

群馬県下の温泉水中のフッ素について

*群馬県衛生公害研究所, **群馬大学教育学部

酒井幸子*・氏家淳雄*・木崎喜雄**

(昭和57年3月16日受付, 昭和57年4月16日受理)

Fluorine of Hot Spring Waters in Gunma Prefecture

Yukiko SAKAI*, Atsuo UJIIYE*, Yoshio KIZAKI**

*Gunma Institute of Public Health

**Department of Earth Science, Faculty of Education, Gunma University

Abstract

Fluoride ion content of hot spring waters (131 samples) in Gunma Prefecture was determined using a fluoride ion-selective electrode.

The highest concentration of F⁻ (18.3mg/l) was detected in Kusatsu-bandaiko spring and the mean value of F⁻ content in the springs was 2.6mg/l.

High F⁻ concentrations were found in Kusatsu hot spring waters and the hot springs in the catchment area of the KATASHINA river.

The former is one of the strong acid thermal water in Japan, and the latter is alkaline hot spring waters.

Fluoride ion in hot springs was supposed to be mainly supplied from the magmatic substance in Kusatsu hot spring, and from the water-rock interactions in hot springs in the catchment area of the KATASHINA river.

Kamata hot spring is associated with Younger Ryoke Granites and its characteristics are as follows: Temperature 44.0°C; pH-value 8.5; Cl⁻ 103mg/l; F⁻ 14.6mg/l and Evaporated Residue 349mg/l.

The granite of drill-core from Kamata hot spring was extracted into distilled water at 100°C for an hour, in result, the concentration of F⁻ in the solution was increased strong acid and strong alkali.

1. 緒 言

温泉水中の微量元素のひとつであるフッ素は、1822年にベルツェリウスによってカールスバードの温泉で検出されて以来、多くの温泉についての分析値が報告されている。

温泉水中のフッ素含量は、地球化学的な立場からの関心とともに、“斑状歯”という医学的な問題をも含んでいる。

奥野は、北海道の温泉水中の平均含量を1.9mg/lと報告し¹⁾、温泉の液性との関係では、強酸性および強アルカリ性の温泉水に多い²⁾。

今回、著者らは群馬県下の46の温泉、総源泉数131の温泉水中のフッ化物イオン濃度をイオン電極法を用いて測定を行うとともに、温泉ボーリングコアの花崗岩の溶出実験を行ったので、その結果を報告する。

2. 分析対象温泉

分析対象温泉を図1に示した。図中の数字は前報³⁾と同じである。表万座、磯部、大島、宝蔵寺および八塩が冷鉱泉である他は、泉温25℃以上の温泉である。

3. 分析項目および分析方法

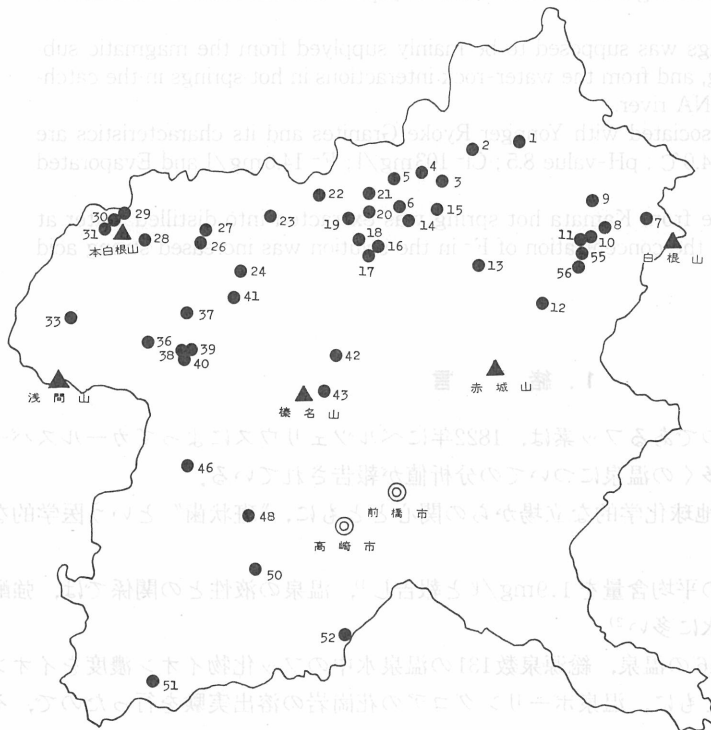
泉温、pH、HCO₃⁻、CO₂は現地にて測定した。硫化水素は、現地にて酢酸カドミウム溶液を加えて固定し、試験室で定量を行った。フッ化物イオンは、草津、表万座、万座、奥万座および花崗岩抽出反応液の一部は、水蒸気蒸留を行いアルミニウムの妨害を除いた後で、T I S A B (Total Ionic Strength Adjustment Buffer, 全イオン強度調整用緩衝液)を加え、他の温泉については直接T I S A Bを加えて、オリオン社製デジタルイオンメーター (model 801 A) およびフッ素電極 (model 94-09 A)、比較電極 (model 90-01) を用いて測定を行った。

他の項目の分析方法は、鉱泉分析法指針 (改訂) に準じて行った⁴⁾。

4. 温泉水分析結果と考察

分析を行った群馬県下131源泉の平均フッ化物イオン濃度は、2.6mg/lであった。

分析対象とした46温泉の中で、フッ化物イオン濃度の高かったもの (5 mg/l以上) を、表1に示した。



No.	温泉名	No.	温泉名
1	湯の小屋	24	沢渡
2	宝川	26	応徳
3	向山	27	花敷
4	湯桧曾	28	草津
5	谷川	29	奥万座
6	水上	30	万座
7	丸沼	31	表万座*
8	白根	33	田代
9	戸倉	36	四季
10	片品	37	白岩
11	土出	38	薬師
12	老神	39	鳩の湯
13	川場	40	湯の上
14	上牧	41	川中
15	奈女沢	42	塩川
16	大伊峰	43	伊香保
17	上毛高原	46	東軽井沢
18	湯宿	48	磯部*
19	猿ヶ京	50	大島*
20	新三国	51	宝蔵寺*
21	川古	52	八塩*
22	法師	55	越本
23	四万	56	鎌田

*冷鉱泉

図中の数字は、前報 (温泉科学, 31, 4号, 128~138, 1981) と同じ。

図1 分析対象温泉位置図

表1 F⁻ 含量の高い温泉

* No.	温泉名	泉温(°C)	pH	蒸発残渣(mg/ℓ)	Na ⁺ (mg/ℓ)	K ⁺ (mg/ℓ)	Ca ²⁺ (mg/ℓ)	Mg ²⁺ (mg/ℓ)	Cl ⁻ (mg/ℓ)	SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	HCO ₃ ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ /Cl ⁻
28	草津	95.0	2.0	2289	44.8	16.5	82.3	40.4	656	1102	0.0	18.3	0.028
56	鎌田	44.0	8.5	349	121	1.53	3.8	0.02	103	14.3	82.4	14.6	0.14
12	老神	56.2	9.2	631	128	5.4	25.5	0.2	163	180	53.7	9.9	0.061
8	白根	61.0	8.0	643	128	6.0	28.3	0.1	95.2	220	89.1	8.2	0.086
55	越本	25.8	8.5	453	108	2.15	4.36	1.68	69.6	6.7	322	7.9	0.11
17	上毛高原	28.7	8.4	308	64.0	3.2	0.60	0.00	13.8	8.5	146	7.8	0.57
13	川場	39.0	9.2	272	50	1.4	3.92	1.96	42.2	50.0	80.6	6.7	0.16
1	湯の小屋	80.0	8.1	748	138	9.5	26.2	0.10	133	175	91.5	6.4	0.048
10	片品	52.2	9.1	340	59.2	3.7	2.6	0.00	62.7	35.7	104	5.2	0.083

* 図1に同じ

表2 pHの高い温泉 (pH 9以上)

* No.	温泉名	源泉名	調査日	泉温(°C)	pH	蒸発残渣(mg/ℓ)	Cl ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ /Cl ⁻
9	戸倉	水芭蕉の湯	1978. 6. 2	30.9	10.00	238	32.8	3.4	0.10
9	"	尾瀬の湯	1977. 9.11	26.0	9.88	241	30.7	2.0	0.065
13	川場	宮田の湯	1977.11.10	16.5	9.45	139	4.4	6.7	1.52
15	奈女沢	建物の下**	1979. 7.23	25.0	9.35	132	5.2	0.65	0.13
12	老神	片品湯	1977. 9.11	24.8	9.33	226	25.4	5.8	0.23
11	土出	萩の湯	1977. 9.11	52.3	9.23	284	26.2	3.4	0.13
12	老神	4号泉	1977.10.16	56.2	9.21	631	162.9	9.9	0.061
3	向山	宝珠の湯	1979. 9.17	25.7	9.20	107	2.1	0.53	0.25
11	土出	萩の湯2号井	1980.11.27	47.5	9.20	292	31.1	3.6	0.12
10	片品	新井の湯	1977. 5. 2	52.2	9.15	336	60.8	5.0	0.082
12	老神	1号泉	1977.10.16	58.7	9.10	552	140.3	8.4	0.060
12	"	若乃湯混合	1977. 9.11	28.0	9.00	557	10.8	4.8	0.44

* 図1に同じ, ** 仮称

酸性泉として有名な草津温泉のフッ化物イオン含量が高く、今回分析を行った草津温泉の6源泉の平均含量は、14.2mg/ℓであった。

表1で、草津温泉以外の温泉は、pHがアルカリ性であり、蒸発残渣量も少ない。強酸性および強アルカリ性の温泉にフッ化物イオン含量の高いものが多いという現象が、ここでもみられた。

表2に、群馬県下でpHが9以上を示すアルカリ性の温泉を示した。

F/Clの比の値は、岩石では常に1より大きい、ほとんどの温泉水では1より小さい²⁾。表2のF/Cl⁻の比の値は、大きい傾向にあり、水-岩石の相互作用がより進行していると考えられる。

川場温泉宮田の湯は、今回分析を行った温泉の中でF/Cl⁻の比の値が1より大きい唯一の源泉であった。このような場合には温泉の湧出経路に螢石のようなフッ素を含む鉱物の存在が考えられるが、詳細は不明である。

奈女沢温泉や向山温泉のように、フッ化物イオン濃度のかかなり低い温泉でも、アルカリ性泉のF⁻/Cl⁻の比の値は大きい。

草津、万座温泉の分析結果を表3に示した。

草津温泉は、草津白根火山の東斜面の中腹、標高1150mにあり、万座温泉は西斜面の中腹、標高1700mにある。これらの温泉は、第四紀火山活動に関連する典型的な火山性温泉であり、熱源は、殺生

表3 草津, 万座温泉分析結果

* No.	温泉名	調査日	泉温 (°C)	pH	蒸発残渣 (mg/ℓ)	K+ (mg/ℓ)	Na+ (mg/ℓ)	Ca ²⁺ (mg/ℓ)	Mg ²⁺ (mg/ℓ)	Fe ²⁺ (mg/ℓ)	Al ³⁺ (mg/ℓ)	Cl ⁻ (mg/ℓ)	HSO ₄ ⁻ (mg/ℓ)	SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	HCO ₃ ⁻ (mg/ℓ)	H ₂ S (mg/ℓ)	F ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ /Cl ⁻	
28	草津温泉																		
	畑	1979. 5.31	63.5	2.2	1696	12.8	40.5	88.3	36.5	26.0	46.6	388	115.7	549.6	0.00	4.8	15.0	0.039	
	湯	1979. 6.28	61.0	2.2	1706	12.8	37.5	81.5	34.3	20.7	49.6	367	161.8	685.4	0.00	12.9	13.3	0.036	
	地蔵	1979. 5.31	50.0	2.2	1386	11.2	30.5	63.3	25.4	8.60	36.8	336	121.1	576.9	0.00	0.8	13.7	0.041	
	西の河原	1979. 6.28	57.5	2.2	1511	11.8	35.5	76.0	31.3	20.5	42.0	328	153.6	731.5	0.00	9.0	14.2	0.043	
30	煮川源泉	1979. 6.28	41.5	2.2	1180	11.8	25.0	55.0	19.4	18.6	43.0	246	92.6	594.6	0.00	1.5	10.8	0.044	
	なきの湯	1979. 6.28	41.5	2.2	1180	11.8	25.0	55.0	19.4	18.6	43.0	246	92.6	594.6	0.00	1.5	10.8	0.044	
	万代	1979. 6.28	95.0	2.0	2289	16.5	44.8	82.3	40.4	2.10	47.0	656	336.7	765.2	0.00	0.0	18.3	0.028	
	鉦	1979. 6.28	95.0	2.0	2289	16.5	44.8	82.3	40.4	2.10	47.0	656	336.7	765.2	0.00	0.0	18.3	0.028	
	万座温泉																		
29	鈴湯	1981.10. 5	95.0	2.1	2040	13.8	52.8	24.6	20.0	30.5	37.6	126	170.6	639.6	0.00	0.3	2.1	0.017	
	湯	1981.10.23	80.0	2.6	1298	17.0	119	31.2	86.6	1.13	8.0	160	65.9	744.1	0.00	37.8	1.1	0.0069	
	苦湯	1981.10.23	80.5	2.5	1313	17.5	117	31.3	89.0	0.60	7.0	132	76.8	721.5	0.00	36.2	1.1	0.0083	
	鉄湯	1981.10.23	68.5	2.4	1203	26.8	102	48.2	61.0	4.85	9.6	180	88.8	662.2	0.00	33.4	1.3	0.0072	
	姥湯	1981.10.23	90.0	2.6	1476	19.0	156	32.8	98.0	0.06	2.7	156	64.8	767.0	0.00	4.5	0.68	0.0044	
ラジウム北光泉																			
奥万座温泉	1981.10. 7	52.5	3.0	700	6.4	30.5	100	16.8	1.13	6.4	60.0	12.5	375.8	0.00	448	2.6	0.043		

熔岩の活動に由来するものと考えられている。

表3は、主として旅館で使用されている源泉であり、草津温泉の泉質は、酸性・含Fe(II)・S-Al・Ca-SO₄・Cl温泉(H₂S型)で、万座温泉は、酸性・含S-Mg・Na-SO₄・Cl温泉(H₂S型)であるが、万座温泉には表1の源泉の他に、種々の型の温泉水の湧出がみられる⁵⁾。

一般的には、万座温泉より草津温泉の方がpHが低く、硫化水素含量は万座温泉の方が多し、草津温泉のフッ素含量を、野口らは、10.3~18.7mg/lと報告している⁶⁾。

今回分析を行った群馬県下の温泉水中のフッ化物イオンの最高値は、草津温泉万代鉱の18.3mg/lであった。万代鉱の湧出量は、2,600l/minであり、万代鉱より47.6g/minのF⁻が環境中に流出していることになる。

草津温泉は、降水量とほとんど等しい湧出量があること、又、トリチウム濃度が18~25T.R.であることにより、温泉水はmeteoric water起源の水が余り年月を経ないで湧出していると考えられている。

草津温泉の高濃度のF⁻は、火山ガスとしてもたらされたHFが、meteoric waterに溶け込んだものと思われる。

図2に、草津温泉と万座温泉のCl⁻とF⁻の関係を示した。

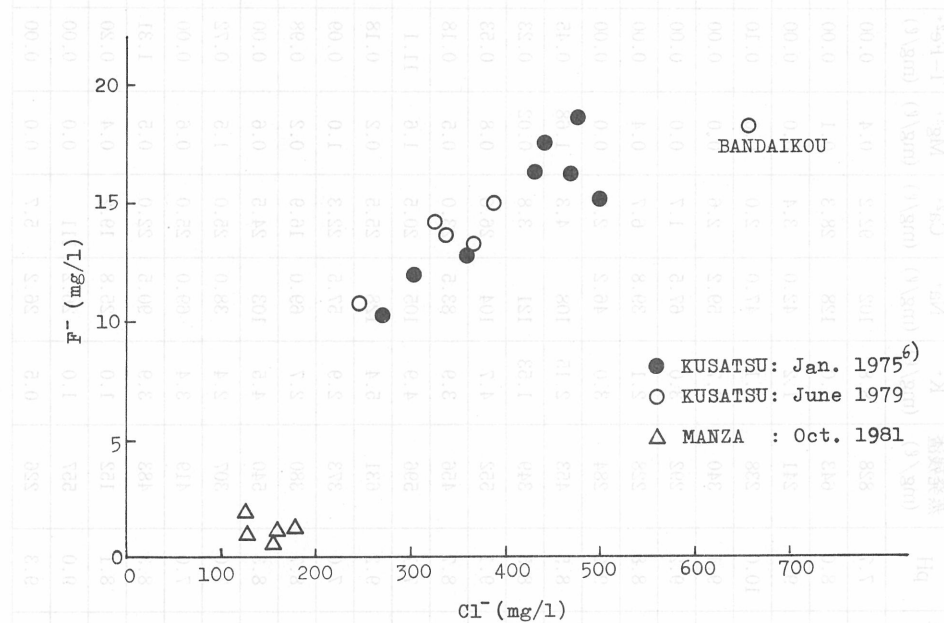


図2 Cl⁻とF⁻の関係

草津温泉の化学成分が、この20年間に減少方向にあることを、綿抜らは報告している⁷⁾。

図2の1975年と1979年の草津温泉の分析対象源泉は、必ずしも一致していないが、Cl⁻濃度の減少にともなって、F⁻濃度が減少する傾向にあることがわかる。

万座温泉のトリチウムの測定値は、16~22T.R.で、草津温泉より若干小さく、万座温泉の水の起源をmeteoric waterと推定すると⁸⁾、水-岩石の反応はより進行していると考えられる。しかし、フッ化物イオン濃度とF⁻/Cl⁻の比の値は、草津温泉より万座温泉は小さい。

Ellis & Mahonによれば、pHが中性付近におけるCaF₂の100~350℃付近の溶解度は、高温になるほど減少し、地熱水中のF⁻は、CaF₂の溶解度によって制限されている⁹⁾。万座温泉のフッ化物

イオンは、かなり高温の状態の時に供給され、meteoric water で希釈されたと考えることができる。利根川支流片品川流域の温泉は、フッ化物イオン含量の高いものが多い。丸沼、白根、戸倉、片品、土出、老神、越本、鎌田温泉の分析結果を表4に示した。鎌田温泉が14.6mg/lで、草津

表4 片品川流域の温泉の分析結果

* No.	温泉名	源 泉 名	泉 温 (°C)	pH	蒸発残渣 (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	T-Fe ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	F-/Cl-
7	丸沼	混合泉	48.0	7.7	828	8.8	102	92.2	0.4	0.00	96.8	282	153	1.3	0.013
8	白根	上の湯	61.0	8.0	643	6.0	128	28.3	0.1	0.00	95.2	220	89.1	8.2	0.086
9	戸倉	尾瀬の湯	26.0	9.9	241	1.2	42.0	3.4	0.0	0.00	30.7	59.0	76.3	2.0	0.065
"	"	水芭蕉の湯	30.9	10.0	238	1.1	47.0	2.0	0.0	0.10	32.8	47.6	94.6	3.35	0.10
10	片品	新井の湯	52.2	9.1	340	3.7	59.2	2.6	0.0	0.00	62.7	35.7	104	5.2	0.083
11	土出	萩の湯2号井	47.5	9.2	292	3.0	67.5	1.7	0.0	0.00	31.1	33.3	72.6	3.6	0.12
"	"	釈迦の湯	33.2	8.8	228	2.1	39.8	6.7	0.4	0.00	40.2	21.7	97.6	3.6	0.090
"	"	萩の湯	52.3	9.2	284	3.0	46.2	2.0	0.0	0.00	26.2	32.8	116	3.4	0.13
55	越本	てんぐ湯	25.7	8.5	453	2.15	108	4.3	1.68	0.45	69.6	6.7	322	7.95	0.11
56	鎌田	半瀬の湯	44.0	8.5	349	1.53	121	3.8	0.02	0.23	102.5	14.3	82.4	14.6	0.14
12	老神	1号泉	58.7	9.1	552	4.7	104	26.6	0.8	0.53	140.3	136	51.9	8.4	0.060
"	"	2号泉	51.5	8.7	456	3.9	83.5	23.0	0.5	0.18	100.8	127	36.6	6.5	0.064
"	"	3号泉	48.1	7.1	596	4.9	105	20.5	1.6	11.1	118.8	230	31.7	6.4	0.054
"	"	4号泉	56.2	9.2	631	5.4	128	25.5	0.2	0.18	162.9	180	53.7	9.9	0.061
"	"	5号泉	36.0	7.0	373	2.9	57.5	22.3	1.0	0.09	67.5	115	37.8	4.2	0.062
"	"	6号泉	46.2	8.7	380	2.7	69.0	16.9	0.2	0.98	74.6	110	51.9	5.7	0.076
"	"	7号泉	59.5	8.3	540	4.5	103	24.5	0.6	0.00	125.7	123	47.6	8.0	0.064
"	"	8号泉	29.0	7.0	307	2.4	38.0	25.0	1.5	0.72	41.8	106	34.2	2.2	0.053
"	"	9号泉	40.2	7.0	419	3.4	69.0	25.0	0.6	0.00	87.8	110	42.1	5.0	0.057
"	"	10号泉	52.4	8.3	483	3.9	90.5	22.0	0.5	1.31	117.4	127	36.6	7.3	0.062
"	"	薬師の湯	32.5	8.1	152	1.0	25.8	19.2	0.4	0.20	22.7	69.4	42.7	2.3	0.10
"	"	若乃湯	28.0	9.0	557	1.0	26.2	111	0.0	0.00	10.8	348	30.5	4.8	0.44
"	"	片品湯	24.8	9.3	226	0.5	26.2	5.7	0.0	0.00	25.4	49.5	39.7	5.8	0.23

* 図1と同じ

温泉について高い値を示している。丸沼温泉の1.3mg/lを除くと、これらの温泉のF⁻含量は、温泉法の限界値2mg/kgをすべて越えている。

これらの片品川流域の温泉のように、pHがアルカリ性であり、溶存物質量も少く、F⁻濃度の高い温泉は、四国領家変成帯^{10),11)}および山陽帯地域¹²⁾においてもみられる。

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。しかし、これらと共に先新第三紀の古期岩層も複雑に分布し、本地域がかつ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れている¹³⁾。

片品川流域の温泉のF⁻とCl⁻の関係を図3に、F⁻とpH、F⁻と泉温の関係を図4に示した。

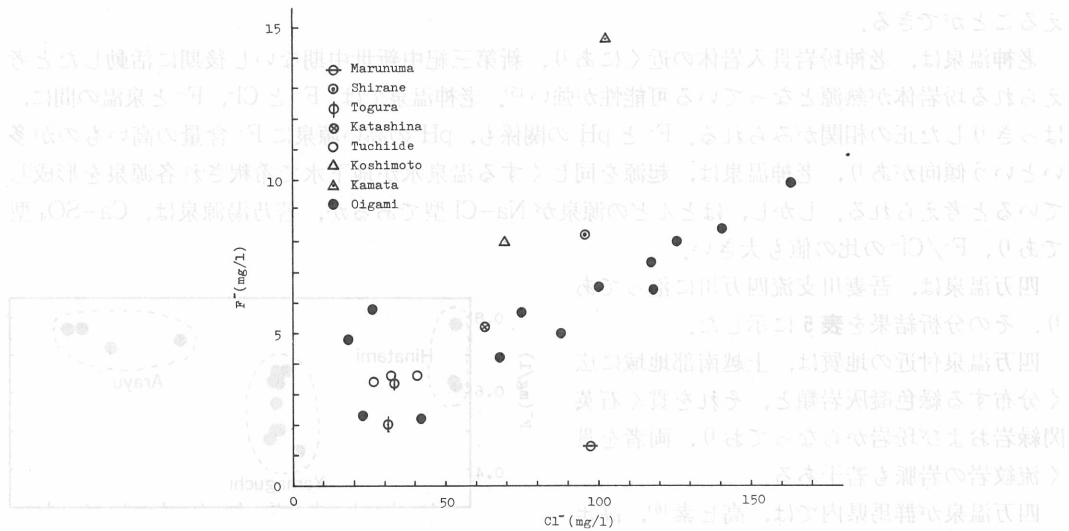


図3 F⁻とCl⁻の関係

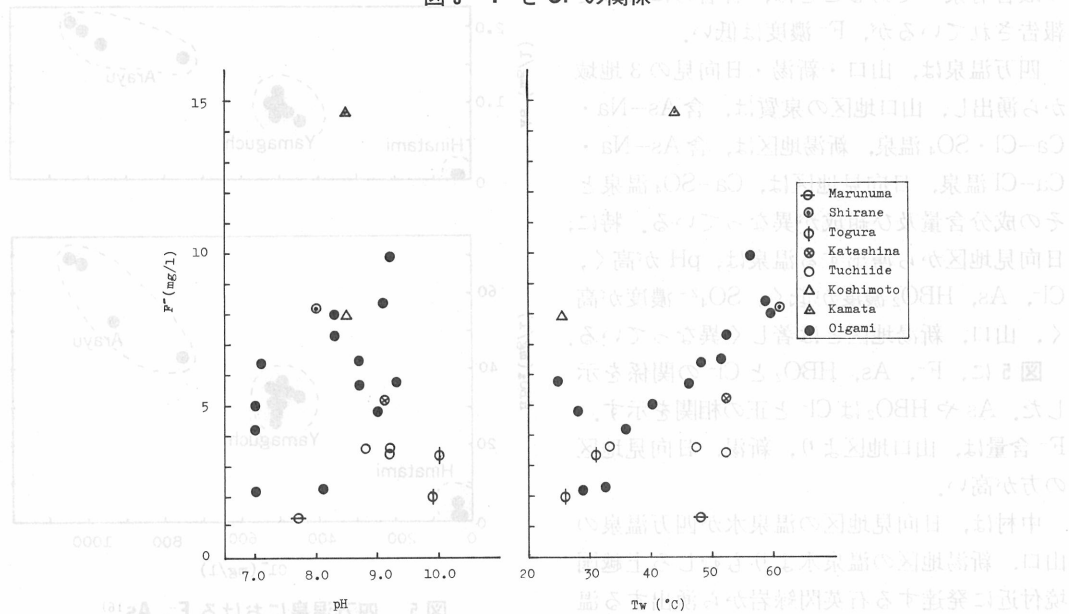


図4 F⁻とpH、泉温の関係

丸沼温泉と鎌田温泉を除くと、 F^- と Cl^- には正の相関がみられる。

鎌田温泉は、新期領家帯花崗岩に属する鎌田花崗岩より湧出し、 F^- 濃度が極めて高く、地下において温泉水の接触岩石中に F^- が高濃度含まれているのではないかと、又、pHや他の温泉水中の溶存成分の値から、 F^- に富んだ岩石との接触時間は、温泉水が地下に滞在している時間に比べると、比較的短いのではないかと推定される。

鈴木は、阿武隈山地に湧出するアルカリ性の溶存成分の少ない鉱泉の分析を行い、 F^- 濃度が比較的小さいことを示し、四国領家変成帯および山陽帯を構成する花崗岩中の F^- 含量が高く、阿武隈山地を構成する花崗岩の F^- 含量の低いことが、温泉水中の F^- 濃度に関連していると報告している¹⁴⁾。

丸沼温泉付近には、鬼怒川流紋岩類と、これに不整合におおわれる片品川流紋岩類が広く分布している¹⁵⁾。温泉水中の F^- 濃度が低い理由として、地質が異なることによる湧出機構の違いを考えることができる。

老神温泉は、老神玢岩貫入岩体の近くにあり、新第三紀中新世中期ないし後期に活動したと考えられる玢岩体が熱源となっている可能性が強い¹⁵⁾。老神温泉では、 F^- と Cl^- 、 F^- と泉温の間には、はっきりした正の相関がみられる。 F^- とpHの関係も、pHの高い源泉に F^- 含量の高いものが多いという傾向があり、老神温泉は、起源を同じくする温泉水が地下水で希釈され各源泉を形成していると考えられる。しかし、ほとんどの源泉がNa-Cl型であるが、若乃湯源泉は、Ca-SO₄型であり、 F^-/Cl^- の比の値も大きい。

四万温泉は、吾妻川支流四万川に沿ってあり、その分析結果を表5に示した。

四万温泉付近の地質は、上越南部地域に広く分布する緑色凝灰岩類と、それを貫く石英閃緑岩および玢岩からなっており、両者を貫く流紋岩の岩脈も若干ある。

四万温泉が群馬県内では、高ヒ素¹⁶⁾、高ホウ酸含有泉³⁾であることは、著者らによって報告されているが、 F^- 濃度は低い。

四万温泉は、山口・新湯・日向見の3地域から湧出し、山口地区の泉質は、含As-Na・Ca-Cl・SO₄温泉、新湯地区は、含As-Na・Ca-Cl温泉、日向見地区は、Ca-SO₄温泉とその成分含量及び組成が異なっている。特に、日向見地区から湧出する温泉は、pHが高く、 Cl^- 、As、HBO₂濃度が低く、SO₄²⁻濃度が高く、山口、新湯地区とは著しく異なっている。

図5に、 F^- 、As、HBO₂と Cl^- の関係を示した。AsやHBO₂は Cl^- と正の相関を示す。 F^- 含量は、山口地区より、新湯、日向見地区の方が高い。

中村は、日向見地区の温泉水が四万温泉の山口、新湯地区の温泉水よりもむしろ上越国境付近に発達する石英閃緑岩から湧出する温泉の化学成分に類似していると報告している¹⁷⁾。

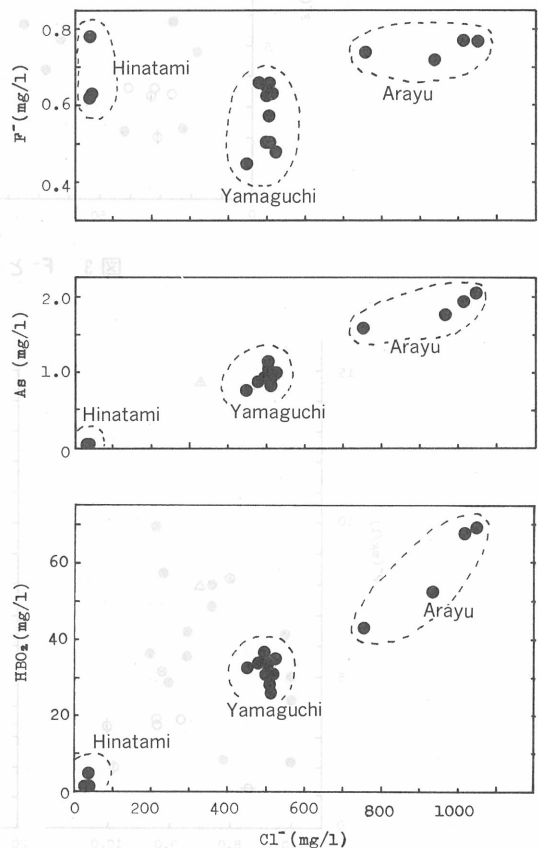


図5 四万温泉における F^- 、As¹⁶⁾、HBO₂³⁾と Cl^- の関係

表5 四万温泉分析結果

地区	源泉名	泉温(°C)	pH	蒸発残渣(mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	T-Fe ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	F ⁻ /Cl ⁻	
山	かかしの湯	59.5	7.2	1561	26.0	298	175	2.24	0.02	510	302	94.6	0.50	0.00098	
	四万館の湯	59.0	7.3	1518	23.0	290	178	2.06	0.61	504	300	94.0	0.52	0.0010	
	君の湯	54.0	7.3	1509	24.5	295	174	2.10	0.12	507	305	97.6	0.49	0.00097	
	三木屋第2の湯	54.0	7.4	1518	23.0	290	170	2.56	0.00	494	296	90.0	0.50	0.0010	
	神告の湯	53.0	7.2	1563	26.0	308	179	2.30	0.02	524	307	94.6	0.48	0.00092	
	菩薩の湯	59.0	7.2	1503	23.0	295	171	2.10	0.63	499	322	90.0	0.49	0.00098	
	塩の湯	60.0	7.2	1500	24.6	290	170	2.30	0.08	505	320	97.6	0.62	0.0012	
	常盤の湯	60.0	7.2	1506	24.6	305	174	2.40	0.00	513	307	100.7	0.63	0.0012	
	かじかの湯	58.5	7.4	1489	24.6	298	171	2.24	0.00	500	300	99.2	0.62	0.0012	
	緑の湯	56.0	7.4	1493	23.0	305	175	2.56	0.01	497	310	106.8	0.63	0.0013	
	長静館の湯	54.0	7.4	1522	23.0	305	180	2.30	0.02	507	310	97.6	0.64	0.0013	
	つばたやの湯	59.0	7.2	1536	23.1	315	163	2.35	0.00	505	335	88.5	0.66	0.0013	
口	泉屋の湯	52.5	7.2	1492	23.0	292	158	2.20	0.00	480	322	82.4	0.66	0.0014	
	山口館不老の湯	62.0	7.1	1545	23.3	309	158	2.25	0.02	499	382	79.3	0.65	0.0013	
	つばめの湯	59.0	7.2	1555	23.6	313	160	2.30	0.05	504	355	85.4	0.57	0.0011	
	田村館不老の湯	50.0	7.6	1397	21.5	260	153	2.06	0.00	450	285	85.4	0.45	0.0010	
	明治湯	78.0	6.4	2113	68.0	480	179	1.20	0.18	755	385	76.3	0.74	0.00098	
	岩根の湯	78.0	6.6	2359	81.5	563	161	1.80	0.33	934	333	80.8	0.72	0.00077	
	滝の湯	83.0	6.8	2570	101	618	163	1.44	0.32	1047	346	76.3	0.77	0.00074	
	龍宮の湯	74.0	6.4	2538	90.5	595	162	1.80	0.81	1015	328	72.0	0.77	0.00076	
	薬師の湯	53.5	8.9	1187	5.60	117	220	0.05	0.00	37.4	634	9.0	0.62	0.017	
	日向	御夢想の湯	57.0	8.9	1210	5.60	119	226	0.06	0.00	39.6	634	15.1	0.63	0.016
	見	山鳥の湯	64.5	8.2	1125	5.65	110	199	0.00	0.00	35.7	582	9.0	0.78	0.022

が、F⁻濃度およびF⁻/Cl⁻の比の値においても同様な傾向がみられる。

宝川、湯桧曾、谷川、水上、上牧、大峰、湯宿、猿ヶ京、新三国、川古、法師、沢渡、応徳、花敷、表万座、田代、四季、白岩、薬師、鳩の湯、湯の上、川中、塩川、伊香保、東軽井沢、磯部、大島、宝蔵寺、八塩温泉の分析結果を表6に示した。これらの温泉の中で、湯宿温泉のF⁻含量が高い。

今回分析を行った温泉水中のフッ化物イオン濃度を5段階に分けて、図6に示した。

草津温泉と、県北西部の片品川流域にある温泉のフッ化物イオン濃度が高く、県南部の冷鉱泉中のフッ化物イオン濃度が低いことがわかる。

表6 分析結果

* No.	温泉名	源泉名	泉温(℃)	pH	蒸発残渣 (mg/ℓ)	Cl ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ /Cl ⁻
2	宝川	1号井	51.0	7.6	375	81.3	3.18	0.039
4	湯桧曾	薬師の湯	52.0	7.4	379	99.9	0.66	0.0066
		貞任の湯	53.5	8.2	503	139	0.72	0.0052
5	谷川	孤峰の湯	61.5	8.2	602	114	0.68	0.0060
		荘淳子源泉	30.0	7.8	1756	173	1.75	0.010
		大学の湯	39.0	8.5	242	38.4	0.50	0.013
		共同通信の湯	29.5	7.0	272	55.2	0.33	0.0060
		憩の湯	39.0	7.8	304	50.7	0.35	0.0069
		鶴の湯	39.0	8.4	406	73.9	0.47	0.0064
		亀の湯	54.0	8.4	625	112	0.61	0.0054
		御裳濯の湯	44.5	8.3	985	107	0.55	0.0051
		雫の湯	35.0	8.2	187	25.4	0.23	0.0091
		岩間の湯	43.4	7.6	515	93.9	0.50	0.0053
		清の湯	49.5	8.2	728	108	0.51	0.0047
		不盡の湯	52.0	8.2	863	109	0.55	0.0050
		薬師の湯	44.0	8.0	723	90.6	0.47	0.0052
		河鹿の湯	49.1	8.2	1109	110	0.59	0.0054
		螢の湯	44.5	7.9	1047	106	0.62	0.0058
		不老泉	39.5	8.2	767	82.6	0.47	0.0057
		峰岸の湯	37.0	8.4	534	98.2	0.51	0.0052
		谷の湯	38.0	8.0	333	49.4	0.31	0.0063
		不動湯	60.0	8.7	509	88.6	0.54	0.0061
		荘英明源泉	46.0	8.5	533	135	1.15	0.0085
6	水上	不動の湯	49.0	7.9	1474	148	2.03	0.014
		天狗の湯	46.5	7.2	1989	80.7	3.46	0.043
		旧湯	46.0	7.8	1303	125	1.85	0.015
		新湯	36.5	7.6	706	67.9	0.99	0.015
		塩屋源泉	32.0	7.7	1059	94.3	2.38	0.025
		横吹の湯	27.9	7.9	610	44.7	2.15	0.048
14	上牧	新湯1号泉	42.5	7.6	1451	302	3.18	0.011
16	大峰	堤の湯	27.6	7.8	200	2.7	1.49	0.55
18	湯宿	洗湯	62.0	7.3	1443	131	4.2	0.032
		窪湯	63.0	7.2	1480	124	4.1	0.033
		小滝の湯	42.0	7.2	1368	112	4.1	0.037
		大滝の湯	45.0	7.6	1162	90.3	3.4	0.038
19	猿ヶ京	村有1号泉	63.5	7.2	1717	387	2.4	0.0062
		県有泉	39.0	7.3	1079	134	1.6	0.012
		三国の湯	35.0	7.7	803	167	2.2	0.013
		湯島	62.0	7.6	1706	155	2.2	0.014
		湖城閣泉	51.3	7.3	1150	216	2.5	0.012
		藤生1号泉	60.5	7.5	1720	403	2.3	0.0057
		藤生2号泉	46.9	7.2	1139	244	2.8	0.011
		村有2号泉	28.2	7.7	342	21.0	0.2	0.0095

* No.	温泉名	源泉名	泉温(°C)	pH	蒸発残渣 (mg/ℓ)	Cl ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ (mg/ℓ)	F ⁻ /Cl ⁻
20	新三国	新三国	29.0	7.6	119	3.2	0.29	0.091
21	川古	川古の湯	34.0	7.3	1539	113	1.4	0.012
22	法師	寿の湯	41.5	8.0	1296	101	0.78	0.0077
24	沢渡	県有泉	55.0	8.2	1145	182	0.85	0.0047
26	応徳	昭和の湯	53.5	8.0	1064	182	0.90	0.0049
27	花一敷	川端の湯	45.0	7.2	1412	146.8	1.17	0.0080
31	表万座	米無源泉	17.2	2.2	2512	11.5	2.5	0.22
33	田代	しぶの湯1号	34.0	7.0	2091	765	0.10	0.00013
36	四季	1号泉	29.2	7.4	608	20.4	0.29	0.014
		2号泉	33.5	8.2	702	31.1	0.50	0.016
37	白岩		50.5	8.0	3004	1025	2.05	0.0020
38	薬師		43.0	7.4	3459	1007	0.50	0.00050
39	鳩の湯		40.0	7.1	3356	944	0.60	0.00064
40	湯の上	神の湯	40.5	6.8	3438	781	0.72	0.00092
		神告の湯	55.0	6.7	3541	917	0.48	0.00052
41	川中	美人湯	34.8	7.4	1644	14.3	0.71	0.050
42	塩川	恵の湯	44.4	9.0	1214	547	1.73	0.0032
43	伊香保	本線	45.3	5.8	1167	140.2	0.09	0.00064
46	東軽井沢	ユタカの湯	32.8	8.6	1939	251	1.65	0.0066
48	磯部	R4号井	24.5	7.6	25935	11670	0.45	0.000039
50	大島	榊の湯	10.0	8.4	548	99.1	0.53	0.0053
51	宝蔵寺	弥陀の湯	13.0	6.2	716	305	0.15	0.00049
52	八塩	神水館の湯	—	7.0	22113	9738	0.24	0.000025

* 図1に同じ
K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻の分析値は、文献 3) 参照

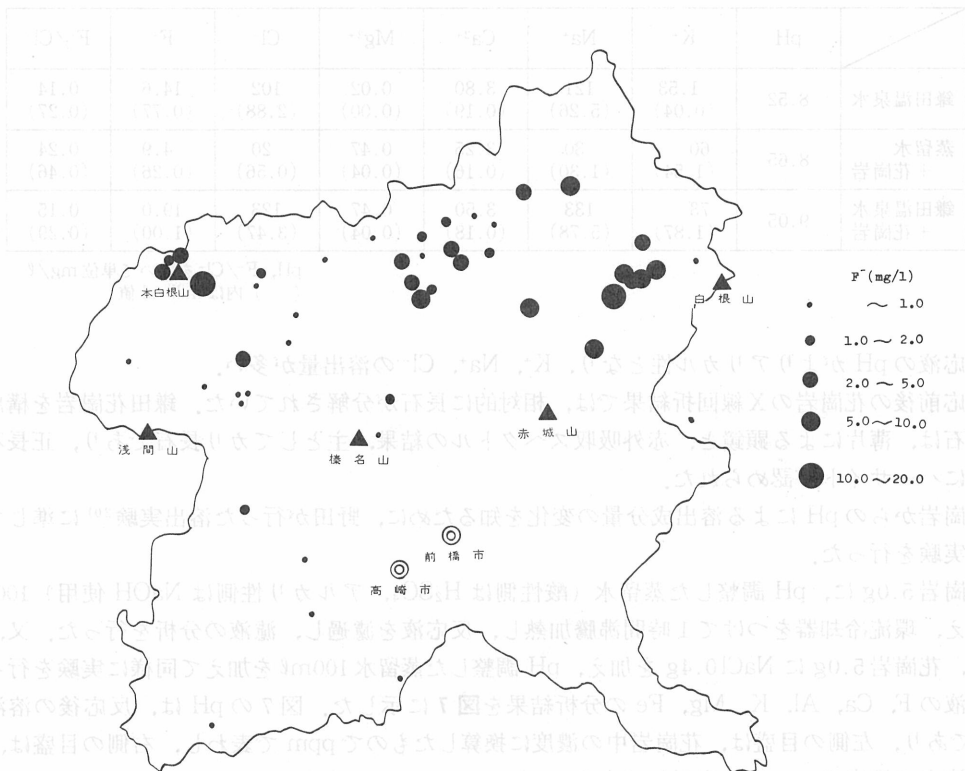


図6 群馬県下の温泉水中のF⁻含量分布

5. 鎌田花崗岩の溶出実験

鎌田温泉は、昭和55年に片品川支流大滝川右岸の利根郡片品村大字鎌田字上半瀬に、700m 温泉ボーリングを行い、動力揚湯で150ℓ/minの湧出をみた。ボーリングコアは、ほとんど花崗岩であった。この鎌田花崗岩は、領家変成帯の延長上にあり、新时期領家帯花崗岩に属する。

花崗岩質岩石中のフッ素は、カルク・アルカリ花崗岩よりもアルカリ花崗岩の方に多く含まれ、大部分は黒雲母中にあり、黒雲母や角閃石のフッ素は、分化の進んだ後期の岩石ほど多くなっていると報告されている¹⁸⁾。

KANISAWA et al. は、領家帯花崗岩中のフッ素濃度を、古期領家帯花崗岩は180~875ppm (平均483ppm)、新时期領家帯花崗岩は318~1110ppm (平均514ppm)と報告し、この含有量の差は、主として黒雲母のフッ素含量によるものであるとしている¹⁹⁾。

Ellis & Mahon は、ニュージーランドの火山岩と堆積岩を用いて、熱水に抽出される元素について研究し、岩石中のフッ素が、熱水変質を受けていない前でさえ容易に水中に溶け出すことを示した⁹⁾。

鎌田温泉のボーリングコアの花崗岩（以下、単に花崗岩という）を、325メッシュ以下にして実験を行った。

花崗岩5.0gに、蒸留水又は鎌田温泉水100mlを加え、還流冷却器を付けて1時間沸騰加熱し、反応液を濾過し、濾液の分析を行い、その結果を表7に示した。

表7 分析結果

	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	F ⁻	F ⁻ /Cl ⁻
鎌田温泉水	8.52	1.53 (0.04)	121 (5.26)	3.80 (0.19)	0.02 (0.00)	102 (2.88)	14.6 (0.77)	0.14 (0.27)
蒸留水 +花崗岩	8.65	60 (1.54)	30 (1.30)	3.25 (0.16)	0.47 (0.04)	20 (0.56)	4.9 (0.26)	0.24 (0.46)
鎌田温泉水 +花崗岩	9.05	73 (1.87)	133 (5.78)	3.50 (0.18)	0.47 (0.04)	123 (3.47)	19.0 (1.00)	0.15 (0.29)

pH, F⁻/Cl⁻を除いて単位mg/ℓ
()内はmillival値

反応液のpHがよりアルカリ性となり、K⁺, Na⁺, Cl⁻の溶出量が多い。

反応前後の花崗岩のX線回折結果では、相対的に長石が分解されていた。鎌田花崗岩を構成する長石は、薄片による顕鏡と、赤外吸収スペクトルの結果、主としてカリ長石であり、正長石とともにパーサイトが認められた。

花崗岩からのpHによる溶出成分量の変化を知るために、野田が行った溶出実験²⁰⁾に準じて、次の実験を行った。

花崗岩5.0gに、pH調整した蒸留水（酸性側はH₂SO₄、アルカリ性側はNaOH使用）100mlを加え、環流冷却器をつけて1時間沸騰加熱し、反応液を濾過し、濾液の分析を行った。又、同時に、花崗岩5.0gにNaCl0.4gを加え、pH調整した蒸留水100mlを加えて同様に実験を行った。

濾液のF, Ca, Al, K, Mg, Feの分析結果を図7に示した。図7のpHは、反応後の溶液のpHであり、左側の目盛は、花崗岩中の濃度に換算したものでppmで表わし、右側の目盛は、反応溶液中の濃度でmg/ℓで表示してある。

Fe, Ca, Mgがアルカリ性で水酸化物の沈殿を作るために、反応溶液中ではほとんど検出され

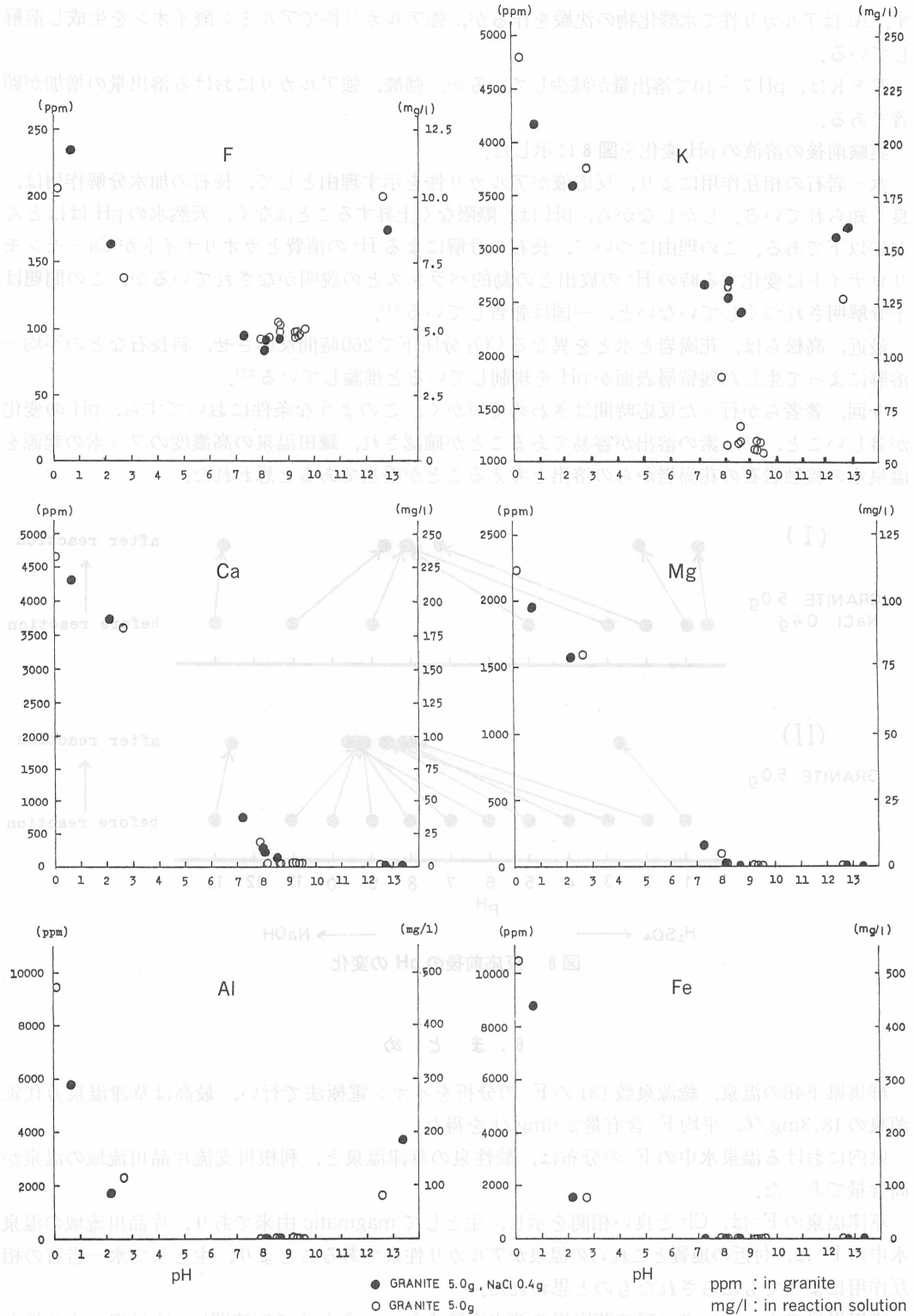


図7 pHによる溶出量の変化

ず、Alはアルカリ性で水酸化物の沈殿を作るが、強アルカリ性でアルミン酸イオンを生成し溶解している。

FとKは、pH 7~10で溶出量が減少しているが、強酸、強アルカリにおける溶出量の増加が顕著である。

実験前後の溶液のpH変化を図8に示した。

水-岩石の相互作用により、反応液がアルカリ性を示す理由として、長石の加水分解作用は、良く知られている。しかしながら、pHは、際限なく上昇することはなく、天然水のpHはほとんど10以下である。この理由について、長石の分解による H^+ の消費とカオリナイトがCa-モンモリロナイトに変化する時の H^+ の放出との動的バランスとの説明がなされているが、この問題は、十分解明されつくしていないと、一國は報告している²¹⁾。

最近、高松らは、花崗岩と水とを異なる CO_2 分圧下で260時間反応させ、斜長石などの不均一溶解によって生じた残留層表面がpHを規制していると推論している²²⁾。

今回、著者らが行った反応時間はきわめて短かく、このような条件においてすら、pHの変化が著しいこと、フッ素の溶出が容易であることが確認され、鎌田温泉の高濃度のフッ素の起源を温泉水の接触岩石の花崗岩からの溶出と考えることが妥当であると思われた。

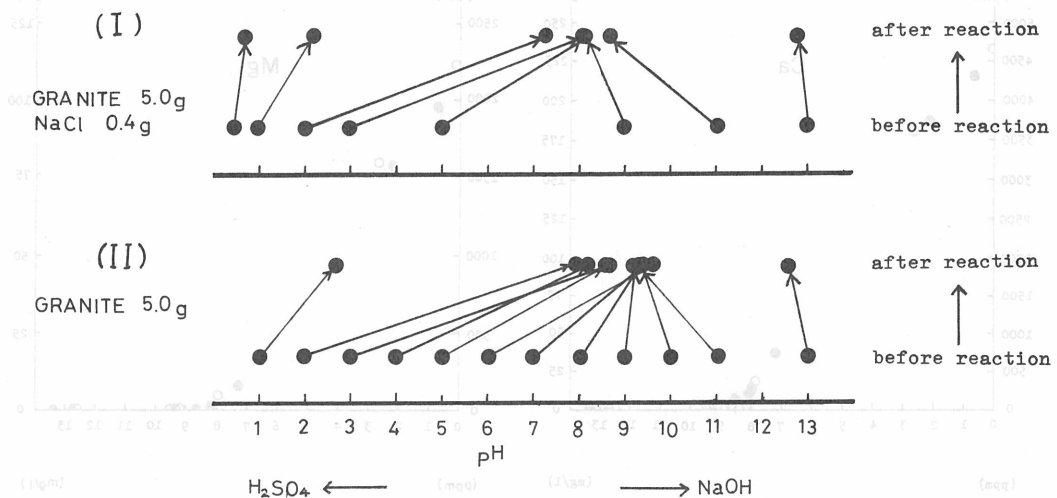


図8 反応前後のpHの変化

6. まとめ

群馬県下46の温泉、総源泉数131の F^- の分析をイオン電極法で行い、最高は草津温泉万代鉦源泉の $18.3mg/l$ 、平均 F^- 含有量 $2.6mg/l$ を得た。

県内における温泉水中の F^- の分布は、酸性泉の草津温泉と、利根川支流片品川流域の温泉が高含量であった。

草津温泉の F^- は、 Cl^- と良い相関を示し、主としてmagmatic由来であり、片品川流域の温泉水中の F^- は、付近の地質とこれらの温泉がアルカリ性泉であることより、主として水-岩石の相互作用によってもたらされたものと思われた。

鎌田温泉のボーリングコアの花崗岩の溶出実験を行い、きわめて短時間にpHはアルカリ性となり、Fも容易に溶出されることより、鎌田温泉の高濃度の F^- を、その接触岩石の花崗岩起源

と推察した。

謝 辞

本研究を行うにあたり、様々な御助言ならびに文献をいただきました東北大学教養部鈴木励子先生、群馬大学工学部・赤岩英夫博士、東京大学教養学部・綿拔邦彦博士、秋田大学鉱山学部松葉谷 治博士、地質調査所・野田徹郎博士、東邦大学・高松信樹先生、群馬大学教育学部・飯島静男氏に感謝するとともに、X線回折を行って下さった群馬県衛生公害研究所・関 茂雄氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 奥野久輝：日化誌，**63**（8号），871～877（1942）
- 2) 松浦新之助，国分信英：“フッ素の研究”東京大学出版会（1973）
- 3) 酒井幸子：温泉科学，**31**，4号，128～138（1981）
- 4) 環境庁自然保護局監修：“鉱泉分析法指針（改訂）”温泉工学会（1978）
- 5) 綿拔邦彦，高野穆一郎：温泉工学会誌，**8**，No.1，9～15（1971）
- 6) 野口喜三雄，相川嘉正，樽井茂樹，内藤哲也：温泉科学，**26**，1号，26～33（1975）
- 7) 綿拔邦彦，高野穆一郎，斉藤佳子：第34回日本温泉科学会大会一般講演要旨（8），（1981）
- 8) 松葉谷治，酒井 均，日下部実，佐々木昭：岡山大学温泉研究所報告，50号，17～24（1980）
- 9) A. J. Ellis & W. A. J. Mahon：Geochim. Cosmochim. Acta，**28**，1323～1357（1964）
- 10) 高津寿雄，中須賀仁，河淵計明：温泉科学，**11**，2～3号，34～37（1960）
- 11) 高津寿雄，宮久三千年，御手洗清：温泉科学，**18**，1号，22～27（1967）
- 12) 山本弘捷，大西 昇，市川省吾，畑 宏：岡山県環境保健報，**3**，307～314（1979）
- 13) 須藤定久，木崎喜雄：“群馬県温泉協会学術調査研究報告”（1978）
- 14) 鈴木励子：地球化学，**13**，25～31（1979）
- 15) 木崎喜雄，飯島静男：“群馬県温泉協会学術調査研究報告”（1978）
- 16) 酒井幸子，滝島常雄：温泉科学，**26**，1号，13～25（1975）
- 17) 中村久由：地質調査報告第192号，地質調査所（1962）
- 18) 蟹沢聰史，青木謙一郎：岩石鉱物鉱床学会誌特別号，2号，325～333（1980）
- 19) Satoshi KANISAWA, Hisao TANAKA & Yutaka NAKAI：J. Geol. Soc. Japan, Vol. 85, No. 3, 123～134（1979）
- 20) 野田徹郎：大分県温泉調査報告，第22号，66～74（1971）
- 21) 文部省科学研究費総合研究（A）「水-岩石相互作用に関する地球化学的研究」シンポジウム要旨集（1980. 8. 東京）
- 22) 高松信樹，下平京子，今橋正征，吉岡龍馬：地球化学，**15**，69～76（1981）