

草津温泉主要源泉における 溶存ヒ素濃度経年変化とヒ素負荷量の見積

木川田 喜 一*・川 井 智*・大 井 隆 夫*

(2006年1月17日受付, 2006年5月31日受理)

Long-term changes in the concentration of dissolved arsenic and its present supply in the Kusatsu hot springs, Gunma, Japan

Yoshikazu KIKAWADA*, Satoshi KAWAI* and Takao OI*

* Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University,
7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo 102-8554, Japan

Long-term changes in the concentration of arsenic in these 40 years were investigated for four hot springs, Kusatsu-Yubatake, Bandaiko and Kagusa No. 3 and No. 8, located in the Kusatsu hot springs area in the eastern foot of Kusatsu-Shirane volcano, Gunma, Japan. The drastic increase in arsenic content was observed only in Bandaiko between 1985 and 1998. The concentration of arsenic in Bandaiko water showed good positive correlations with those of iron and sulfate ions during that period. In addition, the arsenic content has fluctuated equimolecularly with that of iron through the period. This suggests the major origin of the dissolved arsenic in Bandaiko water is arsenopyrite. The drastic increase in the concentration of arsenic probably have been caused by the accelerating oxidation-dissolution of arsenopyrite present in and around underground hydrothermal reservoir, which started in 1970 since the hot spring issued out, associating with the continuous intrusion of meteoric water containing a considerable amount of dissolved oxygen. The concentration of arsenic in Bandaiko water is now around 10 mg dm^{-3} , meaning that the annual supply of arsenic from Bandaiko water is about 49 ton y^{-1} . Bandaiko is by far the largest arsenic supplier in the Kusatsu hot springs area.

Key words: arsenic, Kusatsu hot springs, Kusatsu-Shirane volcano, secular change

1. はじめに

草津温泉は、群馬県北西部に位置し、現在も活発に活動を続けている活火山である草津白根山（標高 2,165 m）の東麓に位置する強酸性の火山性温泉群である。我々上智大学理工学部化学科では、1960年代半ばより現在に至るまで草津白根火山地域を対象とした地球化学的現地調査を継続的に行っている。これにより、草津白根山の山頂火口湖である湯釜や、草津温泉を含む周辺の火山性温泉の水質経年変化と火山活動の

盛衰との関係を明らかにしてきた（小坂丈予ほか，1997；木川田ほか，2000；木川田ほか，2002）。しかし，これまでの議論の中心は主要溶存成分を対象としたものであり，微量溶存成分の経年変化についてはほとんど議論していない。しかしながら，微量成分組成は，主要成分組成のみからでは知り得ない多くの水質形成機構に関する情報を内包していると考えられ，その経年変化は草津白根火山地域における地下熱水環境を理解する上での大きな助けになると期待される。

そこで今回我々は微量溶存成分濃度の経年変化を議論する第一歩として，草津白根火山周辺の火山性温泉に含まれるヒ素に着目した。ヒ素は環境問題への意識の高まりに加え，ヒ素化合物に関わる種々の事件報道

* 上智大学理工学部化学科
〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1

が行われた結果、近年では有毒元素として社会的に極めて高い注目を浴びようになっている。一方で、ヒ素は元来火山およびその周辺地域では普遍的に存在する元素であり、火山性温泉にも当然含まれ得る元素である。火山地域におけるヒ素の挙動は、火山活動や地下熱水活動の推移を反映している可能性があると同時に、火山周辺地域の環境評価を行う上でも極めて重要な要素であると考えられる。既に我々は草津温泉源泉群のひとつ、万代鉱源泉における特徴的な溶存ヒ素濃度の増加現象を捉えているが (Kikawada *et al.*, 2004), 本研究ではその対象を草津温泉の4源泉に広げ、1960年代から現在までの溶存ヒ素濃度の長期的経年変化を明らかにすると共に主要成分の経年変化と比較し、草津白根山東麓地域におけるヒ素の挙動と地下熱水環境との関係を議論することを試みた。

2. 草津白根火山と草津温泉

2.1 草津白根山の火山活動

草津白根山の最近の活動として、1976年に山頂火口湖の水釜で、1982年から1983年にかけて同じく山頂火口湖の湯釜において水蒸気爆発が生じている。爆発を伴うような顕著な火山活動は1984年以降観測されていないが、ごく小規模な噴火の兆候や、地震の多発、湯

釜湖水の変色などの火山活動は現在においても継続的に捉えられている (気象庁, 1996; 平林ほか, 2004)。

2.2 草津温泉

草津白根山周辺には多数の火山性源泉が湧出しており、白根山の東麓には草津温泉、西麓には万座温泉が位置する。草津温泉の温泉街は山頂から約6 km 離れており、温泉街の中心部には草津温泉を代表する最も著名な源泉である草津湯畑源泉がある。また草津湯畑源泉以外にも温泉街周辺に大小様々な源泉があり、山頂に比較的近い位置にも香草や常布などの源泉が散見される (Fig. 1)。これらは何れも草津白根山にその熱源を得る酸性の火山性源泉である。草津温泉に関しては古くより多くの研究がなされており、草津温泉の源泉群は山頂に近い香草源泉から温泉街の源泉まで、ひとつの初生的酸性温泉が地表水によって希釈されることにより形成されていると解釈されている (大橋, 1966; 宇都ほか, 1983)。

湧出量 (平林・水橋, 2004) から判断すると、草津温泉における現在の主要源泉は、温泉街中心の草津湯畑源泉 ($3,111 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) と温泉街よりやや離れた位置にある万代鉱源泉 ($9,270 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) の2つである。この2源泉で草津温泉において利用される源泉水の大半を占めている。草津湯畑源泉は少なくとも

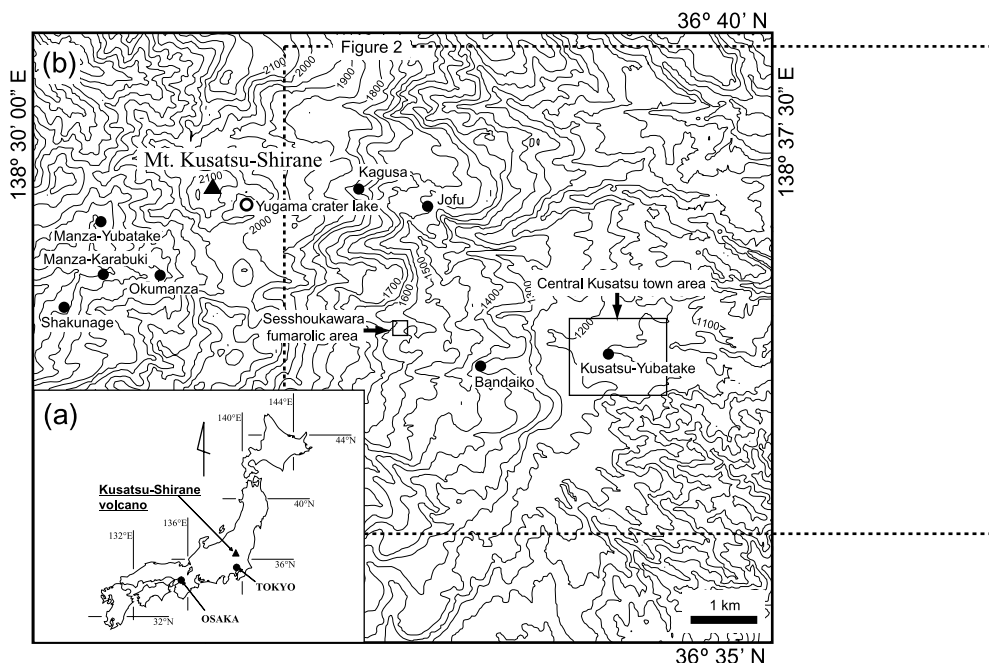


Fig. 1 (a) The location of Kusatsu-Shirane volcano in Japanese Islands and (b) topographic map of the Kusatsu-Shirane volcano area. Locations of major hot springs are marked with closed circles.

1,000年の湧出の歴史を有する古い源泉である（小坂丈予ほか，1998）。一方，万代鉱源泉は1970年に硫黄鉱山掘削中に坑道より突如湧出した新しい源泉であり（小坂丈予ほか，1998），湧出温度はその標高における沸点に近く，高温蒸気の噴出を伴っている。本研究においては，この主要2源泉に，草津温泉で最も溶存成分濃度が高い香草原泉群の2源泉を加えた計4源泉を研究対象とした。香草原泉群は距離的に草津白根山の山頂に近いので，その溶存組成の経年変化は火山活動の影響をきわめて強く受けていることが明らかになっている（木川田ほか，2000）。

3. 実験

3.1 分析試料

分析試料として，1965年から2004年までの40年の期間に採取された草津湯畑源泉，万代鉱源泉，香草原泉の採水試料を用いた。これらの試料は採水時に水温，pHの測定を行い，実験室において主要溶存成分の定量に供された後に上智大学理工学部化学科においてポリエチレン瓶にて密栓暗所保管されていた試料である。なお保存に際して，処理は一切加えていない。主溶存成分の経年変化についてはすでに報告している（小坂丈予ほか，1998；木川田ほか，2000）。

源泉水との比較のため，草津温泉街周辺の源泉を集水して流れる「湯川」の河川水試料も同様の分析に供した。草津湯畑源泉および万代鉱源泉の源泉水は，利用後の廃湯を含めて湯川に集められている。湯川での

採水は温泉街の下流端で行い（Fig. 2），採水時に定性ろ紙（アドバンテック東洋 No. 2 ろ紙）によるろ過を行っている。

3.2 溶存ヒ素濃度の定量

溶存ヒ素濃度の定量は中性子放射化分析により行った。試料水0.5 cm³をろ紙を挟み込んだポリエチレン製の袋内に滴下して自然乾燥させ，これをろ紙ごとシーム封入したものを照射試料とした。中性子源には日本原子力研究所（現，日本原子力研究開発機構）の研究用原子炉，JRR-3およびJRR-4を利用した。照射後冷却期間1日から2日で，高純度Ge半導体検出器ならびに4,096 ch 波高分析器を用いてγ線計測を実施した。源泉水に関しては各年の採水試料について3個ずつ照射試料を用意し，3回の分析結果を平均することで最終的な定量値とした。なお，本法を適用して求めた万代鉱源泉の湧出開始当時から2003年までの溶存ヒ素濃度分析値はKikawada *et al.* (2004) にて報告しており，その分析手順ならびに分析条件の詳細も同報文に記載されている。またこの際，保管試料から求めたヒ素の分析値が採水当時の分析値と実験誤差内で一致することは確認されている。

4. 結果と考察

4.1 主要源泉における溶存ヒ素濃度の経年変化

草津温泉の4源泉において得られた溶存ヒ素濃度を主溶存成分の分析値と共にTable 1に示した。またTable 1のヒ素分析値から，その経年変化の様子をプロットしたものをFig. 3に示した。ここからは近年の万代鉱源泉の溶存ヒ素濃度が10 mg dm⁻³前後ときわめて高く，主要成分に関しては最も高濃度である香草原泉の溶存ヒ素濃度を大きく上回っていることが分かる。

次にその経年変化の様子に着目すると，1980年代半ばより1990年代半ばにかけて万代鉱源泉の溶存ヒ素濃度は急激に増加し，およそ10年間で7～8倍に達したことが見て取れる。1990年代半ば以降，万代鉱源泉のヒ素濃度は10 mg dm⁻³前後の高濃度を維持して推移しており，このヒ素濃度の増加は一時的なものではないことが分かる。一方，草津湯畑源泉のヒ素濃度は時折大きな上下動が認められるものの長期的には減少傾向にある。香草の2源泉についても，大きな上下動はあるもののヒ素濃度に継続的な増加傾向は認められない。したがって万代鉱源泉において観察される，急激かつ継続的な溶存ヒ素濃度増加現象は，当該地域にお

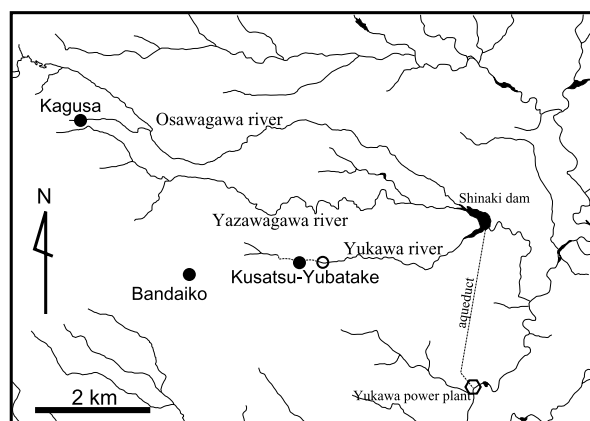


Fig. 2 Map of the river system at the eastern foot of the Kusatsu-Shirane volcano area. Sampling locations of hot spring waters and river water are marked with closed circles and open circles, respectively.

Table 1 a Analytical data of water chemistry of Kusatsu-Yubatake hot spring during 1965-2004.

Sampling date ^{a)}	Water temp. ^{c)} (°C)	pH ^{c)}	Content (mg / dm ³)									
			Na ⁺ ^{c)}	K ⁺ ^{c)}	Ca ²⁺ ^{c)}	Mg ²⁺ ^{c)}	T-Fe ^{b)} ^{c)}	Al ³⁺ ^{c)}	Si ^{c)}	Cl ⁻ ^{c)}	SO ₄ ²⁻ ^{c)}	As
650811	66.9	1.68	33.4	16.4	73.3	31.2	21.6	84.2	110	584	1450	1.7
660703	65.5	1.64	33.4	15.8	74.5	32.1	20.6	81.7	116	575	1410	0.95
670707	66.0	1.86	33.0	15.0	69.7	30.9	20.4	73.4	113	530	1310	0.75
680729	67.3	1.88	35.7	15.7	79.5	35.0	25.3	79.6	120	538	1320	0.84
690930	67.6	1.80	37.0	15.4	83.0	38.0	26.9	81.6	120	520	1280	0.79
700613	66.5	1.80	36.5	14.6	76.8	35.9	22.6	75.0	110	513	1240	1.6
710724	66.5	1.82	37.5	14.9	79.7	38.4	22.8	77.5	115	523	1270	1.1
720804	67.6	1.80	37.1	13.9	80.2	38.7	22.8	73.0	113	469	1150	1.2
730725	67.6	1.87	38.0	13.7	82.5	39.7	26.3	70.2	113	454	1110	0.76
740804	66.0	1.86	38.9	13.6	84.6	39.9	27.5	74.9	113	450	1100	0.65
750622	64.8	2.00	38.0	13.2	80.1	37.9	27.5	72.0	109	437	1070	0.66
760710	65.2	2.00	37.5	12.3	83.3	37.1	28.4	64.4	108	407	1020	0.59
770724	64.9	2.12	38.4	11.8	88.0	38.0	28.1	61.4	109	399	991	0.55
780726	64.7	1.98	40.5	11.6	90.2	38.3	24.4	58.7	105	398	985	0.67
790724	64.0	2.01	41.2	11.4	91.2	38.9	22.5	59.7	106	391	968	0.75
800725	63.6	1.98	40.1	11.3	84.8	36.2	17.7	59.2	102	387	956	0.50
810728	63.6	2.05	38.1	11.1	84.4	36.5	16.4	60.6	105	368	922	0.37
820823	63.3	2.10	37.1	10.9	81.8	36.0	16.5	59.2	104	370	1000	0.75
830728	62.7	1.98	35.2	10.4	74.5	33.8	17.0	53.7	103	310	875	0.14
840729	61.3	1.89	36.0	10.5	73.1	34.0	16.4	52.4	98.2	294	838	0.36
850725	60.0	1.97	39.9	11.6	70.5	32.7	15.6	49.7	99.3	287	836	0.31
860723	58.7	2.05	39.9	11.6	70.5	32.7	15.6	48.8	100	300	867	0.63
870724	57.7	2.06	44.0	14.0	69.3	29.1	15.0	48.2	95.2	307	876	0.31
880730	57.2	2.00	47.2	15.4	71.4	29.8	15.1	50.7	91.2	316	873	0.35
890727	57.8	1.94	49.9	16.3	69.3	30.3	16.7	49.4	96.4	320	867	0.19
900726	56.2	1.48	52.0	17.5	67.8	29.1	16.3	48.4	94.4	320	843	0.23
910725	56.3	2.06	53.6	19.2	66.9	29.0	15.5	47.2	91.0	329	854	0.19
920804	56.7	2.00	54.4	19.8	67.3	29.2	16.2	46.1	93.1	321	848	0.22
930727	55.9	2.05	54.8	20.3	63.8	27.8	15.6	46.1	89.8	319	830	0.27
940725	55.6	1.98	59.7	23.1	68.4	29.6	15.4	46.5	88.8	336	839	0.28
950805	55.3	1.87	61.9	24.3	71.7	30.0	14.8	50.7	88.6	357	847	0.31
960723	55.4	2.19	60.7	29.1	76.6	33.0	15.0	52.6	88.7	331	900	0.30
970807	54.3	2.04	61.2	24.4	79.9	32.9	16.0	51.0	90.4	357	815	0.30
980805	54.1	2.13	65.0	27.4	82.9	35.6	14.9	55.3	91.3	349	849	0.47
990806	54.4	1.89	59.2	26.0	78.8	35.3	17.4	53.4	90.8	322	833	0.20
000806	54.1	2.02	60.2	24.3	72.5	34.3	17.8	50.2	92.4	321	890	0.35
010806	53.3	2.15	73.0	39.0	78.0	34.2	17.0	50.7	85.9	332	900	0.37
020727	53.0	2.07	71.2	32.1	80.0	37.4	16.4	57.8	90.1	348	914	0.24
030805	52.6	1.96	71.5	35.0	83.6	38.6	16.6	56.5	96.3	342	911	0.18
040728	51.9	1.85	73.8	35.4	81.9	37.9	15.7	60.4	83.3	374	931	0.07

a) 650811 means August 11, 1965.

b) T-Fe = Fe²⁺ + Fe³⁺.

c) The data cited from Ossaka et al. (1998) except those in 1996 - 2004.

いて万代鉱に特徴的な現象であると見ることができる。

4.2 溶存ヒ素濃度と主溶存成分の経年変化相関性

4 源泉における主溶存成分濃度の経年変化の様子を Fig. 4 に示した。

万代鉱源泉では、すでに報告しているように、ヒ素濃度が急激な増加を始めた1980年代半ばにナトリウム、カリウム、塩化物イオン濃度の急激な増加も観測されており（小坂丈予ほか，1998），その増加の開始が草津白根火山の湯釜における水蒸気爆発（1982～1983年）と時期的に一致していることを指摘してい

る。ただし、ナトリウム、カリウム、塩化物イオン濃度の増加開始時期が1982年であったのに対し、ヒ素濃度の増加開始はそれより3年ほど遅れた1985年前後であることから、ヒ素濃度増加の要因が前者と同じと考えることには疑問が残る。

一方、草津湯畑源泉における主要成分の経年変化は、標高の高い位置に湧出をはじめた万代鉱源泉との地下混合によって特徴付けられている（小坂丈予ほか，1998）。すなわち、万代鉱源泉におけるナトリウム、カリウム、塩化物イオン濃度の増加の影響を受け、1984年頃から草津湯畑源泉においても同成分濃度

Table 1 b Analytical data of water chemistry of Bandaiko hot spring during 1970-2004.

Sampling date ^{a)}	Water temp. ^{c)} (°C)	pH ^{c)}	Content (mg / dm ³)									
			Na ⁺ ^{c)}	K ⁺ ^{c)}	Ca ²⁺ ^{c)}	Mg ²⁺ ^{c)}	T-Fe ^{b)} ^{c)}	Al ³⁺ ^{c)}	Si ^{c)}	Cl ⁻ ^{c)}	SO ₄ ²⁻ ^{c)}	As ^{d)}
700720	87.2	1.60	45.5	19.0	87.5	44.0	8.6	79.0	197	770	1564	3.2
750731	91.2	1.69	54.3	19.1	106	48.9	12.8	78.2	187	713	1440	-
760731	93.9	1.69	47.6	18.3	82.9	42.7	2.8	69.4	192	771	1490	-
770802	93.4	1.75	44.8	17.3	78.4	48.7	2.8	69.7	186	685	1290	1.4
780731	95.5	1.72	46.1	16.2	76.4	43.8	2.7	59.4	183	664	1220	-
790724	95.4	1.70	47.5	16.7	75.8	41.6	2.4	57.9	186	648	1210	1.5
800725	95.1	1.67	48.0	16.6	78.0	46.1	2.3	56.7	187	625	1220	1.5
810728	95.8	1.72	51.0	17.1	76.8	46.7	2.5	53.8	188	591	1180	1.5
821223	92.9	1.81	64.0	19.6	82.1	54.9	2.2	48.9	182	569	1140	-
830728	93.9	1.46	77.0	22.8	84.6	52.7	2.0	50.3	183	603	1140	1.5
840801	92.9	1.57	94.0	27.3	86.7	51.4	2.1	49.9	186	659	1140	1.6
850725	87.6	1.60	112	33.0	87.1	48.7	2.6	50.3	191	698	1160	2.6
860802	94.6	1.70	122	37.0	88.7	49.9	2.6	50.0	186	746	1170	2.9
870727	93.4	1.66	132	44.7	88.7	42.5	3.4	51.6	179	824	1260	3.7
880730	93.2	1.50	128	46.5	89.2	46.3	4.3	49.8	176	782	1267	5.4
890727	92.8	1.54	134	50.5	90.0	47.6	3.9	51.2	182	808	1301	5.3
900726	93.7	1.43	135	54.6	90.6	45.8	4.0	50.4	181	808	1299	6.3
910725	95.2	1.68	137	59.4	91.9	46.7	4.5	49.1	190	804	1321	6.6
920804	95.9	1.63	137	62.6	92.2	47.9	4.1	48.3	191	797	1317	6.7
930727	92.6	1.56	138	68.1	94.3	46.2	5.2	51.2	192	852	1342	7.9
940725	95.2	1.54	143	74.9	99.5	48.8	7.2	55.4	195	907	1443	9.5
950802	94.2	1.54	142	76.1	102	50.3	6.8	54.5	193	874	1384	9.1
960729	91.4	1.49	165	88.4	107	53.9	6.4	51.1	194	943	1551	9.5
970803	95.3	1.60	160	81.8	110	59.3	7.3	51.6	200	990	1418	10.5
980802	94.9	1.51	164	93.7	97.0	47.0	8.7	54.4	201	984	1455	11.5
990806	90.0	1.51	164	81.0	116	66.8	7.9	57.2	200	944	1490	9.3
000804	93.1	1.59	151	76.8	108	62.6	8.5	63.9	202	1002	1679	9.6
010805	87.4	1.53	148	91.5	110	63.4	9.3	65.0	200	1000	1510	9.9
020727	91.8	1.73	138	80.4	115	65.4	9.3	63.3	195	945	1790	9.3
030803	93.9	1.57	135	79.9	105	57.0	9.5	61.2	208	1212	1778	9.8
040731	94.1	1.57	135	83.5	107	58.8	11.4	58.8	192	965	1821	10.9

a) 700720 means July 20, 1970.

b) T-Fe = Fe²⁺ + Fe³⁺.

c) The data cited from Ossaka et al. (1998) except those in 1996 - 2004.

d) The data cited from Kikawada et al. (2004) except those in 2003 and 2004.

の増加が顕著となっている。ヒ素については明瞭ではないが、1980年代後半には、それまで減少傾向を示していた溶存ヒ素濃度が微増に転じており、やはり万代鉱源泉水の混合の影響が現れたものと解釈される。

山頂に近く、標高の高い香草源泉における溶存成分濃度の経年変動は、火山活動が活発化した時期に全成分的な濃度増加が見られ、特にカリウム、鉄、アルミニウム、硫酸、塩化物イオンの5成分における変動割合が大きい(木川田ほか, 2000)。ヒ素濃度もこの5成分とほぼ一致した上下動を示し、その変動要因は共通であると見られる。しかしながら、変動の割合はこの5成分がほぼ同程度であるのに対し、ヒ素はそれより数倍大きく、供給源は両者で異なっていることも考えられる。

4.3 万代鉱源泉のヒ素供給源

これまで見てきたように、4源泉の中で万代鉱源泉のみに1980年代半ばより急激かつ継続的なヒ素濃度増

加傾向が認められ、その濃度はおよそ10年で8倍近くになった。そして1990年代後半以降今日まで10 mg dm⁻³前後の高いヒ素濃度を維持していることから、今後も長期にわたり高いヒ素濃度を保ち続けると予想される。万代鉱源泉は域内で最大の湧出量を有することから、環境中へのヒ素負荷量は膨大なものとなり、そのヒ素供給源には非常に興味を持たれる。

前述のように、ヒ素とナトリウム、カリウム、塩化物イオンの3成分とでは、その増加開始の時期に約3年のずれがある。そこでヒ素濃度の増加が始まった1985年に着目すると、ヒ素と時を同じくして、元来強酸性火山性源泉としてはきわめて低い値であった鉄イオン濃度が急激に増加を始めていることに気付く(Fig. 4b)。万代鉱源泉における両者の経年変化は小さな上下動も含めてほぼ完全に一致し、特に1985年から1998年にかけてヒ素濃度と鉄濃度は等モルで急激に増加している(Fig. 5)。このことは、ヒ素と鉄が

共通の供給源からモル比 1 : 1 で万代鉱源泉水に付加されていることを意味しており、両者の供給源が硫砒鉄鉱 (FeAsS) であることを示唆している。

ヒ素と鉄の溶存濃度増加が硫砒鉄鉱の溶解であるとするならば、同時に硫酸イオン濃度も増加して然るべきである。Fig .4 b を見ると、万代鉱源泉の硫酸イオ

Table 1 c Analytical data of water chemistry of Kagusa hot spring (No. 3) during 1969 -2004.

Sampling date ^{a)}	Water temp. ^{c)} (°C)	pH ^{c)}	Content (mg / dm ³)									
			Na ⁺ ^{c)}	K ⁺ ^{c)}	Ca ²⁺ ^{c)}	Mg ²⁺ ^{c)}	T-Fe ^{b)} ^{c)}	Al ³⁺ ^{c)}	Si ^{c)}	Cl ⁻ ^{c)}	SO ₄ ²⁻ ^{c)}	As
690803	58.9	1.60	136	61.3	318	156	204	307	117	1945	3542	0.25
700714	54.6	1.59	113	52.0	258	127	177	276	105	1884	2987	0.16
710725	56.5	1.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
730728	55.6	1.30	131	64.7	300	146	223	335	109	1956	3091	0.17
760727	55.0	1.41	136	84.2	299	143	395	481	104	2740	4161	0.33
780729	54.9	1.48	128	70.2	275	135	349	442	106	2201	3961	0.31
790801	56.0	1.49	132	73.3	282	138	358	450	113	2475	4085	0.49
800801	58.0	1.49	112	59.5	232	117	287	356	107	1923	3419	0.49
810801	55.0	1.51	126	64.5	268	133	302	387	101	2051	3577	0.33
830730	57.9	1.41	130	84.0	256	126	405	474	102	2306	4261	0.53
850801	55.2	1.48	128	94.5	250	118	511	526	97.1	2141	4823	0.48
860801	59.9	1.37	152	120	293	142	630	669	110	3653	5815	1.64
870803	59.8	1.16	151	117	294	145	604	681	113	3264	5961	1.80
880802	-	1.32	121	79.3	240	115	400	474	103	2213	3704	1.48
900804	62.4	1.11	136	85.1	281	141	406	500	114	2687	5161	0.86
940729	60.8	1.26	136	103	272	137	450	560	113	3055	4587	1.27
950803	56.9	1.37	100	65.6	232	111	258	318	103	2200	2721	0.48
960802	57.2	1.41	108	74.3	246	121	348	440	105	2290	3012	0.91
970804	57.1	1.37	116	76.6	229	116	318	407	106	2330	3449	0.88
990803	55.7	1.61	104	59.5	197	97	213	252	102	1590	2840	0.35
000803	56.2	1.52	127	83.4	263	148	310	391	106	2167	3435	0.34
020730	54.2	1.38	116	85.5	224	128	308	387	106	2114	3286	0.42
030731	53.6	1.37	122	95.0	235	136	360	450	106	2384	3740	0.63
040802	49.4	1.65	139	104	281	116	277	460	103	2474	4065	0.37

a) 690803 means August 3, 1969.

b) T-Fe = Fe²⁺ + Fe³⁺.

c) The data cited from Kikawada et al. (2000) except those in 2000 - 2004.

Table 1 d Analytical data of water chemistry of Kagusa hot spring (No. 8) during 1969 -2004.

Sampling date ^{a)}	Water temp. (°C)	pH	Content (mg / dm ³)									
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	T-Fe ^{b)}	Al ³⁺	Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	As
690803	62.1	1.40	169	88.8	374	187	303	472	122	2961	4181	0.88
700714	54.3	1.40	122	63.6	262	132	200	320	100	1951	4340	0.49
710725	59.0	1.33	165	96.6	357	179	320	493	117	2940	4016	0.70
730728	53.0	1.30	162	162	338	168	338	503	108	2722	3875	0.65
860801	64.9	1.21	187	163	333	170	823	922	118	5153	7440	3.94
870803	66.1	1.00	186	155	334	170	842	894	115	4598	7789	3.43
880802	63.4	1.07	151	122	287	144	642	719	122	3762	5812	2.51
900804	66.8	0.91	178	130	329	170	655	758	128	4663	8374	1.99
940729	66.1	1.07	164	133	309	155	619	762	126	4155	6487	2.08
950803	61.6	1.10	121	105	275	134	497	606	119	3321	5708	1.67
960802	-	-	117	98.4	312	155	563	699	120	3112	4996	1.91
970804	62.1	1.26	114	87.6	223	113	385	504	106	2906	4461	1.19
990803	58.5	1.45	134	97.7	240	120	442	485	122	2170	4537	0.95
000803	62.1	1.25	157	127	318	152	536	675	119	3727	6168	1.11
020730	59.6	1.28	141	125	283	138	521	632	120	3582	5838	1.56
030731	61.2	1.16	158	144	300	153	586	727	121	4145	6511	1.99
040802	62.9	1.53	164	148	313	117	438	630	121	3947	5966	1.75

a) 690803 means August 3, 1969.

b) T-Fe = Fe²⁺ + Fe³⁺.

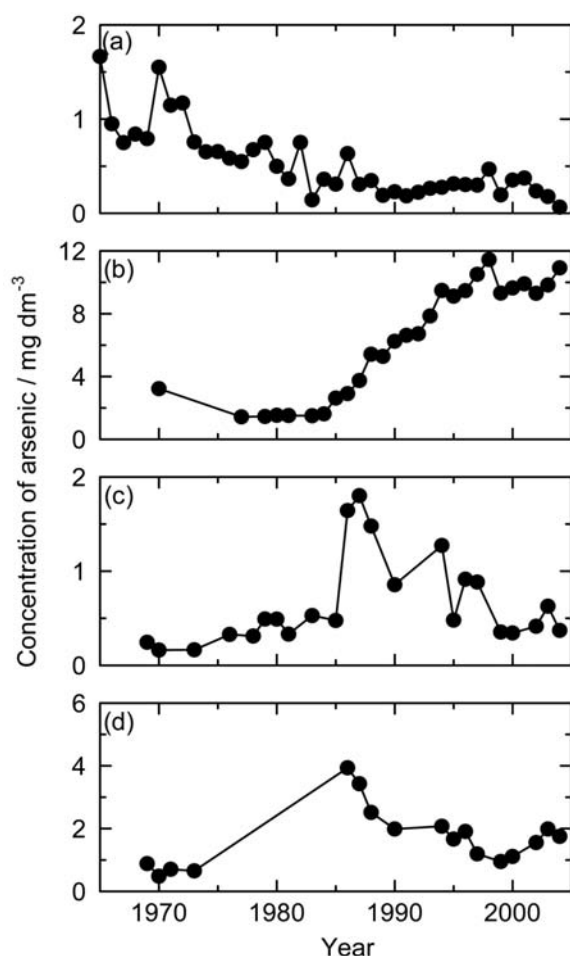


Fig. 3 Long-term changes in the concentration of arsenic in (a) Kusatsu-Yubatake hot spring, (b) Bandaiko hot spring, (c) Kagusa hot spring (No. 3) and (d) Kagusa hot spring (No. 8).

ン濃度は1985年より増加に転じており、その濃度増加開始時期はやはりヒ素、鉄イオンのそれと一致する。Fig. 5 に硫酸イオン濃度も同様にプロットすると、ヒ素濃度が明瞭な増加を示していた1985年から1998年にかけて、ヒ素、鉄、硫酸イオンの3成分の濃度がきわめて良い相間を有して経年変動していたことは明らかである。

万代鉱源泉は先に触れたように、硫黄鉱山の掘削中に坑道より突如湧出した。その坑道は草津白根山中腹の殺生河原火山ガス噴気地帯側へと掘り進められた。この鉱山が硫黄鉱床の採掘を目的としたものであることに加え、殺生河原噴気地帯の地下には硫化鉄による鉱染層が存在する（安藤，1960）ことから判断して、万代鉱源泉の熱水貯留層周辺に硫砒鉄鉱をはじめとす

るヒ素を多量に含む硫化鉄鉱物の存在を考えることは妥当であろう。

4.4 万代鉱源泉のヒ素濃度増加原因

万代鉱源泉は1970年に湧出を開始したが、ヒ素濃度の増加が観測されるのは湧出開始より10数年を経た後の1980年代半ばである。では何故突如として濃度が増加し始めたのだろうか。ここでは、ヒ素の供給源が硫砒鉄鉱であると仮定して幾つかの解釈を試みたい。

硫砒鉄鉱の溶解現象は一般的に酸化溶解であると考えられる（Richardson and Vaughan, 1989; Nesbitt and Muir, 1998）。万代鉱源泉は坑道の掘削開口により湧出を開始した源泉であるから、単純には、坑道の開口に伴い地中に閉じられていた熱水貯留層が大気と接触したことが硫砒鉄鉱の酸化溶解の引き金になったと考えられる。しかし、坑道からの大気との接触であるならば、湧出開始直後から徐々にヒ素濃度の増加が観測されるのが自然である。また、坑道から源泉水と共に大量の蒸気が高い圧力を伴って噴出している状況から、大気が坑道を遡って深部まで達しているとは考えにくい。

湧出開始当初は湧出量が $2,600 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 程度（小坂丈予ほか，1998）であった万代鉱源泉は、現在ではこの地域の源泉の中で最大の湧出量（ $9,270 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ）があり、さらに増加傾向にある。一方、その下方に位置する草津町内市街地の源泉群では、万代鉱源泉の湧出開始後、小規模な源泉の枯渇はあったようであるが、草津湯畑源泉をはじめとする主要な源泉においては、今日も一定の湧出量を維持し、従来通り利用され続けている。すなわち、万代鉱源泉は既存の源泉の一部を上流側で取り出したものではなく、殺生河原噴気地帯地下の熱水貯留層を源とし、新規に湧出を開始した源泉である。この源泉からの継続的な湧出と湧出量増大が、溶存酸素を含む新たな天水の熱水貯留層への供給を招いているとすれば、混入する天水が徐々に硫化鉄物の酸化溶解を生じさせたと解釈できる。そこで、この地域の源泉水と天水との関係を整理してみたい。

草津地域の源泉は、酸素、水素、硫黄の同位体比や、塩化物イオンと硫酸イオンの存在量比から、火山ガス凝縮水が天水により希釈されたものと解釈されている（例えば、清棲・倉橋，1982; 山本ほか，1997）。平林ほか（1990）は、草津白根山周辺源泉のトリチウム濃度から、山頂から遠い源泉ほど古い天水の割合が増加することを示し、熱水貯留層の平均滞留時間を約

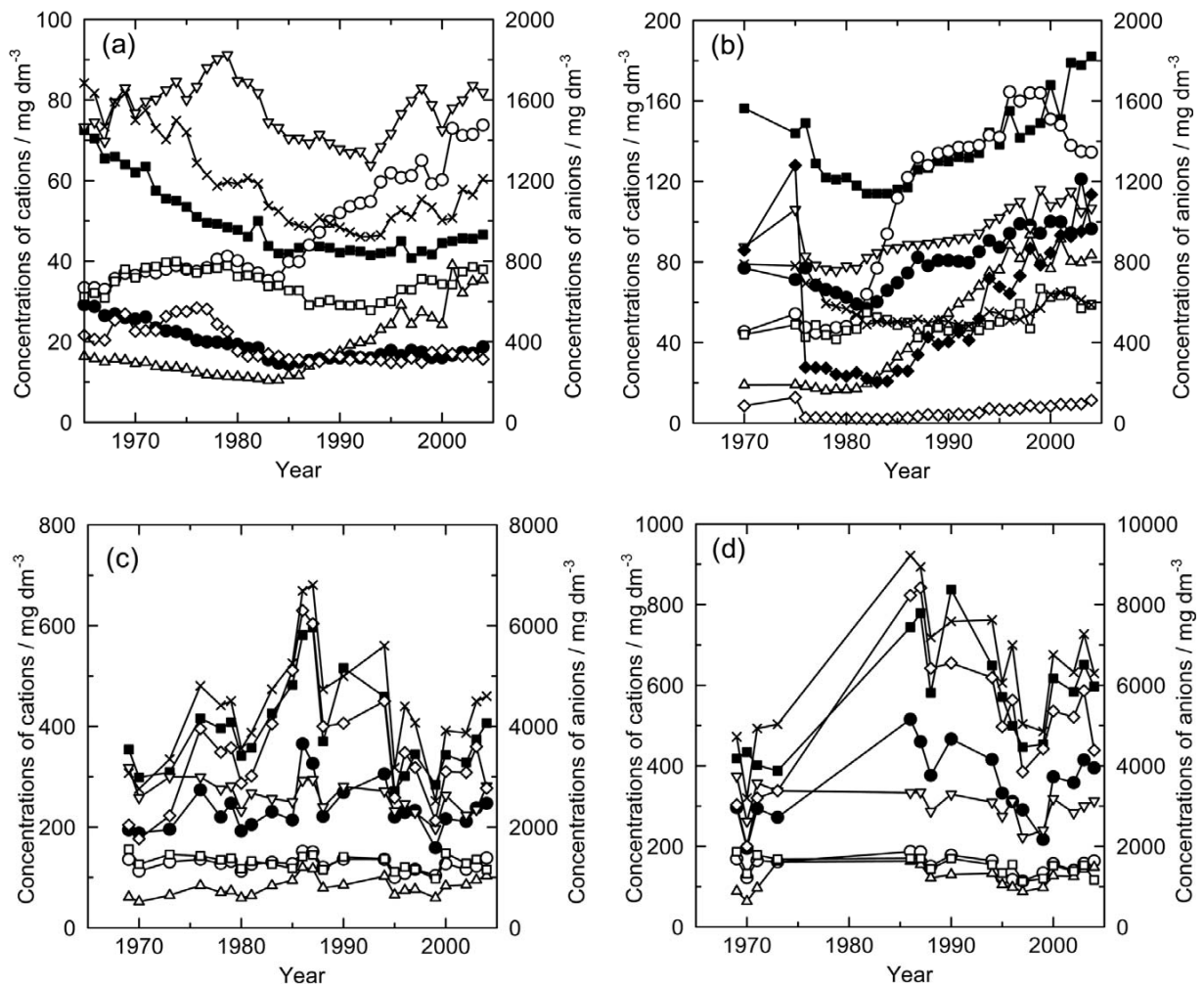


Fig. 4 Long-term changes in the concentrations of major dissolved components in (a) Kusatsu-Yubatake hot spring, (b) Bandaiko hot spring, (c) Kagusa hot spring (No. 3) and (d) Kagusa hot spring (No. 8). ○: sodium; ●: potassium; △: calcium; □: magnesium; ×: iron; ×: aluminum; ●: chloride ion; ■: sulfate ion; ×: iron concentration multiplied 10 times for Bandaiko hot spring waters in (b).

10年と計算した。また、北岡(1996)はトリチウム濃度の分析結果を基に、草津温泉の上流域にある滞留時間8年の表層循環水の一部が地下で切り離され、旧期の火山性堆積物を通過媒体として17年をかけて流下し、深部由来の熱水を希釈することで草津湯畑源泉が形成されるというモデルを提案した。このモデルによれば、降水がおおよそ20年を要して草津湯畑源泉水として湧出する。

源泉水と降水との関係については、平林ほか(1990)が、降水は山体内部の圧力を増加させ源泉の湧出量を増加させるが、熱水系に途中から入り込むことはほとんど無いと論じている。一方、倉沢・角田(1985)は、1979年から1983年にかけての草津温泉地域の源泉の湧

出量と降水量との関係から、約2ヶ月前に地下浸透した降水が万代鉱源泉水の一部として湧出しており、トリチウム濃度の調査結果とも調和的であったと指摘している。加えて、当時の万代鉱源泉の平均湧出量は $5,000 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 前後であったが、多雨のために湧出量が $5,500 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ を上回った場合には、源泉水の塩化物イオン濃度に天水による希釈効果が現れ、さらにはその際、平時には認められない源泉群が万代鉱源泉より標高の低い位置に一時的に出現することから、万代鉱源泉の熱水貯留層の許容限界を湧出量 $5,500 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ と見積もっている。

現在の万代鉱源泉の湧出量($9,270 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$)は倉沢・角田(1985)の見積もった許容限界を遙かに超

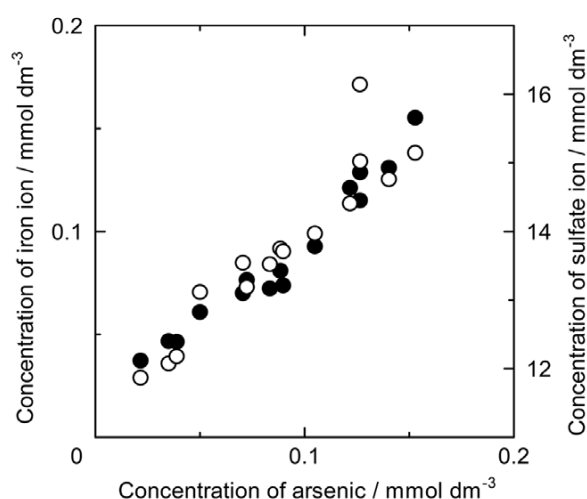


Fig. 5 Plots of the concentrations of iron (closed circle) and sulfate (open circle) ions against that of arsenic for the Bandaiko hot spring waters collected between 1984 and 1998, when drastic increase of the concentration of arsenic in Bandaiko hot spring was observed.

えており、大量の天水が定常的に混入していることになる。さらに1990年当時の万代鉱源泉の溶存酸素濃度は草津湯畑源泉などの温泉街中心の源泉とほぼ等しいものの、酸素飽和度としては明らかに高く、また、倉沢・角田（1985）が万代鉱源泉の湧出量が $5,500 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ を越えた時に一時的に現れると指摘した源泉群は、溶存酸素にほぼ飽和していた（小坂知子ほか、1993）。以上のことから、湧出量の増大した現在の万代鉱源泉には溶存酸素を相当量含む天水が定常的に混入し、熱水貯留層周辺の硫砒鉄鉱の酸化溶解に作用していると考えerことは妥当であろう。ただし1980年代以降、万代鉱源泉では塩化物イオンを含め、総じて溶存成分濃度が増加し続けていることから、湧出量の増大は天水の混入ではなく、新たな熱水の供給に支えられていると見ることも可能である。この場合、ナトリウム、カリウム、塩化物イオンに見られた急激な濃度増加は熱水によりもたらされ、さらには硫砒鉄鉱の溶解を引き起こしたものと解釈するべきであろう。

一方、鉄（Ⅱ）イオンが存在すれば、これが酸化剤として作用することで硫砒鉄鉱の溶解を促進させる（McKibben and Barns, 1986; Yunmei *et al.*, 2004）。しかしながら万代鉱源泉は旧硫黄鉱山の坑道からの湧出であり、高温蒸気と共に噴出していることから、直接的な鉄（Ⅱ）イオンの供給や、鉄酸化バクテリアの作

Table 2 Analytical data of arsenic concentration in Yukawa river waters during 1976-2004.

Sampling year	Content (mg dm^{-3})	Sampling year	Content (mg dm^{-3})
1976	0.35 ± 0.01	1990	0.83 ± 0.01
1978	0.31 ± 0.01	1991	1.06 ± 0.02
1979	0.28 ± 0.01	1992	0.83 ± 0.01
1980	0.25 ± 0.01	1993	0.85 ± 0.02
1981	0.20 ± 0.01	1995	1.11 ± 0.02
1982	0.17 ± 0.01	1997	1.79 ± 0.02
1983	0.17 ± 0.01	1999	1.04 ± 0.01
1984	0.30 ± 0.01	2000	1.42 ± 0.02
1985	0.28 ± 0.01	2001	1.16 ± 0.02
1986	0.43 ± 0.01	2002	1.37 ± 0.02
1987	0.60 ± 0.01	2003	1.96 ± 0.03
1988	0.67 ± 0.02	2004 ^{a)}	1.95 ± 0.06
1989	0.62 ± 0.01		

±: Errors of gamma-ray counting on neutron activation analysis ($n=1$) except datum in 2004.

a) ± shows the error represented as 90% confidence limit ($n=3$).

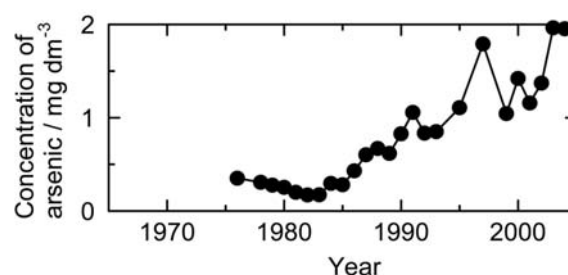


Fig. 6 Long-term change in the concentration of arsenic in Yukawa river water.

用は考えにくい。実際、湧出時の源泉水には鉄（Ⅱ）イオンはほとんど含まれず、ほぼ全てが鉄（Ⅲ）イオンである。ただし、溶存酸素を含む天水の供給が硫砒鉄鉱を直接的に酸化溶解させる以外に、一旦溶解した鉄（Ⅱ）イオンの一部を鉄（Ⅲ）イオンに酸化させ、これが硫砒鉄鉱の溶解をさらに加速させているということは十分にあり得る。

以上のように、天水の混入を前提にヒ素濃度の増加を、ある程度矛盾無く説明することは可能である。しかし、万代鉱源泉への天水混入量の増大は推測の域を出ないので、今後、トリチウム濃度や溶存酸素濃度の経年変化を含めて、さらに調査・研究が必要である。

4.5 河川水に見られる源泉水のヒ素濃度変動の影響

すでに述べたように、現在の万代鉱源泉水中の溶存ヒ素濃度は1980年当時に較べて8倍近くに達している。万代鉱源泉水の余剰分と利用後の廃湯は湯川に流入するが、このことが湯川における溶存ヒ素濃度にどのような影響を与えているか、興味を持たれる。Table 2には1976年から2004年の湯川の溶存ヒ素濃度定量値

Table 3 Estimated values of total amount of arsenic supplied by hot spring waters and transported by river water.

		Average arsenic content ^{a)} (mg dm ⁻³)	Flow rate ^{b)} (dm ³ min ⁻¹)	Amount of arsenic supplied/transported (ton y ⁻¹)
Hot spring water	Kusatsu-Yubatake	0.16	3111	0.26
	Bandaiko	10	9270	49
	Kagusa (No. 3)	0.47	25	0.006
	Kagusa (No. 8)	1.8	32	0.030
River water	Yukawa	1.8	33000	31

a) Average during 2002 - 2004.

b) Data cited from Hirabayashi and Mizuhashi (2004).

を示し、Fig. 6 にその経年変化をプロットした。

Fig. 6 に示される湯川のヒ素濃度の経年変化は、Fig. 3 b に示した万代鉱源泉におけるヒ素濃度の経年変化ときわめて類似している。現在の湯川の溶存ヒ素濃度は万代鉱源泉と同じく、1980年代半ば頃と比較して約 8 倍近くに達している。湯川は万代鉱以外の周辺源泉からの温泉水も集水しているが、河川水の溶存ヒ素濃度は明らかに万代鉱源泉の溶存ヒ素濃度に支配されている。これは万代鉱源泉が突出したヒ素濃度を示していることに加え、この地域で最大の湧出量を有しているためである。

4.6 源泉からのヒ素供給量の見積

草津温泉の主要源泉の湧出量と主要河川の流量はすでに報告されている（平林・水橋，2004）。それらの値と、2002年から2004年までの3年間の溶存ヒ素濃度定量値の平均を用いて、各源泉および湯川における年間ヒ素供給・運搬量を見積もった（Table 3）。その結果、万代鉱源泉の年間ヒ素供給量は49 ton y⁻¹であり、他の3源泉に比較して圧倒的に大きく、草津湯畑源泉の10倍を越える。また、我が国で最も代表的な火山性源泉のひとつである秋田県玉川温泉の大噴源泉での見積値3～4 ton y⁻¹（吉田，1985）と比較しても10倍強である。箱根、湯河原両温泉地域からの年間ヒ素供給量の割合の見積値3.69 ton y⁻¹（栗屋ほか，2002）や定山溪温泉の見積値5～9 ton y⁻¹（吉田，1985）と比較すれば、万代鉱源泉は単一の源泉でその数倍から10数倍に達するヒ素供給量を有している。

一方、湯川によるヒ素運搬量の見積も年間31 ton ときわめて大きな値となった。しかしながら、万代鉱の年間ヒ素供給量とは20 ton 近い差があり、この全てを引湯中の漏水や、配管や浴槽等への沈着による損失に帰結することはできない。万代鉱源泉水の一部が地下浸透により草津湯畑源泉に混合している（小坂丈予

か，1998）ことを勘案すれば、万代鉱源泉水の地下浸透により、周辺土壤中に相当量のヒ素が拡散していると推定される。

また草津地域では湯川に加え、谷沢川、大沢川の3つの酸性河川において、1960年代より石灰乳液投入による酸性河川中和事業が行われており、中和によって生じる中和生成物は堆積物として恒常的に品木ダムに集積されている。河川中和事業が草津地域のヒ素の移動に与える影響については、稿を改めて議論する予定であるが、湯川の溶存ヒ素濃度経年変化から判断すると、中和事業の計画段階あるいは事業開始当初における周辺地域への環境負荷予測と、近年の実態との間には大きな隔たりがあることは間違いない。現時点での中和事業による環境負荷に関する評価ならびに将来予測を行うことが必要であろう。

5. ま と め

草津温泉の代表的源泉である草津湯畑源泉、万代鉱源泉、香草原泉（3号泉，8号泉）における溶存ヒ素濃度の経年変化には、万代鉱源泉にのみ特徴的な1980年代半ばから1990年代半ばにかけての急激なヒ素濃度の増加が観測された。この結果、現在の万代鉱源泉の溶存ヒ素濃度は10 mg dm⁻³レベル、年間ヒ素供給量は約49 ton y⁻¹となり、草津白根山東麓源泉で最大のヒ素供給源である。

万代鉱源泉の溶存ヒ素濃度は物質質量比で見ると溶存鉄イオンと1：1を保って推移しており、硫酸イオン濃度の経年変化とも一致することから、万代鉱源泉におけるヒ素の供給源は硫酸鉄鉱であると考えられる。また、ヒ素濃度の急激な増加の原因は、溶存酸素を含む天水の供給量が増加したことによって生じた硫酸鉄鉱の酸化溶解量の増大であろう。

万代鉱源泉を含む草津温泉市街地の源泉水を集水する湯川のヒ素運搬量と、万代鉱源泉のヒ素供給量との

間には年間約20 ton 近い開きがあり，万代鉱源泉から供給されるヒ素の相当量が周辺土壤中へ浸透拡散していると推察される。

謝 辞

現地調査において多大な便宜を図って頂いた草津町関係各位に感謝致します。また，現地調査を長期にわたり維持されてきた上智大学理工学部化学学科の歴代の教職員，卒業研究生，大学院生の各位に感謝致します。

本研究の一部は原研施設利用共同研究ならびに河川環境管理財団河川整備基金助成事業の採択課題として行われた。

本研究の内容は，2004年9月22日に日本地球化学会第51回年会および，2005年9月28日に日本地球化学会第52回年会において発表した。

文 献

安藤武（1960）草津殺生河原地熱地帯調査報告書．地質調査書月報，**8**，131-137．
 粟屋徹・大山正雄・石坂信之・板寺一洋（2002）箱根・湯河原地域における河川水と温泉のヒ素負荷量．神奈川県温泉地学研究所報告，**33**，49-70．
 平林順一・松葉谷治・垣内正久（1990）水の同位体組成からみた草津白根山の地下水流れ．化学的手法による噴火予知ワーキンググループニュース，**6**，26-31．
 平林順一・水橋正英（2004）草津白根山から放出される揮発性成分量．第4回草津白根火山の集中総合観測報告書，167-174．
 平林順一・小川康雄・大場武・野上健治・森健彦・鬼澤真也（2004）草津白根山の最近の活動状況．第4回草津白根火山の集中総合観測報告書，1-7．
 木川田喜一・小金井桂・大井隆夫・小坂丈予（2000）香草源泉において観察された成分変動と草津白根山の火山活動との関係．温泉科学，**50**，34-42．
 木川田喜一・大井隆夫・小坂丈予（2002）群馬県万座地域主要源泉の溶存成分濃度経年変化．地球化学，**36**，35-49．
 Kikawada, Y., Kawai, S. and Oi, T. (2004) Determination of arsenic and bromine in hot spring waters by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **261**, 381-386.

気象庁（1996）草津白根山．日本活火山総覧（第2版），160-169．
 北岡豪一（1996）トリチウムからみた群馬県北部山岳地域の水循環と草津及び湯檜曽温泉の湧出過程．群馬県温泉協会学術調査研究報告書，温泉科学，トリチウム調査，42-65．
 清棲保弘・倉橋誠（1982）草津白根火山周辺における酸性泉の化学成分と同位体組成．地球化学，**16**，17-24．
 倉沢辰巳・角田安則（1985）群馬県草津温泉の湧出量と降水量との関係について．地熱，**22**，1-8．
 McKibben, M. A. and Barnes, H. L. (1986) Oxidation of pyrite in low temperature acidic solution: rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1509-1520.
 Nesbitt, H. W. and Muir, I. J. (1998) Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. *Mineral. Petrol.* **62**, 123-144.
 大橋良一（1966）草津白根火山と草津温泉．地学研究，**17**，57-64．
 小坂丈予・小坂知子・平林順一・大井隆夫・大場武・野上健治・木川田喜一・山野真由美・油井瑞明・福原英城（1997）群馬県草津白根山火口湖“湯釜”の水質変化と火山活動．地球化学，**31**，119-128．
 小坂丈予・小坂知子・平林順一・大井隆夫・大場武・野上健治・木川田喜一・飛田典子（1998）万代鉱源泉の湧出に伴う草津温泉源泉群の水質変化について．温泉科学，**47**，166-178．
 小坂知子・猪又清美・大井隆夫・向田政男・小坂丈予（1993）携帯用溶存酸素計を用いる湧水中の溶存酸素の in situ 測定．日化，342-348．
 Richardson, S. and Vaughan, D. J. (1989) Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineral. Mag.* **53**, 223-229.
 宇都浩三・早川由紀夫・荒牧重雄・小坂丈予（1983）草津白根火山地質図，地質調査所．
 山本雅弘・小池孝治・榊井文人・塩田敦士・釣田英利・大塚晃弘・野上健治・小坂丈予（1997）草津白根山東麓の温泉の同位体地球化学．温泉科学，**47**，68-75．
 吉田稔（1985）地熱発電による化学物質の移動量と火

山活動による移動量の比較．鎌田政明・小沢竹二郎・村上悠紀雄・吉田稔編，地熱流体の化学．東京大学出版会，169-175．

Yunmei, Y., Yongxuan, Z., Williams-Jones, A. E.,

Zhenmin, G. and Dexian, L. (2004) A kinetic study of the oxidation of arsenopyrite in acidic solutions: implications for the environment. *Appl. Geochem.* **19**, 435-444.