

蔵王山周辺の温泉に関する地球化学的研究

山形大学教育学部化学教室 加藤 武雄

(昭和 39 年 3 月 21 日受理)

Geochemical Investigation of the Hot Springs in the Zaō Volcanic Region

Takeo KATŌ

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

The Zaō volcano group rising in the boundary between Yamagata and Miyagi prefectures, consists of Ryūzan, Zaō, Byōbu and Aoso volcanoes. Among them the Zaō volcano has been the most active mountain in geological history. The most recent eruption of this mountain took place in 1939. In the Zaō volcanic region several hot springs are found. In 1963, the author examined the thermal waters of these hot springs. The results are as follows:

I. The thermal waters in this region are classified in three types:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_4^{2-} \text{ type: Zaō, Kamoshika, Gaga, Tōgatta, Yamagata (Narisawa), Sakunami.} \\ \text{HCO}_3^- \text{ type: Aone.} \\ \text{Cl}^- \text{ type: Kamasaki, Akiu, Kaminoyama.} \end{array} \right.$

II. The relation of $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ exists in almost all spring waters.

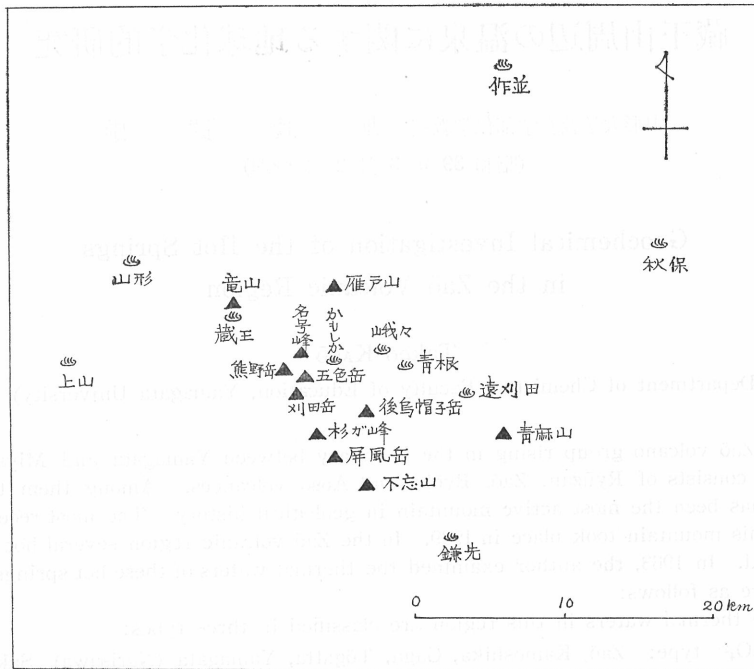
III. The hot springs near the active centre of the Zaō volcano are of acidic SO_4^{2-} type, while the thermal waters change gradually from SO_4^{2-} type to Cl^- type as the springs are situated far from active centre.

IV. As for Kamoshika hot spring, it is supposed that hot acid water gushing there is formed by mixing of groundwater and volcanic gas under the ground. In the case of Zaō hot spring, volcanic gases of magmatic origin probably contribute mineral matters to the thermal water by reaction with wall rocks.

1. 緒言

ここにいう蔵王山とは蔵王火山群をさし、^{ひょうぶ} 竜山・^{あおそ} 蔵王・^{あおそ} 屏風・^{あおそ} 青麻の4火山より構成されている¹⁾。また竜山・蔵王の両火山は北蔵王、屏風・青麻の両火山は南蔵王と呼ばれてそれらの周辺には多くの温泉が湧出する。すなわちこの両蔵王地区にまたがって蔵王、^{がど} かもしか、^{がど} 峨々、^{とおがつた} 青根、^{とおがつた} 遠刈田、^{かみのやま} 鎌先の諸温泉が分布し、さらにその近隣にも^{さくなみ} 上山、^{あきう} 山形 (成沢)、^{あきう} 作並、^{あきう} 秋保、などの温泉が見出される。

これらのうち遠刈田、作並、青根、秋保の諸温泉についてはさきに有井ら²⁻⁶⁾ によつて簡単な地球化学的報告がなされたが詳細な化学分析はなされなかつた。その後三角⁷⁾ は蔵王温泉群の蛇ヶ原湧水について微量成分をも含めて詳細な化学分析を行ない、さらに筆者⁸⁾ は酢川水系水源一帯の温泉全般にわたつて地球化学的な研究を実施した。山形・宮城両県の衛生研究所もこれらの温泉について広く化学分析を行なつてはいるがまだその成果は公刊されていない。このような状況から筆者は 1963 年蔵王山周辺のこれらの温泉全体について地球化学的調査を行ない、まとまつた知見を得ようと試みた。ここにはその際得られた結果を報告する。



第1図 蔵王山周辺の温泉分布図

2. 湧出状況

蔵王山地区の温泉を地理的分布からつぎの3群に分けて、それぞれの温泉について湧出状況を略記する。

2.1 蔵王火山地域の温泉群： 蔵王温泉群は竜山火山の高湯爆裂火口内に分布し、酢川本流、一度川、二度川および三度川の源流地域に自然湧出する。源泉の総数は約 50 である。いわゆる蔵王温泉とは酢川本流の源をなす諸源泉の総称で 23 源泉から成る。一度川、二度川、三度川水源地帯に湧出するものでは二度川のⅡM1号泉以外は浴用に供せられず、湯花採取に利用される。

かもしか温泉は蔵王火山の馬の背爆裂火口内に盛り上る五色岳（中央火口丘）北東部に位置し地獄沢の斜面に見出される。ここには 1940 年より噴気孔が出現した。現在数個所に噴気孔が開口し噴気の最高温度は 171°C を示す。かもしか温泉は後述するように地下の浅所で噴気に地下水が混入して生じたものと考えられる。

2.2 蔵王山麓地域の温泉群： 峨々温泉は濁川上流の河川敷に自然湧出する。つぎに青根、遠刈田の順に濁川中流部にかけて温泉が分布する。遠刈田温泉には石英粗面岩に掘さくした 4 源泉が現在利用されている。いずれも動力揚湯に依存する。掘さく深度は共通して 300 m 程度である。鎌先温泉は青麻火山の西南部に位置し 4 源泉がある。それらには自然湧出のものと動力揚湯によるものがあり、筆者の調査した最上屋源泉は深度 35 m の自噴泉である。

2.3 蔵王周縁地域の温泉群： 上山温泉⁹⁾には直接石英粗面岩中に 19~68 m 掘さくした 2 源泉と第三紀層中に 180~270 m 掘進した 3 源泉とがあり、それぞれ動力揚湯を行なっている。山形（成沢）温泉⁹⁾は竜山火山の噴出物で被われた第三紀層中に 320 m 掘さくした源泉か

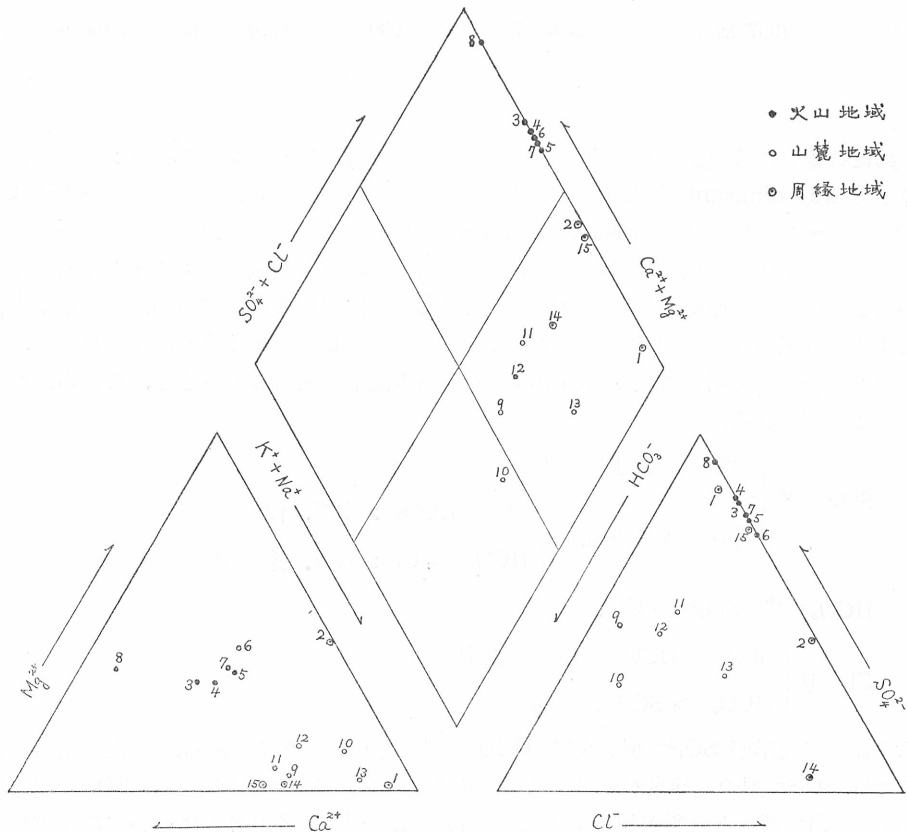
ら動力揚湯している。作並温泉は広瀬川上流に位し緑色凝灰岩地域に湧出し、秋保温泉は名取川流域の第三系綱木層中に湧出する。

3. 実験方法

化学分析のための試水は各源泉から直接採取した。ただ青根温泉だけは浴槽注入口より採水した。温泉分析の方法は多くは厚生省¹⁰⁾の“鉱泉分析法指針”にしたがつたが、つぎにその大要を記す。まず pH はガラス電極を用いて測定し、Cl⁻ は Mohr 法、Br⁻ および I⁻ は太秦ら¹¹⁾の法、SO₄²⁻ は重量法、SiO₂ も重量法、B は多価アルコール法によつた。また Na⁺、K⁺ 両イオンは炎光法、Ca²⁺、Mg²⁺ 両イオンは EDTA 法、Fe²⁺ は o-フェナントロリンによる比色法、Mn²⁺ は KIO₄ 使用の比色法、Al³⁺ はアルミノンによる比色法を採用した。なお蔵王温泉群の Ca²⁺、Mg²⁺ の分析に当つてはトリエタノールアミンをいんべい剤に用いて EDTA 法を適用した¹²⁾。

4. 実験結果および考察

各温泉の主要源泉について化学分析を行なつた結果は第1表のとおりである。表中、山形、上山両温泉については 1959 年の分析結果¹³⁾、作並温泉については宮城県衛生研究所の資料を



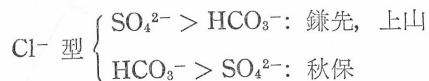
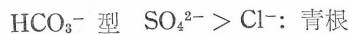
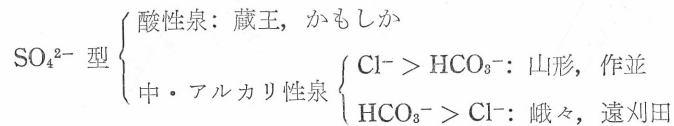
第2図 主要化学成分の key diagram

第1表 蔵王山周辺の

No.	温泉名	採水月日	気温 (°C)	泉温 (°C)	pH	全蒸発残留物 (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)
1	山形	1959 VIII 29	32.6	42.7	7.8	2670	19.4	805	55.0	8.0
2	上山	" VII 16	24.7	64.8	7.7	2693	22.3	474	315.3	2.7
3	蔵王	1963 VIII 12	28.3	41.8	1.69	3995	17.2	61.3	80.5	37.0
4	"	" VIII 9	27.3	38.1	1.70	3485	16.5	58.8	63.1	33.6
5	"	" VIII 8	27.0	42.7	1.81	3229	23.5	83.7	63.1	46.8
6	"	" VIII 8	21.2	52.9	1.78	2936	33.1	118	80.6	85.5
7	"	" VIII 9	27.5	40.6	1.87	2584	22.9	81.3	64.4	49.7
8	かもしか	" VIII 6	17.5	89.0	3.78	439	1.1	4.7	30.5	11.1
9	峨々	" VIII 5	21.4	58.5	6.87	810	8.8	160	62.8	6.1
10	青根	" VIII 5	22.7	42.0	7.53	577	10.6	140	20.7	11.0
11	遠刈田	" VIII 5	24.0	55.5	6.37	1866	21.2	400	99.6	26.1
12	"	" VIII 5	24.0	59.5	6.53	2110	23.9	450	205.0	53.2
13	鎌先	" VIII 5	27.5	42.1	6.66	2979	25.0	925	122.4	16.5
14	秋保	" VIII 1	26.5	58.0	7.17	2923	68.4	1200	518.8	21.8
15	作並	1957 XII 19	—	43.0	7.7	930	17.0	185	108.0	1.2

用いた。

はじめに各源泉の泉質が容易に比較されるように、おもなアニオン、カチオンの当量百分率を計算して key diagram (第2図) に表わしておく。ここにアニオンとしては SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、カチオンとしては K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を代表に選んだ。これから気がつくことは、蔵王温泉群と蔵王山麓地域の温泉群とがそれぞれ図上に特有な領域を占めてまとまることである。かもしか温泉は各座標においてつねに蔵王温泉群に接近して位置するが、しかし多少行動を異にする。蔵王周縁地域の温泉群になるとこの群全体としてのまとまりは見られない。さらにアニオンに着目して当量濃度の大小からこの地域の温泉を検討してみると、これらはつぎのような型に分類される。



全体を通じて大半が SO_4^{2-} 型温泉で HCO_3^- 型は青根温泉だけである。また火山活動の中心地帯では SO_4^{2-} 型の酸性泉が湧出するが、そこを遠ざかるにつれて中性の SO_4^{2-} 型に移行し、さらに Cl^- 型へと泉質が推移することがわかる。つぎに各温泉群についてそれぞれの特徴を検討したいと思う。

温泉調査成績

Fe ²⁺ (mg/l)	Mn ²⁺ (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)	I ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	HBO ₂ (mg/l)	H ₂ SiO ₃ (mg/l)	備考
4.88	0.0	0.45	149.5	—	—	1620	49.3	23.7	39.0	月岡源泉 近江屋 新湯 一度川 IR7号泉 二度川 IIM1号泉 三度川 IIIL1号泉
0.49	0.14	4.1	732.8	—	—	792	27.1	9.72	19.0	
45.0	3.7	114	552	2.38	0.41	3378	なし	26.1	141	
42.8	3.6	162	495	1.63	0.49	3105	"	42.6	145	
16.3	5.5	154	443	4.32	0.57	2135	"	29.6	141	
13.5	7.6	104	557	2.68	0.58	2111	"	29.6	161	
13.6	3.8	143	390	2.16	1.63	1795	"	27.6	128	
0.55	0.23	4.6	7.2	0.03	0.006	161	"	2.6	23	
1.18	0.27	0.75	27.7	0.11	0.021	258	294	2.6	124	
0.57	0.23	0.70	45.7	0.20	0.038	125	274	1.6	57.9	
0.21	0.07	3.6	201	0.99	0.19	729	520	9.5	68.2	
0.72	0.08	3.0	221	0.87	0.21	837	830	11.3	70.3	
1.68	0.26	0.94	684	3.41	0.65	778	793	42.1	80.6	
0.90	0.40	0.30	2154	4.36	1.95	213	1013	14.2	93.0	
—	—	—	117.2	—	—	480.0	10.9	13.7	26.0	蔵王荘 不忘閣 3号源泉 4号源泉 最上荘 1号源泉 若松旅館 新湯

4・1 蔵王火山地域の温泉群： 蔵王温泉群とかもしか温泉がこの群に含まれる。pHは前者が1.69~1.87、後者は3.78でともにSO₄²⁻型の酸性泉である。両者とも広い意味で蔵王火山の活動と密接な関係を有することはたしかであるが、泉質はことなる。まず全蒸発残留物は蔵王温泉群では2,584~3,995 mg/lであるのに対し、かもしか温泉では439 mg/lにすぎない。さらに泉質の特徴を明らかにするために主要イオンの当量濃度を第2表に示す。蔵王温泉群ではAl³⁺がカチオンの主体をなしH⁺+(Ca²⁺+Mg²⁺)+(Fe²⁺+Al³⁺)≒SO₄²⁻が成立する。このようにしてこの群の酸性原因はH₂SO₄で、主成分はAl₂(SO₄)₃であることが知られる。一方かもしか温泉ではこれと趣を異にし、カチオンの主体はCa²⁺, Mg²⁺でAl³⁺がこれにつき(Ca²⁺+Mg²⁺)+Al³⁺≒SO₄²⁻の関係が見られる。すなわちこの温泉はCaSO₄を溶存成分の主体をなし、その弱酸性はH₂SO₄によるものと考えられる。この温泉ではとくにCl⁻濃度の低いことが目立つ。イオウ化合物に関しては先に筆者⁸⁾が蔵王温泉群について報告して

第2表 蔵王火山地域の温泉群

温泉名	Cl ⁻ (meq./l)	SO ₄ ²⁻ (meq./l)	H ⁺ (meq./l)	Na ⁺ +K ⁺ (meq./l)	Ca ²⁺ +Mg ²⁺ (meq./l)	Fe ²⁺ +Al ³⁺ (meq./l)
3. 蔵王	15.6	70.4	30.7	3.09	7.07	14.3
4. "	14.0	64.7	23.5	2.94	5.93	22.5
5. "	12.5	44.6	14.0	4.24	7.01	17.7
6. "	15.7	44.0	15.2	5.97	11.1	12.0
7. "	11.0	37.4	10.0	4.13	7.33	16.8
8. かもしか	0.20	3.4	0.04	0.23	2.44	0.70

いるので、この度の調査では蔵王近江屋源泉 (No. 3) とかもしか温泉に限つて S^{2-} のみの定量を行なつた。それぞれ H_2S として 19.4 mg/l, 53.4 mg/l 検出された。また蔵王温泉群の泉温が 40~50°C の範囲のものが多くに對し、かもしか温泉は 89.0°C の高温を示す。以上の事実に加えて、筆者の先の報告⁸⁾および岩崎ら¹⁴⁾の研究を参照すると、これらの温泉の成因はつぎのように推定される。

まず蔵王温泉群では H_2S , SO_2 , HCl などを主体とする火山性発散物が熱水状態で地下よりはげしく上昇し、通路付近の岩石を溶解しながら湧出口に到達するものと推論されよう。これは筆者が以前に公にした吾妻火山の高湯温泉の湧出機構に類似する¹⁵⁾。これに對しかもしか温泉の成因は水蒸気、 H_2S などを主にする熱気に地下浅所において地下水が混入したものと考えられる。この温泉に接近して現在活動中の噴気孔があり、この噴気が高温 (171°C) で水蒸気、 H_2S を主成分とすることや、この温泉の全蒸発残留物が 0.5 g/l に達せず、泉温がこの地方最高 (89.0°C) で溶存 H_2S 含有量が大きいことなどは十分この成因を裏付けるものといえよう。

4.2 蔵王山麓地域の温泉群: 峨々、青根、遠刈田、鎌先の諸温泉がこれに属し中性またはアルカリ性泉で泉温は 40~60°C の範囲内にある。蔵王火山の活動の中心からは以上並べた順に遠ざかる。Key diagram では各座標においてこの4温泉は一領域にまとまる。カチオンの含有量については第3表に見られるようにいずれも $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ の順序を示す。アニオンに着目すると峨々、遠刈田は SO_4^{2-} 型、青根は HCO_3^- 型、鎌先は Cl^- 型の温泉であることがわかる。溶存成分のうち Cl^- は上述の温泉の順に規則正しく濃度を増加し、 HCO_3^-/Cl^- および Na^+/Cl^- の二つの比はこれとは逆に上記の温泉順にしないで値を減少する。このように温泉の分布状態から泉質の変化を考えた時に青根温泉だけがよく一定の傾向から外れる。その例としてこの温泉を除外して全蒸発残留物、 HBO_2 含有量、 Cl^-/SO_4^{2-} などを考えてみると、いずれの値についても峨々、遠刈田、鎌先の順に減少する。これまで考えたことから一般的に言えば、この群の温泉は火山活動の中心部から遠ざかるにつれてその硫黄作用の影響が軽減して、むしろ海成層の包蔵水などの寄与が大きくなるのではないかと思われる。

つぎに各温泉の化学組成について検討を試みよう。峨々、青根、遠刈田の3温泉を見ると、共通して主要成分の濃度間に $SO_4^{2-} + HCO_3^- \doteq Na^+ + Ca^{2+}$ なる関係が成り立つ。これに含有量の大小を考えに入れると峨々、遠刈田両温泉の溶存成分の主体は Na_2SO_4 、青根温泉の主成分は $NaHCO_3$ であることがわかる。鎌先温泉の場合には $Cl^- + SO_4^{2-} + HCO_3^- \doteq Na^+$ が成立し、 $NaCl$ を主成分、 Na_2SO_4 を副成分とすることを知らる。

4.3 蔵王周縁地域の温泉群: 宮城県側の秋保・作並両温泉と山形県側の山形・上山両温泉とがこの群に属する。これらの4者はすでに見たように key diagram 中において全体として

第3表 蔵王山麓地域の温泉群

温泉名	Cl^- (meq./l)	SO_4^{2-} (meq./l)	HCO_3^- (meq./l)	Na^+ (meq./l)	Ca^{2+} (meq./l)	Mg^{2+} (meq./l)	HCO_3^-/Cl^-	Na^+/Cl^-	Cl^-/SO_4^{2-}
9. 峨々	0.79	5.38	4.83	6.95	3.14	0.50	4.12	8.79	0.147
10. 青根	1.31	2.60	4.49	6.09	1.03	0.90	3.43	4.65	0.504
11. 遠刈田	5.66	15.2	8.54	17.4	8.98	2.06	1.51	3.07	0.372
12. "	6.24	17.4	13.6	19.6	10.3	6.38	2.18	3.14	0.358
13. 鎌先	19.3	16.2	13.0	40.3	6.1	1.4	0.67	2.09	1.19

第4表 蔵王周縁地域の温泉群

温泉名	Cl ⁻ (meq./l)	SO ₄ ²⁻ (meq./l)	HCO ₃ ⁻ (meq./l)	Na ⁺ (meq./l)	Ca ²⁺ (meq./l)	Mg ²⁺ (meq./l)
1. 山形	4.26	33.7	0.81	35.0	2.69	0.66
2. 上山	20.7	16.5	0.45	20.6	15.7	0.22
13. 秋保	60.8	4.4	16.6	52.2	26.0	1.79
14. 作並	3.30	10.0	0.18	8.05	5.39	0.11

のまとまりを示さない。したがって、ここでは個別に簡単な記述をなすにとどめたい。まず主要溶存成分の含有量を 1 l 当りのミリ当量に計算しなおして表示する。第4表によればいずれも $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ の関係を保ち、山形・作並は SO_4^{2-} 型、上山・秋保は Cl^- 型の温泉であることがわかる。さらにこまかく観察すると山形・作並温泉では $SO_4^{2-} \doteq Na^+$ が成り立ち Na_2SO_4 が溶存成分の大部分を占める。上山温泉においては $Cl^- \doteq Na^+$, $SO_4^{2-} \doteq Ca^{2+}$, $Cl^- > SO_4^{2-}$ の関係が見られ $NaCl$, $CaSO_4$ などを主成分とすることが知れる。秋保温泉ではこれらと趣を異にして $Cl^- + HCO_3^- \doteq Na^+ + Ca^{2+}$ が成立し、 $NaCl$, $Ca(HCO_3)_2$ などをおもな溶存成分とすることがわかる。このように、この群の各温泉はそれぞれ成因を異にするものと考えられ、全体としてはまとまった関係を示さない。

5. 結 言

蔵王山周辺の温泉を地球化学的に研究してつぎのような結論が得られた。

(1) アニオン成分の当量濃度からこの地域の温泉はつぎの型に分類される。

SO_4^{2-} 型: 蔵王, かもしか, 岨々, 遠刈田, 山形, 作並。

HCO_3^- 型: 青根。

Cl^- 型: 鎌先, 秋保, 上山。

(2) おもなカチオンの当量濃度については、ほとんど全部の温泉に $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ の関係が成り立つ。

(3) 一般に蔵王火山の活動の中心近くの温泉は酸性の SO_4^{2-} 型であるが、そこから離れるにしたがつて中性・アルカリ性の SO_4^{2-} 型、さらに Cl^- 型へと泉質が移行する。

(4) 蔵王温泉は火山性発散物が熱水状態で地下より上昇したもので、かもしか温泉は熱気に地下浅所で地下水が混入したものと推定される。

この研究を行なうに当り当教室の小島洋子嬢が現地調査および実験に協力した。また山形市企画室は調査上多くの便宜を与えられ、さらに宮城県衛生研究所は作並温泉の分析値を提供された。以上多くの方々へ深謝するしだいである。

文 献

- 1) T. Ichimura: Geological Investigation on the Zaō Volcanoes. I. Goshikidake, a Central Cone of the Zaō Proper, Bull. Earthq. Res. Inst., **29**, 327~339 (1951).
- 2) 有井: 東北地方温泉の地球化学的研究 I. 遠刈田温泉について, 日化, **67**, 114~115 (1946).
- 3) 有井・永沢: 同 II. 作並温泉群について, 日化, **68**, 12~14 (1947).
- 4) 有井・永沢・瀬戸: 同 IV. 青根温泉群, 鎌倉温泉, 足立鉱泉について, 日化, **69**, 127~129 (1948).

- 5) 永沢・有井: 同 XI. 秋保温泉群について(その1), 日化, **70**, 216~217 (1949).
- 6) 永沢・有井: 同 XII. 秋保温泉群について(その2), 日化, **70**, 218~220 (1949).
- 7) 三角: 山形県蔵王高湯温泉蛇ヶ原湧水の化学的研究, 山形大紀要(自然科学) **2**, 207~213 (1953).
- 8) 加藤: 須川水系に関する地球化学的研究, 山形大紀要(自然科学) **5**, 307~348 (1961).
- 9) 山形県衛生部: “山形県の温泉 総論編(改訂版)” (1962), 山形県.
- 10) 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.
- 11) 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).
- 12) 土屋: EDTA 滴定併用によるケイ酸塩の迅速分析, 分析化学, **11**, 517~523 (1960).
- 13) 加藤: 須川水系地下水の地球化学的性格, “最上川水系宮川・須川水系地下水調査報告書” 第2部, 18~37 (1960), 経済企画庁, 山形県.
- 14) I. Iwasaki and T. Ozawa: Genesis of Sulfate in Acid Hot Spring, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1018~1019 (1960).
- 15) 加藤: 吾妻火山周辺の温泉に関する地球化学的研究, 温泉科学, **13**, 84~92 (1963).