

箱根カルデラの地下水

平野富雄, 大木靖衛

神奈川県温泉研究所*

(昭和46年2月12日受理)

Geochemistry of Groundwaters of Hakone Caldera

by

Tomio HIRANO and Yasue ŌKI

Hot Spring Research Institute of Kanagawa Prefecture

Hakone, Kanagawa

(Abstract)

Groundwaters of the Hakone caldera are classified into three types according to the chemical composition and the mode of occurrence. Free groundwater characterized by high sulfates and low chlorides and carbonaceous matters starts from shallow depth of active solfataras. Some of confined groundwaters discharged from the bottom of the caldera are rich in carbonaceous matters ($\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$) and poor in sulfates and chlorides. They are classified as bicarbonate type, in which ferrous ions are sometimes present up to 5 ppm. As flowing through volcanic ejecta, the sulfate type of groundwaters becomes to be rich in carbonaceous matters and can be classified as bicarbonate-sulfate type. Most of confined groundwaters of the Hakone caldera belong to the bicarbonate-sulfate type (intermediate type). The distribution and the mode of occurrence of the intermediate type of groundwaters suggest that carbonaceous matters are supplied by decomposition of organic matters which are intercalated in volcanic deposits.

*神奈川県箱根町湯本 〒250-03

神奈川県温泉研究所報告 第2巻, 第3号, 89—108, 1971

はしがき

神奈川県温泉研究所は、昭和42年より箱根火山大涌谷、早雲山地熱地帯の蒸気エネルギー利用に関する研究を始めた。その一環として昭和44年度研究事業で箱根火山中央火口丘の西側、湖尻および仙石原付近の地下水調査を実施した。

箱根火山では地下深所のマグマから供給される熱エネルギーは $2\sim 3 \times 10^7 \text{ cal/sec}$ であり、そのうち $0.8\sim 1.5 \times 10^7 \text{ cal/sec}$ が温泉として利用され、 $1.0 \times 10^7 \text{ cal/sec}$ が大涌谷、早雲山地熱地帯で主に蒸気エネルギーとして放出されている（湯原, 1968a, b, Ōki and Hirano, 1970, 大木, 平野, 1971）。この蒸気エネルギーを利用して温泉を造成すれば、将来予想される温泉不足の解決策の一つになると考えられている。現在すでに大涌谷、早雲山では深さ50~100mのボーリング孔から噴出する火山性蒸気を利用して、約4,000 l/minの温泉を造成し強羅、仙石原方面に給湯が行なわれている。しかしこの造成温泉はpHが3で硫酸イオンが多く（800ppm）、温泉造成、送湯施設の管理ばかりでなく利用上も好ましい泉質ではない。

Ōki and Hirano (1970) は箱根火山の温泉湧出機構を確立し、深さ500mほどの蒸気井を掘さくすれば、硫化水素などのすくない良質の火山性蒸気を噴出させうることを示した。深い蒸気井を掘さくするには多量の冷却水を確保する必要があるため、今回の地下水調査が実施された。しかし、冷却水の確保ばかりでなく、温泉成分の起源を探るためにも、この地域の地下水調査は重要である。

箱根火山の温泉の分帯と重炭酸塩型地下水

箱根火山の温泉とくに中央火口丘およびその周辺の温泉を、大木、平野ら（1968, 1969, 1970,

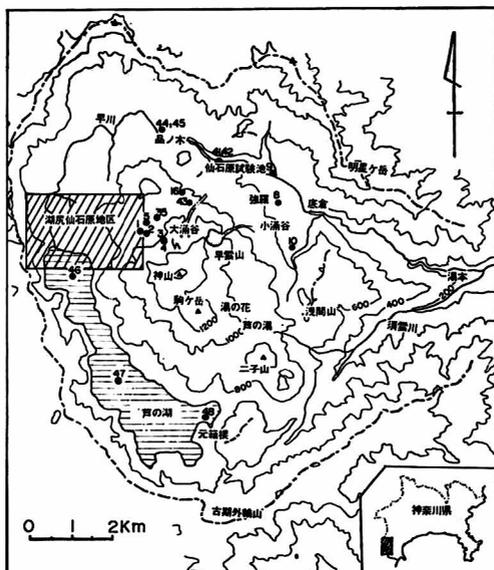
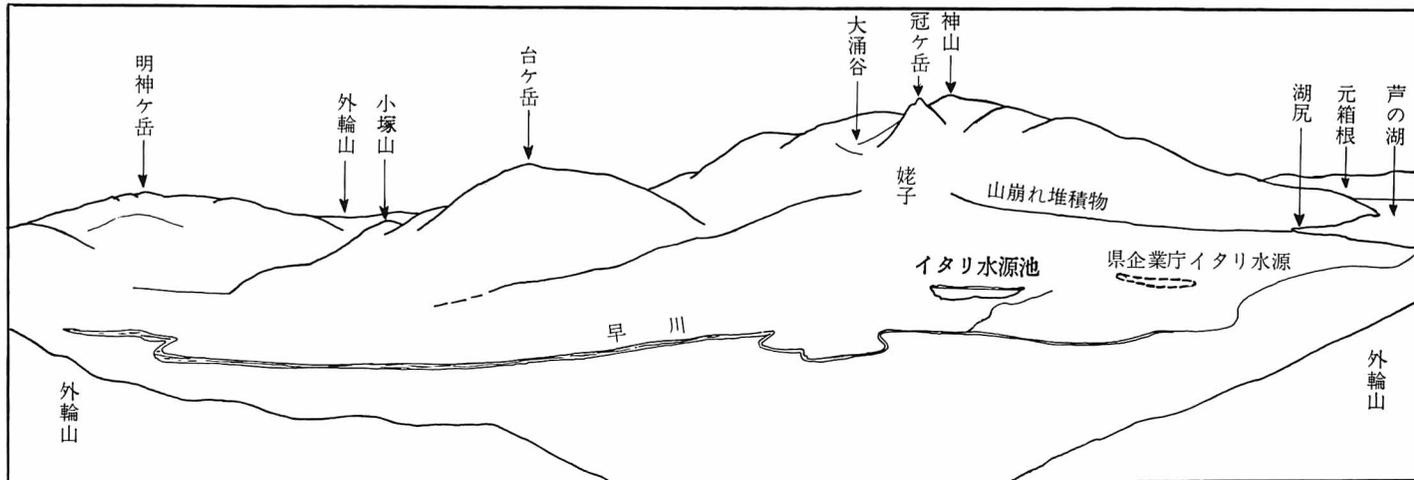


図1 箱根カルデラと湖尻、仙石原地域以外の地下水採取地点
番号は表1~10の分析番号と同じ



箱根火山中央火口丘（長尾峠より 1971.1.12）

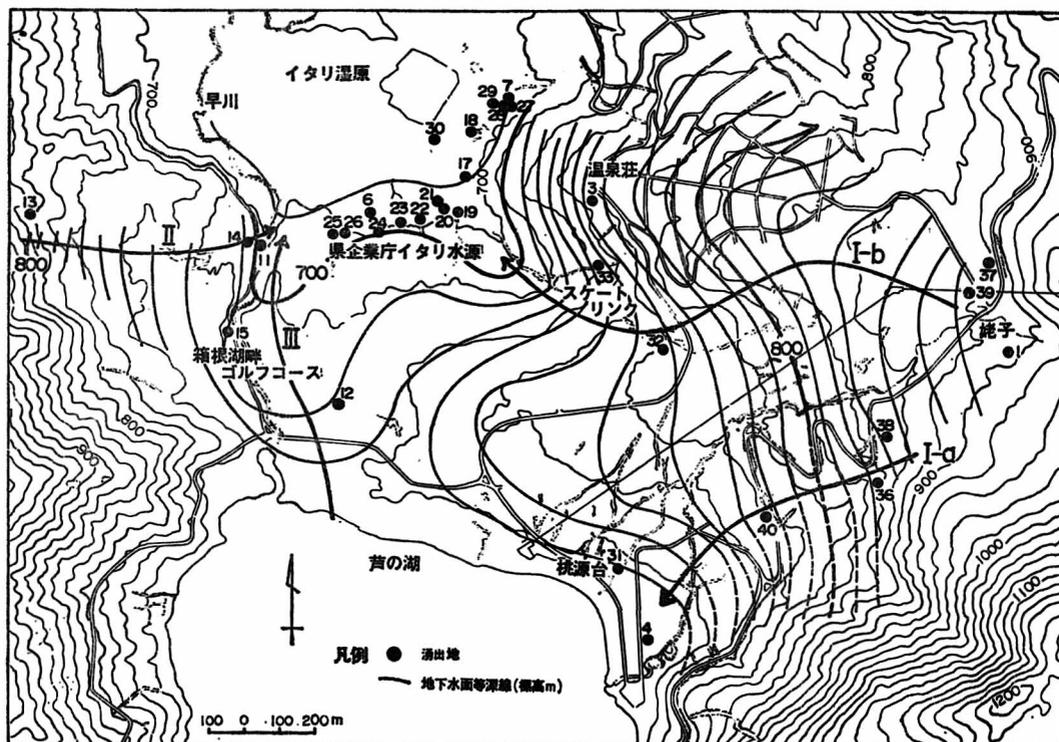


図2 湖尻、仙石原地域の地下水採取地点

地下水面等深線は荻野ら(1971)による。番号は表1~10の分析番号と同じ。

1971)は化学組成により4つに分類した。端成分には火山活動起源の塩素イオン、硫酸イオンと有機物起源の炭酸物質をとった。

大涌谷、早雲山地熱地帯、姥子湧泉や湯の花沢などの浅層地下水は酸性硫酸塩泉で第一帯に、中央火口丘をとりまいて分布している重炭酸塩と硫酸塩を多く含む温泉は、重炭酸塩硫酸塩泉で第二帯とした。さらに強羅、小涌谷の泉温 90°C 以上、塩化ナトリウムを主成分(4,000ppm)とするものを塩化物泉とし第三帯に、また中央火口丘の東側にのみ分布する塩化物泉と重炭酸塩硫酸塩泉の混合した泉質の温泉を混合型(塩化物重炭酸塩硫酸塩泉)とし、第四帯に分帯した。この温泉の分帯と箱根火山の地質構造などを総合し、温泉の成因が統一して説明されている。

今回の湖尻、仙石原地域を主とする地下水調査で、沖積低地の地下水(神奈川温研地下水調査グループ、1970)に酷似する炭酸物質を主成分とする水質のものが見いだされ、温泉中の重炭酸イオンの供給源が明瞭となった。これを重炭酸塩型地下水として扱う。

箱根カルデラの地下水

箱根カルデラの地下水は化学組成により、次の三型に分類できる。

- A. 大涌谷地熱地帯などの硫気活動により供給される硫酸イオンを主成分とする硫酸塩型地下水
 $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{HCO}_3^-$, Cl^-
- B. 炭酸物質を主成分とする重炭酸塩型地下水。 $\text{HCO}_3^- \gg \text{SO}_4^{2-}$, Cl^-
- C. 重炭酸塩硫酸塩型（中間型）地下水。 SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^-$
- 以下これら三型を湧出地別に記載しよう。

A. 硫酸塩型地下水

硫気地帯およびその周辺の浅層地下水（酸性硫酸塩型）：箱根火山中央火口丘の一つ神山の中腹大涌谷，早雲山では現在も活発な硫気活動をつづけており，その浅層地下水は酸性硫酸塩泉に分類されている。この代表的なものは古くから自然湧出している姥子湧泉である。pH 2～3，陰イオンは硫酸イオンが大部分で，塩素イオンは6～9 ppmにすぎない（表1，平野，田嶋，1969）。

湧出量，泉温，溶存物質総量などは，浅層地下水のためこの地域の季節的な降水量の大小で著しく変動する。特に姥子湧泉に関しては1968年以来連続観測が続けられており，降水量と湧出量などの関係が発表されている（大木ら，1969，平野，田嶋，1969，広田ら，1969，1970，1971）。

神山山崩堆積錐の湧水およびボーリング孔井の地下水（中性硫酸塩型）：神山の中腹大涌谷あたりからその爆発による山崩堆積物が扇形にひろがり湖尻，温泉荘の緩斜面をかたちづくり，早川に達して仙石原湿原につらなっている。

この緩斜面の中性硫酸塩型地下水を表2に示した。温泉荘国道下湧水（分析番号，3），湖尻荘浅井戸（分析番号，4）は，硫気地帯の浅層地下水（酸性硫酸塩泉）から派生し，炭酸物質の供給を十分受けていない。炭酸物質総量0.20～0.27mMol/ℓ，硫酸イオンが陰イオンの大部分をしめ，それを陰イオン三角図に投影すると酸性硫酸塩泉の左隣りの位置をしめる（図3b）。大涌谷地熱地帯に近い，深さ400mのボーリング孔（分析番号，5）からもこの型の温泉が採取されている。

pHは5.4～6.6で炭酸物質（ HCO_3^- と H_2CO_3 ）が支配しており，酸性硫酸塩泉のpH 3から不連続的に上昇すると思われる。箱根火山の温泉および地下水では，硫化水素を含むもの以外ではpH 3～5の試料は採取されていない。この緩斜面では，孔井の深さが増すにつれて地下水の炭酸物質含量も増し，重炭酸塩硫酸塩型に移行する。

B. 重炭酸塩型地下水

県企業庁イタリ水源7号井戸，箱根温泉供給1号井および中央火口丘東麓の温泉：神山山崩堆積物の先端が仙石原湿原地帯に達する付近に，神奈川県企業庁イタリ水源がある。湿原に接して掘られた7号井戸（分析番号，6）の水質は他の一群と異なっている（表3）。すなわち腐植物を挟在する湿原の地下水は，沖積低地の地下水と同様に（神奈川県地下水調査グループ，1970），炭酸物質が陰イオンの主成分である。硫酸イオンは比較的少なく，2価の鉄を含み陰イオン三角図で重炭酸塩型の位置をしめる（図3b）。

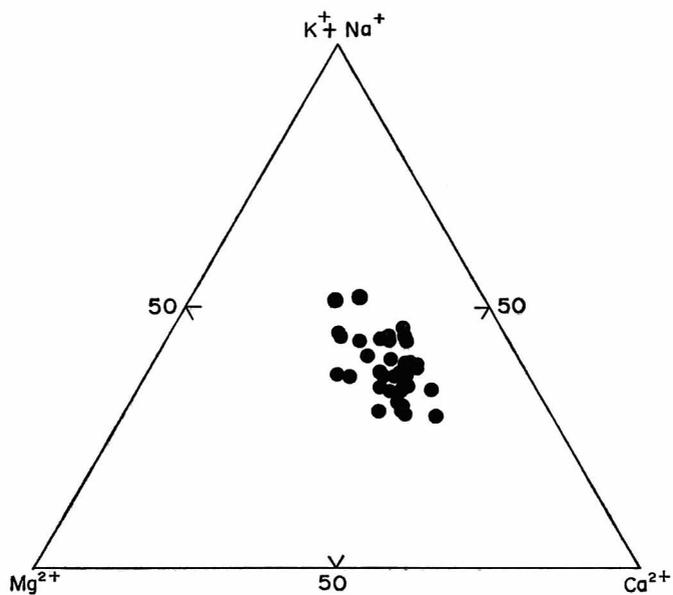


図 3 a 箱根カルデラの地下水の陽イオン三角図 (モル百分率)

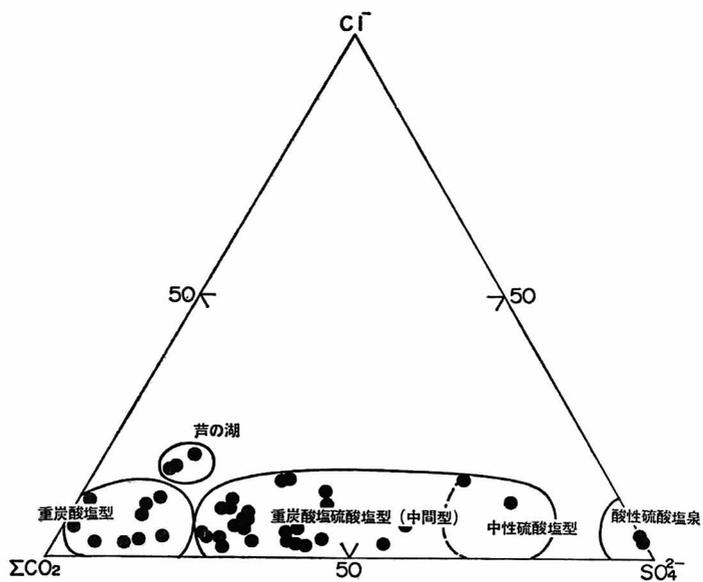


図 3 b 箱根カルデラの地下水の陰イオン三角図 (モル百分率)

表1 硫 気 地 帯 お よ び そ

分析 番号	所在地又は名称	採水口	種 別	深さ (m)	水温 (°C)	湧出量 (ℓ/分)	pH	E.C. ($\mu\text{U}/\text{cm}$)	E.R. ($\Omega\text{-m}$)
1	姥子温泉秀明館	1968.6.5	自然湧出	—	49.7	490.	2.9	n.d.	n.d.
2	仙石高原開発株式会社4号	1966.7.11	エアークリフトポンプ	91.	46.5	491.	2.9	n.d.	n.d.

表2 神 山 山 崩 堆 積 錐 の 湧 水 お よ び ポ ー

分析 番号	所在地又は名称	採水口	種 別	深さ (m)	水温 (°C)	湧出量 (ℓ/分)	pH	E.C. ($\mu\text{U}/\text{cm}$)	E.R. ($\Omega\text{-m}$)
3	温泉荘国道下	1969.9.9	湧 水	—	14.3	—	6.2	197.8	50.56
4	湖 尻 荘	1969.10.4	家庭用浅井戸ポンプ	2.5	14.5	n.d.	5.4	n.d.	n.d.
5	仙石高原開発株式会社6号	1968.8.24	エアークリフトポンプ	414.	78.0	74.	6.3	n.d.	n.d.

表3 企 業 庁 イ タ リ 水 源 7 号 井 戸 , 箱 根 温 泉 供 給 株 式 会 社

分析 番号	所在地又は名称	採水日	種 別	深さ (m)	水温 (°C)	湧出量 (ℓ/分)	pH	E.C. ($\mu\text{U}/\text{cm}$)	E.R. ($\Omega\text{-m}$)
6	企業庁7号井戸	1969.9.10	浅井戸	3.4	14.0	n.d.	6.9	200.9	49.78
7	箱根温泉供給株式会社1号	1969.10.4	自 噴	100.	24.4	n.d.	7.1	n.d.	n.d.
8	強羅1300の46(温研3号)	1961.11.27	エアークリフトポンプ	414.	41.9	89.	7.9	n.d.	n.d.
9	宮城野字上河原(温研17号)	1962.4.4	エアークリフトポンプ	583.	32.5	54.	8.8	n.d.	n.d.
10	小涌谷四面塔(温研32号)	1962.11.5	エアークリフトポンプ	317.	53.0	90.	8.3	n.d.	n.d.

表4 神 奈 川 温 研 仙 石 1 号

分析 番号	所在地又は名称	採水日	種 別	深さ (m)	水温 (°C)	湧出量 (ℓ/分)	pH	E.C. ($\mu\text{U}/\text{cm}$)	E.R. ($\Omega\text{-m}$)
11	温研仙石1号	1970.4.10	自 噴	30.	13.1	820.	7.2	119.0	84.03
12	温研仙石2号	1970.3.28	採水器	100.	12.0	n.d.	7.1	n.d.	n.d.

表5 古 期 外 輪 山

分析 番号	所在地又は名称	採水日	種 別	深さ (m)	水温 (°C)	湧出量 (ℓ/分)	pH	E.C. ($\mu\text{U}/\text{cm}$)	E.R. ($\Omega\text{-m}$)
13	箱根湖畔ゴルフコース場内	1969.9.9	湧 水	—	11.4	—	6.8	49.54	201.9
14	箱根湖畔ゴルフコース下	1969.9.9	湧 水	—	13.4	—	6.0	95.70	104.5
15	箱根湖畔ゴルフコース下	1969.9.9	湧 水	—	13.5	—	6.1	115.8	86.36
16	台 ケ 岳 麓	1969.11.20	湧 水	—	9.0	—	7.1	n.d.	n.d.

表6 県 企 業 庁 イ タ リ 水 源 お

分析 番号	所在地又は名称	採水口	種 別	深さ (m)	水温 (°C)	湧出量 (ℓ/分)	pH	E.C. ($\mu\text{U}/\text{cm}$)	E.R. ($\Omega\text{-m}$)
17	企業庁1号水源	1969.9.10	集水暗渠	—	21.5	90.0	6.1	495.5	20.18
18	企業庁1号井戸	1969.9.10	浅井戸	3.4	20.2	n.d.	6.1	443.0	22.57
19	企業庁3号水源	1969.9.10	集水暗渠	—	17.2	43.9	6.3	284.2	35.19
20	企業庁4号水源	1969.9.10	集水暗渠	—	15.9	51.5	6.2	188.9	52.94
21	企業庁4号井戸	1969.9.10	浅井戸	4.8	16.7	n.d.	6.1	183.7	54.44
22	企業庁5号水源	1969.9.10	集水暗渠	—	16.1	6.5	6.1	170.9	58.51
23	企業庁6号水源	1969.9.10	集水暗渠	—	16.2	9.1	6.4	220.6	45.33
24	企業庁7号水源	1969.9.10	集水暗渠	—	13.2	37.1	5.5	109.8	91.07

*湧出量測定, 1969年9月11日

の周辺の浅層地下水

蒸発残留物 (ppm)	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe (Total)	Al ³⁺	Cl ⁻	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
1076.	1.18	n.d.	8.90	42.7	87.4	24.3	0.10	22.6	7.15	52.4	526.	301.		1074.
763.	1.31	0.020	2.52	31.0	64.6	15.6		9.14	7.19	34.4	392.	200.		758.

リング孔井の地下水 (中性硫酸塩型)

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
165.	0.	1.02	7.57	17.9	5.10	0.07		6.00	65.5	13.4		54.6	2.22	173.
174.	0.	1.31	8.87	18.6	4.40	n.d.		4.08	73.2	5.72		82.6	4.45	203.
1967.	n.d.	20.5	169.	211.	70.2	1.73		33.5	1099.	14.8		251.	17.7	1888.

社1号および中央火口丘東麓の重碳酸塩型地下水

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
161.	0.	1.85	9.90	19.4	7.45	0.52	0.15	2.24	23.0	102.		45.8	7.56	220.
548.	0.	3.78	37.6	63.3	33.9	4.76	0.19	4.00	170.	247.		144.	19.6	728.
201.	n.d.	9.10	23.2	20.7	5.75	0.54		16.0	12.4	122.	0.29	45.1	7.31	262.
273.	n.d.	2.80	79.0	4.99	0.48	1.24		2.48	0.77	228.	3.01	97.7	4.18	425.
518.	n.d.	4.40	84.8	40.9	12.4	0.49		57.4	12.5	287.	3.42	119.	4.78	607.

仙石2号試錐孔の地下水

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
141.	n.d.	2.06	8.23	19.1	5.59	5.80	0.09	2.08	13.0	108.		54.5	5.34	224.
152.	n.d.	1.38	10.8	16.8	5.36	n.d.		2.52	29.1	78.3		56.9	5.78	207.

の地下水

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
50.4	0.	0.34	2.73	4.23	1.38	0.		2.28	0.96	27.8		32.3	2.22	74.2
87.8	0.	1.19	3.93	9.40	2.72	0.		2.72	2.01	49.4		47.6	16.9	136.
96.8	0.	1.01	4.87	10.6	3.33	0.		4.32	13.4	41.5		43.2	12.9	135.
54.3	n.d.	0.49	2.90	5.32	1.29	n.d.		3.08	5.91	18.3		23.9	n.d.	61.2

よびその付近の地下水*

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
405.	0.	2.80	23.3	49.7	19.6	0.		7.60	153.	103.		93.8	35.4	488.
380.	0.	2.64	26.8	41.7	18.2	n.d.		4.20	168.	113.		91.5	32.0	498.
239.	0.	1.39	9.92	29.5	9.27	0.		7.96	85.6	47.0		61.9	13.4	266.
167.	0.	0.89	6.93	18.6	5.84	0.		8.36	47.8	33.6		56.7	13.4	192.
166.	0.	1.12	7.35	18.1	5.90	0.		4.32	46.1	45.2		69.2	14.7	212.
155.	0.	0.57	6.13	16.5	5.32	0.27		3.92	43.2	39.4		63.9	14.7	194.
200.	0.	1.56	8.82	21.8	6.83	0.		3.28	62.7	45.5		49.9	8.90	209.
128.	0.	0.84	4.85	9.70	2.65	0.06		3.28	30.2	17.7		62.6	17.4	149.

(化学分析値の単位 ppm)

表6 県企業庁イタリ水源および

分析番号	所在地又は名称	採水日	種別	深さ(m)	水温(°C)	湧出量(ℓ/分)	pH	E.C.($\mu\text{S}/\text{cm}$)	E.R.($\Omega\text{-m}$)
25	企業庁8号水源	1969.9.10	集水暗渠	—	13.6	37.1	5.9	115.7	86.43
26	企業庁8号井戸	1969.9.10	浅井戸	4.9	13.9	n.d.	6.1	116.9	85.54
27	箱根温泉供給株式会社	1969.10.4	横穴集水	—	14.7	n.d.	6.6	n.d.	n.d.
28	箱根温泉供給株式会社	1969.10.4	井戸	—	22.5	n.d.	6.1	n.d.	n.d.
29	箱根温泉供給株式会社	1969.10.4	井戸	—	20.1	n.d.	6.3	n.d.	n.d.
30	箱根温泉供給株式会社	1969.10.4	井戸	—	21.6	n.d.	6.4	n.d.	n.d.
31	湖尻桃源台	1969.9.9	湧水	—	13.7	—	5.7	67.54	148.1
32	湖尻富士見荘	1969.9.9	水中ポンプ (静水位30cm)	101.	15.3	n.d.	6.6	154.6	64.68
33	箱根温泉供給株式会社2号	1969.10.4	水中ポンプ	—	18.3	n.d.	6.8	n.d.	n.d.
34	冠ヶ岳下	1970.12.5	水中ポンプ	35.	16.2	n.d.	5.9	n.d.	n.d.

*湧出量測定, 1969年9月11日

表7 中央火口丘周辺

分析番号	所在地又は名称	採水日	種別	深さ(m)	水温(°C)	湧出量(ℓ/分)	pH	E.C.($\mu\text{S}/\text{cm}$)	E.R.($\Omega\text{-m}$)
35	仙石高原開発株式会社A号	1966.7.11	エアリフトポンプ	690.	43.5	82.	7.6	n.d.	n.d.
36	杉山秀雄	1967.2.24	エアリフトポンプ	525.	57.5	79.	8.1	n.d.	n.d.
37	仙石高原開発株式会社B号	1967.2.24	エアリフトポンプ	610.	55.0	108.	8.0	n.d.	n.d.
38	杉山秀雄	1968.10.11	エアリフトポンプ	515.	62.8	70.	8.2	n.d.	n.d.
39	小涌園22号	1969.4.12	エアリフトポンプ	426.	69.8	53.	8.1	n.d.	n.d.
40	箱根高原ホテル	1970.11.5	エアリフトポンプ	700.	47.3	123.	8.0	n.d.	n.d.

表8 その他の仙石原

分析番号	所在地又は名称	採水日	種別	深さ(m)	水温(°C)	湧出量(ℓ/分)	pH	E.C.($\mu\text{S}/\text{cm}$)	E.R.($\Omega\text{-m}$)
41	淡水魚増殖場仙石原試験池	1970.12.5	湧水	—	17.8	n.d.	6.8	n.d.	n.d.
42	淡水魚増殖場仙石原試験池	1970.12.5	湧水	—	16.0	n.d.	6.9	n.d.	n.d.
43	仙石上湯大涌谷側	1969.8.8	湧水	—	14.0	—	6.4	n.d.	n.d.

表9 仙石原品

分析番号	所在地又は名称	採水日	種別	深さ(m)	水温(°C)	湧出量(ℓ/分)	pH	E.C.($\mu\text{S}/\text{cm}$)	E.R.($\Omega\text{-m}$)
44	仙石原品の木	1969.11.18	河川水	—	13.9	—	7.0	188.0	53.19
45	仙石原品の木	1969.11.18	湧水	—	13.1	—	7.4	132.0	75.76

表10 芦の

分析番号	所在地又は名称	採水口	種別	深さ(m)	水温(°C)	気温(°C)	pH	E.C.($\mu\text{S}/\text{cm}$)	E.R.($\Omega\text{-m}$)
46	小田原保健所採水点 No.14	1968.9.6	採水器	—	20.3	25.	7.3	n.d.	n.d.
47	小田原保健所採水点 No.18	1968.9.6	採水器	—	20.3	25.	7.4	n.d.	n.d.
48	小田原保健所採水点 No.27	1968.9.6	採水器	—	20.7	25.	7.4	n.d.	n.d.

**採水者, 小田原保健所, 福原健一

その付近の地下水 (つづき)*

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
120.	0.	0.79	5.28	10.8	2.82	0.		4.32	26.4	24.1		58.1	13.8	146.
121.	0.	0.79	5.28	11.0	2.96	0.07		3.72	25.8	28.1		61.7	12.5	152.
152.	0.	0.90	6.93	14.8	4.38	0.		4.44	30.6	43.9		87.7	5.34	199.
428.	0.	3.78	39.3	43.6	26.2	0.17		4.40	193.	121.		68.4	33.4	533.
328.	0.	2.74	29.7	39.6	18.3	n.d.		4.68	128.	120.		77.6	30.3	451.
392.	0.	3.20	24.6	48.3	17.9	0.27		4.76	150.	112.		122.	26.3	509.
60.5	0.	0.54	3.60	5.43	1.96	0.		2.40	9.45	23.5		31.3	12.9	91.1
126.	0.	0.75	5.94	15.7	3.50	0.01		4.72	39.9	27.5		45.0	2.22	145.
367.	0.	2.42	18.0	47.0	15.7	0.		4.56	160.	61.0		95.9	5.78	412.
164.	n.d.	1.64	7.10	17.3	4.68	n.d.		2.36	48.6	33.5		78.2	21.9	215.

の 深 層 地 下 水

蒸発残留物 (ppm)	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe (Total)	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
910.	0.	12.5	63.0	119.	39.6	0.76	0.06	18.4	282.	360.	0.42	176.	21.6	1093.
1269.	0.068	12.1	88.5	140.	84.9	0.56	0.22	19.8	381.	590.	1.72	244.	14.2	1577.
1342.	0.020	10.7	64.0	169.	68.2	1.25	0.62	10.6	596.	288.	0.68	231.	8.98	1448.
1733.	0.112	21.5	145.	173.	102.	0.22	0.12	21.6	699.	526.	2.48	284.	7.97	1983.
2347.	0.109	15.0	235.	197.	124.	0.01	0.02	145.	1146.	183.	0.53	275.	4.39	2325.
980.	0.020	11.5	106.	103.	46.4	5.89	n.d.	22.7	289.	423.	2.39	223.	9.87	1243.

地 域 の 地 下 水

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
240.	n.d.	3.03	15.7	29.9	11.5	n.d.		4.00	62.7	111.		73.5	5.36	317.
192.	n.d.	2.33	11.6	26.4	8.08	n.d.		3.56	48.6	89.8		62.2	4.39	257.
n.d.	n.d.	0.60	4.03	7.12	2.17	n.d.		2.08	22.2	12.3		45.6	5.28	101.

の 木 (早 川)

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
133.	n.d.	1.75	8.75	18.9	6.15	0.19		8.06	46.9	48.2		48.7	n.d.	188.
93.5	n.d.	0.55	5.00	16.5	3.72	0.03		5.34	16.5	61.0		48.7	n.d.	157.

湖**

蒸発残留物 (ppm)	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ SiO ₃	CO ₂	総計
n.d.		1.09	4.00	6.61	1.74	n.d.	0.01	4.78	9.23	26.9		13.1	5.52	73.0
n.d.		1.29	3.64	6.61	1.74	n.d.	0.01	4.93	9.71	25.1		12.2	2.09	67.3
n.d.		0.97	3.65	6.62	1.73	n.d.	0.01	4.85	9.52	26.9		12.4	5.52	72.2

(化学分析値の単位 ppm)

これと同じ水質のものが温研試錐仙石1号井（分析番号，11），箱根温泉供給株式会社のボーリング井戸（分析番号，7）で，中央火口丘に近いものは硫酸イオンが多い。

山崩堆積物の下に著しく炭酸物質を供給しやすい地層が，広く分布していることを示している。鉄が溶存しているこの型の地下水は，飲用には適さないので，この地域の地下水開発は水質に注意して行なわなければならない。

中央火口丘神山の東麓末端にある深さ300m位の温泉孔から，重炭酸塩型に分類される温泉が揚湯されている（図1の8，9，10，表3の分析番号，8，9，10）。泉温も比較的低く，塩素イオン，硫酸イオンの量も少ないので，火山性の温泉がほとんど混入していないと考えられる。中央火口丘堆積物の下部に挟みこまれていた植物が分解し，二酸化炭素が生成され，地熱で暖められた地下水（温泉）中に溶解したものであろう。箱根温泉中の炭酸物質は火山性でなく，地層中にあった有機物の分解で供給されたものであることを支持する資料といえよう。

神奈川温研仙石1号，仙石2号試錐孔井の地下水：電気探査と水位測定を主にした仙石原地域の地下水系調査に合せて，湖尻付近で試錐調査が行なわれた（荻野ら，1971）。この神奈川温研仙石1号試錐孔井（分析番号，11），仙石2号試錐孔井（分析番号，12）の地下水の分析結果を表4に示した。いずれも重炭酸イオンが陰イオンの大半をしめ，ついでメタ珪酸が多い。硫酸イオンが13.0～29.1 ppm 溶存することから外輪山の地下水よりは，むしろ中央火口丘の地下水が寄与していると判断される。水温は12.0～13.1°Cで，大部分は芦の湖からの地下水が，この地域に広く分布すると考えられる有機物を挟みこんだ地層から炭酸物質の供給を受けたものである。これは試錐調査からも支持され，仙石2号試錐では有機物を挟みこんだコアが採取されている（荻野ら，1971）。仙石1号井は著しく被圧されており820ℓ/min自噴し，2価の鉄を5.8ppm含んでいる。仙石2号井は自噴しなかった。

古期外輪山の地下水：この地下水はいわゆる浅層自由地下水に属し，2価の鉄を含まないことで前述の重炭酸塩型地下水と異なるが，陰イオン三角図では重炭酸塩型の位置をしめる（表5，図3b）。

外輪山中腹の箱根湖畔ゴルフコース場内の湧水（分析番号，13）は，湧出量は少ないが外輪山の地下水の典型的なものと考えられる。水温は低く11.4°C，溶存物質総量は少なく74.2ppm，塩素イオン，硫酸イオンはそれぞれ2.3ppm，0.9ppmで，主成分は重炭酸イオンとメタ珪酸である。

早川の左岸，県道長尾一芦川線の山側に湧水が2ヶ所ある（図1の14，15，表5の分析番号14，15）。箱根湖畔ゴルフコース下の湧水は（分析番号，14），硫酸イオンが少なく（2.0ppm），地形的にも外輪山の地下水である。湖尻に近い湧水（分析番号，15）は硫酸イオンがやや多いので（13.4ppm），芦の湖の伏流水および中央火口丘の地下水の混入があるものと考えられる（荻野ら，1971の地下水系Ⅲに相当）。

古期外輪山の地下水は硫気活動による硫酸イオンの供給源がないため，硫酸イオンは1～2ppmで少なく，重炭酸塩型を示す。

中央火口丘でも現在硫気活動を行っていない台ヶ岳の麓の湧水（分析番号，16）は，この型に属するので表5に合せて示した。

C. 重碳酸塩硫酸塩型（中間型）地下水

県企業庁イタリ水源およびその付近の地下水：県企業庁仙石原イタリ水源は，神山山崩堆積錐の末端にある。山崩堆積物中に横穴を掘り，自然に湧出する地下水を集水しているものが1号から8号まで，水源用の浅井戸が4本ある。箱根温泉供給株式会社でも，この付近に6本の水源井を所有している。企業庁7号井戸（表3，分析番号6），箱根温泉供給株式会社1号（表3，分析番号7）は重碳酸塩型の地下水であるのですでに述べた。箱根供給株式会社のその他の水源井は，企業庁水源水と同じ化学組成，つまり硫酸イオンと炭酸物質を同じ位含んでいる。産状から判断されるように，中間型地下水としてここで取扱うものは山崩堆積物中の浅層自由地下水である。

図2にイタリ水源井の分布を示した（17～26）。同じ中間型地下水として取扱えるこれらの地下水でも，中央火口丘側から外輪山側にむかって水質，水温に規則的な変化がある（図4）。中央火口丘側（表6，分析番号17）の地下水は硫酸イオン153ppm，炭酸物質26.4mMol/ℓで水温も比較的高く21.5°Cである。外輪山寄りの地下水（表6，分析番号25）は硫酸イオン2.49ppm，炭酸物質0.71mMol/ℓ，水温13.6°Cでいずれも低い。地下水中の炭酸物質は，姥子湧泉と同じような硫酸塩型地下水が山崩堆積物中を流下して行くうちに，地層中に挟みこまれていた植物の分解で供給されたものであろう。山崩堆積錐末端は仙石原の湿原にあり，地下には植物がかなり埋めこまれていない。

荻野ら（1971）が明らかにしているように，山崩堆積錐末端部では芦の湖からの伏流水（荻野らの分類でⅢの地下水）と山崩堆積物中の地下水（荻野らの分類でⅠの地下水）とが混合している。図4

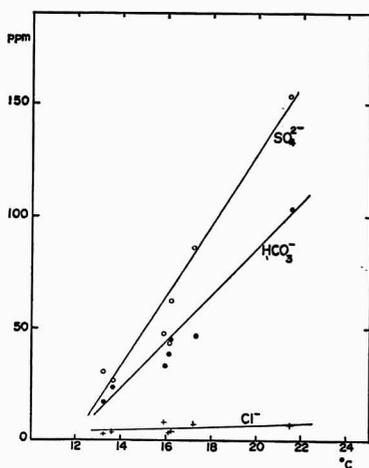


図4 県企業庁イタリ水源湧水の水温と溶存物質含量の関係
（表6，分析番号17. 19. 20. 22. 23. 24. 25）

に見られる溶存成分の規則的な変化は山崩堆積物中を流下して来た地下水を，芦の湖の伏流水が稀しゃくしていることで十分に説明できる。水温の変化もまた同様であろう。

陰イオン三角図（図3b）に本地下水の分析値を投影すると，塩素イオンが少ないので $\Sigma\text{CO}_2\text{—SO}_4^{2-}$ 辺に近い領域で ΣCO_2 50～75%の範囲に集中する。

大木ら（1969），平野，田嶋（1969）や広田ら（1969，1970，1971）により行なわれた姥子湧泉の連続観測によれば，その湧出量は季節的降水量の変化の影響を敏感に受け，冬期はほとんど湧出しない。イタリ水源では毎月定期的に湧出量調査が，県企業庁水道局箱根事務所新谷靖利氏らにより行なわれており，その測定結果を引用する。各水源の湧出量とこの地域の降水量（神奈川県農政部，横浜気

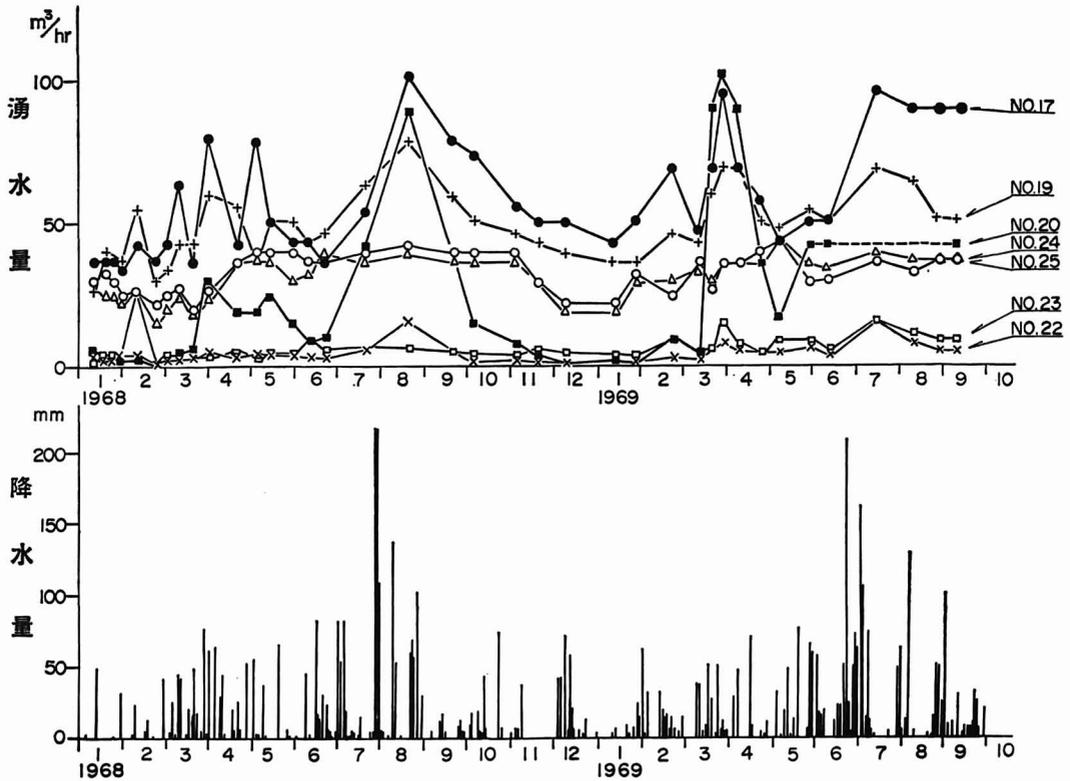


図5 県企業庁イタリ水源湧水の湧出量と降水量との関係（荻野ら1971による）

象台1968, 1969)の関係を図5に示した(荻野ら, 1971)。降水の影響を著しく受けるのは、中央火口丘側の水温が高く硫酸イオンの多い1号水源～4号水源(分析番号17, 19, 20)で、比較的影のすくないのが水温の低い5号水源～8号水源(分析番号22, 23, 24, 25)である。

中央火口丘周辺の深層地下水：中央火口丘をとりまいて、重炭酸塩硫酸塩泉が分布している(大木ら, 1968, 1971, Ōki and Hirano, 1970)。これは硫気地帯の酸性硫酸塩泉が、山崩堆積物や火山噴出物中を透過し、次第にその泉質を変化させながら深層帯水層に達したものである。

湖尻、姥子地域では深層帯水層は深さ300～500mの部分にあり、その静水位は芦の湖面(海拔723m)とほぼ一致する。姥子周辺にはこの型の温泉が6源泉ある。pH7～8, 重炭酸イオン183～590ppm, 硫酸イオン282～1,146ppm。泉温は43～70°Cで比較的低い(表7)。大涌谷地熱地帯から遠くはなれるほど、また孔井が深くなるほど炭酸物質含量が増加する傾向がある。

ほとんどの温泉でエアリフト装置などに炭酸カルシウムの温泉沈積物が付着し、おそらく地下深所では炭酸カルシウムに飽和であったと考えられている(鈴木ら, 1970, 1971)。この炭酸物質も火山噴出物中に挟みこまれた有機物の分解により供給されたものである(大木ら, 1968, 1971, Ōki and Hirano, 1970)。

その他の仙石原地域の地下水および早川の水質：湖尻仙石原地域を一つの水盆と見れば、その地下水の出口は小塚山の麓の県淡水魚増殖場仙石原試験池あたりである。仙石原試験池では付近2カ所から豊富に湧出する16.0～17.8°Cの比較的暖かい湧水を利用し、鱒を増殖している。この地下水は硫酸イオンが多く48.6～62.7ppmで中央火口丘系の地下水である（表8，分析番号41，42）。

仙石原品の本では、神奈川県企業庁電気局が早川発電所の取水をしている。大部分が早川の河川水でわずかに台ヶ岳の麓の湧水も取水している。早川の水質は硫酸イオンが46.9ppmで、中央火口丘からの地下水の寄与が大きい（表9，分析番号44）。

芦の湖の水質

箱根カルデラの温泉—地下水系には、海拔723mにある芦の湖が大きく関与しているので、その大略を述べておこう。

小田原保健所が昭和25年頃から芦の湖の汚染に焦点をあわせて調査をつづけている（ほとんど未発表）。昭和45年2月箱根町は小田原保健所と国立公衆衛生院の協力で、芦の湖の水質の現況、汚濁負荷量、流出入水の水質等の調査結果をまとめ『芦の湖における水系環境の調査』を発表した。昭和11年当時貧栄養湖に属するとされていた芦の湖も、現在は富栄養化し水質、生物相、底質いずれも危機に直面しているという。

昭和43年9月6日小田原保健所福原健一技師らが、芦の湖一円で水質調査した時採水した湖水の水質分析結果を表10に示した。pH7.3～7.4、溶存物質総量67.3～73.0ppm、塩素イオン4.8～4.9ppm、硫酸イオン9.2～9.7ppm、重炭酸イオン25.1～26.9ppm、メタ珪酸12.2～13.1ppm。硫酸イオンが中央火口丘系の地下水により供給されるためやや多い。

考 察

硫黄地帯周辺の地下水の硫酸イオン

一般に硫黄地帯周辺の地下水中の硫酸イオンは、火山性蒸気中の硫化水素などの地表又は地表付近における空気中の酸素で酸化され生成するといわれている。硫黄地帯に大量に生成している第二鉄イオンによる黄鉄鉱の酸化により硫酸イオンが生成する可能性もある（Garrels et al, 1960）。

White, D. E. (1957) は温泉中の硫酸イオンは、硫化水素の酸化のみで生成されるという従来の説に疑問をなげかけ、地下深所から硫黄物質がSO₂等で供給される可能性のあることを示唆した。また『硫黄が水と作用して polysulfide を形成し、温度と圧力が下がるとそれが分解し、硫酸塩、硫化物ならびに遊離の酸を与える』という Garrels, R. M. の私信も紹介した。大木ら（1970）は硫黄と亜硫酸ガスの平衡は、酸素の分圧が著しく低い所でも亜硫酸ガスの方が安定であることをのべた。

硫黄地帯周辺の硫酸の生成に関しては、未だ確かではなく、今後もいろいろの機構が提案されるであろう。

箱根カルデラ内の地下水の炭酸物質の起源

White, D. E. (1957) は火山起源の温泉の生成機構を論じ、炭酸物質は地下深所で高温の食塩を

含む熱水から、二酸化炭素を伴う水蒸気が分離し、それより少し高い所で循環水中に凝縮するとした。火山性温泉の陰イオンは本質的には、地下深所からの火山性熱水の分化により供給されるという見解を White はとっている。

大木, 平野 (1968, 1970, 1971) は、箱根火山の温泉水中の炭酸物質は、泉質の分帯などから見て火山ガス起源ではなく、火山噴出物中に挟みこまれた有機物の分解により供給されたものであると主張した。

硫気地帯周辺の浅層地下水である酸性硫酸塩泉が火山噴出物中を透過し、次第に炭酸物質の供給を受け重炭酸塩硫酸塩泉に変わって行くならば、浅層地下水の流入のすくない所には炭酸物質のみの多い地下水が存在するはずである。また、地下水が地中を流動中に化学成分の供給を受ければ、その水質は地下水の流速、流路、流路の長さの関係として現わされるであろう。姥子周辺の重炭酸塩硫酸塩泉も孔井の深さ、硫気地帯からの距離などにより、硫酸イオンと炭酸物質の溶存量に規則性が認められるはずである。実際に、重炭酸塩硫酸塩泉は硫気地帯に近いほど泉温が高く、硫酸イオンが多い (表 7, 分析番号, 37, 39)。遠い源泉ほど泉温はさがり、炭酸物質含量が多くなり (表 7, 分析番号40)、遂に重炭酸塩型地下水に移行する。また、深い孔井ほど炭酸物質含量が増加する傾向も認められる (表 7, 分析番号36, 38)。

箱根火山の温泉の本質的なものは、地下深所から供給される熱エネルギーと NaCl (塩化ナトリウム) で、炭酸物質は火山噴出物中に挟みこまれた有機物の分解によると考えられているが、今回の地下調査でなお一層明らかになった。

炭酸物質および 2 価の鉄の生成

箱根カルデラの地下水に溶存する炭酸物質は、火山噴出物中に挟みこまれた植物の分解で生成した二酸化炭素であることを、地下水の産状から推論した。植物が分解し、メタンガスや二酸化炭素が発生する場合、前者は還元的条件を、後者は酸化的条件を反映している。つまり、この問題は地下での酸化還元反応に帰着するので、系の酸化還元電位 (Eh) として考察を進めることができる。

二酸化炭素が炭酸や重炭酸として溶液中に存在するか、あるいはガスとして系外に散逸するかは溶液の pH によって支配される。炭酸物質が炭酸カルシウムとして沈澱するかしないか、鉄イオンが水酸化物として沈澱するかしないかは溶液の pH によって規定される。Eh と共に溶液の pH も重要な因子である。ここでは炭酸物質の生成を Eh—pH 関係から考察してみよう。

地下で有機物が分解し炭酸物質になるか、メタンガスになるかの酸化還元電位は表11の12, 13, 14, 式によって現わされる。炭酸物質が炭酸 (H_2CO_3) であるか重炭酸イオン (HCO_3^-) であるか、炭酸イオン (CO_3^{2-}) になるかは溶液の pH によってきまる。これらの反応の Eh—pH 関係を図 6 に示した。

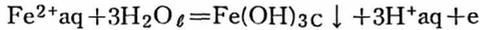
硫黄が硫化水素 (H_2S) であることは還元的状態であり、硫酸 (H_2SO_4) であることは酸化的状態である。両者の関係は表11の 6, 7, 8, 9, 式によって現わされ、硫化水素が H_2S , HS^- , S_2^- の

表 11 Eh - pH 関 係 式

安定関係	反 応 式	Eh - pH 関 係 式	番号	参 考 文 献
自然界に水が安定に存在する条件	$2\text{H}_2\text{O}_\ell = 4\text{H}^+\text{aq} + \text{O}_2\text{g} + 4\text{e}$	$\text{Eh} = 1.23 - 0.059\text{pH}$ ($\text{P}_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$)	1	Garrels and Christ (1965)
	$\text{H}_2\text{aq} = 2\text{H}^+\text{aq} + 2\text{e}$	$\text{Eh} = -0.059\text{pH}$ ($\text{P}_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$)	2	
硫化水素の解離	$\text{H}_2\text{Saq} = \text{H}^+\text{aq} + \text{HS}^-\text{aq}$	$\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-7}$, $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-] \rightarrow \text{pH} = 7$	3	Garrels and Christ (1965)
	$\text{HS}^-\text{aq} = \text{H}^+\text{aq} + \text{S}^{2-}\text{aq}$	$\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-14}$, $[\text{HS}^-] = [\text{S}^{2-}] \rightarrow \text{pH} = 14$	4	
ヒドロ硫酸イオンの解離	$\text{HSO}_4^-\text{aq} = \text{H}^+\text{aq} + \text{SO}_4^{2-}\text{aq}$	$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{-1.9}$, $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow \text{pH} = 1.9$	5	Garrels and Christ (1965)
硫化水素と硫酸の安定関係	$\text{pH} \leq 1.9$ $\text{H}_2\text{Saq} + 4\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{HSO}_4^-\text{aq} + 9\text{H}^+\text{aq} + 8\text{e}$	$\text{Eh} = 0.290 - 0.066\text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ $\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \rightarrow \text{Eh} = 0.290 - 0.066\text{pH}$	6	Garrels and Christ (1965)
	$1.9 < \text{pH} \leq 7$ $\text{H}_2\text{Saq} + 4\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{SO}_4^{2-}\text{aq} + 10\text{H}^+\text{aq} + 8\text{e}$	$\text{Eh} = 0.303 - 0.074\text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ $\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \rightarrow \text{Eh} = 0.303 - 0.074\text{pH}$	7	
	$7 < \text{pH} \leq 14$ $\text{HS}^-\text{aq} + 4\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{SO}_4^{2-}\text{aq} + 9\text{H}^+\text{aq} + 8\text{e}$	$\text{Eh} = 0.252 - 0.066\text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$ $\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1 \rightarrow \text{Eh} = 0.252 - 0.066\text{pH}$	8	
	$\text{pH} > 14$ $\text{S}^{2-}\text{aq} + 4\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{SO}_4^{2-}\text{aq} + 8\text{H}^+\text{aq} + 8\text{e}$	$\text{Eh} = 0.148 - 0.059\text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]}$ $\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = 1 \rightarrow \text{Eh} = 0.148 - 0.059\text{pH}$	9	
炭酸物質の解離	$\text{H}_2\text{CO}_3\text{aq} = \text{H}^+\text{aq} + \text{HCO}_3^-\text{aq}$	$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.4}$, $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \rightarrow \text{pH} = 6.4$	10	Garrels and Christ (1965)
	$\text{HCO}_3^-\text{aq} = \text{H}^+\text{aq} + \text{CO}_3^{2-}\text{aq}$	$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.3}$, $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] \rightarrow \text{pH} = 10.3$	11	

メタンと炭酸物質の安定関係	$\text{pH} \leq 6.4$ $\text{CH}_4\text{aq} + 3\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{H}_2\text{CO}_3\text{aq} + 8\text{H}^+\text{aq} + 8\text{e}$	$\text{Eh} = 0.159 - 0.059\text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CH}_4]}$ $\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CH}_4]} = 1 \rightarrow \text{Eh} = 0.159 - 0.059\text{pH}$	12	Wagman, et al (1968)
	$6.4 < \text{pH} \leq 10.3$ $\text{CH}_4\text{aq} + 3\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{HCO}_3^-\text{aq} + 9\text{H}^+\text{aq} + 8\text{e}$	$\text{Eh} = 0.206 - 0.066\text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CH}_4]}$ $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CH}_4]} = 1 \rightarrow \text{Eh} = 0.206 - 0.066\text{pH}$	13	
	$\text{pH} > 10.3$ $\text{CH}_4\text{aq} + 3\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{CO}_3^{2-}\text{aq} + 10\text{H}^+\text{aq} + 8\text{e}$	$\text{Eh} = 0.282 - 0.074\text{pH} + 0.0074 \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CH}_4]}$ $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CH}_4]} = 1 \rightarrow \text{Eh} = 0.282 - 0.074\text{pH}$	14	
2価の鉄の安定関係	$\text{pH} < 3$ $\text{Fe}^{2+}\text{aq} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{aq} + \text{e}$	$\text{Eh} = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	15	Charlot (1957)
	$3 < \text{pH} < (8)$ $\text{Fe}^{2+}\text{aq} + 3\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{Fe}(\text{OH})_3\text{C} + 3\text{H}^+\text{aq} + \text{e}$	$\text{Eh} = 1.06 - 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}] - 0.177\text{pH}$	16	
		$\log [\text{Fe}^{2+}] = -3, \rightarrow \text{Eh} = 1.237 - 0.177\text{pH}$	16-1	
		$\log [\text{Fe}^{2+}] = -4, \rightarrow \text{Eh} = 1.296 - 0.177\text{pH}$	16-2	
		$\log [\text{Fe}^{2+}] = -5, \rightarrow \text{Eh} = 1.355 - 0.177\text{pH}$	16-3	
	$\log [\text{Fe}^{2+}] = -6, \rightarrow \text{Eh} = 1.414 - 0.177\text{pH}$	16-4		
	$\text{pH} > (8)$ $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C} + \text{OH}^-\text{aq} = \text{Fe}(\text{OH})_3\text{C} + \text{e}$	$\text{Eh} = -0.56 + 0.059 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = 0.27 - 0.059\text{pH}$	17	
鉄と磁鉄鉱との安定関係	$3\text{FeC} + 4\text{H}_2\text{O}_\ell = \text{Fe}_3\text{O}_4\text{C} + 8\text{H}^+\text{aq} + 8\text{e}$	$\text{Eh} = -0.084 - 0.059\text{pH}$	18	Garrels and Christ (1965)
磁鉄鉱と赤鉄鉱との安定関係	$3\text{Fe}_3\text{O}_4\text{C} + \text{H}_2\text{O}_\ell = 3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{C} + 2\text{H}^+\text{aq} + 2\text{e}$	$\text{Eh} = 0.221 - 0.059\text{pH}$	19	Garrels and Christ (1965)

は非常に小さいので、地下水中の分析された Fe^{3+} は平衡状態になれば、ほとんど溶存していないとしてよい。地下水中の Fe^{2+} が固相の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と共存しているとして取扱うことと同等である。その反応は



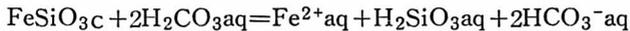
その Eh は

$$\text{Eh} = 1.06 - 0.059 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.177\text{pH} \dots \dots (16)$$

上式に重炭酸塩型地下水の分析値（分析番号，6，7，11）を代入して，この地下水の Eh を算出し，図 6 に投影した。

重炭酸塩型地下水の鉄イオン (Fe^{2+}) は，地下の岩石から溶脱されたものである。鉱物としては珪酸塩，磁鉄鉱 (Fe_3O_4)，赤鉄鉱 (Fe_2O_3)，褐鉄鉱 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，針鉄鉱 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，などである。 Fe^{2+} を含む珪酸塩，酸化物と $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Mol の Fe^{2+} イオンが共存する Eh は，図 6 で有機物の安定領域の上限か，更に Eh の低い還元的状況を指示する。分析表からも知られるように硫酸イオンは副成分として溶存しているにすぎないので，硫化物，硫酸塩などは地下に水質を支配する程多量に存在しないと推察される。

地層中に生成された炭酸物質が，岩石中の Fe^{2+} を溶脱すると説明したが，その条件を化学的に考察してみよう。鉄を含む鉱物として火山岩中の輝石の FeSiO_3 成分をとることにする。



$$\Delta G = -3.92 \text{ kcal}$$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{SiO}_3][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^2} = 10^{2.87}$$

表 4 の分析番号 11 の $\text{Fe}^{2+} = 10^{-4.00}$ Mol/ℓ， $\text{H}_2\text{SiO}_3 = 10^{-3.16}$ Mol/ℓ， $\text{HCO}_3^- = 10^{-2.75}$ Mol/ℓ を代入すると H_2CO_3 は $10^{-7.77}$ Mol/ℓ となる。実際の地下水中の H_2CO_3 は $10^{-3.92}$ Mol/ℓ であるので上式の反応は Fe^{2+} を溶解する方向に更に進むことを示している。実際は普通輝石，紫蘇輝石のような鉱物が存在し， FeSiO_3 より安定であるから上式の平衡恒数はもっと小さいと考えられるが，詳細はわからない。

謝 辞

この調査を行なうにあたり，次の方々にお世話になった。

箱根温泉供給株式会社那珂幸蔵氏，山口勝稔氏は野外調査のさい現地を案内していただいた。神奈川県企業庁水道局箱根事務所下河春吉所長，新谷靖利氏は，同局イタリ水源における試料採取に協力していただいた。東京大学物性研究所田村正平先生，大道寺英弘先生からは，化学分析法に関し有益な御助言をいただき，特に原子吸光分析法について御教示を受けた。

小田原保健所福原健一氏からは芦の湖の貴重な試料の提供を受けた。神奈川県衛生研究所田嶋継子氏には当所に在勤中いろいろお世話になった。

神奈川県衛生部環境衛生課清水利貞課長，神奈川県温泉研究所管理課久保田博課長，研究科平賀士郎科長からは終始温かい激励をいただいた。温泉研究所の荻野喜作氏をはじめ小鷹滋郎氏，広田茂氏，小沢清氏は現地調査に協力され，また地質，地下水系と地質との関係を討論していただいた。河西正男氏は図面を作成して下さいました。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

なお，この調査は神奈川県衛生部箱根温泉蒸気調査研究費によった。

参考文献

- CHARLOT, G. (1957), *L'analyse Quantitative et les Réactions en Solution*. Masson et Cie, Paris. 曾根，田中の訳あり，（共立出版）
- GARRELS, R. M. and M. E. THOMPSON (1960), Oxidation of pyrite by iron sulfate solution, *Am. Jour. sci.* Vol. 258—A, 57—67.
- _____ , and C. L. CHRIST (1965), *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Harper, New York.
- 箱根町 (1970), 芦の湖における水系環境の調査.
- 平野富雄，田嶋綾子 (1969), 箱根姥子湧泉の連続観測，神奈川県温泉研究所報告 No. 8, 13—22.
- _____ , (1970), 神奈川県温泉研究所分析集 その2，神奈川県温泉研究所報告, No. 10.
- 広田茂，平賀士郎，河西正男 (1969), 箱根火山における温泉および地中温度の連続観測，1968，神奈川県温泉研究所報告, No. 7, 31—37.
- _____ , 小鷹滋郎，小沢 清 (1970), 箱根火山における温泉および地中温度の連続観測，1969，神奈川県温泉研究所報告, No. 11, 25—32.
- _____ , 横山尚秀，河西正男，大山正雄，小沢 清 (1971), 箱根火山における温泉および地中温度の連続観測，1970，神奈川県温泉研究所報告, Vol. 2, No. 1, 21—30.
- 神奈川県農政庁，横浜地方気象台共編，(1968, 1969), 神奈川県気象月報, No. 210—No. 230.
- 神奈川県温泉研究所地下水調査グループ (1970), 伊勢原付近の地質と地下水，神奈川県温泉研究所報告, No. 12, 21—47.
- 荻野喜作，大木靖衛，小鷹滋郎，小沢 清，広田茂，河西正男 (1971), 箱根湖尻付近の地下水，神奈川県温泉研究所報告, Vol. 2, No. 3, 109—120.
- 大木靖衛，平野富雄，田嶋綾子，(1968), 箱根温泉の成因，神奈川県温泉研究所報告, No. 6, 35—50.
- _____ , 荻野喜作，広田 茂，小鷹滋郎，小沢 清，平賀士郎，河西正男，平野富雄，田嶋綾子，岩田義徳 (1969), 箱根姥子温泉調査報告，神奈川県温泉研究所報告, No. 8, 1—12.
- ŌKI, Y. and T. HIRANO, (1970), Geothermal system of Hakone Volcano. U. N. Geothermal Symposium in Pisa, 1970. (in press).
- 大木靖衛，平野富雄 (1970), 関東ローム層と地下水中の硝酸イオンについて，日本火山学会 1970 年度秋季大会講演要旨.
- _____ , (1971), 箱根火山の温泉，（印刷中）
- 鈴木孝雄，平野富雄，田嶋綾子，大木靖衛，(1970), 箱根火山の熱水変質作用における炭酸ガスの分圧と pH, 1970 年度地球化学討論会講演要旨集, 85—86.

- _____, (1971) 箱根温泉沈澱物の生成条件について, 神奈川温研報告, Vol. 2, No. 3, 112—131.
- 田嶋綾子, 平野富雄, (1966), 神奈川県温泉研究所分析集 その1, 神奈川温研報告, No. 3.
- WAGGMAN, D. D. W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY, and R. H. SCHUMM (1968), Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, (NBS Technical Note 270—3),
- WHITE, D. E. (1957), Thermal waters of volcanic origin, Bull. Geol. Sci. Amer. Vol. 68, 1637—1658.
- 湯原浩三 (1968 a), 地熱地域からの放熱量測定法および箱根大涌谷, 早雲山における実測例とそれより推定した熱水系, 地熱, No. 16, 25—43.
- 湯原浩三 (1968 b), 箱根火山の噴気活動とその熱量について, 火山, 第2集, Vol. 13, 74—83.