湯ならびに湯川の水質の経年変化

4-1 湯畑の湯

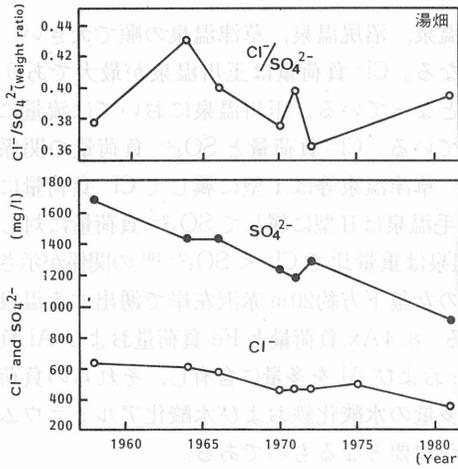
草津温泉は日本における代表的な酸性温泉である。草津温泉の主要源泉である湯畑の湯の化学成分を第3表に示す。湯畑の湯の成分含量の経年変化は第5図のとおりで、Cl⁻ 含量およびSO₄²⁻ 含量は経年的に減少の方向をたどっている。Cl⁻-SO₄²⁻、Cl⁻-Ca²⁺、Cl⁻-Al³⁺、Cl⁻-Fe、SO₄²⁻-Ca²⁺、SO₄²⁻-Al³⁺ ならびにSO₄²⁻-Feのそれぞれ2成分間の相関係数を求めると、順に0.948、-0.170、0.907、0.775、-0.253、0.770、0.863となり、Cl⁻-SO₄²⁻、Cl⁻-Al³⁺ ならびにSO₄²⁻-Fe間には高い正相関が認められるが、Cl⁻-Ca²⁺ およびSO₄²⁻-Ca²⁺ 間の相関は希薄であった。第6図にCl⁻ 含量とSO₄²⁻ 含量との関係を示す。

4-2 湯川

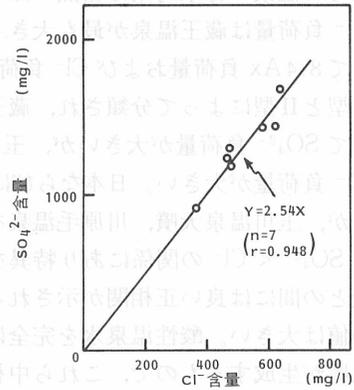
湯川には草津温泉地区の温泉水の全量が流入している。建設省品木ダム水質管理所の測定資料^{16), 17)} にもとずいて、中和工場の石灰乳投入点前における湯川の水温、pH、6.0Ax ならびに8.4Ax の経年変化を示せば第7図のとおりである。1960年~1966年は8.4Ax の値は測定されていないので、6.0Ax と8.4Ax との回帰直線式を求め、これより8.4Ax の値を推定した(第7図の●印)。

火山性酸性温泉は火山に関してマグマ発散物の分化現象としてとらえられるので、その経年的な水質挙動は地球化学の面のみならず処理対策の面からもきわめて重要である。

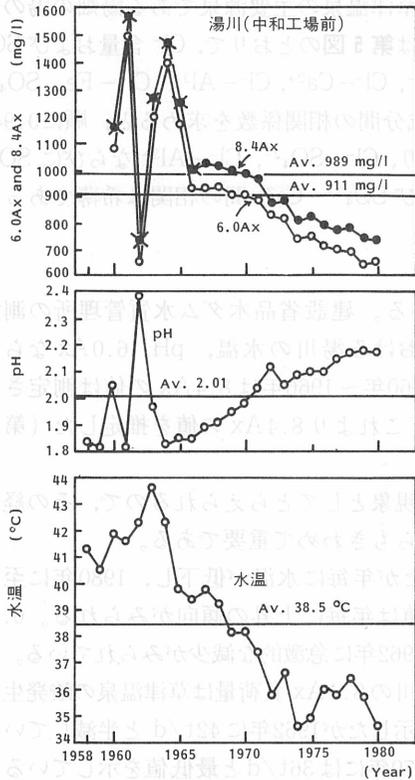
湯川の水温は1963年に43.6℃と最高値を示していたが年毎に水温が低下し、1980年に至って34.6℃と9℃も温度低下がみられている。一方、pH 値は年毎に上昇の傾向がみられる。6.0Ax および8.4Ax は1961年と1964年にピークが出現し、1962年に急激的な減少がみられている。1964年以降は年毎に減少の傾向をたどっている。次に、湯川の8.4Ax 負荷量は草津温泉の酸発生量を示すもので、これをみると1961年に82t/d と最高値を示したが1962年に42t/d と半減している。1967年に74t/d と再び増加し、以後年毎に減少して1979年には36t/d と最低値を示している(第8図)。草津温泉の酸発生量は減少の方向をたどっていることは明らかで温泉活動との関連で注目されるものがある。



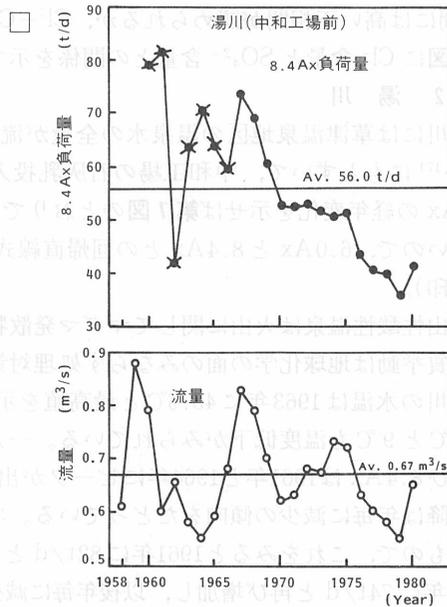
第5図 草津温泉湯畑の湯のCl⁻含量およびSO₄²⁻含量の経年変化



第6図 草津温泉湯畑の湯のCl⁻含量とSO₄²⁻含量との関係



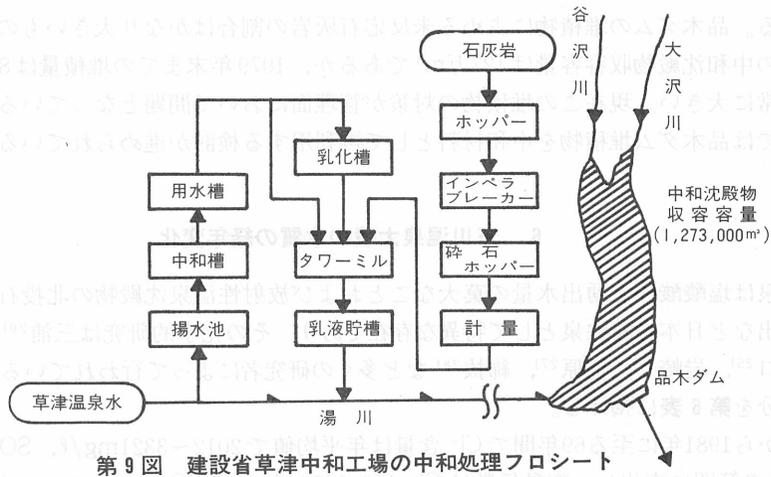
第7図 草津温泉湯川のpHおよび水温の経年変化



第8図 草津温泉湯川の流量および8.4Ax負荷量の経年変化

5 草津中和工場の中和処理と石灰乳中和による湯川の水質変化

中和処理フロートを第9図に示す。石灰岩は群馬県青倉ならびに下仁田の石灰山から運搬されている。この石灰岩(粒度-50mm, CaO 53.0%)は湿式タワーミルで325meshまで粉砕している。石灰乳液用の工場用水は湯川より直接揚水し、タンカルで中和して使用している(タンカル使用量 2t/d)。石灰乳は湯川に直接投入しているが、その量は石灰岩として53t/d(1981年5月現在)である。その他、谷沢川に17t/dの石灰乳をパイプで輸送して投入している。1日の石灰岩使用量は合計して72t/dである。維持経費は年額4億5千万円と多額であり、そのうち中和材料費が約1/3を占めて大きい。水質管理所の所員は所長を含めて25名、他に分析用具2名で合計27名となっている。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(1965年完成)を沈殿池としている。



湯川における石灰乳による中和前後の水質変化を筆者の1981年5月15日における調査結果によって示せば第4表のとおりである。綿抜ら¹¹⁾は1973年3月2日に湯川の石灰乳中和による水質変化を調査している。この時の石灰乳投入前の湯川の水温は37.0℃, pH2.1, Cl⁻278mg/l, SO₄²⁻759mg/l, Ca²⁺60.6mg/l, Fe13.2mg/l, Al³⁺42.1mg/lを示して、1981年5月の調査時に比べてCl⁻濃度は1.1倍, SO₄²⁻濃度は1.5倍と増加している。1973年3月2日の湯川の流量は建設省の観測資料¹⁷⁾によると0.59m³/secであり、これより1973年3月の調査時は1981年5月の調査時に比較して湯川の酸量が増加していたことがわかる。

石灰乳投入により湯川のpHは2.22から7.08と中性に達している。石灰乳投入による成分濃度の減少率を示すと、順にAl³⁺は100%, Asは65.7%, SiO₂は45.0%, Feは42.5%, SO₄²⁻は10.7%でCl⁻はほとんど減少していない。AsはFeおよびAlの水酸化物と共沈している。SO₄²⁻の減

第4表 湯川における石灰乳による中和前後の水質変化

採水点	水温(℃)	pH	8.4Ax(mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Fe(溶存)(mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	SiO ₂ (溶存)(mg/l)	As(mg/l)	流量(m ³ /sec)
中和前(石灰乳投入直前)	34.0	2.22	673	251	516	51.0	6.54	43.0	111.0	0.265	0.60
中和後(石灰乳投入点下流約1km)	28.8	7.08	14	260	461	259	3.76	0.0	61.0	0.091	

第5表 品木ダム中和沈殿物の分析結果 110°C乾燥 (%)

Fe	Al	Ca	Mg	S	SiO ₂	As
1.63	10.29	18.28	0.03	0.70	15.98	0.040

少は CaSO₄·2H₂O の析出に由来し、SiO₂ の減少はケイ酸カルシウムの沈殿析出によるものと考えられる。小坂ら¹⁸⁾ は中和沈殿物中に CaSO₄·2H₂O が見出されていることを報告している。

湯川に投入したタンカル53t/d に対する未中和のタンカル量を8.4Ax 減少量より求めれば35.5%となっている。筆者は1981年5月15日に湯川筋の表層より採取した品木ダム中和沈殿物を分析して第5表の結果を得た。沈殿物は SiO₂16.0%, Al10.3%と大きく As は400ppm と高含量である。110°C乾燥の中和沈殿物500mg を0.1N-H₂SO₄100ml に加へ、30分攪拌後の水の8.4Ax の値を0.1N-H₂SO₄ の8.4Ax の値から差引いたものを未反応 CaCO₃分として、これを計算すれば39.0%であった。すでに武藤¹⁹⁾ は品木ダムの底泥についてX線回折法により未反応の石灰岩の含有を認めている。品木ダムの堆積物に占める未反応石灰岩の割合はかなり大きいものと考えられる。品木ダムの中和沈殿物収容容量は127万m³であるが、1979年末までの堆積量は85万m³と67%を占めて非常に大きい。現在この堆積物の対策が管理面において問題となっている。建設省品木ダム管理所では品木ダム堆積物を中和材料として再利用する検討が進められている。

6 玉川温泉大噴の水質の経年変化

玉川温泉は塩酸酸性と湧出水量の莫大なことおよび放射性温泉沈殿物の北投石（特別天然記念物）の産出など日本の酸性泉として特異な存在であり、その化学的研究は三浦^{20), 21), 22)}, 菅沼²³⁾, 南²⁴⁾, 野口²⁵⁾, 岩崎²⁶⁾, 佐原²⁷⁾, 綿拔²⁸⁾ など多くの研究者によって行われている。玉川温泉大噴の化学成分を第6表に掲げる。

1913年から1981年に至る69年間で Cl⁻ 含量は年平均値で2012~3321mg/l, SO₄²⁻ 含量は900~2563mg/lの範囲に変化し、変動係数は Cl⁻ が0.103に対して SO₄²⁻ は0.327であり、Cl⁻ よりも SO₄²⁻ の方が変動が大きい。第6表の化学分析結果より Cl⁻-SO₄²⁻, Cl⁻-Ca²⁺, Cl⁻-Al³⁺, Cl⁻-Fe, SO₄²⁻-Ca²⁺, SO₄²⁻-Al³⁺ ならびに SO₄²⁻-Fe のそれぞれの2成分間の相関係数を求めると、順に0.343, 0.123, 0.244, 0.308, 0.037, -0.250, 0.936となり、SO₄²⁻-Fe 間には高い相関が認められるが、その他の相関は希薄であった。草津温泉湯畑の湯においては前述の如く Cl⁻-SO₄²⁻ 間に高い相関が認められたが、大噴のその相関は小さく、大噴の Cl⁻ と SO₄²⁻ とは生成機構が異なるものと思われる。第10図に SO₄²⁻ と Fe との関係を示してみた。

大噴の Cl⁻ 含量および SO₄²⁻ 含量の経年変化は第11図のとおりである。Cl⁻ 含量は1951年から1953年にかけて大きな谷が出現して、この時期の濃度低下は大きい。1930~1936年ならびに1957~1981年にかけてほぼ3000mg/l を越えて濃度が高まっている。SO₄²⁻ 含量は1954年、1955年および1970~1972年に谷が出現して濃度低下が大きい。1974年から急激に濃度が増加し、1981年にかけて大きな山が出現している。なお、1913~1972年に至る期間の SO₄²⁻ 含量と経過年数 (T) との関係を示す関係式を、1913年を初年度 (T=1) として求めれば図上の関係式が成立した。相関係数は-0.496で危険率2%で有意であった。この期間では大局的に時間経過とともに SO₄²⁻ 含量は減少しているものといえよう。

Cl⁻/SO₄²⁻ 比の値は1953年ならびに1974年から1981年にかけて非常に小さくなっている。とくに SO₄²⁻ 含量に関して今後どのように変化するものが非常に興味あるものがある。すでに吉池、岩崎ら³⁶⁾ は最近 SO₄²⁻ の変動は非常に大きく、Cl⁻/SO₄²⁻ 比は年々小さくなっていることを指摘

第6表 玉川温泉大噴の化学成分

採水年月	測定 個数	水温 (°C)	pH	Cl ⁻ (mg/ℓ)	SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	Ca ²⁺ (mg/ℓ)	Al ³⁺ (mg/ℓ)	Fe ²⁺ (mg/ℓ)	Fe ³⁺ (mg/ℓ)	Fe ²⁺ + Fe ³⁺ (mg/ℓ)	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ (重量比)	測 定 者
1913年10月	1			2455	1202		82.0				2.04	鈴木辰蔵
1924年9月	1			2541	1290	59.8	116				1.97	吉田武郎 29)
1925年9月	1			2836	1525	69.3	116				1.86	同上
1930年8月	1			3155	1321	77.5	188			99.4	2.39	三浦彦次郎
1931年8月	1			3173	1238	117	204			75.2	2.56	同上
1932年8月	1			2994	1248	74.9	233			77.5	2.40	同上
1933年8月	1			3046	1286	96.6	190			95.7	2.37	同上
1936年7月	1			3076	1367	89.1	206				2.25	高橋六郎 29)
1951年8月	1	96.5		2350								南 英一, 不波敬一郎
1952年10月	1	97.3	1.3	2382	1128						2.11	野口喜三雄, 上野精一
1953年10月	1	96.0	1.08	2012	1197	135	121			75.4	1.68	有泉 昌 29)
1954年7月~11月	5	98.2	1.26	2508	966	109	218	76.2			2.60	佐原良太郎
1955年6月~11月	5	98.4	1.22	2660	1043	135	212	123				同上
10月	1			2670	1142	164	116			80.8		岩崎岩次
	平均値			2662	1060	140	196				2.51	
1956年4月~10月	6	98.3	1.28	2783	1236	172	234	120				佐原良太郎
10月	1			3240	1330	210	158			105		岩崎岩次
	平均値			2848	1249	177	223				2.28	
1957年6月~10月	5	99.2	1.28	3182	1396	176	337	139			2.28	佐原良太郎
1958年9月	1			3134	1449	147	224			101	2.16	有泉 昌 30)
1961年7月	1	98.0	1.2	2998	1332	150				84.8	2.25	後藤達夫
1963年10月	1	98.0	1.20	3146	1294			95.7			2.43	佐藤 彰 31)
1966年10月	1			3110	1180							吉池雄蔵, 岩崎岩次, 小沢竹二郎
11月	1	98.0	1.2	3074	1158		151			89.6		荒木 匡
	平均値			3092	1169						2.64	
1967年10月	1			3190	1180						2.70	吉池雄蔵, 岩崎岩次, 小沢竹二郎
1968年8月	1			3150	1060						2.97	同上
1969年9月	1			3090	1060							同上
10月	1		1.1	3160	1400	152				89.6		荏原インフィルコー 32)
	平均値			3125	1230						2.54	
1970年7月, 10月	2	98.1	1.20	3156	1023	110				98.1		秋田県
8月	1			3110	1050							吉池雄蔵, 岩崎岩次, 小沢竹二郎
	平均値			3133	1037						3.02	
1971年6月	1		1.2	3200	930					47.0		荏原インフィルコー 32)
8月	1			3110	970							吉池雄蔵, 岩崎岩次, 小沢竹二郎
	平均値			3155	950						3.32	
1972年10月	1			2930	900						3.26	吉池雄蔵, 岩崎岩次, 小沢竹二郎
1973年10月	1			2960	1200							同上
10月	1	97.0	1.2	2980	1192	114.2	162			106		荒木 匡 33)
	平均値			2970	1196						2.48	
1974年10月	2		1.13	3109	1770	114	149	135	3	138		後藤達夫
10月	1			2980	1700							吉池雄蔵, 岩崎岩次, 小沢竹二郎
	平均値			3066	1747						1.76	
1975年5月~11月	7	97.9	1.11	3123	2151	127	93.0	151	1	152		後藤達夫
10月	1			2910	2180							吉池雄蔵, 岩崎岩次, 小沢竹二郎
	平均値			3096	2155						1.44	
1976年6月~11月	7	98.0	1.12	3045	1971	129	96.3	157	0	157	1.54	後藤達夫
1977年5月~11月	7	97.5	1.16	3053	2322	151	120	160	1	161	1.31	同上
1978年5月~11月	7	98.0	1.11	3321	2563	175	148	173	3	176	1.30	同上
1979年5月~11月	7	96.4	1.13	3170	2354	116	168	165	4	169	1.35	建設省玉川ダム工事事務所
1980年5月~11月	7	97.0	1.12	3096	2361	108	206	138	15	153	1.31	同上
1981年5月~8月	4	97.4	1.24	3058	2333	105	178	136	3	139	1.31	同上
	平均値	97.6	1.18	2946	1457	121	172			112	2.19	

している。すなわち玉川温泉大噴は最近に至り (HCl) 型から (HCl) 型と (H₂SO₄) 型との混合した (HCl, H₂SO₄) 型に移行しているといえよう。

玉川温泉は日本の代表的な大規模な強酸性温泉である。最近に至って Cl⁻ に対して SO₄²⁻ が増加しているとはいえ依然 SO₄²⁻ < Cl⁻ の型で特異な水質を示している。高温のマグマ発散物が直接に水に導入されて火山性温泉ができる時には、塩酸酸性の塩化物の濃度の大きなものが最初にできるものと考えられる。温泉水中の SO₄²⁻ の生成機構として岩崎^{37), 38), 39)} は火山発散物中の SO₂ が地下水にとけて H₂SO₃ となり、これが次のように自己酸化還元反応で H₂SO₄ が生成されるものとし、また模型実験を行って H₂SO₃ から多量の H₂SO₄ が容易に生成することを確かめている。



玉川温泉の SO₄²⁻ は岩崎の H₂SO₃ の自己酸化還元反応で H₂SO₄ が生成するものとして考えるのが妥当であると思われる。

また綿抜ら¹¹⁾ が指摘するように温泉の寿命が 1～10 万年であるとすれば第 11 図に示した大噴の化学成分含量の経年変化の様子はきわめて短時間の温泉の活動状況を表現しているにすぎないといえよう。

玉川毒水の酸性源をなす玉川温泉の活動状況は即玉川の水質を律するもので、玉川の酸性水処理対策の上からも今後の玉川温泉の水質挙動の把握は重要な課題であるという。

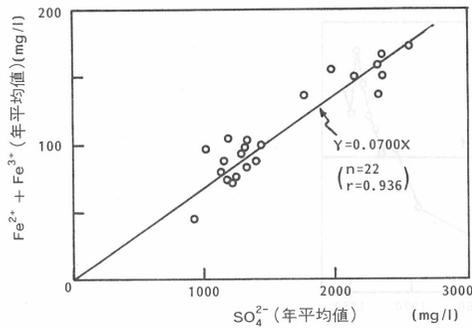
次に、大噴の流量、Cl⁻ 負荷量ならびに SO₄²⁻ 負荷量の経年変化は第 7 表、第 12 図に掲げるとおりである。

今までに、大噴の流量ならびに成分負荷量の経年変化を明らかにした報告はない。1975 年以降は建設省玉川ダム工事事務所における 5～11 月の定点観測によって大噴の流量はかなり明らかになっているが、1974 年以前は大噴の流量に関する測定値はきわめて少ない。大噴の流量の経年変化をみると 1953 年から 1969 年にかけて大きな谷が出現して、この時期の流量は 4～5 m³/min 台で大きく減少していたことがうかがわれる。1925 年、1936 年、1973 年ならびに 1978 年から 1981 年にかけて流量は 8～9 m³/min 台にあって流量の増加が認められる。Cl⁻ 負荷量および SO₄²⁻ 負荷量は流量のいちじるしく減少した 1953 年から 1969 年にかけて大きく減少して谷が出現しているが、1969 年以降は増加の傾向が認められる。とくに SO₄²⁻ 負荷量の増加はいちじるしい。Cl⁻ 負荷量および SO₄²⁻ 負荷量は 1979 年にピークが出現して最高値を示している。今後において Cl⁻ 負荷量および SO₄²⁻ 負荷量がどのように変化するものか注目に値するものがある。

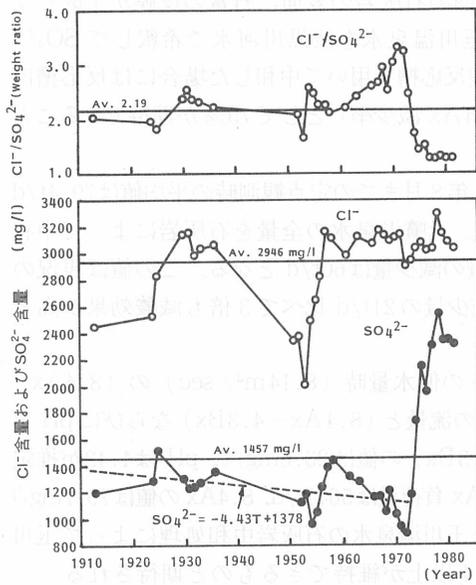
1974～1981 年に至る大噴の 8.4Ax 負荷量と (Cl⁻ + SO₄²⁻) 負荷量との間には年平均値で密接な相関 (r = 0.976) が成立し、8.4Ax 負荷量 (Y) と (Cl⁻ + SO₄²⁻) 負荷量 (X) との関係式は Y = 1.26X で表現できる。この関係式を用いて 1925 年から 1973 年に至る 8.4Ax 負荷量を (Cl⁻ + SO₄²⁻) 負荷量から求めて第 13 図が得られる。これより 8.4Ax 負荷量は 1953～1956 年は 30～34 t/d と低い値を示していたが 1976～1981 年は 72～97 t/d と高い値を示している。前述の如く草津温泉の酸発生量は 1967 年以降減少の傾向をたどっているのに対して、大噴の酸発生量は逆に 1953 年以降増加の傾向をたどり、きわめて対照的である。

7 玉川の水質改善に関する検討

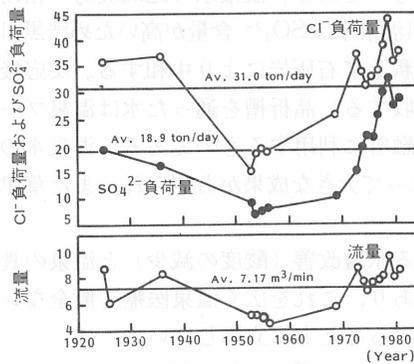
建設省玉川工事事務所は 1978 年に「玉川酸性水中和反応効果解析調査事業」として筆者に調査研究を依頼した。1978 年以降現在まで筆者ら^{40), 41), 42)} によって玉川温泉水の石灰岩による中和反応効果の現地実験が進められている。現在までのところ、玉川温泉水の SO₄²⁻ 含量は 2300 mg/l 台



第10図 玉川温泉大噴の SO_4^{2-} 含量と $(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ 含量との関係



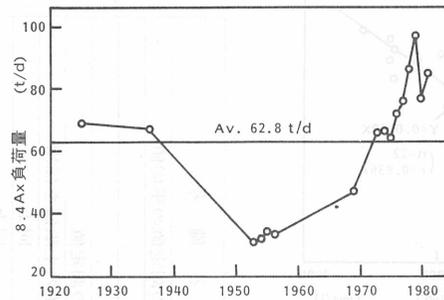
第11図 玉川温泉大噴の Cl^- 含量および SO_4^{2-} 含量の経年変化



第12図 玉川温泉大噴の流量、 Cl^- 負荷量および SO_4^{2-} 負荷量の経年変化

第7表 大噴の流量ならびに成分負荷量

測定年	流量 (m ³ /min)	Cl^- 負荷量 (t/d)	SO_4^{2-} 負荷量 (t/d)	Ca^{2+} 負荷量 (t/d)	Al^{3+} 負荷量 (t/d)	Fe 負荷量 (t/d)	流量に関する備考
1925年	8.76	35.8	19.2				田中館秀三(34) による1926年8月の測定値の平均値
1926年	6.12						
1936年	8.34	36.9	16.4	2.47			
1953年	5.2	15.1	8.96	0.91	0.56		崎川範行ら(35) による1953年10月の測定値
1954年	5.10	18.4	7.09	0.80	1.60		三浦彦次郎による1954年7月の測定値の上限値を採用
1955年	5.04	19.3	7.69	1.02	1.42	0.59	同上 1955年6月~10月
1956年	4.56	18.7	8.20	1.16	1.46	0.69	同上 1956年4月~10月
1969年	5.74	25.8	10.2	1.26	0.74	0.74	秋田県による1969年10月の測定値
1973年	8.70	37.2	15.0	1.43	2.03	1.33	同上 1973年6月~11月の測定値の平均値
1974年	7.68	33.9	19.3	1.26	1.65	1.53	建設省玉川ダム工事事務所の1974年10月の測定値の平均値
1975年	7.00	31.2	21.7	1.28	0.94	1.53	同上 1975年5月~11月
1976年	7.54	33.1	21.4	1.40	1.04	1.70	同上 1976年6月~11月
1977年	7.75	33.9	25.7	1.33	1.79	1.79	同上 1977年5月~11月
1978年	8.12	38.9	30.0	2.05	1.73	2.01	同上 1978年5月~11月
1979年	9.63	44.0	32.5	1.61	2.34	2.34	同上 1979年5月~11月
1980年	8.01	35.7	27.3	1.24	2.38	1.76	同上 1980年5月~11月
1981年	8.55	37.7	28.7	1.29	2.20	1.71	同上 1981年5月~8月
平均値	7.17	31.0	18.9	1.28	1.66	1.41	



第13図 玉川温泉大噴の8.4Ax 負荷量の経年変化

で、これを直接に石灰岩にて中和した場合には反応槽内の石灰岩の表面に石膏の皮膜が生成し反応効率をいちじるしく低下させることが判明した。玉川温泉水を渋黒川河水で希釈して SO_4^{2-} 含量 $1500\text{mg}/\ell$ 台で石灰岩 ($\phi 5 \sim 20\text{mm}$) でコーン型反応槽を用いて中和した場合には反応槽内の石膏の皮膜の生成がきわめて小さく反応効率 (8.4Ax 減少率) として75%が期待できることを確かめている。

玉川温泉大噴の8.4Ax 負荷量は1975年5月から1981年8月までの定点観測時の平均値は79.4t/dであり、流量は $0.134\text{m}^3/\text{sec} = 8.04\text{m}^3/\text{min}$ であった。大噴温泉水の全量を石灰岩によって中和処理した場合、反応効率を75%とすれば8.4Ax 負荷量の減少量は60t/dとなる。この値は現況の簡易石灰・地下溶透併用処理による8.4Ax 負荷量の減少量の21t/d 比べて3倍も減酸効果が高まることを示している。

いま、玉川温泉水の石灰岩中和による玉川ダムサイトの低水量時 ($8.14\text{m}^3/\text{sec}$) の (8.4Ax-4.3Bx) 負荷量を求めれば16.6t/dとなり、玉川の現況の流量と (8.4Ax-4.3Bx) ならびに pH と (8.4Ax-4.3Bx) の関係式を適用すれば、(8.4Ax-4.3Bx) の値は23.6mg/l, pH は4.42が推定できる。現況の玉川ダムサイトの低水量時における8.4Ax 負荷量は56.1t/d, 8.4Ax の値は79.7mg/l と大きく、pH は3.64と低い値を示している。これより玉川温泉水の石灰岩中和処理によって玉川の水質は大きく改善され、低水量時においても pH 値4以上が維持できるものと期待される。

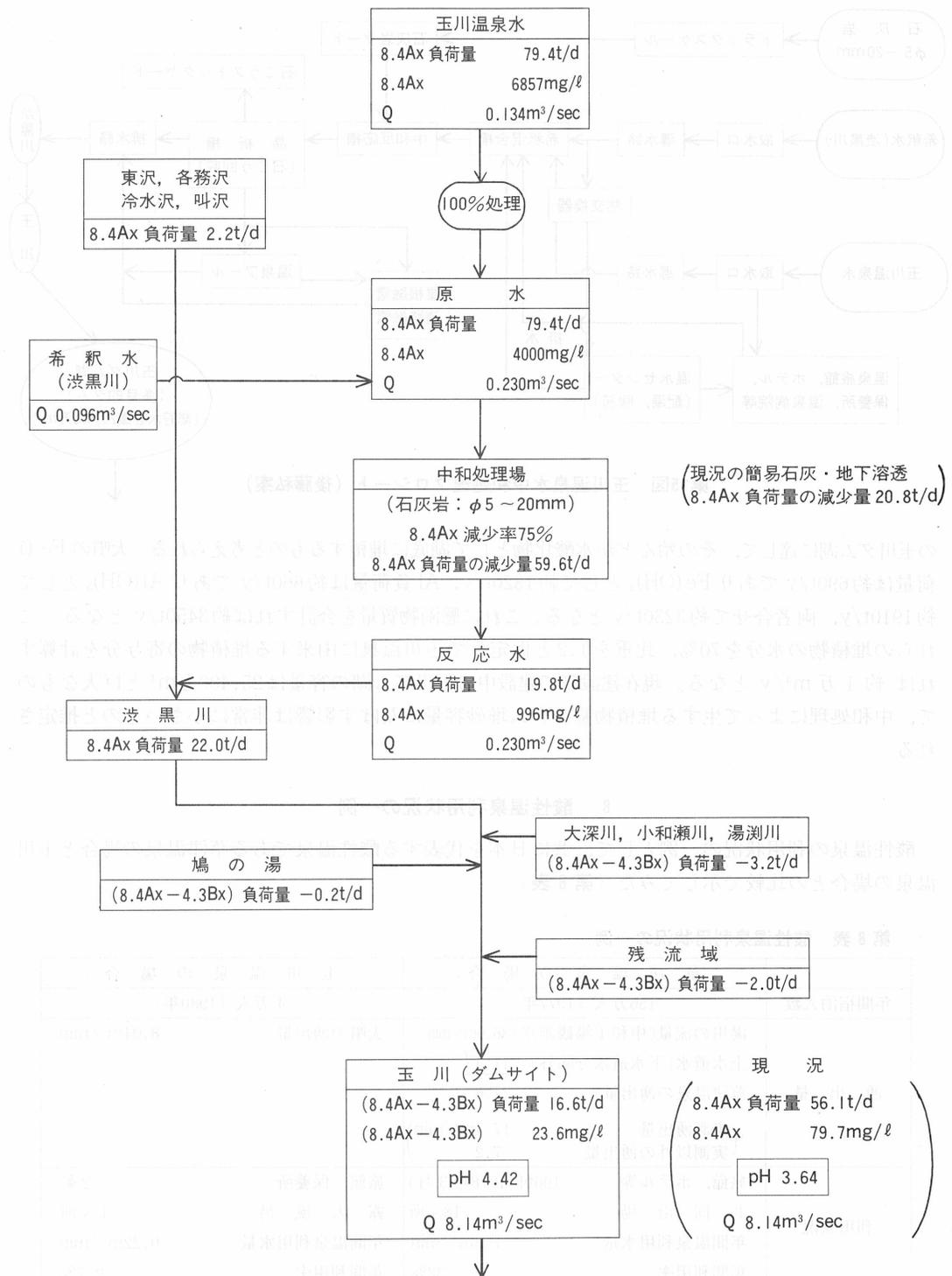
玉川温泉水の石灰岩中和による玉川の水質改善に関するバランスシートを第14図に示してみた。

次に、筆者による玉川温泉水中和処理フロシート案を第15図に示してみた。

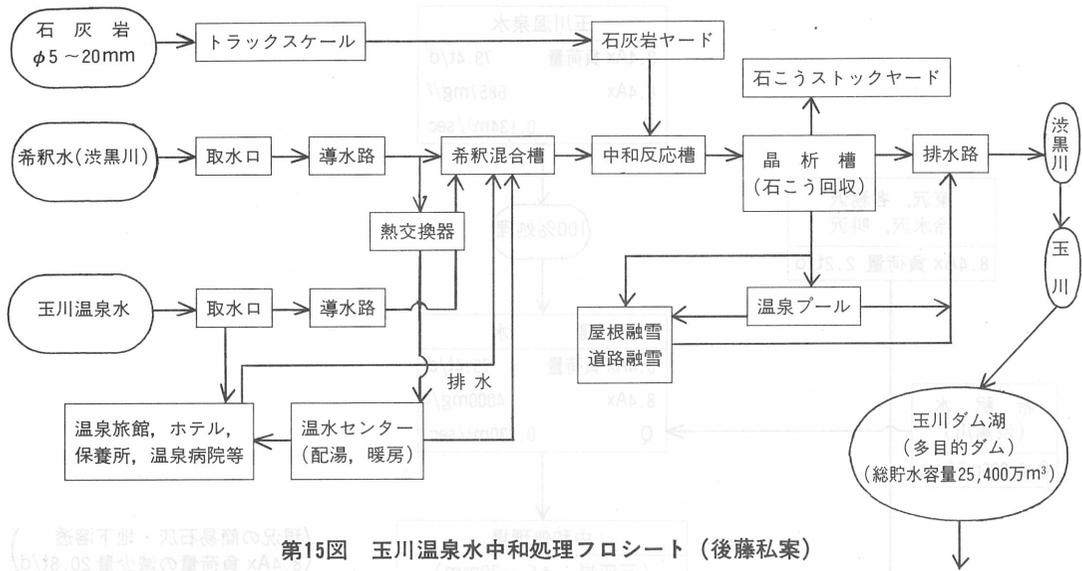
玉川温泉水の全量を取水して、これを用い熱交換器で渋黒川河水を加熱して温水がつくられる。温水は温水センターより給湯し、また暖房に利用するものである。温泉水の地域暖房・給湯としての利用は草津町^{43),44)}、いわき市等の実例がある。玉川温泉水は SO_4^{2-} 含量が高いため渋黒川河水ならびに旅館、ホテル等の排水で適正 SO_4^{2-} 含量に希釈して石灰岩により中和する。反応後の水は過飽和に石膏が溶解しているので晶析槽で石膏を回収する。晶析槽を通った水は温泉プール、保養センターとして、また冬季の道路融雪および屋根融雪に利用するものである。温泉水の道路融雪の利用については、札幌近郊の定山溪温泉⁴⁵⁾ によって大きな成果があげられ、また草津温泉による実例³⁷⁾ がある。

以上のフロシート案は温泉水の石灰岩中和処理による水質改善 (酸度の減少) と温泉の貴重な熱エネルギーの利用とを複合させた酸性水処理対策であり、これを広く温泉医療、健全なレクリエーション、給湯、暖房、道路融雪等に利用しようとする考え方に立脚している。

反応後の水の懸濁物質量は $30\text{mg}/\ell$ 程度で年間約220tである。Fe および Al は塊状石灰岩中和方式では沈殿生成量が小さいことが判明している⁴¹⁾。反応後の水は渋黒川-玉川を流下して現在建設中



第14図 玉川温泉水の石灰岩中和による玉川の水質改善に関するバランスシート



第15図 玉川温泉水中和处理フローシート (後藤私案)

の玉川ダム湖に達して、その殆んどが水酸化物として湖底に堆積するものと考えられる。大噴のFe 負荷量は約690t/y であり Fe(OH)₃ として約1320t/y, Al 負荷量は約660t/y であり Al(OH)₃ として約1910t/y, 両者合せて約3230t/y となる。これに懸濁物質量を合計すれば約3450t/y となる。これらの堆積物の水分を70%, 比重を1.2と仮定して玉川温泉に由来する堆積物の寄与分を計算すれば 約1万 m³/y となる。現在建設省で建設中の玉川ダム湖の容量は25,400万m³と巨大なもので、中和処理によって生ずる堆積物量のダム堆砂容量に及ぼす影響は非常に小さいものと推定される。

8 酸性温泉利用状況の一例

酸性温泉の利用状況の一例として、共に日本を代表する酸性温泉である草津温泉の場合と玉川温泉の場合との比較で示してみた (第8表)。

第8表 酸性温泉利用状況の一例

	草津温泉の場合	玉川温泉の場合
年間宿泊人数	156万人 (1977年)	4万人 (1980年)
湧出量	湯川の流量(中和工場観測点) 36.0m ³ /min 上水道水(下水道水分除外) 11.4 (—) 草津温泉の湧出量 24.6 (実測湧出量 17.4m ³ /min) (実測以外の湧出量 7.2)	大噴の湧出量 8.04m ³ /min
利用状況	旅館, ホテル等 196軒(1978年3月) 共同浴場 18ヶ所 年間温泉利用水量 7.8m ³ /min 年間利用率 32%	旅館, 保養所 2軒 露天風呂 1ヶ所 年間温泉利用水量 0.22m ³ /min 年間利用率 2.7%
放熱量	年平均気温 8℃ 温泉水の水温 63℃(推定) 放熱量 1.9×10 ⁹ Kcal/day(推定)	年平均気温 8℃ 大噴の水温 98℃ 放熱量 1.0×10 ⁹ Kcal/day

草津温泉の8.4Ax 負荷量は最近の1976~1980年の5年間の平均値でみると40t/dであり、これを玉川温泉大噴についてみる82t/dである。8.4Ax 負荷量に関しては草津温泉に比べて玉川温泉は約2倍大きいことがいえる。

年間宿泊人数は草津温泉の156万人に対して玉川温泉は4万人ときわめて少ない。

草津温泉の湧出量は温泉水の全部が流入する湯川(中和工場流量観測地点)の流量 $36.0\text{m}^3/\text{min}$ から上水道水として使用されている水量(下水道水は湯川の流量観測地点の下流で排出している)ので、この分を除外)の $11.4\text{m}^3/\text{min}$ を差引いた $24.6\text{m}^3/\text{min}$ とした。この水量は草津温泉水の全量に大凡相当しているものと推定される。実測湧出量は $17.4\text{m}^3/\text{min}$ であるから、実測以外の温泉水の水量は $7.2\text{m}^3/\text{min}$ と推定される。大噴の湧出量は $8.04\text{m}^3/\text{min}$ である。

温泉利用状況は草津温泉の場合は旅館、ホテル等約200軒、共同浴場18ヶ所と多いが、玉川温泉の場合は旅館1軒、保養所1軒、露天風呂1ヶ所ときわめて少ない。温泉水の年間利用率は、草津温泉の場合は推定湧出量 $24.6\text{m}^3/\text{min}$ を基本とすると、実際に使用されている温泉水の水量は $7.8\text{m}^3/\text{min}$ (1981年3月現在)であるから32%となる。玉川温泉の場合は大噴の湧出量の2.7%しか利用されず、利用率はきわめて小さい。

草津温泉の放熱量を推定すると $1.9 \times 10^9 \text{Kcal/d}$ と莫大である。また玉川温泉大噴のそれは、 $1.0 \times 10^9 \text{Kcal/d}$ と大きい。この熱エネルギーの利用は今後の大きな課題といえる。

9 酸性温泉水の中和処理上の問題点

最後に、酸性温泉水の中和処理上の問題点を第9表に列記してみた。

大規模な酸性温泉水を中和する場合には、中和剤経費が維持管理費の中で大きな比重を占めることになる。第10表に中和剤の価格を示してみた。中和剤の運搬費は輸送距離によって主に決定される。草津温泉の場合は群馬県の下仁田地区の石灰山から中和工場まで約110kmであり、玉川温泉の場合は地理的に近い岩手県紫波町の赤沢地区の石灰山から玉川温泉まで約120kmである。今、玉川温泉渡として塊状石灰岩($\phi 5 \sim 80\text{mm}$)の価格を示すと5,000円/tである。325 meshのタンカルの場合は8,300円/t、消石灰では22,000円/tで塊状石灰岩と比較すればそれぞれ1.7倍、4.4倍も高価である。苛性ソーダを使用した場合には塊状石灰岩に比べて12倍も高くなる。

第9表 酸性温泉水の中和処理上の問題点

1. 永続性
 - ①火山性酸性温泉の寿命が長い。永続的である。
 - ②中和処理は一刻の休止も許されない。
2. 安全性

配管からの漏洩、スケールの付着、装置の損耗、部品交換など定期修繕、停電対策、不測の事態への対処。
3. 維持管理費の低減

中和剤経費、電力費、人件費、石こう等の回収、温水利用、反応水の融雪利用、温泉プール等の利用。
4. 水質管理

温泉の水量、水質の時間変化、定期的水量・水質観測、下流地点の河川の水質予測、自動管理(水温、水量、水質)、水質モニター、気象・水文観測。
5. 温泉保養地としての開発と環境整備

保養地総合性、温泉病院、スポーツ、レクリエーション、遊歩道、クアハウス(温泉保養センター)。
6. 研究性

新技術の導入、資料解析と討議、研究的環境。

第10表 中和剤の価格

昭和56年8月

中和剤の種別	価格(工場渡)	価格(玉川温泉渡)	比率	備 考
石灰岩 (φ5~20mm)	1,900円/t	5,000円/t	1.00	白竜石灰化工(株)
石灰岩 (φ20~40mm)	1,900	5,000	1.00	同
石灰岩 (φ40~80mm)	1,900	5,000	1.00	同
タンカル (325mesh)	4,700	8,300	1.66	同
消石灰	18,400	22,000	4.40	同
生石灰	17,900	21,500	4.30	同
炭酸ナトリウム	—	60,000	12.0	秋田地区の価格
苛性ソーダ	—	70,000	14.0	同

したがって、酸性温泉水の中和処理に塊状石灰岩を使用できる条件が整えば、塊状石灰岩の使用は中和剤経費の低減となり有利となる。

資源の乏しい日本において石灰岩の資源は世界的に豊かで、(全国確定堆蔵量538億3千t⁴⁶⁾、岩手県確定堆蔵量166億5千t⁴⁷⁾、品質も良好であり、その取得の確実性と永続性の条件が良いといえる。

種々の面で御協力をいただいた建設省玉川ダム工事事務所ならびに建設省品木ダム水質管理所の関係各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 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
- 2) 東北地方建設局玉川ダム工事事務所(1981), 玉川酸性水水質調査資料(その2)
- 3) 相馬國基(1980), 東北地方における酸性河川の現況とその利水状況について, 日本水道協会東北支部浄水研究委員会
- 4) 東北農政局(1979), 東北地方の酸性河川について
- 5) 東北地方建設局福島工事事務所(1980), 吾妻連峰一切経山火山活動に伴う異常水質監視の実績報告書
- 6) 長沢英雄(1978), 火山爆発に伴う河川水質の酸性化について, 日本河川水質年鑑
- 7) 青森市(1975), 堤川水系自然汚濁対策調査報告書
- 8) 加藤武雄(1968), 陸水学雑誌 Vol.29, No.2
- 9) 高越哲男, 鈴木 馨(1979), 福島県内水面水産試験場研究報告, No.3
- 10) 岩崎岩次(1970), 温泉科学 Vol.21, No.2
- 11) 綿抜邦彦, 高野穆一郎(1973), 地熱 Vol.10, No.2
- 12) 野口喜三雄, 他(1966), 温泉科学 Vol.17, No.1
- 13) 今橋正征(1973), 温泉科学 Vol.24, No.1
- 14) 酒井幸子, 滝島常雄(1975), 温泉科学, Vol.26, No.1
- 15) 野口喜三雄, 他(1975), 温泉科学, Vol.26, No.1
- 16) 建設省品木ダム水質管理所(1971), 湯川定時観測年表, No.1, No.2, No.3
- 17) 建設省品木ダム水質管理所(1981), 湯川定時観測年表, No.4
- 18) 小坂丈子, 他(1972), 地球化学討論会要旨集

- 19) 武藤速夫 (1978), 土木学会論文報告集, No.275
- 20) 三浦彦次郎 (1938), 日化誌59, 178, 375, 597
- 21) 三浦彦次郎 (1939), 日化誌60, 257, 521, 526
- 22) 三浦彦次郎 (1940), 日化誌61, 647, 761
- 23) 菅沼市蔵 (1928), 地質35, 188
- 24) 南 英一, 他 (1957), 玉川温泉の総合研究, 第5輯
- 25) 野口喜三雄, 他 (1957), 玉川温泉研究会報告, 5, 7
- 26) 岩崎岩次 (1963), 温泉科学, Vol 14, No. 2
- 27) 佐原良太郎 (1959), 秋田大学鉱山学部地下資源開発研究所報告, Vol 20
- 28) 綿拔邦彦 (1957), 玉川温泉研究会報告, 5
- 29) 有泉昌也 (1955), 土木研, No.90
- 30) 有泉 昌 (1964), 土木研, No.122
- 31) 佐藤 彰 (1964), 温泉工学会誌, Vol 2, No. 3
- 32) 秋田県 (1974), 玉川自然汚濁対策調査報告書
- 33) 荒木 匡 (1974), 温泉科学, Vol 25, No. 1
- 34) 田中館秀三 (1926), 玉川毒水調査及び試験工事報告書
- 35) 崎川範行, 他, 大噴湧出量の測定法, 昭和27・28年度, 玉川温泉の総合研究, 第4輯, 玉川温泉研究会
- 36) 吉池雄蔵, 岩崎岩次, 他, (1979), 温泉科学, Vol 30, No. 3
- 37) 岩崎岩次 (1976), 温泉科学, Vol 27, No. 2, No. 3
- 38) 岩崎岩次 (1979), 温泉科学, Vol 30, No. 3
- 39) I. Iwasaki and T. Ozawa (1960), Bull. Chem. Soc. Jap., 33, 1018
- 40) 後藤達夫 (1980), 昭和54年度玉川酸性水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
- 41) 後藤達夫 (1981), 昭和55年度玉川酸性水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
- 42) 後藤達夫, 他 (1981), 温泉科学, Vol 31, No. 3
- 43) 草津町 (1976), 草津温泉の高温泉熱利用計画
- 44) 湯原浩三 (1981), 温泉科学, Vol 32, No. 1
- 45) 佐藤 守, 関岡 満 (1979), 温泉工学会誌13, 146
- 46) 通産大臣官房調査統計部 (1979), 昭和54年度本邦鉱業の趨勢
- 47) 東北地方石灰石調査会 (1979), 東北の石灰石資源