

山形県長沼温泉の地球化学的研究

山形大学教育学部化学教室

加 藤 武 雄

(昭和37年4月7日受理)

1. 緒 言

長沼温泉は山形県東田川郡藤島町長沼に湧出する特殊な温泉である。この地点はほぼ庄内平野の中心部に当る。源泉は帝国石油株式会社が採油の目的で藤島 R1 号井として試掘したものでその深度は 1,500m に達する。1949年11月7日、この試掘井の深度 1,198m から 1,206m までの区間を弾丸穿孔した際に天然ガスと共に湧出し始めた温泉である。この温泉については山形県衛生部による化学分析¹⁾ が公けにされているだけで、これまで詳細な研究はなされていない。筆者は1952年以来、断続的ではあるが温泉の化学成分の推移や温泉沈殿物などについて地球化学的な研究を行なってきたので、これまでに得られた結果を報告する。

2. 地 質 概 況²⁾

源泉のある長沼地区は重力および地震探査の結果から背斜の存在が推定されている。そのため、藤島 R1 号井として石油の試掘が行なわれた。これが長沼温泉の源泉であるが、この掘さくによつて得られた地質柱状図³⁾ を図 1 に示す。図中 *s*, *m* とあるのはそれぞれ未固結堆積物の砂、泥を指す。また *cg* は礫岩、*ss* は砂岩、*ms* は泥岩、*altsm* は砂岩泥岩互層、*Tr* は凝灰岩質岩石、*Ab* は安山岩質岩石を表わす。

図からわかるように深度約 1,000m までは火成岩が見られず、それより以深に粗粒玄武岩や玄武岩の層が出現する。先にも触れたようにこの源泉の湧出深度は 1,198~1,206m で、この地層は草薙層と考えられ、暗褐色の角礫凝灰岩から成る。なお深度 80m 付近の沖積層、530m 付近の観音寺層と考えられる地層および 1,200m 付近の前記地層に関してそれぞれ天然ガスの徴候が確認された。現在は 1,200m 付近のものが温泉水とともに噴出している。

3. 湧 出 状 況

この温泉においては坑井仕上げ当時の1949年11月10日には 181l/min の温泉 (62~66°C) と約 600 m³/day の天然ガスを自噴した⁴⁾。天然ガスの容積組成はメタン 96.2%, 窒素 3.8% である²⁾。なおこの源泉はその後湧出量を減少し泉温は低下の一途をたどりつつあるが、その推移は表 1 に示されてある。なお現在利用されている温泉は、源泉より約 500 m の距離をパイプによつて導かれたものである。源泉の泉温は1961年測定できなかつたの

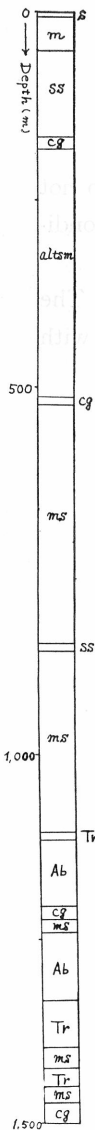


図 1
地質柱状図

表1 源泉の湧出量および泉温の推移

測定期日	1949.XI.10 ⁴⁾	1949.XII.15 ¹⁾	1951.VI.2 ⁵⁾	1951.XI.25 ⁵⁾	1953.VI.14	1954 ²⁾
泉温(°C)	62~66	61.0	57.8	57.6	57.0	57.0
湧出量(l/min)	181	135	77.1	72.0	61.0	46

表2 源泉および浴場における泉温の推移

測定期日	源泉(°C)	浴場(°C)
1950.	61.0	51.0
1953.VI.14	57.0	48.6
1961.VII.3	—	45.0

で、さらに最近までの泉温の変化を知るために浴場入口における水温を表2に示しておく。源泉、浴場間の温度低下は1961年では、ただか 8.0°C と考えて誤はないと思われるので源泉の温度は 53.0°C 程度と推定される。すなわちこの源泉が自噴し始めてから12年間に約 10°C の泉温低下を来たしたことになる。湧出量は自然湧出時の値だけを表に示したが約5年間に初期の1/5に低下し、その減少の速さが著しいことがわかる。最近この温泉では湯量増加の目的で動力揚湯を実施し始めた。

4. 温泉分析の結果および考察

温泉水の採取および化学分析は主として“鉱泉分析法指針”⁶⁾に従って行なつた。ただしハロゲンイオンの定量は太素らの方法⁷⁾を採用した。これから化学分析の結果得られた知見を順次記すことにしよう。

(i) 泉 質

表3 長沼温泉分析表

採水日時	1961年7月3日 14時30分
気 温	24.6°C
泉 温	45.0°C
全蒸発残留物	29.580 g/l
泉 質	含臭素および塩化土類強食塩泉
	イ オ ン 表

カチオン	mg/l	m-mol/l	millival	millival%
K ⁺	647.7	16.56	16.56	3.72
Na ⁺	7295	317.2	317.2	71.37
Ca ²⁺	2045	51.06	102.1	22.97
Mg ²⁺	103.6	4.260	8.520	1.93
Fe ²⁺	0.33	0.0059	0.012	0.00
Mn ²⁺	1.22	0.0222	0.0444	0.01
Al ³⁺	0.14	0.0052	0.016	0.00
(カチオン計)	10093	389.1	444.5	100.00

アニオン	mg/l	m-mol/l	millival	millival%
Cl ⁻	15685	442.3	442.3	99.50
Br ⁻	65.65	0.8215	0.8216	0.18
I ⁻	5.25	0.0415	0.0415	0.01
SO ₄ ²⁻	40.3	0.412	0.824	0.19
HCO ₃ ⁻	28.38	0.4652	0.4652	0.12
(アニオン計)	25917	833.2	444.5	100.00
HBO ₂	53.86	1.229		
H ₂ SiO ₃	65.0	0.833		
H ₂ S	8.37	0.246		
(合 計)	36138	1224.6		

この温泉の浴場入口において採取した試水について全分析を行なった結果を表3にかかげる。これによれば泉質は含臭素および塩化土類強食塩泉に相当し、緩和性高張高温泉に属する。いま表より臭素イオンおよびヨウ素イオン濃度の塩素イオン濃度に対する比を求めると $\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 0.42 \times 10^{-2}$, $\text{I}^-/\text{Cl}^- = 0.034 \times 10^{-2}$ となるが、これらの比は本邦油田の付随水に関する値⁹⁾とほぼ同じである。ホウ酸含有量 (HBO₂ 53.9mg/l) の多いことから考えても長沼温泉の起源は他の油田付随水と同じであることがわかる。

(ii) 泉質の時間的变化

源泉および浴場入口においてこれまで観測した結果を表4に示す。とくに1952年には毎月1回づつ源泉水について化学分析を行ないこまかに泉質変動のもようを観察したので、これは別に表5としてかかげる。表4に坑水の化学分析結果⁹⁾を付記してあるが、これは深度 1,198~1,206m の区間の坑

表4 泉質の経年変化

測定月日	坑 水	源 泉				浴 場	
	'49. XI.10 ⁴⁾	'49. XII.15 ¹⁾	'52. I.14	'53. XII.6	'53. VI.14	'53. VI.14	'61. VII.3
泉 温 (°C)	118	61.0	57.1	55.7	57.0	48.6	45.0
pH	6.4	7.7	7.9	7.7	7.6	7.3	7.2
全蒸発残留物 (g/l)	26.56	25.88	27.31	26.67	32.47	31.86	29.58
NH ₄ ⁺ (mg/l)	—	0.69	—	—	11.5	7.8	—
Ca ²⁺ (")	6,954	2,341	2,220	2,076	2,450	2,320	2,045
Fe ²⁺ (")	—	4.29	0.31	1.23	3.27	2.97	0.33
Mn ²⁺ (")	—	—	1.78	1.33	2.39	1.67	1.22
Cl ⁻ (g/l)	13.09	15.95	14.45	13.94	15.70	15.86	15.71
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	71.0	4.9	—	28.3	25	16	40.3
HCO ₃ ⁻ (")	45.1	69.2	—	70.8	42.4	37.8	28.4
H ₂ SiO ₃ (")*	—	93.0	—	(26.5)	(25.3)	57.2 (22.4)	65.0
H ₂ S (")	—	0.41	—	3.6	3.90	4.17	8.37

* 測定値のうち括弧中に示したものは比色法により、他は重量法により求めた。

表5 源泉における泉質の経月変化 (1952)

観測月日	時刻	天候	気温 (°C)	泉温 (°C)	pH	全蒸発残留物 (g/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mn ²⁺ (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (g/l)
I. 14	h m 11.25	雪	2.7	57.1	7.9	27.31	2,220	1.78	0.31	14.45
II. 4	11.25	曇	-0.8	56.8	7.8	27.29	2,207	1.61	trace	14.30
III. 10	10.19	〃	4.1	56.8	7.9	27.52	2,152	1.66	0.54	14.39
IV. 12	10.25	〃	5.5	56.6	7.7	27.15	2,161	1.65	0.60	14.23
V. 5	10.35	雨	4.3	56.8	7.8	27.57	2,168	1.71	0.75	14.37
VI. 7	10.15	晴	19.0	56.8	7.7	27.41	2,143	1.69	0.81	14.26
VII. 5	10.15	〃	19.8	56.6	7.7	27.25	2,092	1.58	1.15	14.28
VIII. 1	14.55	〃	27.2	56.6	7.7	27.40	2,155	1.54	0.42	14.30
IX. 7	10.05	〃	25.3	56.2	7.6	27.38	2,153	1.50	0.69	14.17
X. 14	10.20	〃	15.0	56.3	7.6	26.99	2,124	1.51	0.58	14.19
XI. 8	10.10	曇	9.7	56.5	7.7	26.94	2,094	1.62	1.01	14.40
XII. 6	10.35	雪	3.7	55.7	7.7	26.67	2,076	1.33	1.23	13.94

水を直接採取して分析したもので、さらにその欄に泉温 118°C とあるのは坑底温度を指す。また表 4 および表 5 において Cl⁻ と記してあるのはすべてハロゲンイオンの総和を塩素イオンとして表現した濃度である。

はじめに表 4 にもとづいて源泉に関する泉質の経年変化を説明する。1949年より1952年までの資料からこの間の変化をみると、先ず泉温の低下が目立つ。またカルシウムイオン、塩素イオンの含有量が減少をたどり、逆に硫酸イオン、硫化水素などは濃度を増加する。ここではナトリウムイオンの分析値を欠くが表 3 を参考にして推論すればこのイオンの濃度は減少しつつあったものと思われる。以上のような変化にもかかわらず重炭酸イオンの濃度はほとんど不変のままである。1953年の分析値が上とは多少ちがった傾向を示すのは同年の初頭に坑井に人工的な手段を加えた為であり、ここでは一応考えないことにする。しかし浴場入口における温泉水の分析結果からみて、重炭酸イオンを除き上述のことはこの期間だけでなく一般的な傾向だとしてもそれ程大きい誤りはなからう。浴場における泉質変化から判断すると、源泉ではこれらの変動に加えて、pH が減少し、ケイ酸および全蒸発残留物も年月の経過につれて減少しつつあるものと考えてよい。

以上は泉質の経年変化を大ざっぱにみたものであるが、いま表 5 を用いて源泉における月毎の変化を考えてみる。変動のようすを明らかにするため図 2 に結果を示す。この調査期間(1952年)には言うまでもなく源泉は自然のままの状態にあった。図からわかるよように時間の経過につれて直線的に化学成分含有量が減少したり、泉温が低下するわけではない。しかし総合的に考えて鉄分を除けば曲折はあるものの化学成分濃度は減少の方向をたどることは明らかである。鉄分だけは増加の傾向にある。ここに興味あることは、図 3, 4, 5 にみられるように塩素イオン、カルシウムイオン、マンガンイオンは泉温と直線関係(正の相関)を保ちながら濃度を変化して行くことである。また図 6 に示されるように鉄分はこれらとは逆に泉温と負の相関関係を保ちつつ直線的に変化する。pH—泉温、全蒸発残留物—泉温の関係は図示しなかつたがこれら両者においても直線関係(正の相関)が成り立つ。ここに鉄分だけが泉温の上昇とともに減少するのは次のように説明される。すなわち泉温の上

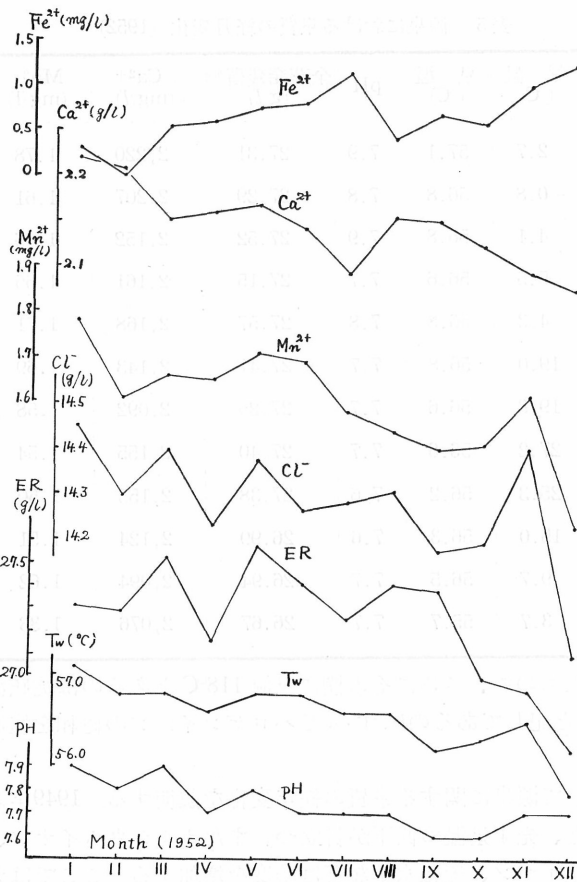


図2 泉質の経月変動 (長沼源泉)

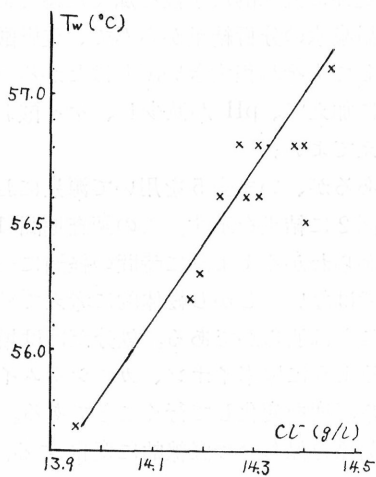


図3 泉温とCl⁻との関係

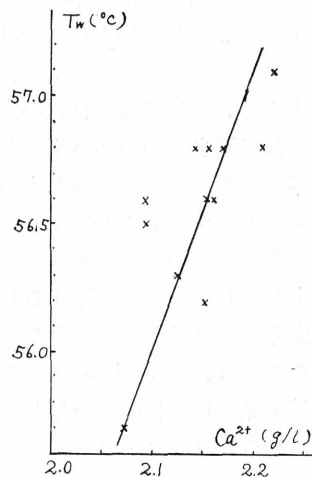


図4 泉温とCa²⁺との関係

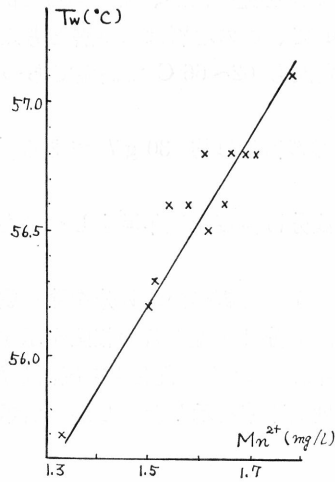


図5 泉温と Mn^{2+} との関係

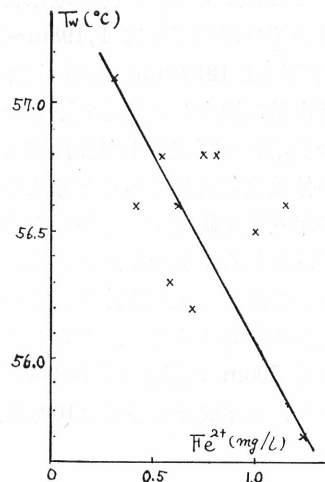


図6 泉温と Fe^{2+} との関係

昇につれて pH が大きくなり、したがって Fe^{2+} が加水分解により沈殿し易くなるためであろう。これ以外の成分がさきに述べたような挙動をするのは低温の地下水の混合などが一因になっているとも考えられる。

(iii) 引湯による泉質変化

源泉より浴場までの約 500m 間に、温泉水の化学的性質が如何なる変化をするかをみるため、1953 年 6 月にこの 2 地点において観測を行なった。結果はすでに表 4 に記してある。これによれば、泉温は 57.0°C から 48.6°C に 8.4°C の低下を来たす。全蒸発残留物は約 2%減少し他の多くの化学成分も一般に濃度を低下する。その減少率は10%を越すのがふつうである。塩素イオンだけはこの間においてほとんど濃度を変化しない。カルシウムイオン、硫酸イオンおよび重炭酸イオンなどの濃度が減少するのは、引湯の途中において $CaSO_4$ や $CaCO_3$ などを沈殿するからであろう。鉄やマンガンなどの重金属イオンの濃度低下は、加水分解によるこれらイオンの沈殿に帰してよからう。

5. 温泉沈殿物の分析結果および考察

源泉のパイプには 2 種の沈殿物がみられる。湧出口付近に生ずるものは黒色結晶で、それよりも下部に沈積するものは白色の結晶である。顕微鏡観察によつてこれらの結晶はいずれも方解石と同一結晶形であることがわかった。さらに詳細な化学組成を知るために主として岩崎の方法⁹⁾に従つて化学分析を行なった。得られた結果は表 6 に示した。これからも温泉沈殿物は方解石を主体とすることが明らかである。すなわち源泉水中にもともと $Ca(HCO_3)_2$ のかたちで溶解していたものが坑井を上昇しつつある間に水圧を減じて CO_2 を放出し、 $CaCO_3$ をパイプに沈殿するものと考えられる。また同時に Fe_2O_3 や MnO なども共沈するものと推定される。

表6 温泉沈殿物の化学組成(%)

化学成分	黒色沈積物	白色沈積物
SiO_2	2.27	0.86
Fe_2O_3	35.19	3.57
MnO	0.36	0.00
$CaCO_3$	59.87	94.74
$MgCO_3$	0.78	0.62
$NaCl$	0.90	0.46
Na_2SO_4	0.61	0.00
合計	99.98	100.25

6. 結 語

長沼温泉についてこれまで筆者の得た地球化学的な知見を述べたが、まとめると次のようになる。

- (1) 長沼温泉の源泉湧出深度は 1,198m~1,206m で、この地層は草薙層と考えられる。
 - (2) 源泉自噴当初は 181 l/min の湧出量をもち泉温も 62~66°C で高温であったが、年数の経過にともなつて湧出量が減少し泉温も低下しつつある。
 - (3) 泉質は含臭素および塩化土類強食塩泉で全蒸発残留物は約 30 g/l である。またこの温泉の起源は本邦油田の付随水と同じであると考えられる。
 - (4) 泉質の経年変化を観察すると多くの溶存化学成分は濃度を逐年減少しつつある。硫酸イオン、硫化水素などはむしろ増加の傾向にある。
 - (5) 源泉において泉温と化学成分濃度との推移のもよみを調べたが鉄分を除く成分は泉温と正の相関関係を保ちながら変動することが明らかになった。鉄分は泉温と負の相関を示す。
 - (6) 源泉より約 500m の距離に浴場があるがその間における泉質変化を観測したところ、泉温は約 8°C の低下をみ、化学成分も多くは 10%以上の濃度低下率を示した。しかし塩素イオン濃度はほとんど変化しない。
 - (7) 源泉のパイプに温泉沈殿物が付着するがこれは方解石を主体とする結晶性のものである。
- この研究を行うに当り現地調査および化学分析について長谷部久雄、高橋亨の両君の助力を得た。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 山形県衛生部、山形県の温泉・各論編 (第2集)、p. 21 (1954)
- 2) 半沢ほか、庄内平野天然ガス調査報告、山形県天然ガス調査報告書 1~45 (1958)、山形県
- 3) 小倉ほか、5 万分の 1 表層地質調査鶴岡図幅および同説明書 (1955)、山形県。
- 4) 帝国石油山形鉱業所、藤島 R1 号井坑水試験報告 (1949)
- 5) 山形県東田川郡長沼村 (現藤島町) 役場、長沼温泉調査資料
- 6) 厚生省、“衛生検査指針 VI. 鉱泉分析法指針” (1957)、協同医書出版、東京
- 7) 太秦、西村、那須、天然水中の臭素、ヨウ素の定量法、分析化学 8、231~234 (1959)
- 8) 野口、上野、Geochemical investigation of brine waters of oil field in Japan, *Publication no. 37 de l'Association Internationale d'Hydrologie, Assemblée générale de Rome, tome II*, 188~199 (1954)
- 9) 岩崎、珪酸塩の化学分析、化学実験学 (第1部) 9巻、590~628 (1941) 河出、東京

Geochemical Investigation of Naganuma Hot-spring

Takeo KATŌ

(Laboratory of Chemistry, Faculty of Education, Yamagata University)

Naganuma Hot-spring, situated in the central part of Shōnai Plain, is characteristic of a high content of dissolved substances. The well of this hot-spring was constructed by drilling with the intention of prospecting for petroleum. Hot water gushes out from the Tertiary aquifer which extends from 1,198 m to 1,206 m in depth.

In 1949, the flow rate was found to be 181 l/min. and the water temperature was somewhat higher than 60°C. The flow rate has decreased ever since with lowering of the water temperature.

In 1953, the author observed the seasonal variations of the water quality in detail. There exists a linear relationship between the water temperature and each of Ca^{2+} , Mn^{2+} and Cl^- contents. The water temperature seems to be the governing factor of the concentration change of the ions mentioned above.

The results of the chemical analysis show that Naganuma Hot-spring belongs to a strong salt spring containing bromide—alkaline earths. The water of this hot-spring is considered to be derived from the same natural origin as the brine waters from oil fields in Japan.

Regarding the secular change of the water quality, the concentrations of most ions tend to decrease year and year. However SO_4^{2-} as well as H_2S have increased their concentrations. This trend may continue for several years.

Hot water from the well is conducted through a pipe to the spa which is located about 500 m west of the hot-spring. While the water passes in the conduit, its quality varies gradually, the concentration of Cl^- being kept constant.

On the inner wall of the well, a crystalline solid is observed. According to the optical and chemical experiments, the precipitate is mainly calcite.