

紀伊半島中南部温泉水中のフッ素含有量

阿部喜久男*

ABE, K. (1986) Fluoride ion content of the hot spring waters in the central and southern parts of the Kii Peninsula, Wakayama Prefecture, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 37 (9), p. 479-489.

Abstract : Twenty-two samples of the hot spring waters which were collected from the central and southern parts of the Kii Peninsula in Wakayama Prefecture, were studied geochemically, with emphasis on fluoride ion content. Fluoride ion was determined using fluoride ion-selective electrode. The results are summarized as follows:

(1) Chemical natures of the hot spring waters are classified into two types by the key diagram.

i) Carbonate alkali type; Yusenji, Totsukawa, Ryujin, Yunomine, Kawayu and Watase spas.

ii) Noncarbonate alkali type; Yunokuchi, Katsuura, Yukawa and Shirahama spas.

(2) Fluoride ion content ranged from 1.77 to 10.0 mg/l, and the mean value was 6.60 mg/l. These values are higher than those of other spas except for the Kusatsu, Gero and Dogo spas, and are nearly equal to those of Ureshino, Takeo and Iizaka spas (cf. Table 3-1 and 3-2).

(3) Fluoride ion content is generally correlated positively with temperature of the hot spring water, whereas pH values, chloride and calcium ion contents tend to decrease with increasing of fluoride ion content.

(4) The origin of fluoride ion in the hot spring water has not been clarified in this study. So, further investigation is necessary especially on the contribution of fluorine-containing minerals in host rocks.

要 旨

紀伊半島中南部に点在する 10 温泉地から 22 試料を採取し、化学分析を行い、フッ素イオン含有量を中心とした地球化学的検討を行った。

キーダイヤグラムからみると、湯泉地・十津川・竜神・湯の峰・川湯・渡瀬の各温泉は炭酸塩アルカリ型、湯の口・勝浦・湯川・白浜の各温泉は非炭酸塩アルカリ型である。

フッ素イオン含有量は平均 6.60 mg/l であり、泉温、pH とほぼ正相関を示すが、塩素イオン、カルシウムイオンとは負相関の傾向がある。

フッ素イオンの起源については明らかではないが、湧出母岩中のフッ素含有鉱物(例えば、黒雲母、ほたる石、りん灰石など)について検討する必要がある。

1. 緒 言

紀伊半島中南部地方に点在する温泉群(以下、南紀温泉群という)は、泉質の変化に富み、第四紀火山が存在していないにもかかわらず高温の温泉が数多く分布していて、わが国の温泉の中でも興味深いものであり、地質学的・地球化学的研究も盛んに行われている(例えば、中村ら, 1962; 中沢, 1968; 吉野, 1969; 高橋ら, 1977; 高橋・佐藤, 1979)。

筆者は、本邦各地温泉水の化学成分について研究を進めているが、今回は南紀温泉群温泉水の化学分析を行い、特にフッ素イオン含有量に着目して検討を行った。

温泉水の化学分析値は、非常に沢山報告されているが、フッ素イオンの分析値が記載されているものはまだまだ数が少ない。これは一般に含有量が 1 mg/l 以下と少ないこと、定量方法が他のハロゲン元素に比べて煩雑な操作を必要とすることも原因の一つであろう。しかし、温

* 技術部

泉水中のフッ素イオンの挙動は、地球化学的及び衛生学的(環境問題も含めて)に興味深いものがあり、飯坂(宮永・益子, 1969), 群馬県下(酒井ら, 1982), 諏訪(野口, 1960), 山陰地方(国分・竹内, 1981), 三朝(御船・大月, 1961), 道後(真木ら, 1976)などの温泉について研究報告がある。

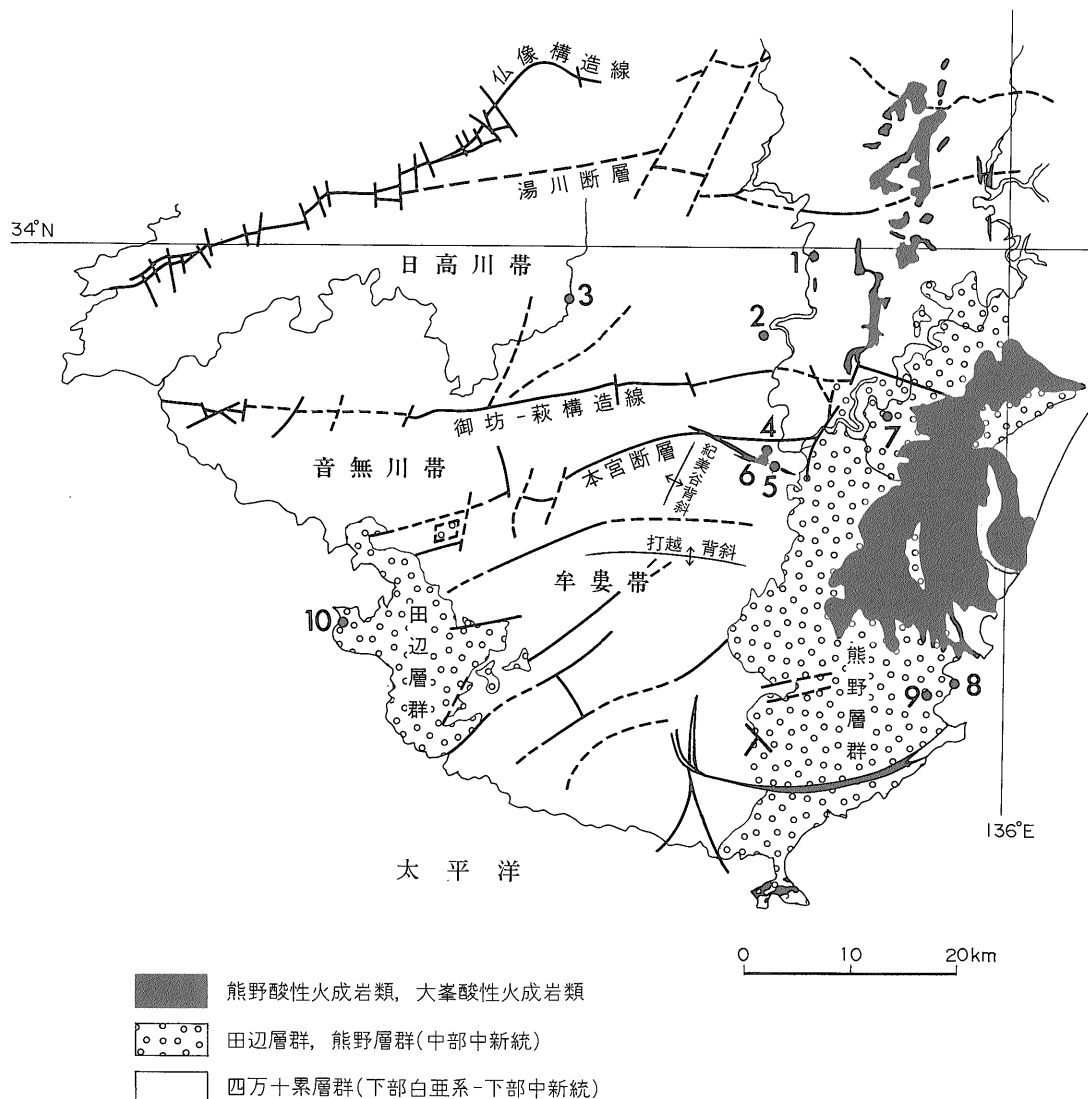
筆者はイオン選択電極法によるフッ素イオン定量方法の基礎的検討を行い、南紀温泉群の22温泉水中のフッ素イオンを定量し、泉温, pH, 他成分との関連, 他地域との比較など、若干の地球化学的考察を行った結果について報告する。

謝辞

本研究を行うに当たり、地質調査所地殻熱部茂野博技官には現地調査に関して御協力をいただくと共に貴重な資料の提供を受けた。また、前同所技術部藤貫正技官には結果のとりまとめに当たり種々有益な助言をいただいた。本報告を取りまとめるに当たり厚く御礼申上げる。

2. 地質構造と温泉源の地質

紀伊半島を横断する中央構造線の南側、すなわち西南日本外帯は、北から南へ三波川・御荷鉾変成岩類からなる三波川変成帯、秩父古生層、四万十累層群の順に分布



第1図 紀伊半島中南部の地質概略(高橋・佐藤, 1979)と試料採取地点

1: 湯泉地, 2: 十津川, 3: 竜神, 4: 湯の峰, 5: 川湯, 6: 渡瀬, 7: 湯の口, 8: 勝浦, 9: 湯川, 10: 白浜。

第1表 温泉地の地質と泉質の関係

温泉名	地質 (湧出母岩)	泉質	試料番号
湯泉地温泉	日高川層群 (頁岩)	Na ⁺ -HCO ₃ ⁻	1, 2
十津川温泉	" (")	"	3, 4
竜神温泉	" (砂岩・頁岩互層)	Na ⁺ -Cl ⁻ ・HCO ₃ ⁻	23
湯の峰温泉	牟婁層群 (砂岩・頁岩互層)	Na ⁺ -HCO ₃ ⁻ ・Cl ⁻	5, 6, 7, 8, 9
渡瀬温泉	" (" ")	"	12
川湯温泉	" (" ")	"	10, 11
湯の口温泉	熊野層群 (砂岩・泥岩互層)	Na ⁺ ・Ca ²⁺ -Cl ⁻	13
勝浦温泉	" (" ")	"	15, 16
湯川温泉	" (" ")	"	17, 18
白浜温泉	田辺層群 (" ")	Na ⁺ -HCO ₃ ⁻ ・Cl ⁻	19, 20, 21, 22

し、半島の東側は熊野層群、西側は田辺層群(いずれも新第三系)に覆われている。東側の熊野層群は、北東から南西方向に大峰酸性火成岩類(主に侵入岩)と熊野酸性火山岩類(主に陸上噴出により形成されたもの)によって貫かれている(高橋・佐藤, 1979)。

紀州四万十団体研究グループ(1975)によると、この地域の四万十帯は、北から日高川帯、音無川帯、牟婁帯の3つに区分され、日高川帯と音無川帯とは御坊一萩構造線により、また音無川帯と牟婁帯とは本宮断層によりそれぞれ境されており、日高川帯は上部白亜系、音無川帯は第三紀始新統、牟婁帯は第三紀漸新統下部中新統と考えられている。

今回分析を行った試料の採取地点を第1図に、温泉源の地質・泉質の関係を第1表に示した。

3. イオン選択電極法によるフッ素イオン定量方法

従来フッ素イオンの定量は水蒸気蒸留後ランタン・アリザリンコンプレクソン又はジルコニウム・エリオクロムシアニン吸光度法で行われていたが、蒸留操作が不可欠な上、後者は退色法を用いる吸光度法であるため、長時間を要する割には精度は必ずしも良いとはいえない難かった。

昭和53年に改訂された鉱泉分析法指針(環境庁自然保護局, 1978)のフッ素イオン定量法としては、(1)イオン電極法、(2)イオン電極法の別法、(3)ランタン・アリザリンコンプレクソン比色法が規定されている。

筆者は、(2)イオン電極法の別法について若干の基礎的検討を加え、フッ素イオンの定量を行った。この方法は、試料中のアルミニウム濃度が100 ppm以下の場合に用いられる簡便法である。

3.1 共存成分の影響

本研究ではフッ素イオンと錯イオンを形成しやすいホウ酸イオン及びケイ酸イオンの影響について調べた。

フッ素イオン1, 5及び10 ppmにホウ酸イオン(HBO₂として)及びケイ酸イオン(SiO₂として)10, 50, 100, 150, 及び200 ppmをそれぞれ単独並びに混合して加え、3.2に準じてイオン電極で電位を測定した結果、フッ素イオンはいずれも100%の回収率を得た。

3.2 フッ素イオン定量法

(1) 試薬

1) TISAB(250)¹⁾: 塩化ナトリウム 58 g, クエン酸ナトリウム 250 g を適量の水に溶かし、酢酸 50 ml を加えて水で約 500 ml とする。これに 5N 水酸化ナトリウム溶液を加え、pH メーターを用いて pH 5.2 に調節した後、水で 1000 ml に薄める。

2) フッ素イオン標準原液(0.1 mg/ml): 乾燥したフッ化ナトリウム 0.221 g を水に溶かし、水で 1000 ml に薄める。直ちにプラスチックびんに移し入れて保存する(調製後2週間以上経過したものは使用しない)。使用の都度水で正しく10倍(10 ppm), 20倍(5 ppm), 及び100倍(1 ppm)に薄める。

(2) 測定

1) 1 ppm, 5 ppm 及び 10 ppm フッ素イオン標準溶液並びにフッ素イオン標準原液各 25 ml をビーカー(100 ml)に正しく取り、これらに TISAB(250) 25 ml ずつを加えた後、フッ素イオン電極及び比較電極を浸し、溶液をマグネチックスターラーでゆっくりとかきまぜながら、濃度直読表示方式で濃度単位は ppm, mol/l % の任意設定できる、オリオン社製 901 型イオンアナライザーで測

1) Total Ionic Strength Adjustment Buffer: 全イオン強度調整剤

第2表 化学分析結果

No.	名 称	温度 °C	pH	free CO ₂ mg/l	CO ₃ ²⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	H ₂ S mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	F ⁻ mg/l	F/Cl e. P. M.	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	HBO ₂ mg/l	H ₂ SiO ₃ mg/l	T. S. M. mg/l
1	湯泉地温泉 ボーリング井	57.0	8.90	—	12.0	122	1.72	tr	9.04	6.46	1.333	2.00	0.04	53.8	0.94	0.00	44.3	252
2	” 自噴井	51.2	8.75	—	12.0	128	0.86	2.35	10.1	6.20	1.148	3.13	0.14	53.8	1.18	0.00	39.8	244
3	上湯温泉 自然湧出	57.8	7.75	18.0	—	1,135	0.00	1.98	46.2	5.39	0.218	4.00	0.35	425	15.0	15.0	78.5	1,187
4	下湯温泉 ボーリング井	54.0	7.05	49.4	—	1,086	0.00	tr	146	4.62	0.059	20.0	1.95	445	17.0	12.8	70.3	1,287
5	あづまや源泉 自噴井	91.7	6.95	56.2	—	885	2.58	tr	214	9.02	0.079	19.5	1.74	400	26.5	7.83	140.5	1,306
6	つば湯下 ”	91.8	7.15	38.2	—	885	2.58	1.07	217	9.10	0.078	18.5	1.55	425	26.0	7.83	143.8	1,320
7	くすり湯 自然湧出	85.6	6.95	42.7	—	873	0.86	1.56	210	8.91	0.079	20.0	1.55	405	26.5	7.83	154.3	1,281
8	湯の峰源泉 自噴井	87.6	7.10	40.4	—	866	0.86	1.86	210	9.55	0.085	20.0	1.65	405	26.5	7.83	154.4	1,306
9	” ボーリング 自噴井	88.1	7.05	47.2	—	873	2.56	0.41	212	8.79	0.077	19.0	1.60	405	26.0	8.27	148.3	1,294
10	浦島湯 ボーリング井	69.0	7.20	27.0	—	769	0.00	1.89	153	8.07	0.098	26.0	1.65	330	18.0	4.92	104.4	1,072
11	露天風呂(河原・富士屋)	54.0	6.85	28.2	—	464	0.00	2.80	114	4.56	0.074	19.0	1.50	200	10.8	2.68	62.3	690
12	渡瀬温泉 ボーリング井	74.0	6.85	65.1	—	757	0.00	1.15	168	8.12	0.090	30.0	1.70	325	17.0	4.92	68.0	1,072
13	湯の口温泉 ボーリング井	46.6	7.85	1.12	—	39.7	0.00	0.00	1,383	3.42	0.005	340	9.00	490	7.50	4.92	21.8	2,579
15	中の島ホテル No.4号井	53.9	7.80	1.12	—	48.8	8.59	26.3	1,188	5.96	0.009	210	2.20	540	12.0	1.12	35.0	2,192
16	越之湯ホテル No.3号井	42.7	7.57	3.00	—	18.3	0.00	136	1,115	2.93	0.005	190	17.0	560	8.50	0.00	23.4	2,318
17	夏山温泉	39.9	9.80	—	27.0	6.10	2.58	11.2	38.8	9.49	0.456	3.88	tr	61.3	0.81	0.00	22.9	232
18	湯川温泉	40.9	9.80	—	30.0	0.00	1.72	8.48	29.2	8.86	0.566	3.00	tr	50.0	0.50	0.00	30.3	202
19	東山温泉	46.4	7.90	18.0	—	1,452	0.00	1.89	445	10.0	0.042	24.0	6.50	780	52.0	16.8	71.9	2,211
20	白浜温泉	63.0	7.25	51.7	—	711	0.00	1,378	10,672	1.77	0.0003	300	588	6,250	269.0	26.2	58.9	21,490
21	湯崎温泉	77.0	8.30	—	72.0	2,014	0.00	202	2,949	4.14	0.003	20.0	85.0	2,375	140.0	33.5	78.9	6,698
22	明神観光源泉	55.6	7.32	50.5	—	1,593	0.00	46.2	1,884	5.04	0.005	80.0	57.5	1,625	95.0	19.0	81.4	4,647
23	竜神温泉	47.2	8.00	3.67	—	1,056	0.00	0.12	29.9	4.83	0.302	7.50	0.88	400	10.5	6.04	52.0	1,098

地質調査所月報(第37巻 第9号)

定を行った。濃度単位直読式でないイオンアナライザーを使用の場合は、電位を読み取り検量線法により測定する。

検量線法の場合は、片対数方眼紙の対数軸にフッ素イオン濃度を、均等軸に電位をとって関係線を作成、検量線とする。この検量線は使用の都度作製する。

2) 試料 25ml をビーカー (100 ml) に分取し、TISAB (250) 25 ml を加え、1) と同様に操作して濃度直読表示方式で直接フッ素イオン濃度を求める。検量線法は、測定電位を読みとり、検量線からフッ素イオン濃度を求める。

(3) 注意事項

1) 測定温度は 10~25°C の範囲内で差支えないが、試料溶液と標準溶液の温度は同じである必要がある。両者の液温が 1°C 異なると、約 2% の誤差を生ずる。

2) 電位の測定中はマグネチックスターラーで攪拌するが、この際溶液の中心に渦巻が発生しないよう、一定の速度でゆっくりと攪拌する。また、マグネチックスターラーを用いると、使用中に発熱して測定溶液の液温を上昇させてしまう場合もあるので、ビーカーとマグネチックスターラーの間にコルクの薄板、ボール紙、発泡スチロール等断熱効果のあるものを挟んで測定するとよい。

3) 電位測定時の溶液の pH は、TISAB (250) を加えた後 5~6 の範囲にならなければならない。そのためには試料溶液はあらかじめ酸又はアルカリで pH 5~7 に調整しておく必要がある。

4. 温泉水の化学分析

以上の方法によって分析した 22 試料の結果を第 2 表に、これから求めた泉質のキーマイアグラムを第 2 図に示した。

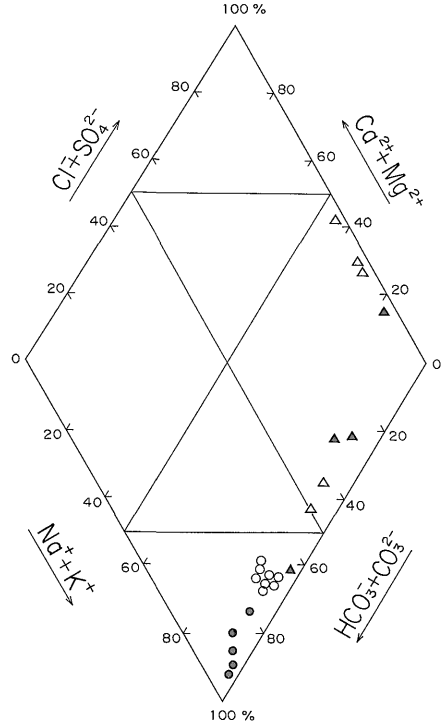
化学分析方法は、地質調査所化学分析法 No. 2, 温泉・鉱泉分析方法 (阿部・前田, 1978) によった。

5. 考 察

5.1 泉 質

キーマイアグラムからみると、熊野・田辺両層群中の温泉は非炭酸アルカリ型、四万十層群中の温泉の大部分は炭酸塩アルカリ型に分類される。

四万十層群日高川層群より湧出する湯泉地温泉 (試料番号 1, 2) は pH 8.8 前後で溶存成分は少ないが、十津川温泉 (試料番号 3, 4) では free CO₂ を含み、Na⁺-HCO₃⁻ が多くなる。同じ日高川層群の竜神温泉 (試料番号 23) は、Na⁺-Cl⁻・HCO₃⁻ が多く、T. S. M も 1098 mg/l に達する。この竜神温泉について高橋・佐藤 (1981)



第 2 図 泉質のキーマイアグラム

- : 日高川層群より湧出する温泉水
- : 牟婁層群より湧出する温泉水
- △ : 熊野層群より湧出する温泉水
- ▲ : 田辺層群より湧出する温泉水

は、温泉変質帯が存在することから酸性火成岩体が地下に潜在し、これに密接に関連しているであろうと推察している。

四万十層群牟婁層群より湧出する湯の峰温泉 (試料番号 5, 6, 7, 8, 9), 川湯温泉 (試料番号 10, 11) 及び渡瀬温泉 (試料番号 12) は、pH は 6.85~7.20 の中性で泉質は類似しており、Na⁺-HCO₃⁻・Cl⁻ が多い。湯の峰温泉は H₂S を含んでいる。これらの温泉についても高橋・佐藤 (1979) は掘さく資料を検討し、石英斑岩に遭遇した泉源としない泉源の最高孔底温度は、平均値で 78°C と 43°C で明瞭な差があること、石英斑岩の長石類の変質が著しく岩石の割れ目に硫化鉱が生成していること、石英斑岩の貫入した直上の砂岩泥岩互層が約 1m にわたって熱水変質を受けている事実などから、現在の温泉の成因を熱水作用—鉱化作用との関連において捉えることができることを示唆した。

熊野層群より湧出する湯の口温泉 (試料番号 13), 勝浦温泉 (試料番号 15, 16) 及び湯川温泉 (試料番号 17, 18) のうち、湯の口温泉と勝浦温泉の泉質は類似し Na⁺

第3-1表 広域的温泉群のフッ素イオン平均含有量(単位mg/l)

広域的温泉群	試料数	フッ素イオン含有量 平均値(範囲)	文 献
仙岩(秋田・岩手県)	39	1.29(0.06~5.50)*	筆者ら(未公表)
姫川流域(長野県)	11	0.52(0.26~0.97)	阿部ら(1978)
飛驒山脈(岐阜県)	32(花崗岩) 18(堆積岩)	4.92(1.36~13.7) 0.52(0.03~1.03)	坂田ら(1972)
京都北部(京都府)	9	2.58(1.00~4.39)	桂 ら(1984)
南紀(和歌山県)	22	6.60(1.77~10.00)	本研究
{ 日高川層群 牟婁層群 熊野層群 田辺層群 }	5	5.50(4.62~6.46)	}
	8	7.15(4.56~9.55)	
	5	6.13(2.93~9.49)	
	4	5.24(1.77~10.00)	
山陰(鳥取県)	31	3.06(0.06~8.60)	国分・竹内(1981)
豊肥(大分・熊本県)	85	2.05(0.00~12.50)	筆者ら(未公表)

* 玉川温泉の値73.8mg/lは除いた。

第3-2表 各温泉のフッ素イオン, 塩素イオン, カルシウムイオン平均含有量

No.	温泉地名(県名)	地 質	泉 質	試料数	平 均 値					文 献
					泉温 °C	pH	F (範囲) mg/l	Cl mg/l	Ca mg/l	
1	飯 坂(福島)	N	I, VI, IX	48	56	8.02	5.27(0.2~9.36)	104	—	宮永・益子(1969)
2	万 座(群馬)	AnQ	IX, VIII, VII	5	83	2.44	1.48(0.68~2.1)	151	34	酒井ら (1982)
3	草 津()	VoQ	IX, VIII	6	61	2.17	14.22(10.8~18.3)	387	74	"
4	四 万()	AnN	V, VI	23	61	7.33	0.61(0.45~0.78)	516	175	"
5	谷 川()	RnN	VI, I, V	20	44	8.12	0.58(0.23~1.75)	91	—	"
6	老 神()	J	I, IX	13	43	8.22	5.88(2.2~9.9)	84	28	"
7	水 上()	RhN	VI, I	6	40	7.68	2.14(0.99~3.46)	93	—	"
8	猿ヶ京()	RhN	IV, VI	8	48	7.44	2.02(0.2~2.5)	216	—	"
9	湯 村(山梨)	AnN	I, V	11	40	8.20	3.61(2.6~4.8)	945	154	国分・竹内(1978)
10	石 和()	Q	I	17	39	7.74	1.04(0.33~2.08)	66	7	国分・山室(1976)
11	上諏訪(長野)	Q	I, VI, V	21	63	7.99	1.57(0.56~2.68)	217	27	野口 (1960)
12	下諏訪()	VoP-N	I, V, VI, IX	5	52	7.86	2.53(2.12~3.60)	302	74	" ()
13	山の内()	GrN	IX, V	36	72	7.05	1.04(0.29~1.60)	424	90	野口ら (1963)
14	下 呂(岐阜)	GrM	IX, I	7	61	9.10	16.74(10.2~24.6)	121	1	川本ら (1985)
15	三 朝(鳥取)	GrK	XI, I, V	88	53	—	4.14(0.1~9.1)	344	30	御船・大月(1961)
16	道 後(愛媛)	GrM	I	19	41	8.73	10.95(2.80~16.39)	30	6	真木ら (1976)
17	奥道後()	GrM	I	15	29	9.01	10.78(0.24~15.58)	16	5	" ()
18	東道後()	K	I	13	32	8.98	8.95(0.44~14.42)	119	4	" ()
19	嬉 野(佐賀)	P	IV	43	77	6.6	6.60(2.25~9.0)	233	—	松浦・国分(1955)
20	武 雄()	P	I	6	43	6.2	5.22(3.5~7.0)	86	—	" ()

凡例:* 角(1975)による。

I: 単純温泉, IV: 重曹泉, V: 食塩泉, VI: 硫酸塩泉, VII: 鉄泉, VIII: 明ばん泉, IX: 硫酸泉, XI: 放射能泉
 Q: 第四紀, N: 新第三紀, P: 古第三紀, K: 白亜紀, J: ジュラ紀, M: 中生代
 An: 安山岩, Gr: 花崗岩, Rh: 流紋岩, Vo: 火山岩

Ca²⁺-Cl⁻が多い。しかし湯川温泉は pH 9.80 と南紀温泉群の中では最も高く、H₂S を含むが溶存成分は少ない。高橋ら(1977)は、この地域の温泉は断層や鉱化、破碎帯と密接に関係して湧出しており、熊野酸性火成岩類との関連性を強く示唆している。

田辺層群より湧出する白浜温泉(試料番号 19, 20, 21, 22)は溶存成分にはかなり差があるが試料番号 20 を除いては Na⁺-HCO₃⁻・Cl⁻が多い。試料番号 20 は、Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ を多く含み、海水が混入しているものと推察される。益子ら(1964)も、白浜温泉の泉質は Na⁺-Cl⁻ を主成分とする濃度の大きい食塩泉と、Na⁺-HCO₃⁻ を主成分とし、食塩泉より塩分濃度の小さい重曹泉に分類されるが、前者は海水の混入によるものとしている。

5.2 フッ素イオン含有量

筆者が現在までに分析した東北仙岩、九州豊肥両地熱地域及び既に他の研究者によって公表されている各地域の温泉水のフッ素イオン含有量について、広域的な温泉群の平均値を第 3-1 表に、また各温泉地ごとの平均値を第 3-2 表に、泉温, pH, 塩素イオン, カルシウムイオン濃度の平均値とともに示した。

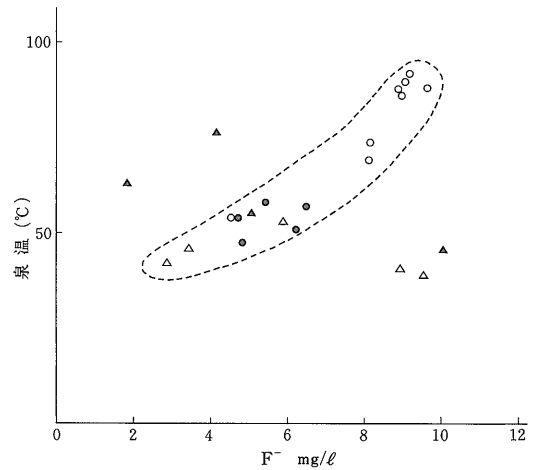
本邦温泉中のフッ素イオン含有量の最高は、吾妻富士(福島県)の 300 mg/l といわれているが(松浦・国分, 1972), 第 3-1 表に示すように南紀温泉群のフッ素イオン含有量範囲は 1.77~10.00 mg/l, 平均値は 6.60 mg/l である。この値を第 3-2 表に示した平均値と比較すると、下呂(岐阜県), 草津(長野県), 道後, 奥道後・東道後(愛媛県)について大きく、嬉野・武雄(佐賀県), 老神(群馬県), 飯坂(福島県)などに近似している。

一般に温泉水中のフッ素イオンは、火山活動によって供給される場合と、温泉水の湧出母岩に由来する場合の 2 通りが考えられる。前者の例としては草津温泉があり(野口ら, 1975), 後者の例としては道後温泉が挙げられる。真木(1983)によると、道後温泉のフッ素イオンの起源は、湧出母岩の領家花崗岩中の黒雲母等の有色鉱物が熱水作用によって緑泥石化する過程で、温泉水中にフッ素イオンが溶出したものと推察している。また川本ら(1985)も下呂温泉のフッ素イオンについて濃度相関マトリックスを利用して、これがマグマの揮発物のみでなく、カリウムイオンとマグネシウムイオンを構成鉱物とする鉱物、すなわち黒雲母からの寄与があると推定している。第 3-2 表の各温泉のフッ素イオンの値をみても、地質、泉質との関係は余り明瞭ではない。第 3-1 表の飛驒地域の温泉群においては、フッ素イオン含有量が湧出母岩によって異なり、平均値で花崗岩類の場合は 4.92 mg/l,

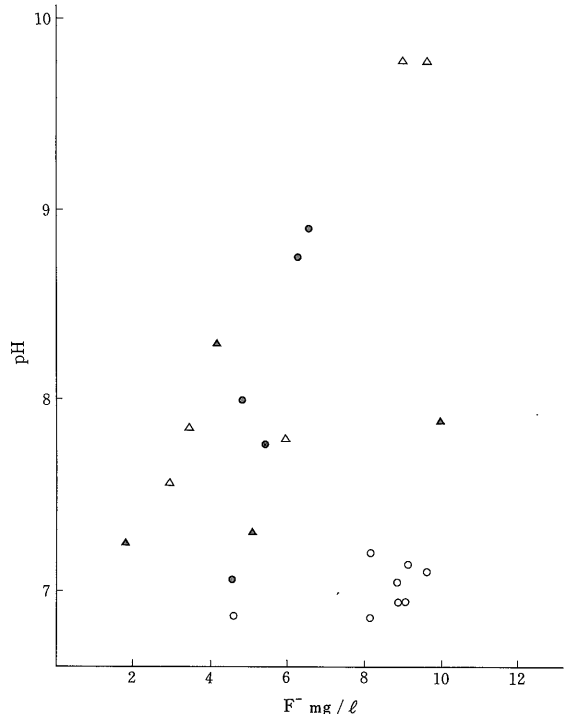
堆積岩の場合は 0.52 mg/l と明瞭な差が認められている。

5.3 フッ素イオン含有量と泉温

松浦・国分(1972)は、本邦温泉水 410 試料のフッ素イオン含有量と泉温の関係を調べ、フッ素イオンが 5 mg/l 以上の 71 試料については泉温 50.1~75.0°C のもの 28 試料, 25.1~50.0°C のもの 25 試料, 75.1~100°C のもの 16 試料, 25°C 以下のもの 2 試料であると報告



第 3 図 フッ素イオン含有量と泉温の関係
凡例は第 2 図と同じ



第 4 図 フッ素イオン含有量と pH の関係
凡例は第 2 図と同じ

している。野口ら(1963)によると、長野県山の内温泉(湯田中温泉)の場合、泉温が高くなるとフッ素イオン含有量も増大するが、極めて高温になるとかえって減少すると述べている。

南紀温泉群の場合は、第3図に示すようにフッ素イオン含有量は泉温とはほぼ正相関をなす。飯坂(福島県)、嬉野・武雄(佐賀県)温泉も同様に正相関を示している。

5.4 フッ素イオン含有量と pH

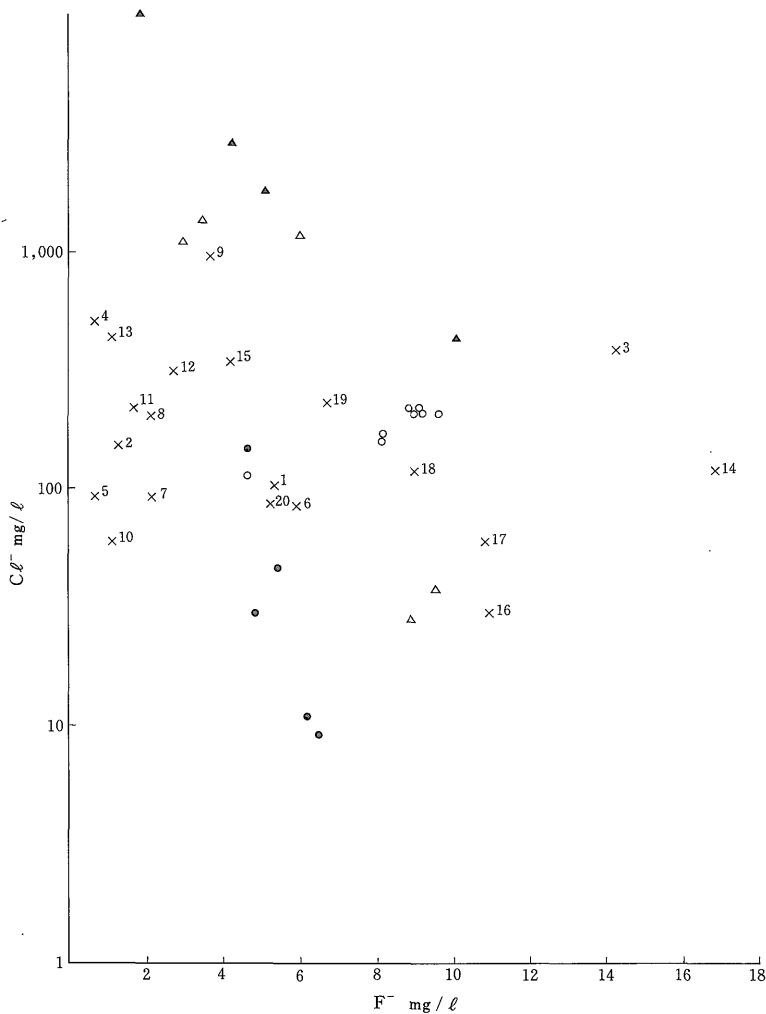
フッ素イオンは強酸性及び強アルカリ性の温泉水に多く含まれるといわれているが、酒井ら(1982)によると群馬県下の温泉水ではこの説が裏付けされると報告している。また国分・山室(1976)は、石和温泉(山梨県)でフッ素イオン含有量と pH は正相関を示すと述べている。南

紀温泉群の場合は、第4図に示すように湧出母岩が牟婁層群の砂岩・頁岩互層である湯の峰、川湯、渡瀬の各温泉を除いて、フッ素イオン含有量と pH は正相関を示している。

5.5 フッ素イオンと塩素イオン含有量

塩素イオンはほとんどすべての温泉水に含まれており、その起源としては直接火山活動によってもたらされるもの、油田地帯の温泉水のように化石水によるもの、二次的に海水の混入に由来するもの、岩石/水相互反応により岩石からもたらされるものなどが挙げられている。

野口(1960)によると上諏訪温泉、松浦・国分(1955)によると嬉野・武雄温泉においてはフッ素イオンと塩素イオンは正相関を示すと報告されている。



第5図 フッ素イオンと塩素イオン含有量の関係
 ×(その他地域の温泉水で、番号は第3-2表のNo.に対応)以外の凡例は第2図に同じ

南紀温泉群では、第5図に示すように負相関である。これに参考のため第3-2表に示した南紀地域以外の温泉の平均値を同じ図にプロットしてみたが、やはり負相関の傾向が認められた。松浦・国分(1972)は「フッ素と塩素の含有量の間には、フッ素の少ないものは塩素も少ない傾向があるが、フッ素の多いものでも塩素の少ないものもあり、またフッ素が少なくても塩素が多いものがあるので、はっきりした相互関係は認められない」と述べている。

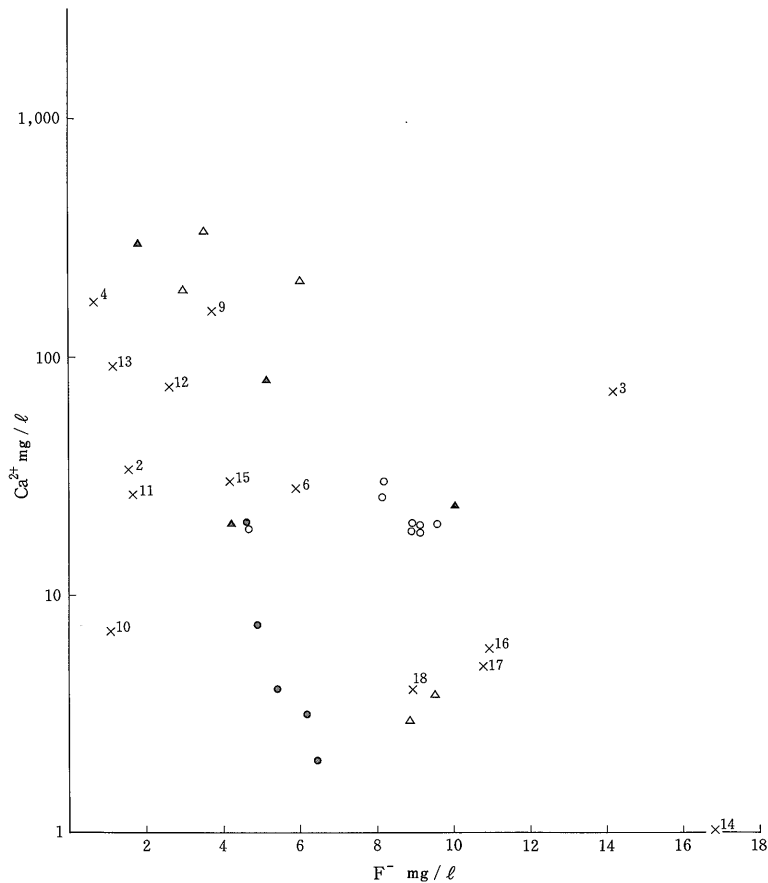
第2表に示した F/Cl 原子比でみると、一般には火成岩の値 3.6 から海水の値 0.00014 までの間に広く分布するといわれている。南紀温泉群の場合は、最高 1.333 (湯泉地温泉)最低 0.0003 (白浜温泉)の値を示す。湧出母岩別にその平均値をみると牟婁層群は 0.082 ± 0.008 で非常にまとまった数値を示すが、日高川層群は湯泉地温泉 1.148, 十津川温泉 0.138, 竜神温泉 0.302 である。また新第三系の熊野層群は勝浦, 湯の口温泉 0.005, 湯川温泉 0.511 田辺層群は 0.012 と変化に富んでいるが、

全体の平均値は 0.222 である。

松浦・国分(1972)は、本邦温泉水 478 試料中 F/Cl 原子比 0.10 以下の試料は 54.8%, 逆に 1.0 以上は僅か 3.1% に過ぎず, F/Cl 原子比 1 以上の温泉水は恐らくフッ素を含む鉱床などを通過し、フッ素を溶出したものと思われると述べている。今回の試料で F/Cl 原子比 1 以上の 2 試料(湯泉地温泉)は四万十累帯日高川帯の頁岩層を湧出母岩としているが、フッ素を含む鉱物(例えば、ほたる石, リン灰石, 黒雲母など)との関連は不明なので、今後試錐コア試料の鉱物組成についても吟味する必要があるであろう。

5.6 フッ素イオンとカルシウムイオン含有量

第6図に南紀温泉群のフッ素イオンとカルシウムイオンの含有量の関係をプロットしたが、これも負相関を示している。これに第3-2表からその他地域の温泉のフッ素イオンとカルシウムイオンの平均値をプロットしてみたが、やはり負相関の傾向を示している。御船・大月(1961)は三朝温泉において正相関を示すと述べているが、



第6図 フッ素イオンとカルシウムイオン含有量の関係 凡例は第5図と同じ

一般には負相関の傾向を示す場合が多い。

フッ素イオンは溶液中でカルシウムイオンと結合し、比較的溶解度の低いフッ化カルシウムを生成する。フッ化カルシウムは純水に対して 50°C で 7 mg/l(フッ素として)、100°C で 9 mg/l(同じく)溶解するが、濃い食塩水では多量のフッ化カルシウムが溶解するといわれ、更に無定形シリカを飽和させた 100~150°C の熱水には 12~14 mg/l(同じく)溶解するといわれている(坂田ら、1972)。

真木ら(1976)は、道後温泉中のフッ素イオンが Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、らと異なって溶解性成分と相関を示さない理由として、湧出母岩中のカルシウムイオンと反応してフッ化カルシウムとして沈殿したためか、また初源の温泉水中にはフッ素が含まれておらず、湧出過程で含フッ素鉱物などと反応して溶出したためかによると推察している。坂田ら(1972)は飛騨山脈の温泉群で花崗岩を湧出母岩とする場合は、フッ素とカルシウムはお互いに溶解を抑える働きをしていると述べている。

したがってケイ酸イオン、カルシウムイオンなどが共存する温泉水中のフッ素イオンとカルシウムイオンの関係は、かなり複雑な要素をもったものと推察される。

6. ま と め

(1)南紀温泉群温泉水中のフッ素イオン含有量は、本邦温泉水の中では多い部類に属し、範囲は 1.77~10.0 mg/l、平均値は 6.60 mg/l である。

(2)フッ素イオン含有量と泉温は、ほぼ正相関を示す。また、pH とは傘妻層群の温泉水を除いて、ほぼ正相関を示す。

(3)フッ素イオンと塩素イオン及びカルシウムイオンとは、ともに負相関を示す。

(4)フッ素イオンの起源は明らかではないが、フッ素含有鉱物等の寄与について更に検討する必要があるであろう。

文 献

阿部喜久男・前田憲二郎(1978) 温泉・鉱泉の分析法。地質調査所化学分析法, no. 51, 地球科学的試料の化学分析法 2, p. 540-562。
 阿部修治・酒井 均・飯島南海夫(1978) 長野県姫川流域の諸温泉の研究。温泉科学, vol. 29, p. 58-67。
 環境庁自然保護局(1978) 鉱泉分析法指針(改訂)。75p。
 桂 京造・浅見益吉郎・西村 進(1984) 丹後半島周辺の温泉。温泉科学, vol. 34, p. 81-91。

川本 博・阿部修治・飯島南海夫(1985) 熱水成分濃度の直線関係(その1)一下呂温泉マグマ発物組成の推定。温泉工学会誌, vol. 19, p. 63-67。

国分信英・山室 隆(1976) 石和温泉の化学的研究。電気通信大学学報(理工学編), vol. 26, no. 2, p. 243-249。

———・竹内節子(1978) 甲府市及びその周辺の温泉のフッ素含有量。電気通信大学学報(理工学編), vol. 29, no. 1, p. 57-59。

———・———(1981) 山陰地方の温泉のフッ素含有量。電気通信大学学報(理工学編), vol. 31, no. 2, p. 237-241。

紀州四万十団体研究グループ(1975) 四万十地向斜の発展史。地団研専報, no. 19, p. 143-156。

真木 強・武智拓郎・山竹定雄・江口 茂・島木 勉(1976) 道後温泉の地球化学的考察。温泉工学会誌, vol. 11, p. 55-67。

———(1983) 道後温泉のフッ素イオンの起源について。温泉工学会誌, vol. 18, p. 22-27。

益子 安・甘露寺泰雄・細谷 昇(1964) 温泉の地球化学的研究, 第 10 報, 白浜温泉の化学成分に就て。温泉科学, vol. 15, p. 15-29。

松浦新之助・国分信英(1955) 佐賀県下の温泉水中のフッ素含有量。温泉科学, vol. 6, p. 36-39。

———・———(1972) フッ素の研究。東京大学出版会, 150 p。

御船政明・大月富美雄(1961) 鳥取県三期温泉のフッ素。岡山大学温泉研究所報告, vol. 29, p. 28-37。

宮永徳一・益子 安(1969) 飯坂温泉の微量成分の研究(II)―フッ素の定量について―。温泉工学会誌, vol. 7, no. 2, p. 65-69。

中村久由・前田憲二郎・鈴木 孝(1962) 紀伊半島中南部地方の温泉群について。地調月報, vol. 9, p. 357-370。

中沢圭二(1968) 和歌山県温泉調査報告〔日高郡美山村〕。和歌山県衛生部, 15p。

野口喜三雄(1960) 諏訪地方の温泉の化学的研究。温泉科学, vol. 11, p. 1-11。

———・掛川一夫・村上悠紀雄・後藤達夫・一国雅己(1963) 長野県山の内温泉群の研究。温泉科学, vol. 14, p. 14-25。

———・相川嘉正・樽井茂樹・内藤哲也(1975) 群馬県草津温泉及びその周辺の温泉のフッ素含

紀伊半島中南部温泉水中のフッ素含有量 (阿部喜久男)

- 量. 温泉科学, vol. 26, p. 26-33.
- 酒井幸子・氏家淳雄・木崎喜雄(1982) 群馬県下の温泉水中のフッ素について. 温泉科学, vol. 33, p. 9-33.
- 坂田 朗・中村喜一・国分信夫(1972) 飛騨山脈の温泉の化学的研究. 温泉科学, vol. 23, p. 125-138.
- 角 清愛(1975) 日本の温泉・鉱泉一覧. 地質調査所, 134 p.
- 高橋 保・田中 昭・佐藤幸二(1977) 温泉の地球化学的研究, 第 15 報, 和歌山県勝浦, 湯川温泉. 温泉科学, vol. 28, p. 165-177.
- ・佐藤幸二(1979) 温泉の地球化学的研究, 第 16 報, 湯の峯, 渡瀬, 川湯温泉(その 1). 温泉科学, vol. 30, p. 7-19.
- ・————(1981) 温泉の地球化学的研究, 第 17 報, 竜神温泉. 温泉科学, vol. 32, p. 1-7.
- 吉野 実(1969) 和歌山県の地質と温泉. 温泉工学会誌, vol. 7, no. 2, p. 70-74.

(受付: 1986年3月26日; 受理: 1986年7月14日)