

箱根大涌谷強酸性噴泉の化学組成

東京大学教養学部化学教室 綿 拔 邦 彦

(昭和41年9月1日受理)

Chemical Composition of Owakidani Hot Spring Water, Hakone

Kunihiko WATANUKI

(Department of Chemistry, College of General Education, University of Tokyo)

A chemical investigation was carried out on the hot water which flowed out from the bored hole of Owakidani, Hakone. An analysis of the condensed water of vapour spuring out from the bored hole was also carried out. The highest salt content of the water was more than 164 g/l, and the chemical composition of the water was as follows: H^+ 1.59, Na^+ 5.40, K^+ 0.680, Fe 0.195, Al^{3+} 0.604, Ca^{2+} 0.763, Mg^{2+} 12.90, Cl^- 66.10, SO_4^{2-} 77.10 g/l. The condensed water was acid and the chemical composition was as follows: H^+ 36.8, Na^+ 5.6, K^+ 0.4, Fe 2.0, Al^{3+} 4.3, Ca^{2+} 70.5, Mg^{2+} trace, Cl^- 1140, SO_4^{2-} 76.8 mg/l.

1. 緒 言

伊豆箱根の温泉とその地質に関しては既に多くの報告がある。例えば黒田による湯ノ花沢温泉の詳細な報告^{1~5)}があり、また微量成分については黒田^{6~10)}、田中¹¹⁾の報告がある*。また最近野口らにより水および沈澱物中のストロンチウム含量¹²⁾、水中のリチウム含量¹³⁾の測定が行われ熱水の成因が論ぜられた。ポリチオン酸については黒田、池田により研究された¹⁴⁾。

さらに総合的な立場から化学成分と地質との関連において整理がおこなわれ室住¹⁵⁾上治¹⁶⁾佐藤¹⁷⁾らによりその結果が報告された。佐藤は箱根温泉群の泉質が地域特に高度と関係が深く高度が小さくなると硫酸塩泉→重碳酸塩泉→塩化物泉となると述べている。また上治は湯本、塔の沢など海拔 100~160m の群と底倉宮ノ下など外輪山と火口原の境界地帯、火山陥没の断層線にそった海拔 300~400m の一群と仙石原、姥子、大涌谷、湯ノ花沢など駒ヶ丘、神山、中央火口丘又はその周辺海拔 800~1,000m の一群と三つの群に分けて考えている。

これらのほかに大涌谷においては、噴気ガスに水を注入することにより温泉が造成されており、これら温泉水造成に際して生成する沈澱物に斜方硫黄、黄鉄鉱、明ばん石などのあることは平野ら¹⁸⁾が報告している。

これらの報告からみて大涌谷より高所において酸性の硫酸イオンを含む温泉水が存在すると考えられる。著者は群馬県草津温泉、秋田県玉川温泉などの酸性温泉の調査を行ってきた¹⁹⁾が大涌谷の温泉造成のためのボーリングに際し著しい酸性の温泉水の噴出、および酸性の蒸気の噴出のあることを知り 1960年11月 1960年12月の2回にわたり調査した結果上記の文献に

*これらについては Y. UZUMASA: "Chemical Investigation of Hot Spring in Japan" (Tsukiji Shokan Co. Ltd 1965) に詳しい。

示された温泉水とは著しくかけはなれた化学組成をもつ酸性温泉水であることを確めたのでここに報告する。

2. 試料の記載*

大涌谷においては斜面から噴出するガスに水を注ぐことによって入浴用の温泉水を造成し供給している。1960年11月現在において、その供給量は1日3,500トン程度である。また砂防の意味もあってボーリングが行われているが、海拔1,000m程度の所で行われた浅いボーリングでは噴気はほとんど中性であり、その周辺に自噴する温泉水もほとんど中性である。

1号計量マス：箱根温泉荘方面に分湯しており1日540トン程度の供給量である。気温、12.0°C、水温76.0°C、pH4.6。

2, 3号調子槽：2号, 3号造成分を合せたもので強羅, 仙石原方面に分湯しており、2号1日1,200トン、3号1,800トン程度の供給量である。気温12.0°C、水温80.0°C、pH3.5。

これらの引湯パイプには褐色、黒色、黄色のスケールが付着し1日1回掃除を必要としている。

仙郷楼7号：大涌谷の海拔940mに2本のボーリングがあり7号のボーリングに際しては粘土層の下の軟岩までは低温の酸性の弱い蒸気であったが、硬岩に達すると酸性の蒸気の噴出が認められたという。また深さ29mの所で流入水があり、ここから得られたのが仙郷楼7Bである(1960年2月13日採水、黄色透明溶液)。深さ70mに達して最初125°Cの噴気がありついで熔融イオウの流出があり、その後155°Cの噴気となり1960年11月21日現在数気圧160°Cの蒸気が噴出している。このボーリングパイプの端には硫黄が棒状に成長しては吹きとばされており、噴気の上部に木の枝などをおくとイオウが付着する。

最初7号噴気は水分多く内部につり下げられたワイヤーはたちまち腐蝕され切断されたという。1960年11月現在では8分間鉄のワイヤーを入れたがほとんど変化は認められず、8号ボーリングができてから水分はそちらにとられたと考えられている。

7号より噴出する蒸気を冷却し凝縮水を採取した。この凝縮水中には多量のイオウが析出した、これが7号凝縮水である。

7号噴気の噴気量は2,400 l/secと推定され、そのうち体積にしてH₂S 7%、SO₂ 0.4%が含まれると推定されている。

仙郷楼8号：7号のわき数mの所にボーリングしたもので深さ35~36mである。この噴出水は人体に害があるというのでボーリングはこの深さで中止された。このとき採取された水が仙郷楼8Bである。8号は現在およそ30分毎に間歇的に98°Cの熱水を噴出している。これが8号噴出水である。通常は蒸気を噴出しているが7号ほどの圧力はなく、これを凝縮させたのが8号凝縮水である。この凝縮水中にも多量のイオウの析出が認められた。

3. 分析方法

H⁺：メチルオレンジ・インジゴカーミン混合指示薬を用いて炭酸ナトリウム標準溶液で滴定した。

Na⁺, K⁺：炎光分光光度法により定量した。

Ca²⁺, Mg²⁺：鉄, アルミニウムを5%ヘキサメチレンテトラミンで均一沈殿法により除去し

* 1960年11月現在の状況である。

た後、あるいはヒドロキシルアミン塩酸塩で Fe(III) を Fe(II) に還元したのちシアン化カリウム、トリエタールアミンをこの順に加え、鉄、アルミニウムをマスクし pH 10 でカルシウム+マグネシウム、pH 12 でカルシウムを EDTA を用いて滴定した²⁰⁾。

Fe: チオグリコール酸を用いて Fe(III) を Fe(II) に還元し、 α, α' -ジピリジルを発色剤とし酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液で pH 4 とし比色定量した。

Al³⁺: 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液で pH 4 とし Cu-PAN を指示薬とし鉄+アルミニウムを滴定により求め、比色法による鉄を差引いて求めた。

Cl⁻: Volhard 法により定量した。この際にニトロベンゼンを加えて沈澱を補集した。

SO₄²⁻: 水素形強酸型イオン交換樹脂を用いて陽イオンを除去後、フェノールフタレインを指示薬としてアンモニア水で中和し、これに酢酸を加えて pH を 3 とし 0.1% アリザリンを指示薬とし 50% (v/v) アルコール中で 0.05 M 塩化バリウムにより滴定した²¹⁾。

4. 結果と考察

造成温泉水の化学組成を第 1 表に、参考のために箱根温泉群の代表例を日本鉱泉誌より引用して第 2 表に示す。

仙郷楼 7 B, 仙郷楼 8 B, 8 号噴出水の化学組成を第 3 表に、7 号ボーリング, 8 号ボーリングの噴気凝縮水を第 4 表に示す。

第 1 表 造成温泉水の例

試料	1 号計量マス	2, 3 号調予槽
水 温	76.0°C	80.0°C
pH	4.6	3.5
Na ⁺ (mg/l)	43.0	60.0
K ⁺ (mg/l)	4.2	5.6
Fe (total) (mg/l)	1.3	1.2
Al ³⁺ (mg/l)	9.2	1.6
Ca ²⁺ (mg/l)	68.1	160
Mg ²⁺ (mg/l)	28.2	48.6
Cl ⁻ (mg/l)	29.0	65.0
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	423	889

第 2 表 箱根温泉水の例*

試料	湯 本	宮 ノ 下	大 涌 谷	湯 ノ 花 沢
水 温	46.5°C	67.0°C	35.0°C	77.2°C
pH	8.40	弱アルカリ	2.33	2.3
H ⁺ (mg/l)	—	—	4.67	1.351
K ⁺ (mg/l)	43.0	71.6	5.212	1.18
Na ⁺ (mg/l)	287.5	655.05	58.64	44.79
Ca ²⁺ (mg/l)	16.0	79.15	168.1	127.0
Mg ²⁺ (mg/l)	0.61	7.42	3.995	35.7
Fe ²⁺ (mg/l)	} 0.1	} 2.10	288.6	} 12.25
Fe ³⁺ (mg/l)			98.86	

試料	湯本	宮ノ下	大涌谷	湯ノ花沢
Al ³⁺ (mg/l)	0.6	—	792.8	151.0
Cl ⁻ (mg/l)	423.5	1,453.93	29.61	1.62
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	82.4	39.43	5,484	HSO ₄ ⁻ 130.1 SO ₄ ²⁻ 1,368
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	56.0	94.49	—	—
H ₂ SiO ₃ (mg/l)	23.5	2,322	298.3	126.9
H ₂ S (mg/l)	—	—	17.9	204.6

* 日本鉱泉誌より引用。

第3表 強酸性噴出水の化学組成

試料	仙郷楼7B	仙郷楼8B	8号噴出水
H ⁺ (g/l)	1.59	0.278	0.262
Na ⁺ (g/l)	5.40	1.40	0.745
K ⁺ (g/l)	0.68 ₀	0.05 ₀	0.007
Fe (total) (g/l)	0.19 ₅	0.10 ₉	0.100
Al ³⁺ (g/l)	0.60 ₄	0.18 ₉	0.134
Ca ²⁺ (g/l)	0.76 ₃	1.08	1.60
Mg ²⁺ (g/l)	12.90	3.31	4.51
Cl ⁻ (g/l)	66.10	18.10	9.05
SO ₄ ²⁻ (g/l)	77.10	23.20	13.80

第4表 噴気凝縮水の化学成分

試料	7号凝縮水	8号凝縮水
H ⁺ (mg/l)	36.8	2.24
Na ⁺ (mg/l)	5.6	0.4
K ⁺ (mg/l)	0.4	1.8
Fe (total) (mg/l)	2.0	5.5
Al ³⁺ (mg/l)	4.3	2.7
Ca ²⁺ (mg/l)	70.5	4.0
Mg ²⁺ (mg/l)	tr.	8.8
Cl ⁻ (mg/l)	1,140	46.8
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	76.8	105

造成温泉水の化学組成は噴気に注入する水の性質を考慮せねばならないが、沢水、雨水などを用いていることから考えて大涌谷、あるいは湯ノ花沢にみられるようなどちらかといえば塩素イオンの少ない硫酸イオンの多い温泉水といえることができるであろう。このことは造成が大涌谷周辺の温泉水の生成と類似した過程を経ていると考えてよいのかもしれない。

仙郷楼7B、8Bのように極めて高濃度、強酸性の水は箱根温泉群にこれまで見出されなかったものである。この例は、このような酸性の水が地下にたまる可能性を示すもので、このような水は地下のとじこめられた場所にくりかえし噴気が供給されて生成したものであるかもしれない。

このような高濃度、強酸性の水はこれまで大島三原山で採取された試料²²⁾や一切経山で採取

された試料²³⁾について報告されているにすぎない。しかしこのような水は特殊なものではなく酸性温泉を考えると考慮されねばならない水なのであろう。

箱根大涌谷のこの強酸性の水は大島三原山の凝結水²²⁾、酸度 1.4N, Cl^- 67.6g/l, SO_4^{2-} 0.48g/l に匹敵するものであり、また一切経山毒水²³⁾、 H^+ 0.25g/l, Cl^- 79.10g/l, SO_4^{2-} 8.00g/l と比較すると 7B は H^+ 1.59g/l, Cl^- 66.1g/l, SO_4^{2-} 77.1g/l であり、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 共に多いことが特色である。これは硫化水素、二酸化イオウなどの供給量が多く比較的浅い所で酸化が充分に進んだものであることを示すものであるかもしれない。また一切経山毒水では Ca^{2+} 3.22g, Mg^{2+} 2.67g であるのに対し 7B では Ca^{2+} 0.763g, Mg^{2+} 12.90g とマグネシウムイオンの方がカルシウムイオンより多量に含まれている。このような例は万座温泉つまとりの湯にみられ¹⁹⁾、これは噴気ガスの噴出する岩壁の下部から流出する温泉水で仙郷楼 7B と対応しうるものであろう。第 5 表にその組成を示す。

第 5 表 万座温泉つまとりの湯の化学組成 (mg/l)

水 温	H^+	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe	Al^{3+}	Na^+	K^+
89.0	76.9	3,414	3,842	98.1	393	6.89	582	5,450	205

仙郷楼 7B, 8B は地下においてたまっていた水と考えられるが、8号噴出水は現在間歇的に噴出しており水温 98°C, Cl^- 9g/l, SO_4^{2-} 13.8g/l を含む強酸性の水であり、成分濃度の傾向は 7B, 8B と同様である。

フッ素イオンについてみると一切経山毒水は 3.05g/l と著しく多い。仙郷楼 7B は 145mg/l にすぎない、これは秋田県玉川温泉の 66mg/l²⁴⁾ 群馬県香草温泉の、33.9mg/l、草津白根山湯釜の 20.8mg/l 群馬県草津温泉の 20.69mg/l と比較するとわずか 5~6 倍にすぎず他の成分濃度と比較すると仙郷楼では著しく少ない。

つぎに凝縮水についてみると、7号は塩素イオンが多く硫酸イオンが少ないが 8号では硫酸イオンがかなり含まれている。野口らによる大島三原山噴水ガスの凝縮水の研究によると、酸性の凝縮水には硫酸イオンがほとんどなく遊離の塩酸が存在するとしている²⁵⁾。例えば No.10 では pH 2.0, Cl^- 3,770mg/l, NH_4^+ 1,675mg/l, SO_4^{2-} 0.7mg/l である。また岩崎らの大島三原山、那須山、昭和新山、硫黄島などの調査によると噴気活動の盛んな噴気口の凝結水にはイオウ化合物の少ないことを示している²⁶⁾。例えば大島三原山: 377°C, pH 1.4, Cl^- 2.7g/l, SO_4^{2-} 0.63g/l; 那須無限: 500°C, pH 2.1, Cl^- 0.58g/l, SO_4^{2-} 58mg/l; 那須大穴: 116°C, pH 1.2, Cl^- 2.47g/l, SO_4^{2-} 14.4g/l。

7号凝結水のような場合は大島三原山での野口らの結果に近く、塩素イオンが多く硫酸イオンが少ない例に相当する、これは地下で塩化水素が追い出されてきているとみることもでき、塩素イオンのみを多く含む酸性の温泉の生成の可能性を示すものであろう。また 8号のように塩素イオン、硫酸イオンの共に多いものはガスとして含まれる硫化水素、あるいは二酸化イオウの二次的な酸化によるものと考えらるべきであるかもしれない。

謝 辞

本調査を行うに当り現地において種々御指導を賜った故三浦彦次郎博士に深く感謝する。また試料の採取、実験にあたり種々御便宜を賜った箱根温泉供給株式会社の社内富士雄氏、石村

信雄氏、また現地で御助力を賜った鈴木正夫、那珂幸蔵、田口勝稔の諸氏に感謝する。なおアルカリ金属イオンの分析には小坂文予博士、フッ素イオンの分析については国分信英博士と増尾節子氏に御援助を賜った。ここに記して感謝の意を表する。

(温泉科学会第15年会一部講演)

文 献

- 1) 黒田一夫: 日化, **64**, 153 (1943).
- 2) 黒田一夫: 日化, **64**, 159 (1943).
- 3) 黒田一夫: 日化, **64**, 181 (1943).
- 4) 黒田一夫: 日化, **64**, 369 (1943).
- 5) K. KURODA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **15**, 156 (1940).
- 6) 黒田一夫: 日化, **64**, 186 (1943).
- 7) 黒田一夫: 日化, **64**, 222 (1943).
- 8) 黒田一夫: 日化, **64**, 228 (1943).
- 9) 黒田一夫: 日化, **64**, 374 (1943).
- 10) K. KURODA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **15**, 65 (1940).
- 11) 田中元治: 日化, **72**, 32 (1951).
- 12) 野口喜三雄, 荒木匡, 野村繭一: 温泉科学会第17回大会要旨 (1964).
- 13) 野口喜三雄, 一国雅己, 上野精一, 野口暁: 同上 (1964).
- 14) 黒田一夫, 池田長生: 日化, **69**, 171 (1948).
- 15) 室住正世: 日化, **81**, 713, 719 (1960).
- 16) 上治寅次郎: 温泉科学, **8**, 95 (1957).
- 17) 佐藤幸二: 温泉科学, **13**, 41 (1962).
- 18) 平野富雄, 大木靖衛, 田嶋綾子: 温泉工学会誌, **3**, 131 (1965).
- 19) K. WATANUKI: *Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, **11**, 205 (1961).
- 20) 南英一, 佐藤弦, 綿抜邦彦: 玉川温泉の総合研究, 第6輯, 8 (1959).
- 21) 南英一, 綿抜邦彦: 玉川温泉の総合研究, 第6輯, 11 (1959).
- 22) I. IWASAKI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 379 (1956).
- 23) 岩崎岩次, 鍊田政明, 大西富雄: 地球化学討論会要旨 p. 37 (1959).
- 24) 佐藤彰, 他: 玉川温泉の総合研究, 第6輯, p. 51 (1959).
- 25) 野口喜三雄, 上野精一, 神谷宏, 西井戸敏夫: 日本化学会, 16 年会要旨, p. 146 (1963).
- 26) 岩崎岩次, 小沢竹二郎, 吉田稔, 鍊田政明: 地球化学討論会要旨, p. 35 (1959).

当 誌 天 志 11

箱根大涌谷強酸性噴泉の化学組成に関する研究は、本誌に於いて、昭和24年(1949)第2巻第2号から昭和26年(1951)第4巻第2号まで、連続して発表されてきた。これは、この噴泉の組成が、通常の酸性噴泉と異なり、硫酸根イオンが主成分であること、および、この噴泉の組成が、通常の酸性噴泉と異なり、硫酸根イオンが主成分であること、および、この噴泉の組成が、通常の酸性噴泉と異なり、硫酸根イオンが主成分であること、を明らかにしたものである。この研究は、箱根大涌谷強酸性噴泉の組成に関するものであり、その結果は、この噴泉の組成が、通常の酸性噴泉と異なり、硫酸根イオンが主成分であること、を明らかにしたものである。

日本温泉学会誌 第18回 (昭和26年) 第1号 (昭和26年) 第2号 (昭和26年) 第3号 (昭和26年) 第4号 (昭和26年) 第5号 (昭和26年) 第6号 (昭和26年) 第7号 (昭和26年) 第8号 (昭和26年) 第9号 (昭和26年) 第10号 (昭和26年) 第11号 (昭和26年) 第12号 (昭和26年) 第13号 (昭和26年) 第14号 (昭和26年) 第15号 (昭和26年) 第16号 (昭和26年) 第17号 (昭和26年) 第18号 (昭和26年) 第19号 (昭和26年) 第20号 (昭和26年)