

(日本化学会誌, 1995, (8), p. 656~659)

© 1995 The Chemical Society of Japan

## 草津白根山地域温泉水中のハロゲン化物イオンの濃度

(1995年4月12日受理)

山野眞由美・小坂知子・大井隆夫\*・小坂丈予\*\*

### 1 緒 言

草津白根山は日本有数の火山であり、その火山活動に伴い同地域には草津温泉、万座温泉に代表されるように多数の温泉が存在する。それら温泉水は一般に酸性が強い。また、草津白根山の山頂には火口湖(湯釜)があり、その湖水もまた強酸性である。このように、草津白根山地域には地球化学的関心の高い対象が多く存在するため、同地域の陸水に関して、様々な地球化学的研究が行われてきている。例えば、小坂<sup>1)</sup>は、同地域の温泉水・湖沼・河川水につき溶存成分などの広範な測定結果を報告している。また最近では、温泉水中のランタノイド元素に関する研究<sup>2)</sup>もある。

本研究では特に同地域温泉水に関しハロゲン元素(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)について報告する。ハロゲン元素は、マグマよりガス成分として上昇する途中において、HF、HClなどが岩石と一部反応するが、その影響は比較的少なく、供給源の成分比を比較的良好に残しているといわれている<sup>3)</sup>。

### 2 測 定

採水地点を図1に示す。草津温泉で4(図1の1~4)、万座温泉で6(5~10)、その他で2(11, 12)の計12源泉での温泉水と湯釜湖水を採取した。また、現地において採水と同時に気温、水温、pH、酸化還元電位の測定、鉄(II)定量のための発色固定を

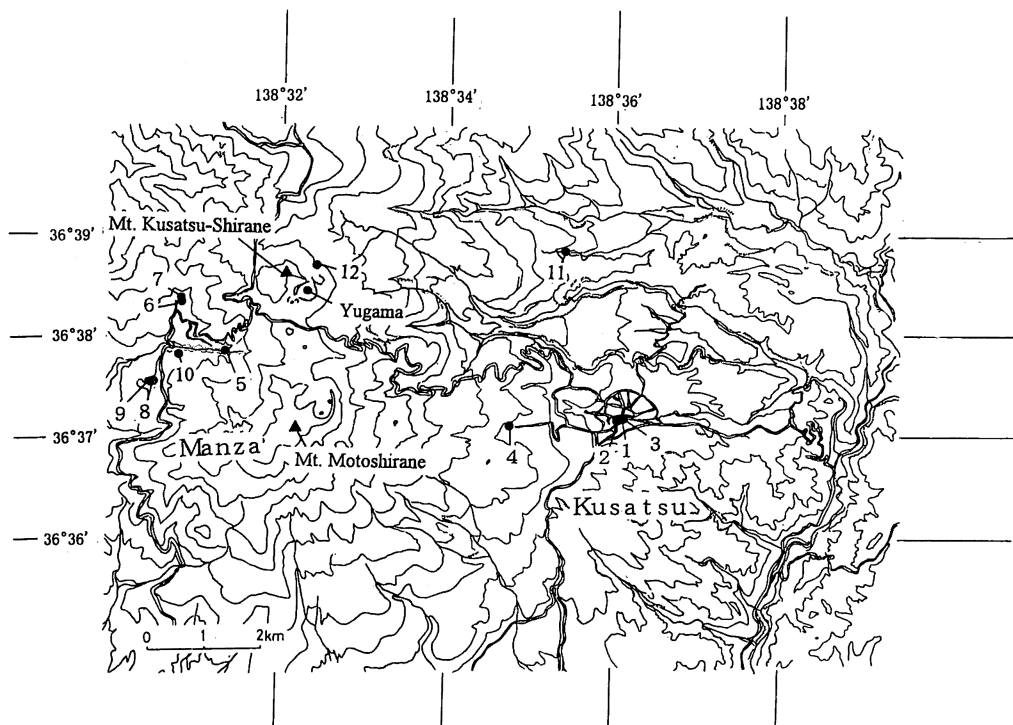


Fig. 1 Sampling locations

- 1, Kusatsu-Yubatake; 2, Shirahata; 3, Jizo;
- 4, Bandaiko; 5, Okumanza; 6, Manza-Yubatake;
- 7, Manza-Rotenburo; 8, Shakunage-Chudan;
- 9, Shakunage-Gedan; 10, Manza-Karafuki;
- 11, Anajigoku; 12, Sancho-Kitagawa

上智大学理工学部化学科, 102 東京都千代田区紀尾井町

\*\* 玉川大学農学部, 194 町田市玉川学園

行った。

試料水中のハロゲン化物イオンはイオンクロマトグラフ法により行った。測定装置はDIONEX社製2000iであり、カラムとしてHPIC-AS4Aを、ガードカラムとしてHPIC-AG4Aを使用した。また、検出器として、フッ化物イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオンについては伝導度検出器、臭化物イオンについては伝導度検出器あるいはUV検出器を用いた。溶離液は通常1.8 mM (1 M=1 mol/dm<sup>3</sup>) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>との混合溶液を用いた。フッ化物イオンでは濃度が1 mg/dm<sup>3</sup>以下の場合には溶離液として1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>を使用した。この場合検出限界は数十μg/dm<sup>3</sup>であった。塩化物イオンの検出限界は数十μg/dm<sup>3</sup>であるが、塩化物イオンは通常検出限界よりはるかに高濃度であるため、特に問題になることはなかった。臭化物イオンの検出限界は伝導度検出器の場合数十μg/dm<sup>3</sup>、UV検出器の場合数μg/dm<sup>3</sup>であり、一般的にUV検出器の方が良好な結果が得られた。ヨウ化物イオンの場合には、溶離液として8.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を使用した。検出限界は数百μg/dm<sup>3</sup>であった。なお、検出限界は共存する他成分に依存しており、上記のものはおよその目安である。

ハロゲン以外の成分は前報の方法<sup>4)</sup>により測定した。ただし、

本論文はハロゲンについての議論に焦点をしばっているため、他元素の定量値、酸化還元電位測定値などの記載は省略する。

### 3 結果と考察

表1に1991年7月に採取した源泉水についての測定結果をまとめた。表に示すとおりフッ化物イオン、塩化物イオンはすべての試料で定量され、最も低濃度(mg/dm<sup>3</sup>単位)のヨウ化物イオンでも9試料で検出、定量された。4種のイオン中では当然のことながら塩化物イオンが最も高濃度で、数mg/dm<sup>3</sup>から数百mg/dm<sup>3</sup>の範囲であった。また、源泉水の中では、万座空噴源泉水が最もハロゲン化物イオンに富んでいた。

塩化物イオン以外のハロゲン化物イオンと塩化物イオンとの濃度間の相関係数はF/Clで0.94、Br/Clで0.93、I/Clで0.92となり、測定点は少ないものの、天然試料としては非常に高い相関係数値を示した。これは、草津白根山地域温泉水中のハロゲン化物イオンの大部分が同一起源であることを示唆している。同地域の温泉水は火山性温泉水に分類されており、従って温泉水中のハロゲン化物イオンの大部分は草津白根山の火山活動によってもたらされていると考えられる。しかし、同地域で各ハロゲンが火山性発散物中でどのような化学形態をとり、温泉水成分として取り込

Table 1 Contents of halide ions of the hot spring waters examined

Hot spring	No. in Fig. 1	Sampling date	Water temp/°C	pH	F <sup>-</sup> /mg dm <sup>-3</sup>	Cl <sup>-</sup> /mg dm <sup>-3</sup>	Br <sup>-</sup> /mg dm <sup>-3</sup>	I <sup>-</sup> /mg dm <sup>-3</sup>
Kusatsu-Yubakake	1	'91.7.25	56.3	2.06	9.27	311	0.73	0.3
Shirahata	2	'91.7.25	56.2	2.08	8.27	311	0.72	0.5
Jizo	3	'91.7.25	54.7	2.06	8.40	286	0.68	0.4
Bandaiko	4	'91.7.25	95.2	1.68	14.9	772	2.46	2.6
Okumanza	5	'91.7.26	50.8	2.98	1.70	57.6	0.14	0.1
Manza-Yubatake	6	'91.7.26	76.6	2.43	1.37	147	0.59	0.4
Manza-Rotenburo	7	'91.7.26	36.6	2.38	0.38	46.2	0.18	0.1
Shakunage-Chudan	8	'91.7.26	71.7	2.26	0.16	3.51	0.03	—
Shakunage-Gedan	9	'91.7.26	93.3	7.63	0.21	1.26	—	—
Manza-Karafuki	10	'91.7.31	94.9	1.42	15.8	794	4.12	2.5
Anajigoku	11	'91.7.27	26.6	2.36	3.64	378	0.75	0.2
Sancho-Kitagawa	12	'91.7.31	93.8	2.21	1.12	1.84	—	—

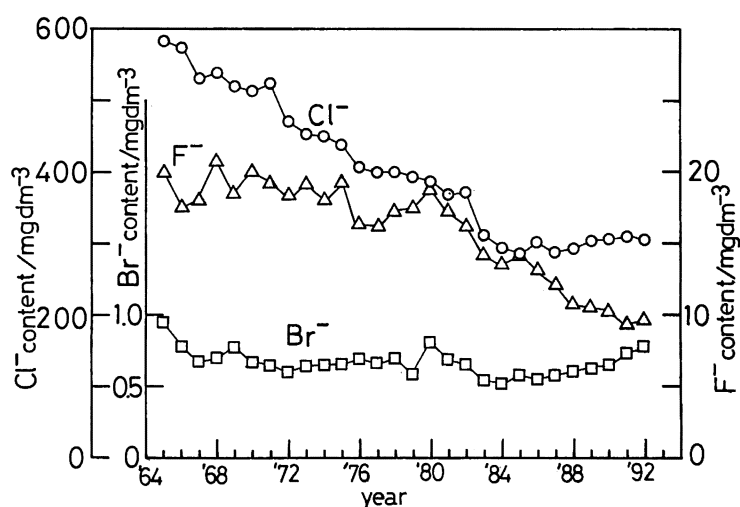


Fig. 2 Secular changes in contents of fluoride, chloride and bromide ions of Kusatsu-Yubatake hot spring water since 1965

まれるかは明確ではない。一般的にはハロゲン化水素が考えられるが、それらは地下で水と接触すれば直ちに水に取り込まれ、地表で検出するのは難しい。ただし、塩化水素は同地域の噴気孔ガス中に小量検出されることがある<sup>1)</sup>。

塩化物イオン濃度が  $10 \text{ mg/dm}^3$  以上の温泉水中のハロゲン化物イオン間の重量比は、単純平均で  $\text{F/Cl}$  で  $2.02 \times 10^{-2}$ ,  $\text{Br/Cl}$  で  $3.1 \times 10^{-3}$ ,  $\text{I/Cl}$  で  $2 \times 10^{-3}$  であった。本邦温泉水中の  $\text{F/Cl}$  比は温泉水により大きく異なることが報告されているが<sup>5)</sup>, 草津白根山地域温泉水での値は比較的的平均的な値である。 $\text{Br/Cl}$  比は全国的にも比較の変動が小さいが<sup>6)7)</sup>, 本研究の結果もその変動の範囲内である。また  $\text{I/Cl}$  ではヨウ素含量が異常に大きい温泉水の場合を除くと、全国的にみてやや大きめの値である。

フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオンにつき、草津湯畑における1965年から1992年にかけての経年変化、万代鉱における1975年から1992年にかけての経年変化、および草津白根山の火山活動の影響を最も強く受けていると考えられる湯釜における1967年から1992年にかけての経年変化をそれぞれ図2、図3、図4に示す。草津湯畑水の主溶存成分は年々減少傾向にあることが以前から指摘されているが<sup>1)</sup>, フッ化物イオン、臭化物イオンといった微量成分についても同様な傾向がみられる。ただし、最近の測定値に限ってみると塩化物イオン、臭化物イオンについては1980年代後半から若干の増加がみられる。ナトリウムイオン、カリウムイオンといった陽イオン成分にも同様な傾向が観測されており今後の変化が注目される。一方、万代鉱源泉水では1975年以降顕著な溶存成分の減少は観測されない。むしろ1982, 3年頃より塩化物イオン、臭化物イオンについては増加傾向にあり、これは一価の陽イオンの傾向と一致しており<sup>2)</sup>, 湧出経路の変更等が考えられる。また湯釜湖水についても、1989年より各ハロゲン化物イオンとも増加の傾向がみられる。これは、草津白根山における1967年以降の噴火<sup>8)</sup>と異なった形の活動の活性化とも考えられるが、つまびらかではない。今後も、観測を継続していく必要があろう。

本研究の一部は財団法人河川環境管理財団の研究助成を受けて行われた。

- 1) 小坂丈子, 草津温泉誌自然・科学編, 草津町(1984).
- 2) Y. Kikawada, T. Oi, T. Honda, T. Ossaka, H. Kakihana, *Geochem. J.*, **27**, 19(1993).

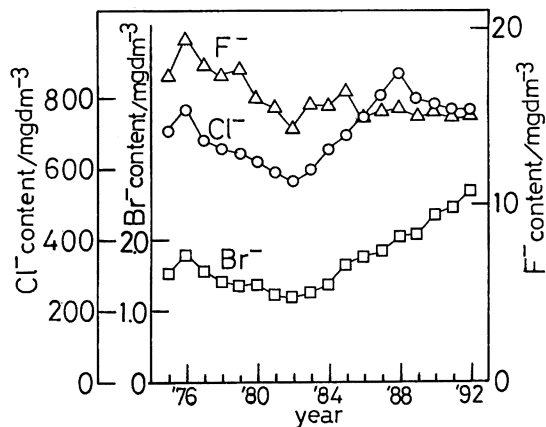


Fig. 3 Secular changes in contents of fluoride, chloride and bromide ions of Bandaiko hot spring water since 1975

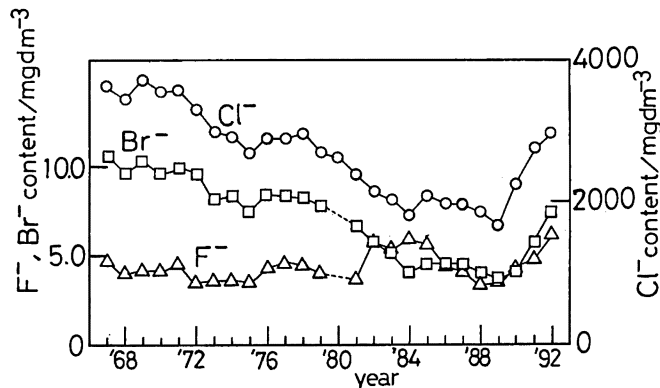


Fig. 4 Secular changes in contents of fluoride, chloride and bromide ions of Yugama lake water since 1967

- 3) 岩崎岩次, 温泉科学, **27**, 42(1976).
- 4) 大井隆夫, 小坂知子, 平塚庸治, 山崎智廣, 垣花秀武, 小坂丈子, 日化, **1991**, 478.
- 5) 國分信英, 電気通信大学紀要, **1**, 173(1988).
- 6) 太秦康光, 那須義和, 日化, **81**, 405(1960).
- 7) 吉川恭三, 志賀史光, 岩上寿子, 大分県温泉調査研究会報告, **16**, 32(1965).
- 8) 小坂丈子, 平林順一, 第2回草津白根火山集中総合観測報告書, (1985), pp. 3-17.

—Note—

Contents of Halide Ions of Hot Spring Waters in the Kusatsu-Shirane Volcano Area

Mayumi YAMANO, Tomoko OSSAKA, Takao OI\* and Joyo OSSAKA\*\*

*Department of Chemistry, Sophia University; 7-1 Kioicho, Chiyoda-ku,  
Tokyo 102 Japan*

*\*\*Faculty of Agriculture, Tamagawa University; Tamagawagakuen,  
Machida-shi 194 Japan*

Contents of halide ions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  and  $I^-$ ) of twelve hot spring waters in the Kusatsu-Shirane volcano area were determined using ion chromatography. High correlations were observed among those ions, which indicated that they were of the same origin, that is, they were all derived by the volcanic activity of Mt. Kusatsu-Shirane. Secular changes in  $F^-$ ,  $Cl^-$  and  $Br^-$  contents of Kusatsu-Yubatake and Bandaiko hot spring waters and Yugama lake water since around 1970 were presented. Increases in most of those contents are observed in recent years.

~~~~~