

長野県の温泉の化学成分

東京都立大学理学部化学教室 野口喜三雄

(昭和 42 年 10 月 27 日受理)

Chemical Components of the Hot Spring Waters in Nagano Prefecture

Kimio NOGUCHI

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University)

温泉の主成分並に微量成分を詳細に調査して温泉の生成機構を究明することは独り地球化学的に重要であるばかりでなく温泉治療学の方面にも大いに寄与するであろう。

長野県の温泉の化学成分に関しては長野県衛生部によって分析されたものが多数報告されているほか、古くは内務省又は厚生省衛生試験所において分析されたものも少くない¹⁾。筆者はすでに諏訪温泉について調査してその結果を 1959 年本会諏訪大会において報告した²⁾。又山の内温泉についても調査し、その結果を本誌³⁾並に日本化学雑誌⁴⁾に報告した。今回は主として長野県東部及び北部の温泉即ち軽井沢町星野温泉、小瀬温泉を始め春日湯沢、鹿教湯、大塩、霊泉寺、別所、杳掛、田沢、上山田、戸倉、松代、山田、五色、七味、山の内温泉群即ち渋、安代、田中、地獄谷、角間、志賀高原の発哺、河原小屋、熊の湯、木戸池、長野県北部の野沢、中部の浅間、玄向寺、御母家、湯の原、藤井、入山辺、扉等の温泉、冷鉱泉を調査したので一括してここに報告する。調査項目は水温、pH、Na、K、Li、Ca、Mg、Fe、Mn、SO₄、Cl、Br、I アルカリ度、CO₂、H₂S、HBO₂、Cu、Zn、V、As 等である。

測定方法

まず現地において水温、pH、遊離炭酸等を測定し、硫化水素は炭酸カドミウムの懸濁液を試料水に加えて CdS の沈澱を作り、これを実験室へ運んで後定量した。試料水は 2l のポリエチレンビン 2 個に採水し、その中の 1 個には硝酸を加えて酸性にした。試料は共に実験室へ運んで分析した。

- 1) 水温は留点水銀温度計並に 1/10 度目 50°C 温度計を使用した。
- 2) pH は現地で比色法を採用した。
- 3) Na、K: Fe 及び Al を水酸化物として除去し、Ca を炭酸塩として除去して後、ろ液について蛍光分析法により定量した。
- 4) Li: 試料水中に含まれるリチウムを Dowex-50 陽イオン交換樹脂に吸着させて後、0.2 N HCl と 30% アルコール溶液とを体積で 70:30 の割合に混合した溶液でリチウムを分離したのについて蛍光法で定量した。
- 5) Ca 及び Mg: EDTA 滴定法により定量した。

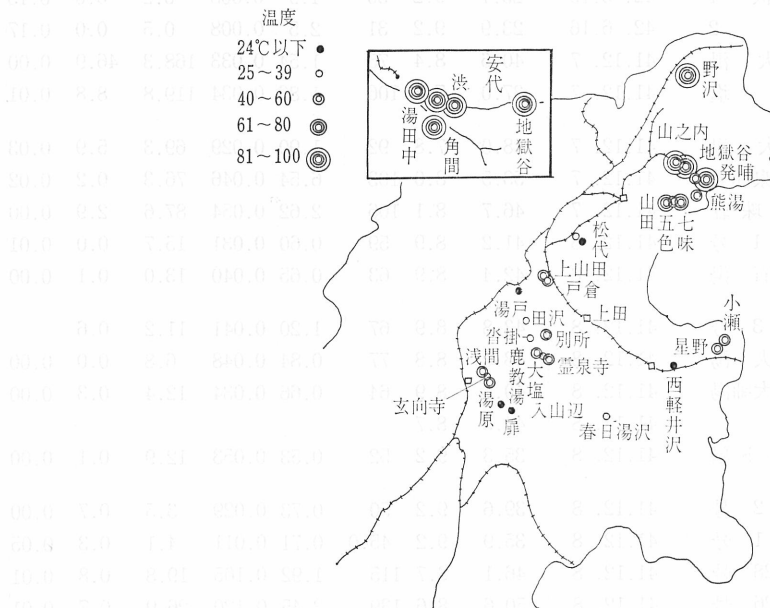
- 6) Fe: *o*-フェナントロリンを用いて比色定量した。
- 7) Mn: 試料を硫酸酸性にして後蒸発乾固し、この固形物に少量の硫酸を加え、次に過ヨウ素酸カリウムで酸化して生じた MnO_4^- の呈色を比色定量した。
- 8) Zn: 試料を硫酸酸性で煮沸して硫化水素を追い出して後緩衝液 (pH 4.75)、チオ硫酸ナトリウム溶液を加え、ジチゾンの四塩化炭素溶液で亜鉛を抽出して比色定量した。
- 9) Cu: 試料 100 ml をとり、メチルオレンジを指示薬として塩酸にて pH 約 3.0 に調節する。次にジチゾンの四塩化炭素溶液で銅を抽出する。この抽出液をビーカーにとり、濃硝酸数滴を加えて後徐々に加熱して分解すると共に蒸発乾固する。次にこれに水と塩酸を加えて再び pH を 3.0 に調節し、ジチゾンの四塩化炭素溶液の一定量を加えて銅を抽出する。その抽出液について波長 530 $\text{m}\mu$ にて比色定量した。
- 10) V: 試料を硫酸酸性で蒸発乾固し、これに少量の硫酸を加えバナジウムを 5 価の状態では N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン-クロロホルム抽出法で比色定量した。
- 11) Cl: モール法により定量した。
- 12) SO_4 : 試料 100~200 ml を用いて重量法で定量した。
- 13) Br 及び I: 試料水を塩素イオンとして 50~100 mg 含有するよう 10~500 ml とり、硝酸酸性で過剰の硝酸銀を加え、臭素及びヨウ素の銀塩を塩化銀と共に沈澱させ、沈澱をろ別して水洗いして後約 20 ml の水、1 g の亜鉛粒、1 ml の 6 規定塩酸を加えて、沈澱から銀を析出させ、臭素及びヨウ素を溶液とした。銀をろ別後溶液を 2 分し、1 つはホウ酸酸性で次亜塩素酸カリウム溶液を加えて加熱し臭素及びヨウ素をそれぞれ臭素酸、ヨウ素酸に加え、過剰の酸化剤をギ酸で分解し、この溶液を冷却後ヨウ化カリウム及び塩酸を加えて遊離したヨウ素を 0.004 規定のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定して臭素及びヨウ素の和を求め、他の溶液について塩酸酸性で次亜塩素酸カルシウムを加えることによってヨウ素のみをヨウ素酸にかえ前と殆んど同じ操作によりヨウ素の定量を行い、臭素は先の臭素とヨウ素の和から差引いて求めた。
- 14) H_2S : 試料を 100 ml の酸素ビンに注意してとり、炭酸カドミウムの懸濁液を加えて、硫化カドミウムの沈澱をつくり、これを実験室へ持ち帰って後ろ別し、ヨウ素滴定法で定量した。
- 15) CO_2 : 現地で試料水 100 ml をメスシリンダーに注意して採取し、N/22 Na_2CO_3 でフェノールフタレインを指示薬として滴定し、別に試料をとり充分振盪して空気との平衡状態まで CO_2 を追い出した後同様の方法で滴定して両者の差から CO_2 の量を求めた。
- 16) As: 試料 25 ml をとり H_2SO_4 (1:9) 0.5 ml, FeCl_3 溶液 (10 mg/ml) 5 ml を加え 70~80°C に加熱し、BCP を指示薬としてアンモニア水 (1:3) で中和し、ヒ素を水酸化第二鉄と共沈させる。沈澱をろ別し、これを 6N H_2SO_4 で溶解し、約 80°C に加熱し、25% ヨウ化カリウム水溶液 2 ml を加え、鉄及びヒ素を還元する。このとき生じたヨウ素を 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を滴下して還元し、冷却後分液ロートに移す。分液ロート中の試水に 1% キサントゲン酸カリウム液と四塩化炭素を加えて振盪して抽出し、更に抽出液に臭素と希硫酸を少量加えて水層に逆抽出し、その後臭素は四塩化炭素で抽出してからメスフラスコに移す。これに 2% モリブデン酸アンモニウム 0.4 ml, 0.1% 硫酸ヒドラジン溶液 0.4 ml を加えて沸騰水中で加熱し、冷却後水で一定量となし、ヒ素を波長 750 $\text{m}\mu$ で比色定量した。

- 17) HBO_2 : 試料 50 ml をとり、メチルオレンジを指示薬として塩酸にて中和し、煮沸して CO_2 を追出し、冷却後フェノールフタレンを指示薬として NaOH 溶液で中和し、微紅色を呈する点でマンニットを加え、生成した酸を 0.02 N NaOH で再び液が微紅色を呈するまで滴定した。試料が酸性の場合にはメチルオレンジを指示薬として NaOH 溶液で中和し、煮沸して CO_2 を追出し、フェノールフタレンを指示薬として NaOH 溶液で中和し、生じた沈澱をろ別して後マンニットを加え、生成した酸を 0.02 N NaOH で滴定した。

測定結果

測定結果を一括して第 1 表に掲げる。

- 1) 水温 温度の分布を第 1 図に示す。



第 1 図 温度の分布

山の内温泉が最も規模大きく温度も著しく高い。水温の最高は湯田中温泉星川 98°C、渋温泉石の湯 98°C、地獄谷噴泉 98°C 等である。また湯田中には熱湯を 30 m の高さに吹上げる噴騰泉がある。野沢温泉麻釜の 92°C はこれについて温度が高い。

- 2) pH pH の分布を第 2 図に示す。

pH の最小値は七味温泉の 2.8 であった。酸性泉としてはこれについて渋温泉寺分湯枡 pH 3.6、発咄天狗の湯 pH 3.6 などがある。温泉寺分湯枡は渋と地獄谷との中間荒井河原附近横湯川の川床から湧出したものを渋の温泉寺まで引湯し、ここで湯は分湯され、旅館へ配湯されている。

山の内温泉は元来弱アルカリ性の熱水が地下深处から上昇している温泉であってこの温泉のみ酸性を呈するのは浅所で硫化物が空気で酸化されて生じた硫酸が地下水にとけて混入するためと考えられる。荒井河原附近の岩石は黄鉄鉱の結晶を相当含んでいる。

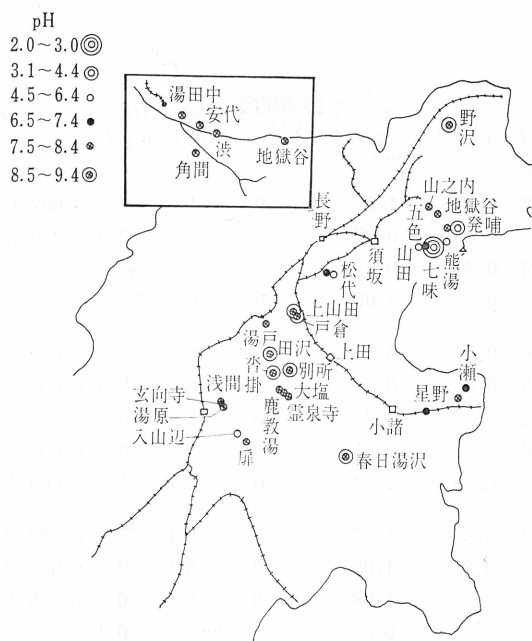
番号		測定年月日 昭和	水温 °C	pH	Na mg/l	K mg/l	Li mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l
1	星野 5号	41.12.7	46.5	7.5	285	24.1	0.124	21.8	23.5	0.28
2	" 6号	41.12.7		7.3	395	35.6	0.163	32.6	46.4	0.51
3	" 2号	41.12.7	29.6	7.6	192	14.8	0.113	29.1	28.4	0.02
4	" 7号	41.12.7	42.9	7.3	150	27.6	0.059	22.2	17.7	0.35
5	小瀬蓬来館	41.12.7	40.1	7.4	132	15.9	0.036	14.5	8.0	0.13
6	西軽井沢ホテル	41.12.7	19.1	6.7	136	16.2	0.118	54.1	17.9	9.3
7	春日湯沢 1	42.6.16	25.1	9.2	30	1.9	0.008	0.2	0.0	0.13
8	" 2	42.6.16	23.9	9.2	31	2.5	0.008	0.5	0.0	0.17
9	霊泉寺大湯	41.12.7	40.6	8.4	75	1.54	0.033	168.3	46.9	0.00
10	大塩	41.12.7	37.0	7.7	106	1.86	0.034	119.8	8.8	0.01
11	鹿教湯大湯	41.12.7	48.0	7.8	92	1.90	0.029	69.3	5.9	0.03
12	" 温泉開発	41.12.7	53.5	8.0	103	6.54	0.046	76.3	0.2	0.02
13	" 文珠荘	41.12.7	46.7	8.1	106	2.62	0.054	87.6	2.9	0.00
14	別所 1号	41.12.8	41.2	8.9	59	0.60	0.031	15.7	0.0	0.01
15	" 石湯	41.12.8	42.4	8.9	63	0.65	0.040	13.0	0.1	0.00
16	" 3号	41.12.8	43.8	8.9	67	1.20	0.041	11.2	0.6	
17	" 大湯	41.12.8	43.0	8.8	77	0.84	0.048	6.8	0.0	0.00
18	" 大師湯	41.12.8	40.6	8.9	64	0.66	0.034	12.4	0.3	0.00
19	"	41.12.8	44.5	8.7						
20	查掛オモト屋	41.12.8	35.3	9.2	52	0.53	0.053	12.9	0.1	0.00
21	田沢 2号	41.12.8	39.6	9.2	50	0.73	0.029	3.5	0.7	0.00
22	" 1号	41.12.8	35.9	9.2	45.0	0.71	0.011	4.1	0.3	0.05
23	上山田 28号	41.12.8	46.1	8.7	115	1.92	0.105	19.8	0.8	0.01
24	" 26号	41.12.8	50.6	8.6	139	2.45	0.120	26.9	0.7	0.01
25	" 27号	41.12.8	46.1	9.0	141	1.90	0.129	9.0	2.9	0.00
26	戸倉笹屋	41.12.8	44.0	8.6	80.5	2.26	0.041	15.0	0.8	0.01
27	" 観世花屋	41.12.8	47.9	8.6	158	2.90	0.126	27.7	0.5	0.00
28	松代加賀井 No. 2	41.12.22	34.3	6.4	2060	284	2.93	983	141	10.1
29	松代松代荘	41.12.22	36.6	6.6	2540	338	4.32	563	93	7.6
30	" 瀬関中曾根氏	41.12.22	19.8	6.6	760	42	0.135	1563	358	19.4
31	" 牧内地すべり湧水	41.12.22	17.0	6.2	260	14	0.256	902	190	0.39
32	野沢薬師湯	41.12.9	71.0	8.4	182	6.15	0.090	71.8	1.1	0.01
33	" 麻釜	41.12.9	92.0	8.6	185	6.90	0.086	81.5	1.2	0.15
34	" 熊の手洗湯	41.12.9	41.3	8.7	92.5	1.96	0.034	12.4	0.4	0.00
35	" 真湯	41.12.9	71	8.1	179	5.10	0.080	42.6	1.6	0.10
36	山の内湯田中星川	42.5.3	96.0	8.4	380	59	1.75	36.3	14.8	0.00

表

Mn mg/l	SO ₄ mg/l	Cl mg/l	Br mg/l	I mg/l	アルカリ度 (メチル) (オレンヂ) meq/l	遊離炭酸 (CO ₂) mg/l	H ₂ S mg/l	HBO ₂ mg/l	Cu mg/l	Zn mg/l	V mg/l	As mg/l
0.18	18	177	0.56	0.08	11.20	15	0.1	14.6	0.000	痕跡	0.0024	0.006
0.15	121	282	0.86	0.07	14.05	54	0.1	18.4	痕跡	0.022	<0.001	0.016
0.12	44	143	0.40	0.07	8.40	5	1.0	8.0	痕跡	0.010	0.001	0.012
0.13	0	59	0.19	0.01	8.78	39	0.0	7.3	0.000	痕跡	0.0028	0.028
0.09	35.7	24	0.08	0.007	6.55	18	0.3	12	0.000	0.006	<0.001	0.006
3.01	112	132	0.41	0.08	17.90	300	0.0	4.8	—	—	<0.001	0.020
0.018	1.4	4			1.14	0	0.0	0.0	0.000	0.000	0.048	0.028
0.033	1.1	2.5			1.05	0	0.0	0.0	0.001	0.000	0.037	0.034
0.053	678	46	0.142	0.001	0.21	0	0.0	0.7	0.000	0.000	0.001	0.010
0.13	398	77	0.24	0.000	0.41	2	0.0	1.3	0.002	0.000	0.0017	0.001
0.098	259	64	0.195	0.005	0.50	1	0.0	0.9	0.000	痕跡	0.001	0.002
0.058	290	72	0.23	0.005	0.48	0	0.0	0.9	0.001	0.000	0.0017	0.008
0.054	322	81	0.26	0.000	0.45	0	0.0	1.2	0.000	0.000	0.001	0.002
0.040	105	37	0.128	0.001	0.45	0	0.3	0.8	痕跡	0.000	<0.001	0.004
0.060	104	37	0.130	0.002	0.46	0	4.3	0.8	0.000	痕跡	0.002	0.002
	102	40			0.62	0	4.8	1.1	—	—	—	0.010
0.060	97	46	0.17	0.001	0.60	0	2.5	2.0	痕跡	痕跡	0.024	0.001
0.022	101	38	0.138	0.001	0.49	0	2.8	1.2	痕跡	0.010	0.001	0.016
	88	48			0.80	0	4.5	2.1	—	—	—	0.026
0.065	76.6	35	0.127	0.004	0.55	0	0.9	0.5	痕跡	0.000	0.0015	0.024
0.081	29.6	37	0.15	0.007	0.75	0	6.2	0.5	痕跡	痕跡	0.063	0.002
0.030	38.7	33	0.136	0.004	0.68	0	5.7	0.5	0.000	痕跡	0.007	0.006
0.065	95	136	0.43	0.04	0.55	0	3.0	4.1	痕跡	0.008	0.0015	0.020
0.040	122	170	0.52	0.05	0.65	0	7.6	5.0		痕跡	0.001	0.002
0.054	55.2	196	0.605	0.07	0.73	0	6.9	5.9	0.000	0.014	0.175	0.048
0.060	66	66	0.19	0.008	1.40	0	2.5	1.8	0.000	0.000	0.008	0.029
0.028	120	206	0.61	0.03	0.78	0	4.3	5.2	0.000	0.000	0.0042	0.008
7.73	166	4430	7.42	0.5	30.15		0	615	0.004	0.028	0.002	0.67
2.91	182	4175	7.35	1.2	35.16		0	637	0.000	0.010	0.0025	0.76
19.45	369	3480	6.2	1.0	27.90		0	336	痕跡	0.032	0.0048	0.048
0.418	365	1815	3.20	0.22	17.34		0	177	0.000	0.020	0.0018	0.004
0.060	455	90	0.31	0.03	0.90	0	12.3	7.0	0.000	0.000	0.001	0.010
0.035	436	91	0.32	0.06	0.61	0	8.8	7.5	0.000	—	<0.001	0.017
0.057	141	43	0.17	0.02	0.90	0	6.8	3.3	痕跡	0.006	0.0032	0.016
0.030	261	108	0.44	0.08	2.40	0	48.5	8.5	0.005	0.034	0.001	0.016
0.10	195	646	2.93	0.60	1.04	0	0.5	88	0.033	0.070	0.050	1.24

番号		測定年月日 昭和	水温 °C	pH	Na mg/l	K mg/l	Li mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l
37	山の内 湯田中 4号	42. 5. 3	98.0	8.4	228	49	0.217	33.9	18.3	0.02
38	" 安代玉の湯	42. 5. 3	41.0	7.6	74	13.1	0.185	60.8	0.0	0.00
39	" 安代 3号	42. 5. 3	96.0	7.4	200	46.5	0.738	26.6	17.6	1.10
40	" 穂波黒岩	42. 5. 3	94.0	8.2	237	50.0	0.105	23.3	24.6	0.49
41	" 渋ひしや	42. 5. 4	58.0	5.8	97	19.3	0.006	103.4	13.0	10.9
42	" 渋温泉寺分湯橋	42. 5. 4	49.5	3.9	21	5.0	0.332	81.3	19.0	4.08
43	" 渋石の湯	42. 5. 4	98.0	8.2	207	47.3	0.158	50.0	26.4	0.01
44	" 地獄谷ガケ下	42. 5. 4	84.0	7.3	122	27.8	0.460	36.8	25.7	0.07
45	" 地獄谷噴泉	42. 5. 4	98.0	8.3	158	38.7	0.440	61.9	25.6	0.02
46	" 角間ようだや	42. 5. 4	90.0	8.4	445	38.7	1.50	44.0	22.1	0.32
47	" 角間月光閣	42. 5. 4	89.0	8.4	219	43.8	0.352	40.8	15.6	0.06
48	志賀高原 河原小屋	42. 5. 4	51.3	8.3	13	1.7	0.009	30.3	3.0	0.84
49	" 横湯川湧泉	42. 5. 4	23.0	7.3	6	2.8	0.007	7.6	2.1	
50	" 発咄天狗の湯	42. 5. 5	83.0	3.6	2	0.8	0.003	5.8	2.3	1.14
51	" 木戸池温泉	42. 5. 5	41.0	7.5	45	10.3	0.079	51.3	28.9	0.68
52	" 熊の湯 2号	42. 5. 5	28.0	6.4	32	2.7	0.006	111.4	10.8	0.01
53	" 熊の湯 1号	42. 5. 5	46.2	6.4	153	6.5	0.015	224.4	17.9	0.02
54	" 横手山	42. 5. 5	57.0	6.4	142	6.2	0.008	204.4	8.2	0.00
55	山田 1号	42. 5. 5	69.0	6.5	1580	210	0.108	372	35.4	0.07
56	" 2号	42. 5. 5	42.0	6.3	856	158	1.29	277	6.9	0.13
57	五色	42. 5. 6	59.0	7.1	143.5	18.0	0.006	94.9	4.1	0.02
58	七味 1号	42. 5. 6	64.0	6.2	113	17.5	0.004	157.1	17.5	0.20
59	" 2号	42. 5. 6	61.0	2.8	108	18.0	0.005	125.0	36.9	0.49
60	" 国民宿舎	42. 5. 6	57.0	7.7	88		0.009	340	12.5	0.62
61	坂井村 湯戸 1	42. 5. 6	21.0	8.2	41	0.6	0.006	17.4	1.8	0.01
62	" " 2	42. 5. 6	19.0	8.2	32	0.5	0.011	16.5	1.6	0.03
63	浅間 4号	42. 5. 7	52.8	8.3	112	2.1	0.048	31.4	0.3	0.35
64	" 2号	42. 5. 7	52.0	8.6	93	2.0	0.018	30.4	0.1	0.04
65	" 山田	42. 5. 7	47.2	8.3	25	0.0	0.026	29.1	0.1	0.00
66	" 東山	42. 5. 7	43.7	8.3	96	2.6	0.059	30.7	0.8	0.00
67	玄向寺	42. 5. 7	33.0	7.0	990	11.1	0.085	47.8	32.7	2.00
68	里山辺御母家 2	42. 5. 7	40.5	8.3	94	1.5	0.057	29.0	0.0	0.01
69	里山辺湯の原	42. 5. 7	46.3	8.3	93	1.4	0.085	32.7	0.0	0.03
70	" 美ヶ原藤井	42. 5. 7	43.0	8.2	94	1.8	0.049	31.9	0.5	0.02
71	入山辺霞山荘	42. 5. 7	14.1	6.1	162	14.5	0.099	516	106	11.9
72	扉	42. 5. 7	20.4	7.5	29	1.2	0.004	35.5	3.7	0.00

Mn mg/l	SO ₄ mg/l	Cl mg/l	Br mg/l	I mg/l	アルカリ度 (メチル オレンジ) meq/l	遊離炭酸 (CO ₂) mg/l	H ₂ S mg/l	HBO ₂ mg/l	Cu mg/l	Zn mg/l	V mg/l	As mg/l
0.11	211	648	2.92	0.51	1.07	0	1.6	92.7	0.002	0.028	<0.001	1.22
0.023	176	146	0.67	0.02	0.97		0	22.3	0.000	0.005	<0.001	0.20
0.023	208	490	2.12	0.30	0.83		0	66.5	0.006	0.054	0.029	1.10
0.078	173	702	3.35	0.43	1.00	0	0.4	93.5	0.003	0.024	0.010	1.20
0.33	398	239	1.18	0.22	0.15	8.7	0.1	33.5	0.002	0.032	<0.001	0.30
0.54	362	163	0.85	0.07	0.00	3.5	0.0	22.4	0.004	0.104	0.0015	0.15
0.11	266	626	2.92	0.53	1.08	0	2.7	86	0.002	0.018	<0.001	0.50
0.092	252	345	1.80	0.29	0.81	10	3.7	50.5	0.005	0.003	0.0015	0.64
0.10	332	489	2.62	0.35	1.13	0	2.3	71	0.000	0.360	0.0020	1.16
0.028	261		2.86	0.60	1.07	0	0.0	75.1	0.000	0.050	0.021	1.44
0.094	202	634	2.93	0.33	1.05	0	0.0	79	0.000	0.020	0.0028	1.46
0.13	34	0			1.98	0	0.0	0	0.000	0.160	<0.001	0.019
	14	2			0.62			0.1				0.014
0.14		0				18	0.6			0.024	0.0028	0.012
0.020	33	25	0.08	0.002	5.75	25	0.0	4.6	0.000	0.042	0.0056	0.010
0.45	234	25	0.079	0.002	3.90	139	46.0	1.6	0.002	0.038	0.016	0.016
0.87	519	106	0.405	0.23	9.80	504	205	5.8	0.008	0.032	0.0015	0.015
0.62	385	92	0.38	0.19	7.60	559	193	7.2	0.002	0.034	0.0074	0.110
2.28	476	2440	12.2	1.0	3.30	140	6.8	199	0.002	0.034	0.102	1.62
1.43	328	1462	7.24	0.5	2.05	95	2.6	118	0.000	0.066	<0.001	1.62
0.27	233	156		0.02	2.15	52	56.8	135	0.004	0.020	0.022	0.14
1.22	458	117		0.03	1.70	102	43.6	41.3	0.008	0.048	0.010	0.030
1.18	622	114	0.10	0.003	0.00	86	35.0	41	0.001	0.064	0.0032	0.064
1.30	861	95.5	0.07	0.005	1.88	13	7.8	57.5	0.000	0.028	0.002	0.40
0.051	52	43	0.193	0.023	0.50	0	0.9	0.5	0.000	0.000	0.003	0.034
0.040	50	30	0.134	0.014	0.47	0	0.9	0.3	痕跡	0.008	0.013	0.034
0.037	204	33	0.109	0.001	0.44	0	1.2	0.5	0.001	0.048	0.001	0.024
0.018	182	34	0.114	0.001	0.44	0	0.3	0.6	0.000	0.012	<0.001	0.017
0.047	181	29	0.100	0.002	0.53	0	0.4	0.7	痕跡	0.004	0.002	0.005
0.055	200	27	0.090	0.001	0.55	0	0.3	0.6	痕跡	痕跡	<0.001	0.039
0.13	89	648	2.73	0.01	33.45	379	0.2	27	0.000		<0.001	0.020
0.086	200	24	0.082	0.001	0.54	0	0.0	0.7	痕跡	痕跡	0.032	0.028
0.028	215	28	0.089	0.001	0.50	0	0.0	0.7	0.001	0.070	<0.001	0.028
0.016	216	26	0.083	0.002	0.51	0	0.0	0.6	0.000	0.028	<0.001	0.034
1.72	725	73	0.216	0.002	25.00	1740	0.0	4.3	0.000	0.024	0.002	0.030
0.027	131	0.5				<1	0.0	0.3	0.000	0.000	0.001	0.025



第2図 pH の分布

発哺天狗の湯は高温の噴気に中性の地表水（沢水）を導入して作った人工温泉である。酸性は主に噴気中の硫化水素が空気中で酸化されて生じた硫酸を含有するためである。

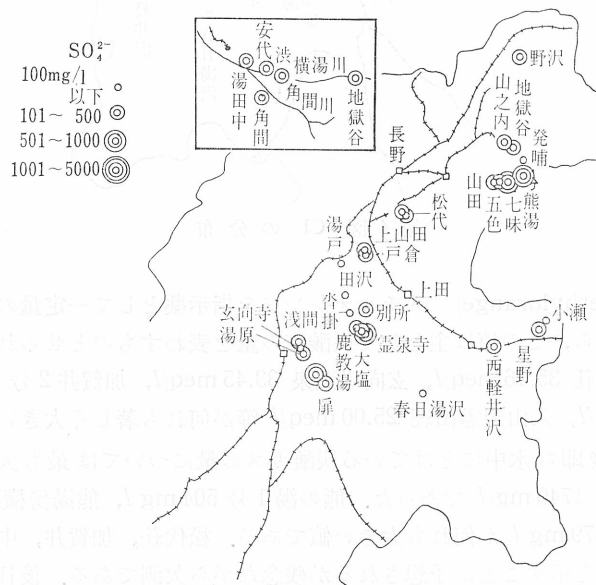
七味温泉にては僅 1m の距離にて pH 2.8 の酸性温泉と pH 6.2 の弱酸性泉とが共存する。前者には黄色のイオウの沈積が見られ、後者には黒色の硫化鉄が析出している。この場合酸性泉は明に硫酸に富み、鉄分が多い。後者は硫化水素に富んでいる。この場合も酸性泉の成因は熱水に含まれる硫化水素が浅所で気化して上昇し、これが空気中で酸化されて硫酸を生じ、この硫酸が地下水に溶解して熱水に混入したものと想像される。

アルカリ性泉としては沓掛、田沢、春日湯沢の pH 9.2、上山田 27 号 9.0 別所 8.9 等をあげることが出来る。

- 3) Na: ナトリウムの最高値は松代温泉松代荘の 2540 mg/l であり、加賀井 No. 2 2060 mg/l、山田温泉 1580 mg/l がこれに次いで大きい。松本の玄向寺温泉は 990 mg/l を示し、浅間温泉群中浅間、御母家、湯の家、藤井とは全く異質のものである点が注目し値する。松代加賀井温泉は今回の松代地震によって著しく湧水量を増し同時に化学組成が変化した。最近地震もほぼ沈静に帰し湧水量は著しく減少したが塩分含量はかえって増大した。
- 4) K: カリウムについては松代温泉松代荘 338 mg/l、加賀井 No. 2 284 mg/l、山田温泉 210 mg/l 等が最も大きい値であった。
- 5) Li: リチウムについても松代荘 4.32 mg/l が最大値であり、加賀井 2.93 mg/l、山田温泉 1.29 mg/l、湯田中温泉星川 1.75 mg/l 等が大きい。
- 6) Ca: 松代町瀬関中曾根喜一氏湧水の 1563 mg/l が最大であり、加賀井 No. 2 983 mg/l、牧内湧水 902 mg/l 等が著しく大きい値である。中曾根喜一氏湧水並に牧内湧水は今回の松

代地震によって初めて湧出した水で 1966 年 9 月上旬最も多量に湧出した。また入山辺霞山荘は冷泉であるが Ca 516 mg/l を示し、山田温泉の 372 mg/l も大きい値である。

- 7) Mg : カルシウムと同様中曾根喜一氏の 358 mg/l が最大であり、牧内地通り湧水がこれに次ぎ、加賀井、入山辺霞山荘も Mg 含量が大きい。
- 8) Fe : 中曾根喜一氏湧水 19.4 mg/l が最大値であり、入山辺霞山荘 11.9 mg/l 、渋温泉ひしや 10.9 mg/l 、加賀井 No. 2 10.1 mg/l 等が何れも大きい。
- 9) Mn : 中曾根喜一氏 19.45 mg/l が最大値であるが、この値は同鉱泉の Fe 含量 19.4 mg/l と殆ど等しく注目に値する。又加賀井温泉 No. 2 の Mn 7.73 mg/l はこれに次いで大きい。この場合も Fe 含量 10.1 mg/l に近い。
- 10) SO_4 : 硫酸イオンの分布を第 3 図に示した。



第 3 図 SO_4 の分布

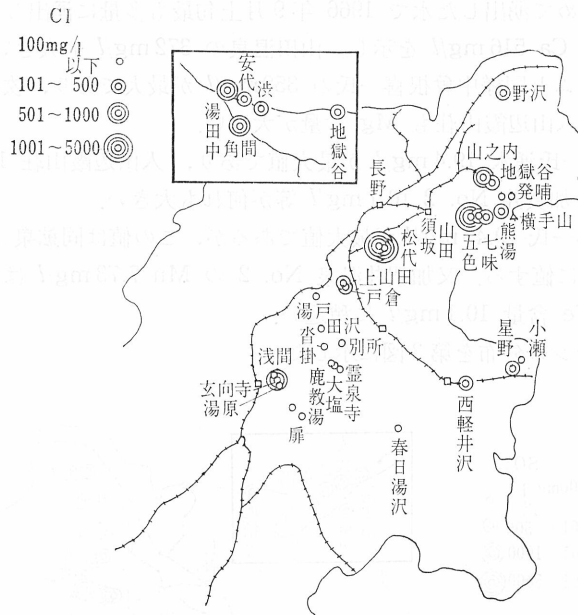
七味温泉国民宿舎 861 mg/l が最大値であり、入山辺霞山荘 725 mg/l 、霊泉寺 678 mg/l 、七味温泉 2 号 622 mg/l 、熊の湯 1 号 519 mg/l 等が大きい値である。

- 11) Cl : 塩素の分布を第 4 図に示す。

加賀井温泉 2 号 4430 mg/l 、松代荘 4175 mg/l が最大であり、中曾根喜一 3485 mg/l 、山田温泉 1 号 2440 mg/l 、牧内湧水 1815 mg/l 、山田温泉 2 号 1462 mg/l 等が何れも大きい。松代町加賀井温泉附近の温泉並に山田温泉が著しく塩化物に富むことは注目に値する。

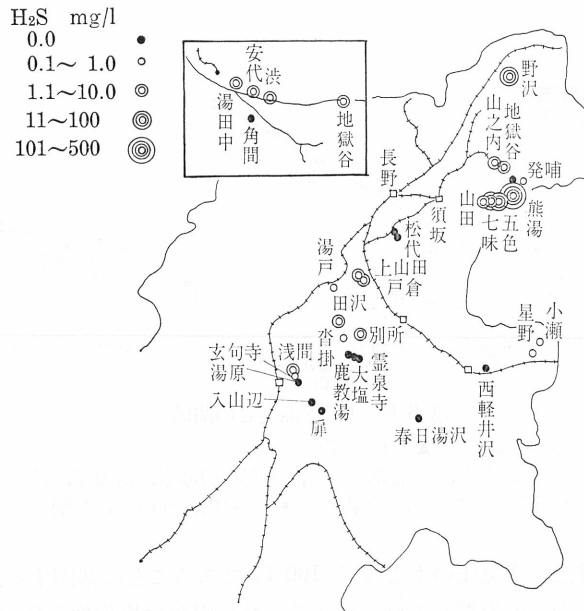
- 12) Br : 臭素は概して塩化物に富む温泉に多く含まれており、山田温泉 1 号が 12.2 mg/l で最大値を示した。加賀井 No. 2 7.42 mg/l 、松代荘 7.35 mg/l がこれについて大きい値である。

- 13) I : ヨウ素も塩化物に富む温泉に多く含まれており松代荘 1.2 mg/l 、中曾根喜一氏 1.0 mg/l 、山田温泉 1 号 1.0 mg/l 等が大きい値であった。



第4図 Cl の分布

- 14) Alkalinity (methylorange) メチルオレンジを指示薬として一定量の試料水を塩酸で滴定した値であるから、この値は主として炭酸塩の量を表わすものとせられている。アルカリ度については松代荘 35.16 meq/l, 玄向寺温泉 33.45 meq/l, 加賀井 2号 30.15 meq/l, 中曾根喜一 27.90 meq/l, 入山辺霊山荘 25.00 meq/l 等が何れも著しく大きい。
- 15) CO₂: 遊離炭酸即ち水中にとけている炭酸ガスの量については最も大きい値を示したものは入山辺霞山荘 1740 mg/l であった。熊の湯 1号 504 mg/l, 熊湯傍横手山 559 mg/l, 松本の玄向寺温泉 379 mg/l が何れも大きい値である。松代荘, 加賀井, 中曾根喜一等は何れも極めて大きい値を示すことが予想されるが残念ながら欠測である。後日機会を得て補足したい。
- 16) H₂S: 硫化水素の分布を第5図に示した。
硫化水素については熊の湯 1号 205 mg/l が最大値であり、熊の湯に非常に近い横手山は 193 mg/l を示した。これらは同一熱水系統に属する。五色 56.8 mg/l, 野沢温泉真湯 48.5 mg/l, 七味 1号 43.6 mg/l, 七味 2号 35.0 mg/l 等が何れも大きい値であり注目に値する。
- 17) HBO₂: 硼酸については松代荘 637 mg/l, 加賀井 615 mg/l 等が最も大きい値であり、瀬関中曾根喜一氏 336 mg/l, 山田温泉 1号 199 mg/l, 牧内湧水 177 mg/l, 五色 135 mg/l 等が何れも大きい値である。
- 18) Cu: 銅の含量は一般に極めて小さい。湯田中温泉星川は Cu 0.033 mg/l を示し、最大であった。この温泉はリチウムに富む点においても他の山の内温泉と異なる。
- 19) Zn: 亜鉛については山の内温泉地獄谷噴泉 0.360 mg/l が最大値である。山の内温泉温泉寺分湯栴 0.104 mg/l, 志賀高原丸池附近の河原小屋温泉 0.160 mg/l が大きい値であった。
- 20) V: バナジウムについては上山田温泉 27号 0.175 mg/l が最大値である。上山田, 戸倉

第5図 H₂S の分布

温泉の他の源泉は V が少いの何故 27 号井だけ大きい値を示すか、その理由は不明である。山田温泉 1 号 0.102 mg/l はこれに次いで大きい。又田沢温泉 2 号 0.063 mg/l 湯田中温泉星川 0.050 mg/l、春日湯沢 0.048 mg/l 等も注目に値する。

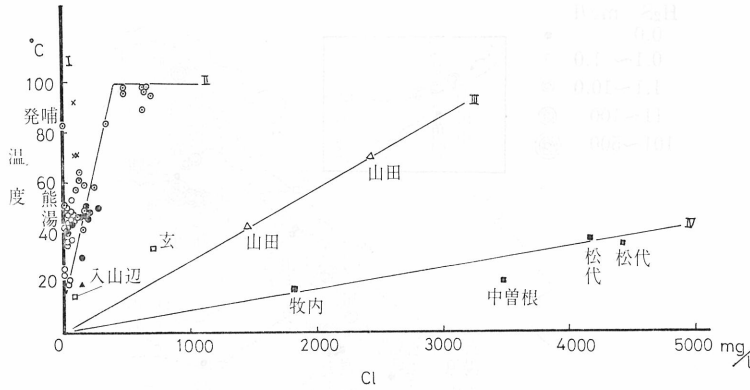
21) As: ヒ素については山田温泉 1 号 1.62 mg/l が最大であり。角間温泉ようだ屋 1.44 mg/l、角間温泉月光閣 1.46 mg/l、湯田中温泉星川 1.24 mg/l 等が大きい値であった。

以上を総括すると山田温泉は 69°C を示すが Na, K, Li, Ca, Mn, Cl, Br, I, HBO₂, V, As 等に富んでおり、松代荘並に加賀井温泉は 34.0~36.0°C を示し、場合によっては 40°C を示す比較的低温の温泉であるが、Na, K, Li, Ca, Mg, Fe, Mn, Cl, Br, I, alkalinity, CO₂, HBO₂, As 等に富む点が特に注目される。また松代地震によって新に湧出した瀬関中曾根喜一、牧内湧水は Ca, Mg, Fe, Mn, Cl, Br, I, alkalinity, HBO₂ 等の含量が大きい。殊に Ca 含量は 1563 mg/l、Mg 358 mg/l を示し、極めて大きいこと又、Cl と Ca との割合が CaCl₂ の組成に近い点なども特異である。

山の内温泉湯田中星川は 96°C を示して非常に高温の温泉であり、Li, Cu, Zn, V, As に富んでいる。志賀高原の熊湯、横手山は共に硫化水素含量が極めて高い。また松本の玄向寺温泉は Na, Mg, Cl, Br, alkalinity に富み、入山辺霞山荘は Ca, Mg, Fe, Mn, SO₄, alkalinity, CO₂ が多い。

成分相互の関係

まず温度と塩化物との間には第 6 図に示すように凡そ I, II, III, IV の関係が成立する。塩化物量に比較しての温度は I で示した松代温泉の熱水が最も低温であり、II で示した山田温泉これに次ぎ、III で示した山の内温泉の熱水が最も高温である。II の線が 100°C で折れて



第 6 図 Cl と温度との関係

- 星野, 小瀬 ▲ 西軽井沢
○ 鹿教湯, 大塩, 靈泉寺, 別所, 浅間, 御母家, 湯の原, 湯戸
□ 上山田, 戸倉 × 野沢 ⊙ 山の内, 熊の湯, 発哺

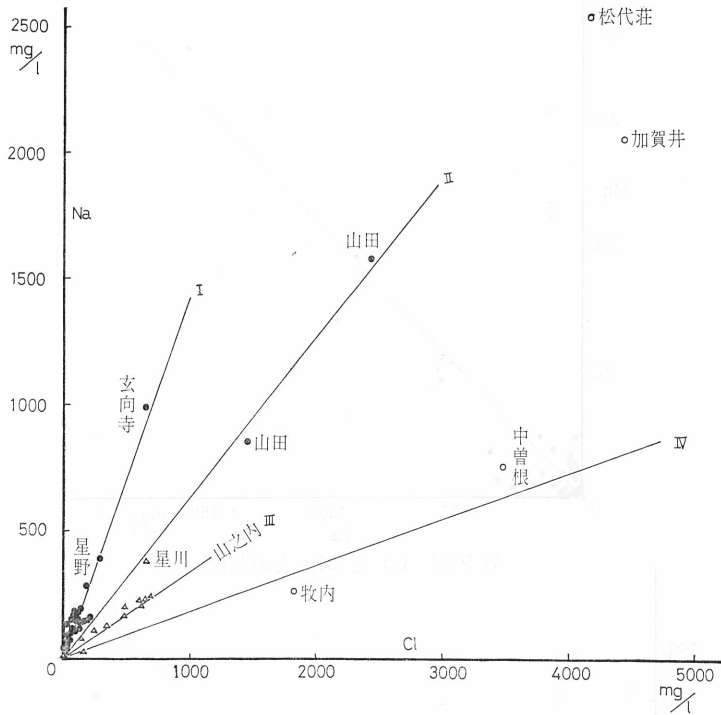
水平となるのは水の沸点が1気圧のもとでは 100°C であることに基因する。I の線は縦軸に接近しており塩化物の少ない温泉群がこれに属する。発哺温泉は塩化物を含有しない。この温泉は高温の塩化物を含有しない H_2O , CO_2 , H_2S などからなる噴気に、塩化物に乏しい通常の地表水を導入することによって作った一種の人工温泉であるから塩化物が含有されないのは当然である。河原小屋温泉は発哺と丸池の間の谷間に存在する温泉である。この温泉の温度は 51.3°C を示すが塩化物は含有されない、無機成分も極めて少ない。この温泉は発哺と類似の機構が地中で行われて生じた温泉であろう。塩化物の非常に少ない温泉にはこれに類する機構で生成されたと想像されるものが少くない。

Na と Cl の関係を第7図に示した。Na/Cl 比が最も大きい直線関係 I には玄向寺を初め星野温泉その他多くの弱アルカリ性温泉はこれに属する。II は山田温泉, III が山の内温泉、(星川が III の線から稍離れているが原因は不明である) IV が松代地震で新に生じた中曾根喜一氏湧水並に牧内湧水である。

K と Na との関係を第8図に示した。カリウムとナトリウムの間には明に正の直線関係が成立する。玄向寺温泉の K/Na 比は稍小さい。

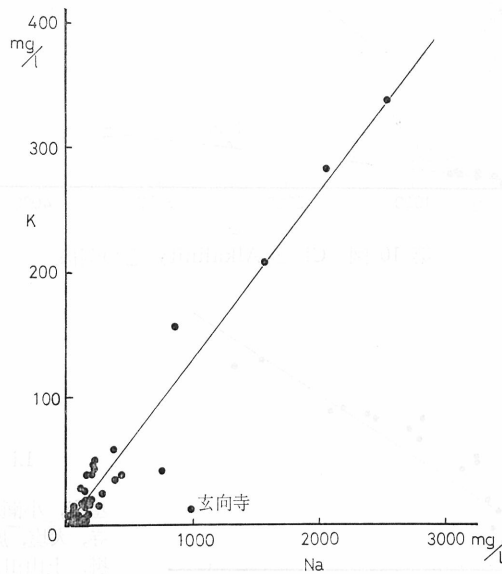
Mg と Ca との関係を第9図に示した。この場合も正の直線関係が成立し、Ca が増加するに従い Mg も増加する。

Alkalinity と Cl との関係を第10図に示した。この場合明に I, II, III の3本の直線関係が成立する。塩化物が少なくアルカリ度の大きい温泉は I に属する。熊湯, 星野温泉, 入山辺霞山荘, 玄向寺温泉などがこれに属する。これらの温泉の特徴は何れも炭酸ガスを伴っている。従って炭酸ガスの岩石に対する腐蝕によって岩石中の Ca, Mg, Fe 等が溶出し、重炭酸塩が増加したものと想像される。II に属する温泉としては松代荘, 加賀井温泉, 中曾根喜一氏湧水, 牧内湧水等が存在する。これらは著しく塩化物に富む温泉であるが多量の炭酸ガスを伴って居り、重炭酸塩を多く含むのは当然であろう。III に属する温泉としては山田温泉, 山の内温泉群, 上山田温泉等がある。これらの温泉水に含まれる炭酸ガスは少く、従って重炭酸塩も少いであろう。

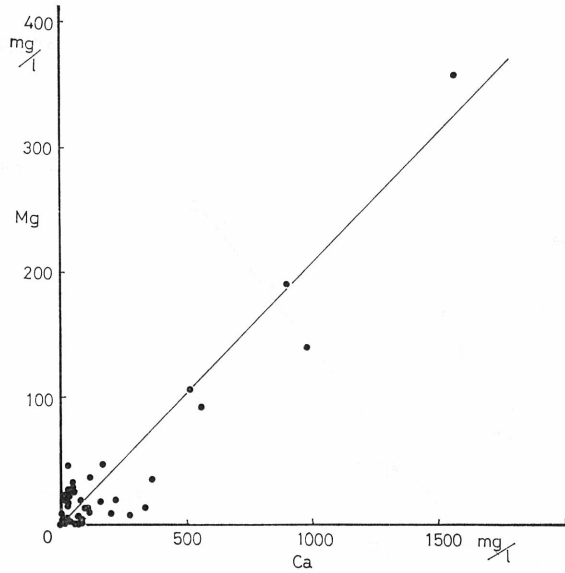


第7図 Cl と Na との関係

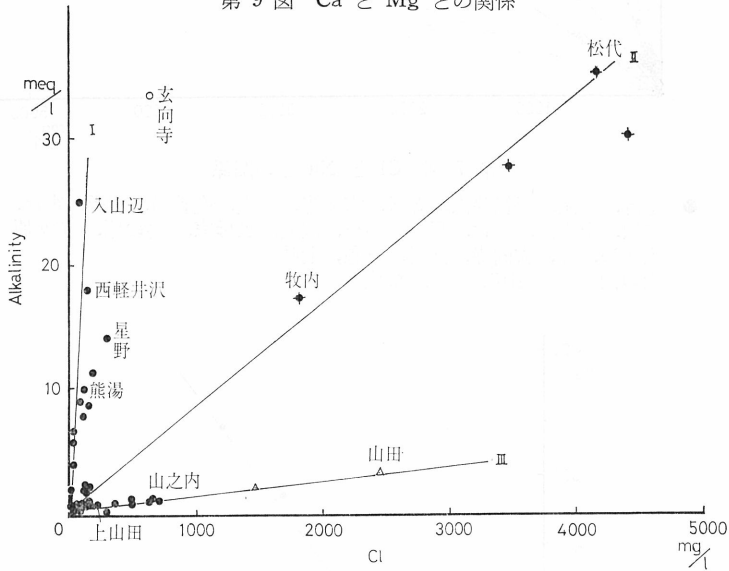
- 星野, 小瀬, 西軽井沢, 春日, 霊泉寺, 大塩, 鹿教湯, 別所, 沓掛, 田沢, 上山田, 戸倉, 野沢, 湯戸, 浅間, 御母家, 湯の原, 美ヶ原
入山辺, 扉, 玄向寺, 熊湯, 五色, 七味
- △ 山之内 ⊗ 山田 ○ 松代



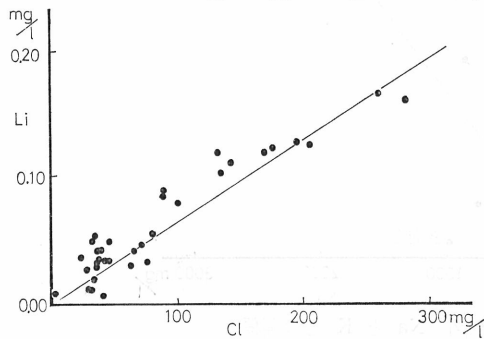
第8図 Na と K との関係



第9図 Ca と Mg との関係



第10図 Cl と Alkalinity との関係



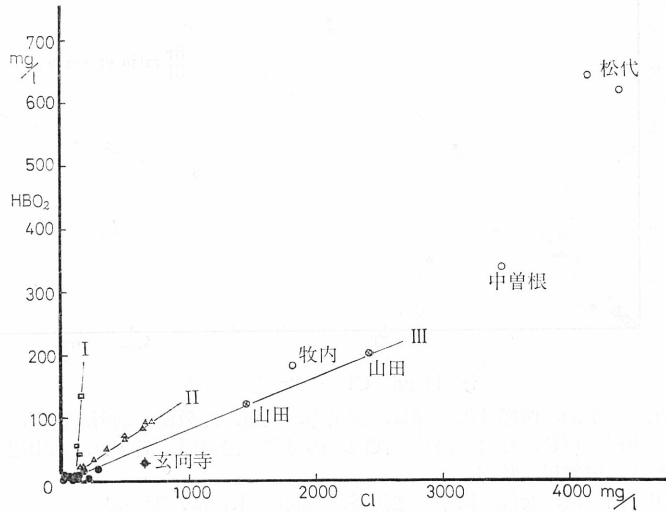
第11図

Li と Cl との関係

星野, 小瀬, 西軽井沢, 春日, 靈泉寺, 大塩, 鹿教温, 別所, 田沢, 杏掛, 上山田, 戸倉, 野沢, 浅間

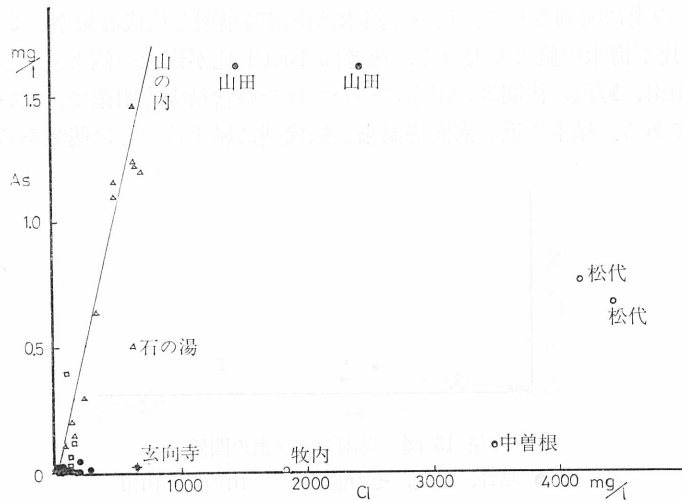
Li と Cl との関係を第 11 図に示した. この場合は星野, 小瀬, 西軽井沢, 春日, 霊泉寺, 大塩, 鹿教湯, 別所, 田沢, 沓掛, 上山田, 戸倉, 野沢, 浅間等の温泉については明に正の直線関係が成立する. 然し山の内温泉群, 並に松代温泉 (加賀井, 松代荘その他) に関してはこの関係が明瞭でない. その原因については目下調査中である.

塩素と硼酸との関係を第 12 図に示した. この場合は I, II, III で表される直線関係が成立し, HBO_2/Cl 比は五色, 七味が最も大きく, 山の内温泉, 山田温泉の順に減少する.



第 12 図 Cl と HBO_2 との関係

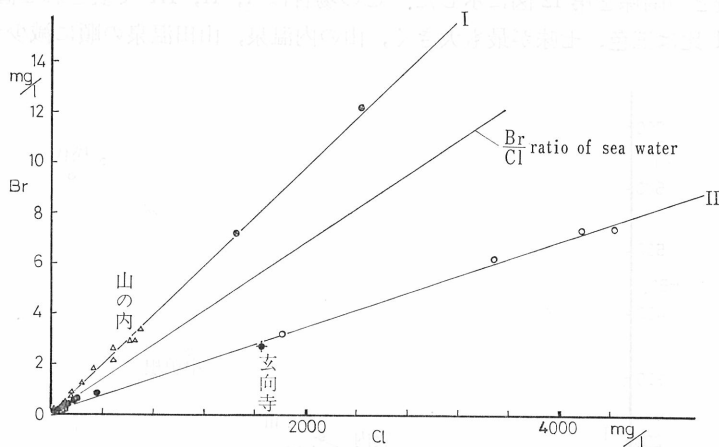
- 星野, 小瀬, 西軽井沢, 霊泉寺, 大塩, 鹿教湯, 別所, 田沢, 沓掛, 上山田, 戸倉, 野沢, 湯戸, 浅間, 御母家, 湯の原, 美ヶ原, 入山辺, 戸屏
- 松代, 瀬関, 牧内 △ 山の内 ⊗ 山田 □ 五色, 七味



第 13 図 Cl と As との関係

- 星野, 小瀬, 西軽井沢, 春日, 霊泉寺, 大塩, 鹿教湯, 別所, 沓掛, 田沢, 上山田, 野沢, 湯戸, 浅間, 御母家, 湯の原, 美ヶ原, 入山辺, 戸屏

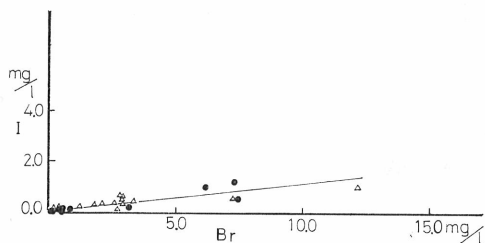
塩素とヒ素の関係を示した。この場合は山の内温泉については明に正の直線関係成立し、熱水はヒ素に富んでいる。また山田温泉もヒ素を多く含有する。然し星野、小瀬、西軽井沢、霊泉寺、大塩、鹿教湯、別所、沓掛、田沢、上山田、戸倉、野沢、浅間、御母家、湯の原、玄向寺、入山辺霞山荘等どれも含量極めて少ない。



第 14 図 Cl と Br との関係

- 星野、小瀬、西軽井沢、春日、霊泉寺、大塩、鹿教湯、別所、田沢、沓掛、上山田、戸倉、野沢、湯戸、浅間、御母家、湯の原、美ヶ原、入山辺
- 松代、中曾根、牧内
- △ 山の内 (渋、安代、田中、地獄谷、角間)、木戸池、熊の湯
- 山田

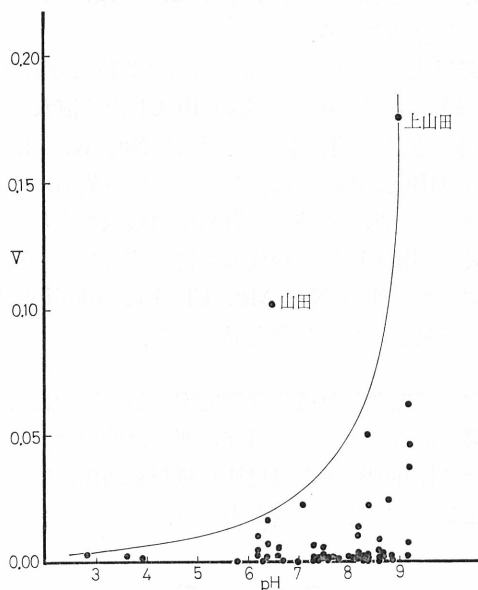
塩素と臭素との関係を第 14 図に示した。この場合 I、II で示す正の直線関係が成立し、山田温泉、山の内温泉は直線 I 上に配列され、松代、加賀井、中曾根喜一氏湧水、牧内湧水、玄向寺は直線 II の上に配列される。従って熱水は山田温泉型と松代温泉型の 2 種に分類される。前者は Br/Cl 比が海水の値より大きく、後者は Br/Cl 比が海水の値より小さい。星野、鹿教湯、別所、上山田、野沢、浅間等の温泉についてはその含量少く明確ではないがむしろ海水の値に近いようである。松本に近い玄向寺温泉が松代型に属することは興味ある点である。



第 15 図 臭素とヨウ素の関係

- 星野、松代、その他
- △ 山の内、山田

臭素とヨウ素の関係を示した。この場合は明に正の直線関係が成立し、臭素の多い温泉はヨウ素に富んでいる。



第 16 図 pH と V との関係

バナジウムと pH との関係を示した。バナジウムは pH の大きい即ちアルカリ性の温泉に多いものがある。

結 語

以上の結果を総括すると次の通りである。

- 1) 最も高温の温泉は山の内温泉群及び野沢温泉である。
- 2) pH の最小値は七味温泉の 2.8, 最大値は春日湯沢, 杓掛, 田沢の 9.2 である。
- 3) 硫化水素の最大値は熊の湯の 205 mg/l である。
- 4) 塩素イオンに関しては松代加賀井温泉 4430 mg/l, 山田温泉 2440 mg/l が著しく大きい値であって, 山の内温泉群, 野沢, 星野, 鹿教湯, 別所, 上山田, 浅間等代表的アルカリ性温泉は何れも塩化物が少い。
- 5) Na と K, Ca と Mg, Br と I の間には何れも正の相関が認められた。
- 6) 限られた温泉群については Li と Cl, HBO₂ と Cl, As と Cl の間に正の相関が認められた。
- 7) pH が増大してアルカリ性が高まると V 含量の大きいものが存在することが明になった。
- 8) 塩化物とアルカリ度との関係から長野県東部, 北部, 中部の温泉は 3 種に分類される。即ち a) 入山辺, 玄向寺, 熊の湯, 星野温泉の如く比較的塩化物が少く, アルカリ度の大きいもの, b) 塩化物, アルカリ度共に著しく大きいもの。これには松代加賀井温泉, 松代荘, 中曾根喜一湧水, 牧内湧水などが属する。c) 山田温泉, 山の内温泉の如く塩化物量に比較してアルカリ度の著しく小さいもの。a), b) に属する温泉には常に多量の炭酸ガスが伴って

おり炭酸ガスの岩石に対する腐蝕により岩石中の Ca, Mg, Fe 等が多量に溶出した結果アルカリ後が増大したものと想像される。

- 9) Br/Cl 比によって長野県東部, 北部, 中部の温泉は2種に分類される. *a*) 山田, 山の内温泉群と *b*) 松代温泉群とである. *a* の温泉の Br/Cl 比は海水の Br/Cl 比より大きく, *b* の温泉の Br/Cl 比は海水の値より明に小さい. *b* は Na, K, Li, Ca, Mg, Fe, Mn, Cl, Br, I, alkalinity, CO₂, HBO₂, As 等に富むが花崗岩質岩石から湧出するもので今回の松代地震により多量に湧出した. 恐らく花崗岩質岩漿の残水であろう.

松本附近の玄向寺温泉の Br/Cl 比が松代温泉群の値と良く一致することは興味ある点である. 玄向寺温泉は炭酸ガスを伴い Na, Mg, Cl, Br, alkalinity に富み, その附近の浅間, 御母家, 湯の原等の温泉とは全く泉質を異にする.

最後に本研究は東京都立大学理学部無機化学研究室全員の協力によってなされたものでここに記して厚く感謝する次第である. 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あり, 現地においては特に軽井沢町星野温泉社長星野嘉助氏, 本郷村長三浦忠夫氏より御援助をいただいた. ここに記して厚く感謝の意を表する.

文 献

- 1) 厚生省編: 日本鉱泉誌, 青山書院 (1954), 地質調査所編, 日本鉱産誌 B VI-a 地熱および温泉鉱泉, 東京地学協会, (1957).
- 2) 野口喜三雄: 諏訪地方の温泉の化学的研究, 温泉科学, **11**, 1~11 (1960).
- 3) 野口喜三雄, 掛川一夫, 村上悠紀雄, 後藤達夫, 一國雅巳: 長野県山の内温泉群の研究, 温泉科学, **14**, 14~25 (1963).
- 4) 野口喜三雄, 伊沢雅夫: 群馬県草津温泉, 香草温泉, 長野県山の内温泉のヒ素含量, 日本化学雑誌, **88**, 163~172 (1967).