

片品川上流域の温泉

群馬県衛生環境研究所

酒井 幸子, 小島 一郎

(平成4年5月12日受付, 平成4年12月21日受理)

A Chemical Study of the Hot Springs in the Upstream Area of the Katashina River, Gunma Prefecture

Yukiko SAKAI and Ichiro KOJIMA

Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

Abstract

In this paper is described a study of the hot springs in the upstream area of the Katashina River, located in the northern part of Gunma Prefecture. These simple hot springs namely, Togura, Katashina, Kamata and Sukagawa, are characterized by high pH (8.6-10.3) and high fluoride content. The water of these springs is considered to be of meteoric origin, judging from its isotopic composition. All springs were saturated with calcite and two of them, Hanze-no-yu of Katashina and Sukagawa, were saturated with fluorite.

It is concluded that these hot springs were produced as a result of water-rock interaction under a limited CO₂ supply over a long period of time.

緒 言

群馬県北部, 利根川支流片品川の上流域には, 国民保養温泉地に指定されている片品温泉郷(戸倉温泉と片品温泉地域)や鎌田温泉および須賀川温泉があり, 近年, 新たに開発された源泉が多い. この地域から湧出している温泉はアルカリ性単純温泉で, これらの温泉の特徴については一部既に報告を行ってあるが, 新しく掘削された温泉と併せて考察を試み若干の知見を得たので報告する.

調査対象温泉の位置及び地質

片品川本流に沿って上流より戸倉温泉, 片品温泉, 鎌田温泉, 須賀川温泉があり, それらの温泉の位置を図1に示した.

この片品川沿岸地域は地質構造のうえでは東北日本の南西端に位置し, 新第三紀の火山岩類(グリーン・タフ)や第四紀の火山岩類が広く分布しているが, これらと共に先新第三紀の古期岩層も複雑に分布し, 本地域がかって西南日本内帯の一部であったことを示しているものと考えら

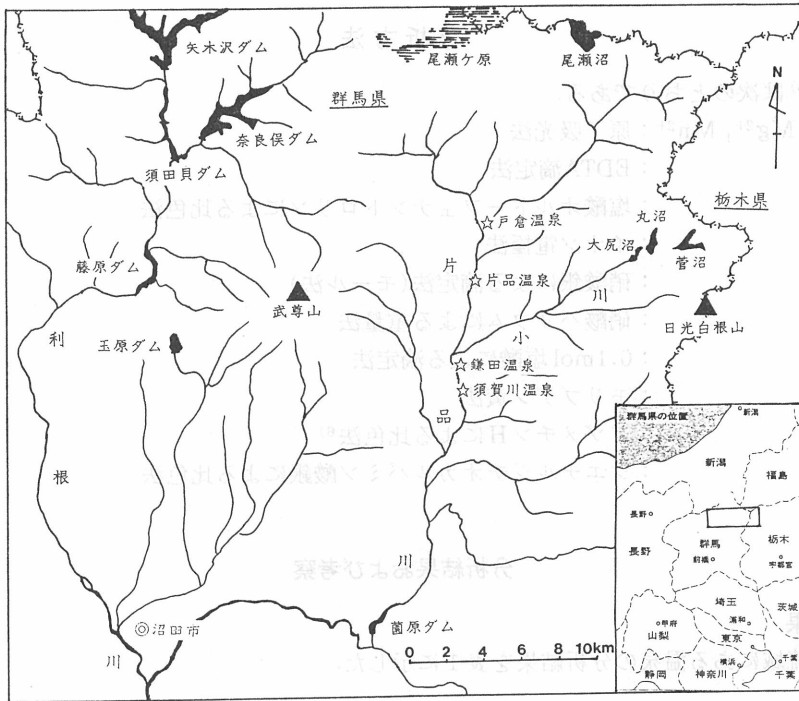
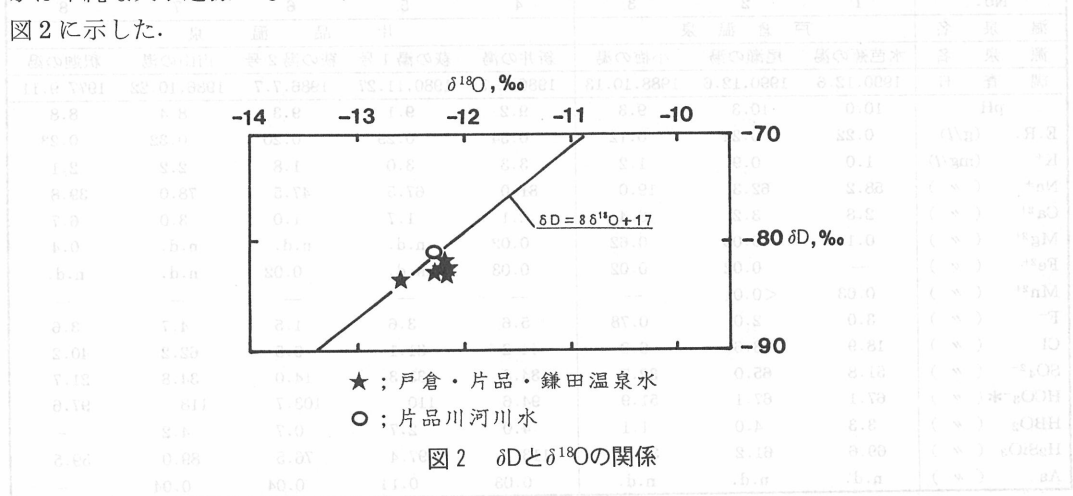


図1 調査対象温泉の位置

れている^{2,3)}。戸倉温泉のある地域は片品塩基性岩よりなり、片品温泉、鎌田温泉と須賀川温泉は花崗岩地帯に温泉掘削したものである。

温泉水の起源

片品川上流域の温泉水の水素と酸素の安定同位体比については既に報告したが、本州内陸地域の天水の平均的な関係である $\delta D = 8\delta^{18}O + 17$ にほぼ一致した関係を示すことから、これらの温泉水は単純な天水起源のものである⁴⁾。片品川上流域の温泉水と片品川の水の δD と $\delta^{18}O$ の関係を図2に示した。



分析方法

分析方法⁵⁾は次のとおりである。

K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺	: 原子吸光法
Ca ²⁺	: EDTA滴定法
Fe ²⁺	: 塩酸オルトフェナントロリンによる比色法
F ⁻	: イオン電極法
Cl ⁻	: 硝酸銀による滴定法(モール法)
SO ₄ ²⁻	: 硝酸バリウムによる重量法
HCO ₃ ⁻	: 0.1mol 塩酸による滴定法
H ₂ SiO ₃	: モリブデン黄法
HBO ₂	: アゾメチンHによる比色法 ⁶⁾
As	: ジエチルジチオカルバミン酸銀による比色法

分析結果および考察

1. 分析結果

片品川上流域にある温泉の分析結果を表1に示した。

2. アルカリ性の温泉について

表1から明らかなように、片品川上流域にある温泉はすべてアルカリ性である。この地域には広く花崗岩が分布しており、アルカリ性の温泉が花崗岩地帯にしばしば見られることは良く知られていることである^{7,8)}。一国らは、高pH鉱泉水が生成するためにはCO₂の供給が限られていることが必要であり、有機物を含む地層中を流れる地下水では多少のpHの上昇することはあってもpH>9とはならず、花崗岩質岩石地帯に高いpHの水がみられるのは、CO₂の供給が限られているためと述べている⁹⁾。さらに一国らはpH>9の鉱泉水は方解石に飽和していることを明らかにして高pH鉱泉水は水-岩石相互作用が平衡になった結果の生成物であることを報告してい

表1 片品川上流域の温泉の分析結果

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
温泉名	戸倉温泉			片品温泉				
源泉名	水芭蕉の湯	尾瀬の湯	小梅の湯	新井の湯	萩の湯1号	萩の湯2号	市山の湯	釈迦の湯
調査日	1990.12.6	1990.12.6	1988.10.13	1986.7.7	1980.11.27	1986.7.7	1986.10.22	1977.9.11
pH	10.0	10.3	9.3	9.2	9.1	9.3	8.4	8.8
E.R. (g/l)	0.22	0.24	0.12	0.34	0.29	0.20	0.32	0.23
K ⁺ (mg/l)	1.0	0.9	1.2	3.3	3.0	1.8	2.2	2.1
Na ⁺ ("	58.2	62.3	19.0	81.0	67.5	47.5	78.0	39.8
Ca ²⁺ ("	2.8	3.2	8.4	2.1	1.7	1.0	3.0	6.7
Mg ²⁺ ("	0.1	0.03	0.62	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.4
Fe ²⁺ ("	—	0.02	0.02	0.03	n.d.	0.02	n.d.	n.d.
Mn ²⁺ ("	0.03	<0.01	—	—	—	—	—	—
F ⁻ ("	3.0	2.0	0.78	5.6	3.6	1.5	4.7	3.6
Cl ("	18.9	18.6	6.9	44.2	31.1	9.5	62.2	40.2
SO ₄ ²⁻ ("	51.8	65.0	32.7	34.8	33.3	14.0	34.8	21.7
HCO ₃ ⁻ * ("	67.1	67.1	51.9	94.6	110	103.7	118	97.6
HBO ₂ ("	3.3	4.0	1.1	4.0	2.7	0.7	4.2	—
H ₂ SiO ₃ ("	69.6	61.2	37.3	113	97.4	76.5	89.0	59.5
As ("	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	0.14	0.04	0.04	—

(表 1 のつづき)

No.	9	10	11	12	13	14	15
温泉名	片品温泉		鎌田温泉				須賀川温泉
源泉名	釈迦の湯 2号井	閑野湯	半瀬の湯	尾瀬の湯	大崖の湯	水芭蕉の湯	滝の湯
調査日	1990.12.26	1982.2.5	1989.9.27	1985.7.5	1986.4.17	1989.1.27	1984.12.17
pH	8.9	8.7	8.8	8.6	9.0	9.0	9.1
E.R. (g/l)	0.29	0.26	0.35	0.30	0.13	0.20	0.20
K ⁺ (mg/l)	1.8	1.8	1.2	1.15	1.10	0.9	1.1
Na ⁺ (〃)	79.0	78.0	111	100	42.0	46.0	60.0
Ca ²⁺ (〃)	2.2	4.2	3.2	1.2	3.0	6.8	3.0
Mg ²⁺ (〃)	0.05	0.64	0.05	0.10	0.04	0.45	0.17
Fe ²⁺ (〃)	0.25	0.08	n.d.	0.03	0.14	0.05	0.11
Mn ²⁺ (〃)	0.03	—	0.01	—	—	n.d.	0.01
F ⁻ (〃)	5.7	5.2	14.2	9.1	3.3	5.2	11.5
Cl (〃)	41.1	29.4	99.1	29.2	19.3	15.9	30.5
SO ₄ ²⁻ (〃)	25.0	14.0	14.0	7.5	11.0	10.0	15.3
HCO ₃ ⁻ * (〃)	111.6	167	103.7	192	73.2	97.6	79.3
HBO ₂ (〃)	4.8	4.5	8.9	3.1	1.6	0.9	4.3
H ₂ SiO ₃ (〃)	90.1	52.9	44.0	48.7	44.5	43.7	31.4
As (〃)	0.036	n.d.	n.d.	0.002	0.02	n.d.	n.d.

*: HCO₃⁻+CO₃²⁻+OH⁻

る⁹⁾。また、大木・平野は神奈川県丹沢山地のアルカリ性温泉(pH=10)についてCa-沸石の働きに注目し、pHが増大するためにはHCO₃⁻のH⁺が除去されてCO₃に転化されなければならない、沸石はH⁺を固定しpHを調節していると報告している¹⁰⁾。いずれにせよ地下水のpHは見掛け上炭酸物質の溶存状態によっているが、粘土鉱物・沸石・コロイドなどの固体酸~塩基が重要な役割を演じていると考えられている^{10,11)}。

片品川上流域の温泉は図3に示したように方解石に飽和しており、そのためには、温泉水はかなり長い時間地層中にあつたと考えられる。これら片品川上流の温泉のトリチウム濃度の測定はまだ為されていないが、茶谷らは、愛知県下の三河山間部の花崗岩地帯のアルカリ性温泉(pH9.0~10.3)のトリチウムを測定し、1~3 T.U.の値を得て、20年以上前の古い地下水であると報告している¹²⁾。

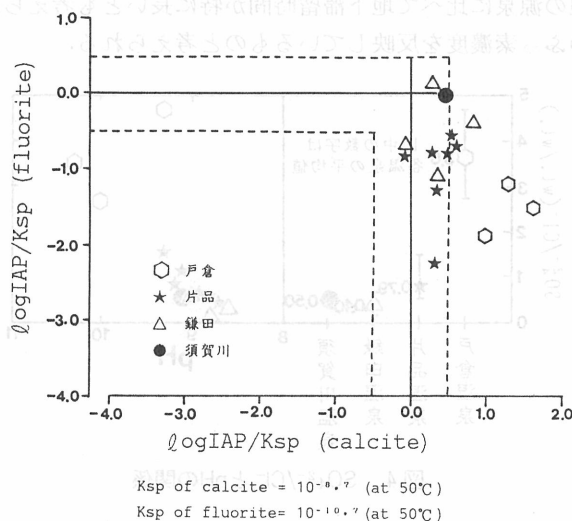


図3 方解石と蛍石に対する飽和度の関係

3. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ と pH の関係

片品川上流域の温泉の化学成分は全般的に見ると比較的似ているが、硫酸イオンと塩化物イオンの比を比べてみると、戸倉温泉の値が他の温泉に比べて大きい。図4に $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ とpHの関係を示したが、両者には正の相関(相関係数; $r=0.74$)が見られる。これはpHの高い温泉水の生成される環境が CO_2 の供給の限られた有機物の少ない環境であるために、 SO_4^{2-} と S^{2-} に還元されにくく、そのために温泉水中に SO_4^{2-} としてとどまっていることによるものと考えられる。

4. ふっ素について

群馬県下の温泉のふっ素濃度の最高値は草津温泉万代鉱源泉の 18.3mg/l であり、県下の温泉のふっ素濃度の平均値は 2.6mg/l である¹³⁾。片品川上流域の温泉のふっ素濃度の平均値は 5.3mg/l で、この地域の温泉のふっ素濃度は高い。草津温泉や万座温泉のような火山性温泉では、ふっ素は火山ガスとしてもたらされたHFが天水に溶け込んだものと思われるが、片品川上流域のように、活火山が近くに無いところでは、別の起源を考えねばならない。花崗岩地帯にはふっ素濃度の高い温泉がしばしば見られるが、総てというわけでは無く、花崗岩のふっ素濃度を反映していると報告されている⁷⁾。鶴巻・桜本は兵庫県の六甲山地でみられる高ふっ素含有沢水のふっ素の起源を六甲花崗岩中の黒雲母であると結論している¹⁴⁾。Ellis & Mahonは地熱水中のふっ素イオン濃度は CaF_2 (蛍石)の溶解度によって制限されると報告している¹⁵⁾。 CaF_2 の溶解度積(Ksp)についてNordstrom & Jenneは温度($0\sim 350^\circ\text{C}$)の関数として表し、次の式を与えた¹⁶⁾。

$$\log \text{Ksp} = 109.25 + 0.0024T - 3120.98T^{-1} - 37.63 \log T - 2088.47T^{-2} - 4.9 \times 10^{-7}T^2 - 298.4T^{-1/2}$$

片品川上流域の温泉の泉温は $26.0\sim 53.0^\circ\text{C}$ で、15源泉の平均は 41.4°C であることから、平均的推定地下温度を 50°C 程度とすると、前述の式から CaF_2 の溶解度積は $10^{-10.7}$ となる。表1の分析値から各源泉のイオン強度を求め、 Ca^{2+} と F^- の測定値から CaF_2 のイオン活量積(IAP)を計算し、 CaF_2 の 50°C の時の溶解度積(Ksp)に対する飽和度を求め、その結果を図3に示した。鎌田温泉半瀬の湯の CaF_2 のイオン活量積は $10^{-10.6}$ で、須賀川温泉のそれは $10^{-10.7}$ となり、これら2つの温泉は CaF_2 に飽和していることが明らかとなった。この2つの温泉は片品川上流域の温泉の中で特にpHが高いというわけではなく、掘削深度も700mと763mであり、特に深くない。シリカ濃度も特に高くなく、他の源泉に比べて地下滞留時間が特に長いとも考えられないことから、温泉の滞留層の花崗岩中のふっ素濃度を反映しているものと考えられる。

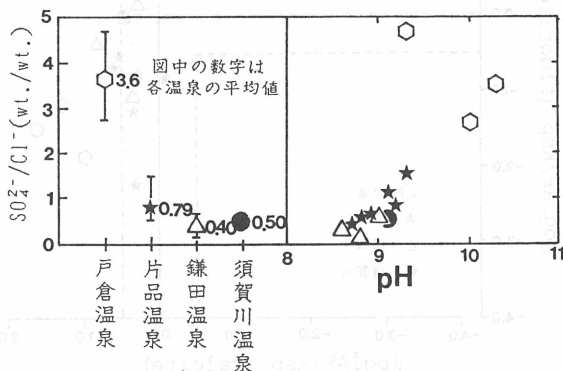


図4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ と pH の関係

ま と め

群馬県下, 片品川上流域の温泉について調査し, 次の知見を得た.

本地域にある温泉は本州内陸地域の天水起源であり, pHは8.6~10.3で, ふっ素を含んだアルカリ性単純温泉である. 調査した15源泉すべてが方解石に, さらに15源泉中2源泉(鎌田温泉半瀬の湯と須賀川温泉)はCaF₂(蛍石)に飽和していることが明らかとなった.

このことから, 本地域の温泉は, 天水がCO₂の供給の限られた環境で長い時間岩石と反応を行い, 化学成分と熱を得て生成したものであると考えられる.

本報告は第44回日本温泉科学会大会(千葉県白浜温泉, 1991年)において講演したものである.

謝 辞

本報告をまとめるにあたり御指導戴きました群馬県衛生公害研究所伊藤隆前所長に深謝致します.

引用文献

- 1) 酒井幸子: 群馬県の温泉の化学成分, 温泉科学, **39**, 48-57 (1989)
- 2) 須藤定久, 木崎喜雄: 片品川沿岸地域の地質, 群馬県温泉協会学術調査研究報告, 1-7 (1978)
- 3) 木崎喜雄, 飯島静男: 片品川沿岸地域の温泉地質, 群馬県温泉協会学術調査研究報告, 1-11 (1978)
- 4) 松葉谷 治, 酒井幸子, 越中 浩: 群馬県の温泉水の水素および酸素同位体比, 温泉科学, **36**, 1-11 (1985)
- 5) 温泉工学会: 鉱泉分析法指針(改訂), 1978
- 6) 農林省農業技術研究所: 肥料分析法, 1977
- 7) 鈴木勲子: アルカリ性鉱泉中のフッ素, 地球化学, **13**, 25-31 (1979)
- 8) 高松信樹, 下平京子, 今橋正征, 吉岡龍馬: 花崗岩地帯湧水の化学組成に関する一考察, 地球化学, **15**, 9-76 (1981)
- 9) 一国雅巳, 鈴木勲子, 鶴見 実: 水-岩石相互作用の生成物としてのアルカリ性鉱泉水, 地球化学, **16**, 25-29 (1982)
- 10) 大木靖衛, 平野富雄: 炭酸物質を含む溶液系でのCa-沸石と方解石の安定関係, 柴田秀賢教授退官記念論文集, 168-174 (1967)
- 11) Sillen, L.G. (1963): How has Sea Water got its Present Composition? *Svensk Kemisk Tidsskrift*, **75**, No. 4, p.161-177 (1963) 松井義人訳, 化学の領域, **18**, No.10, p.1-13
- 12) 茶谷邦男, 加賀美忠明, 富田伴一, 大沼章子, 荘加泰司, 浜村憲克: トリチウムによる地下水の年代測定, 愛知県衛生研究所年報, **28**, 1-4 (1978)
- 13) 酒井幸子, 氏家淳雄, 木崎喜雄: 群馬県下の温泉水中のフッ素について, 温泉科学, **33**, 9-23 (1982)
- 14) 鶴巻道二, 桜本勇治: 近畿地方における高フッ素地下水の起源について, 日本地下水学会会誌, **27**, 1-16 (1985)
- 15) Ellis, A. J. and Mahon, W. A. J.: Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1323-1357 (1964)
- 16) Nordstrom, D. K. and Jenne, E. A.: Fluorite solubility equilibria in selected geothermal waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 175-188 (1977)