

# 多成分相関マトリックスを用いる温泉水の相互関係の解析

東京大学教養学部 綿抜邦彦・高野穆一郎  
(昭和49年7月31日受理)

Analysis of Thermal Water by Correlation Matrix  
質水解のための相関マトリックスによる温泉水の相互関係の解析  
Kunihiro WATANUKI and Bokuichiro TAKANO  
Department of Chemistry, College of General Education,  
University of Tokyo

## ABSTRACT

Correlation among the hot spring waters are analysed by the correlation matrix method. The method is a technique of matching the ratios of elemental concentration of a sample with the equivalent ratios of other samples. The concentrations ratios  $\{x_{ij}\}$  for a sample are formed by dividing the concentration of each element by that of each of the other elements.  $\{y_{ij}(kl)\}$  is obtained by dividing each element of the concentration matrix for sample  $k$  by the corresponding element of the sample  $l$ .  $z_{kl}$  is a correlation number, that is a proportion of the matrix element  $\{y_{ij}(kl)\}$  that meet the matching criterion.  $z_{kl}$  has a value between 0 and 1. Using correlation numbers we can find generic relationships among thermal waters.

## 1. 緒 言

群馬県草津温泉と万座温泉は草津白根火山の東西に位置し、強酸性泉として有名である<sup>1)</sup>。火口湖である白根湯釜はその酸性の強いことで著名である<sup>2)</sup>。著者らは從来から草津温泉について調査を進めてきたが<sup>1),3)</sup>、今回は草津温泉湯畠源泉の上手に万代鉱温泉が湧出した。この万代鉱温泉と草津湯畠の源泉との相互関係を解析するために、マトリックスを用いる多成分相関<sup>4),5)</sup>を利用し、検討を試みたので、その結果を報告する。

万代鉱は試掘された硫黄鉱山で、鉱道から高温の温泉水が湧出したため採掘を中止したが、それ以後、蒸気と共に 86°C の温泉水を湧出した。著者らは 1970 年、1971 年にこの地域を調査し、温泉水を採取し、分析を行なった。その後この温泉水は覆流してしまったので、その後の変化は追うことができなかった。

## 2. 分析と結果

分析方法は主として鉱泉分析法指針によったが、一部は酸性温泉用に改良した方法を用いた<sup>6)</sup>。

1958 年および 1970 年の草津温泉湯畠の湯、1970 年及び 1971 年の万代鉱温泉の化学組成を

Table 1. 草津湯畠と万代鉱 (mg/l)

	水温	pH	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe (全)	Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
湯 畠 (1958)	66.0	1.5	35.1	635	1681	75.0	30.5	24.5	102	35.7	16.4
湯 畠 (1970)	66.5	1.8	22.8	466	1239	74.2	36.3	22.5	79.7	48.4	19.5
万代鉱 (1970)	—	—	36.5	755	1575	78.9	46.8	10.0	80.1	58.0	25.6
万代鉱 (1971)	83.6	1.7	36.1	699	1575	93.9	42.0	11.4	77.4	49.2	20.4

Table 2. 白根湯釜と草津・万座 (mg/l)

	水温	pH	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe (全)	Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
ルリの湯 (1958)	60.8	1.6	33.2	619	1441	64.0	28.0	30.1	91.3	25.5	17.2
白根湯釜 (1958)	10.0	1.0	78.0	2883	4073	533	106	228	494	63.8	27.0
上 香 草 (1958)	66.0	1.0	89.5	3536	4880	499	222	413	549	201	117
万座姥湯 (1959)	86.0	2.3	6.4	111	739	49.1	47.6	2.3	77.2	115	30
振子沢 (1967)	89.0	3.6	—	3	1114	97.4	37.8	66.2	71.2	15.0	1.0

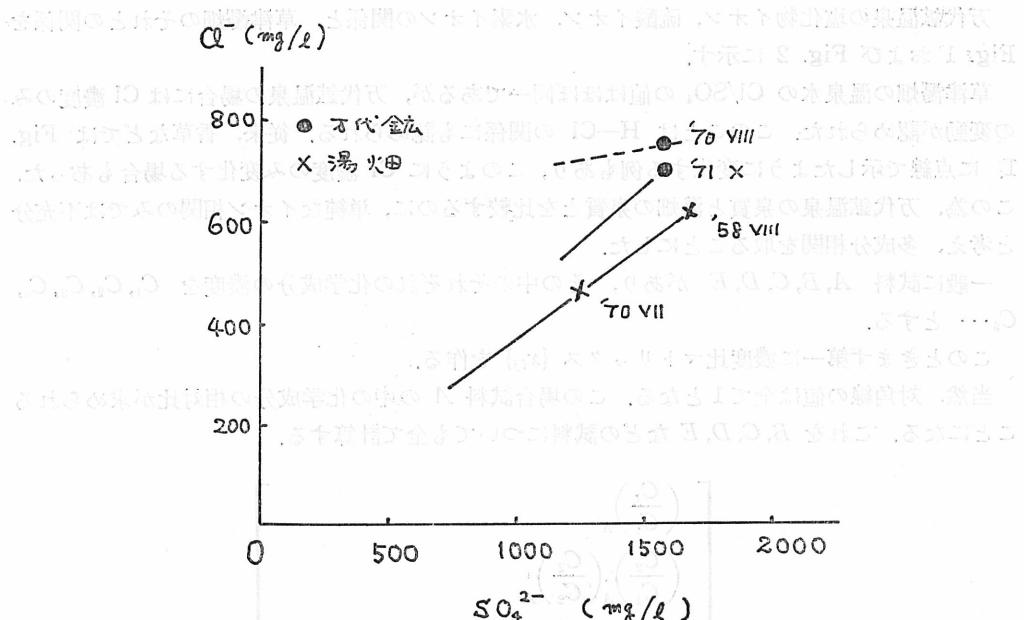
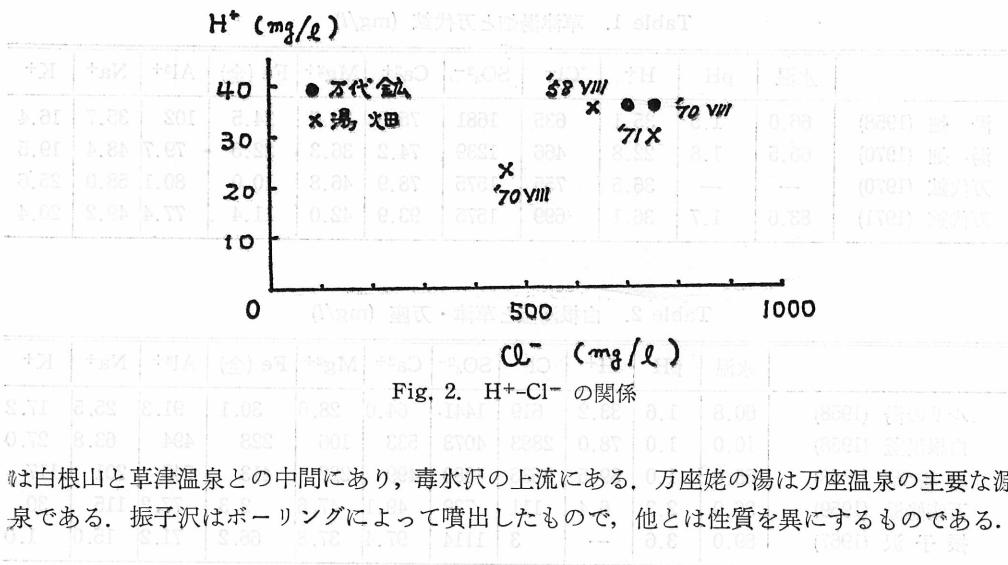
右側の縦軸はCl<sup>-</sup> (mg/l) である。Fig. 1. Cl<sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の関係

Table 1 に示す。

また、これらとの相互関係を検討するために草津白根周辺の温泉水と白根火山湯釜の強酸性湖水の化学成分を Table 2 に示す。

ルリの湯は草津温泉西の河原にあり、降水の影響を受けるものと考えられる<sup>3)</sup>。上香草温泉

Fig. 2.  $H^+-Cl^-$  の関係

は白根山と草津温泉との中間にあり、毒水沢の上流にある。万座姥の湯は万座温泉の主要な源泉である。振子沢はボーリングによって噴出したもので、他とは性質を異にするものである。

### 3. マトリックスによる相関関係の解釈

万代鉱温泉の塩化物イオン、硫酸イオン、水素イオンの関係と、草津湯畠のそれとの関係を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

草津湯畠の温泉水の  $Cl/SO_4$  の値はほぼ同一であるが、万代鉱温泉の場合には  $Cl$  濃度のみの変動が認められた。このことは  $H-Cl$  の関係にも認められる。従来、香草などでは Fig. 1. に点線で示したように変化する例もあり、このように  $Cl$  濃度のみ変化する場合もあった。この為、万代鉱温泉の泉質と湯畠の泉質とを比較するのに、単純なイオン相関のみでは不充分と考え、多成分相関を取ることにした。

一般に試料  $A, B, C, D, E$  があり、その中のそれぞれの化学成分の濃度を  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 \dots$  とする。

このときまず第一に濃度比マトリックス  $\{x_{ij}\}$  を作る。

当然、対角線の値は全て 1 となる。この場合試料  $A$  の中の化学成分の相対比が求められることになる。これを  $B, C, D, E$  などの試料についても全て計算する。

$$\{x_{ij}\} = \begin{bmatrix} \left(\frac{C_1}{C_1}\right)_A & & & & \\ \left(\frac{C_2}{C_1}\right)_A \left(\frac{C_2}{C_2}\right)_A & & & & \\ \left(\frac{C_3}{C_1}\right)_A \left(\frac{C_3}{C_2}\right)_A \left(\frac{C_3}{C_3}\right)_A & & & & \\ \left(\frac{C_4}{C_1}\right)_A \left(\frac{C_4}{C_2}\right)_A \left(\frac{C_4}{C_3}\right)_A \left(\frac{C_4}{C_4}\right)_A & & & & \\ \left(\frac{C_5}{C_1}\right)_A \left(\frac{C_5}{C_2}\right)_A \left(\frac{C_5}{C_3}\right)_A \left(\frac{C_5}{C_4}\right)_A \left(\frac{C_5}{C_5}\right)_A & & & & \end{bmatrix}$$

つぎに 2 種の試料について比マトリックスを作る。これを  $\{y_{ij}\}$  とすると

$$\{y_{ij}\}_{AB} = \begin{bmatrix} \frac{\left(\frac{C_1}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_1}{C_1}\right)_B} & & & & \\ & \frac{\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_2}{C_2}\right)_A}{\left(\frac{C_2}{C_2}\right)_B} & & \\ & & & \frac{\left(\frac{C_3}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_3}{C_1}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_3}{C_2}\right)_A}{\left(\frac{C_3}{C_2}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_3}{C_3}\right)_A}{\left(\frac{C_3}{C_3}\right)_A} \\ & & & & \frac{\left(\frac{C_4}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_4}{C_1}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_4}{C_2}\right)_A}{\left(\frac{C_4}{C_2}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_4}{C_3}\right)_A}{\left(\frac{C_4}{C_3}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_4}{C_4}\right)_A}{\left(\frac{C_4}{C_4}\right)_B} \\ & & & & & \frac{\left(\frac{C_5}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_1}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_5}{C_2}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_2}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_5}{C_3}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_3}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_5}{C_4}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_4}\right)_B} & \frac{\left(\frac{C_5}{C_5}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_5}\right)_B} \end{bmatrix}$$

勿論この場合にも対角線は全て 1 となる。この場合試料 A, B, C の中の濃度比の比をとることになり、両者の関係が強調されることになる。

この比マトリックスにおいて、統計的に有意の関係があると考えられる値の範囲を求め、この条件に合う濃度成分の比の比が全体の中でどの位あるかを求める。すなわち、

$\frac{1}{M} \leq y_{ij}(kl) \leq M$

$M$  を適当に定めこれを満足する  $y_{ij}(kl)$  のフラクションを求め、これを相関数として  $\{z_{kl}\}$  なる相関マトリックスを作る。

$\{z_{kl}\} = \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ z_{AB} & 1 & & & \\ z_{AC} & z_{BC} & 1 & & \\ z_{AD} & z_{BD} & z_{CD} & 1 & \\ z_{AE} & z_{BE} & z_{CE} & z_{DE} & 1 \end{bmatrix}$

この場合にも対角線は 1 となる。  $z_{AB}, z_{AC}, \dots$  などは全て 0 と 1 の間の値をとり、この大小関係により、これらの相関関係を論じることができる訳である。

#### 4. 結果と考察

今簡単に Table 1, Table 2 の化学成分のうち、 $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe$ (全),  $Al^{3+}$  の 7 成分を用いることにし、試料 A, B, C, ... を次の様に規定する。

A, 1958 年草津温泉湯畠の湯

B, 1970年草津温泉湯畠の湯

C, 1970年万代鉱温泉

D, 1971年万代鉱温泉

E, 1958年草津温泉ルリの湯

F, 1958年白根山湯釜

G, 1958年上香草温泉

H, 1958年万座温泉姥の湯

I, 1958年草津温泉へび沢源

上述の方法により求められた相関マトリックスは A, B, C, D について次の様になる

$$\{z_{kl}\} = \begin{pmatrix} A & 1 & & & \\ B & 0.61 & 1 & & \\ C & 0.48 & 0.52 & 1 & \\ D & 0.48 & 0.57 & 0.95 & 1 \end{pmatrix}$$

なお A に対する  $z_{AX}$  を X を, E, F, G, H, I として求めてみると次の様になる。

	X=E	F	G	H	I
$z_{AX}$	0.90 (1.00)	0.23 (0.33)	0.28 (0.33)	0.095 (0.142)	0.29 (0.48)

ここで ( ) の中の値は  $M=1.5$  の値であり、それ以外は  $M=1.3$  の値である<sup>4)</sup>.

もし温泉水が大きなたまりで平衡状態にあり、これが湧出の過程で濃度の低い地表水と混合するならば、すなわち、ある地域には熱水の大きなリザーバーがあり、希釈により種々の濃度の温泉水ができるとすれば、 $z_{kl}$  は全て 1 になるはずである。

あるいはまた、同一の性質をもった噴気ガスが、同一の条件で、同一の岩石を化学反応により溶解し、化学成分を溶出するとすれば同じく  $z_{kl}$  は 1 になるはずである。

従って  $z_{kl}$  の値が大きいということは、これら二つの温泉はそれが地表までに到る過去の歴史が極めて類似していることを示すものである。

当然の事かもしれないが C と D の関係は非常に良く  $z_{CD}$  は 0.95~1.00 の値を示し、1970年と1971年の万代鉱は全く同一の条件で湧出していることを示す。 $z_{AE}$  が 0.90~1.00 と非常に高い値を示すが、これは著者が以前から論じて来たように、草津温泉西の河原は降水の影響が大きく、その成分濃度変動は地下水の混入によるものであることを裏書きするものである。

$z_{AC}, z_{AD}$  の値が全く同じであるのは当然であるが、この値が  $z_{BC}, z_{BD}$  の値よりやや低いのは、草津温泉全体が変動していることから当然であり、1970年の草津湯畠の湯に1970年、71年の万代鉱温泉が高い相関数を示す訳である。

草津温泉の成分濃度が1958年から1970年にかけて変動しているが、この様子が  $z_{AB}$  で示

される。 $z_{AB}$  は 0.61～0.76 とかなり高い相関数を示すが、同一温泉でも 10 余年間にこの位の変動のあることが認められた訳である。これと合せて考えると万代鉱温泉と草津湯畠との関係は  $M=1.5$  としたとき 0.62 であり、これは  $M=1.3$  としたときの草津温泉湯畠の湯の経年変化の程度である。湧出状況から考察すれば、草津湯畠と万代鉱温泉とは同一の起源と考えてもよいと思われる。

$z_{AI}$  は 0.29~0.48 を示すが  $M=1.3$  から  $M=1.5$  に変えたときに  $z_{AF}, z_{AG}, z_{AH}$  が変化する値よりも大きい。これはある意味で  $A$  と  $I$  すなわち草津温泉湯畠の湯とへび沢の源流とが類似していることを示すものである。へび沢は酸性であり、成分濃度の変化も草津湯畠に類似していることが多い、特に鉄については全く同じ変化をしたことがある\*。これらのことを考え合せるとへび沢は草津温泉を作る水と地下水との混合がやや複雑に行われているものと推定できる。

$z_{AF}, z_{AG}, z_{AH}$  は低い値を示すが、これは白根山湯釜では長年月の間に湖沼水と周辺の岩石、堆積物との間に化学反応が行われているために草津温泉とは異なる水質を示すものであり、万座温泉は草津温泉とは異なる湧出機構をもつものであろうことが推定される。

この研究を行うに当り、種々御配慮をいただいた草津温泉の方々、特に中沢晁三氏に厚く御礼申しあげます。またこの報文の一部は地球化学討論会（1973年10月、秋田）で報告した。

文獻

- 1) 鵜坂邦彦, 高野穆一郎: 温泉工学会誌, **8**, 9 (1971).
  - 2) 南 英一, 山県 登, 島 誠, 西条八束: 陸水学雑誌, **16** 1 (1952).
  - 3) K. Watanuki: Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo **11**, 205 (1961).
  - 4) O. U. Anders: Anal. Chem. **44**, 1930 (1972).
  - 5) 木羽敏泰: 親銅元素の地表付近における行動に関する研究. シンポジウム要旨集 p 6 (1973).
  - 6) 鵜坂邦彦: 温泉科学 **17**, 22 (1966).

\* 三浦彦次郎（私信）