

# 山形県庄内地方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 27 日受理)

## Geochemical Investigation of Hot Springs in Shōnai District, Yamagata Prefecture

Takeo Katō

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

Several hot springs are found along the Shōnai Coast and in the central part of the Shōnai Plain. They are called Yunota, Naganuma, Niiyama, Hiuchisaki, Yutagawa, Yunohama, Yura and Atsumi hot springs. From the geochemical point of view, they are classified into two groups of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  types. Niiyama, Hiuchisaki and Yutagawa springs belong to the  $\text{SO}_4^{2-}$  type and the others to the  $\text{Cl}^-$  type.

In general, mineral content of  $\text{SO}_4^{2-}$  type hot springs is lower than that of  $\text{Cl}^-$  type hot springs. The thermal waters of Yutagawa and Niiyama hot springs are rich in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  content, while the waters of Hiuchisaki springs are high in  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

The water of the hot springs of  $\text{Cl}^-$  type is characterized by high  $\text{NaCl}$  content. It seems that the waters of Yunota and Naganuma hot springs have the same origin as the brine water of oil fields in Japan, and the waters of Yunohama, Yura and Atsumi hot springs are more or less contaminated with the sea water of the Japan Sea.

### 1. 緒言

庄内地方というのは山形県の日本海斜面一帯の地域を指し、ここには多くの温泉が湧出している。そのうち海岸および平野部には北より順に湯の田、長沼、火打崎、<sup>にいやま</sup>新山、湯田川、湯野浜、<sup>ゆら</sup>由良、<sup>あつみ</sup>温海などの温泉が分布する。ここでは以上の温泉を対象にして論述するが、これらについてはすでに山形県衛生部<sup>1)</sup>により化学分析が実施され、一部については地球化学的な考察もなされている。さらにそのうちの長沼温泉については筆者<sup>2)</sup>により地球化学的な報告がなされた。このように、従来個々の温泉についての記述は行われているが、全体として考察を加えた報文はまだ見当たらない。したがって筆者はあらたにこれらの温泉の調査を行ない、おたがいを比較検討しながら全体を見通そうと試みた。ここにはその際得られた知見を報告する。

### 2. 湧出状況

庄内地方の個々の温泉について湧出状況を記すが、現地調査をもとにして山形県<sup>1,3)</sup>の調査成績を参照しながら説述する。

**2.1 湯の田鉱泉:** 庄内地方最北部に湧出する鉱泉で周辺の地質は第三系の上を鳥海火山の熔岩流や集塊岩などが被っている。鉱泉はこの地帯の海岸近くに自然湧出し、7源泉のうち現在2源泉が利用されている。利用源泉の掘さく深度は数 m である。

**2.2 長沼温泉:** この温泉はもともと石油探査の目的から試掘されたもので、源泉の湧出個

所は深度 1,198~1,206 m の草薙層と考えられ天然ガスも同時に自噴する。動力揚湯を行ない、源泉の西約 500 m の地点まで引湯して利用している。

**2・3 火打崎鉱泉：** この地方には第三系の凝灰岩を主とする上郷層と沖積層とが分布するが、源泉付近の表層は凝灰岩の分解土壌から成る。深度約 3 m の源泉が 4 井あり、それらを一個所に集水して利用している。

**2・4 新山鉱泉：** 源泉付近の基盤は花崗岩で、これを直接田川層が被っているものと考えられている。深度約 5 m のものと約 60 m のものとの 2 源泉があり、後者は自噴している。

**2・5 湯田川温泉：** 温泉周辺に発達する地層は沖積層、第三系およびこれを貫く玄武岩とから成り立つ。第三系は下部が湯田川層、上部が田川層とともに凝灰岩質である。玄武岩は温泉の東方および南東方に広く分布する。温泉街を北々東から南々西にかけて断層線が走るものと推定される。昭和の初期までは深度 10 m 程度の源泉が約 40 ほどあつたが、現在は深度約 30 m の源泉だけで動力揚湯を行なっている。なお、この源泉が自噴を開始した時に当時の全源泉が涸渇した。この源泉の近くに 2 号井が試掘されたが有力なものではなく利用されていない。

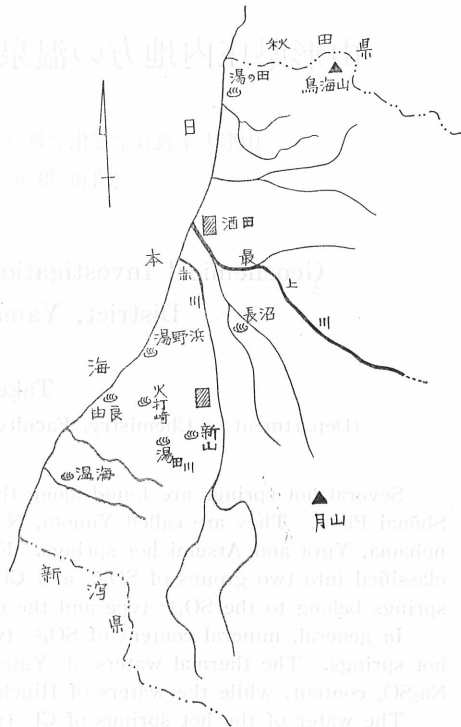
**2・6 湯野浜温泉：** この地域の基盤は黒雲母花崗岩で第三系および沖積層がそれを被っている。温泉街は北々西から南々東に走る断層線により 2 分される。またその北部をほぼ東西に走る断層線があり、さらに東部にはこの 2 者を切断する北東—南西方向の断層線も走り複雑な地質構造をなす。温泉は以前には第三系や石英粗面岩の亀裂から自然湧出していたが、現在はすべて動力揚湯に依存する。源泉数は 15 で深度は 50~220 m の範囲にあり、いずれも海岸近くに分布する。

**2・7 由良鉱泉：** 源泉は砂浜に掘さくされたもので深度は約 130 m、当初は自噴したが現在は動力揚湯を行なっている。なお、源泉の位置はすぐ近くの中へそば立つ石英粗面岩塊のふもとに相当する。この岩塊は基盤の第三系を貫くものである。

**2・8 温海温泉：** 温泉地周辺の地質は温海岳の火山碎屑物と沖積層とから成り立つ。源泉は温海川流域の狭い沖積地帯に湧出する。以前は源泉が 20 以上もあつたが埋没し現在は 4 源泉が利用され、うち 1 源泉は動力揚湯を行なっている。

### 3. 実験の方法

温泉の化学分析の方法は主に厚生省の「鉱泉分析法指針」<sup>4)</sup>に従い、現地において泉温、気温、pH の測定を行ない同時に遊離  $\text{CO}_2$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  などの分析も行なつた。その他



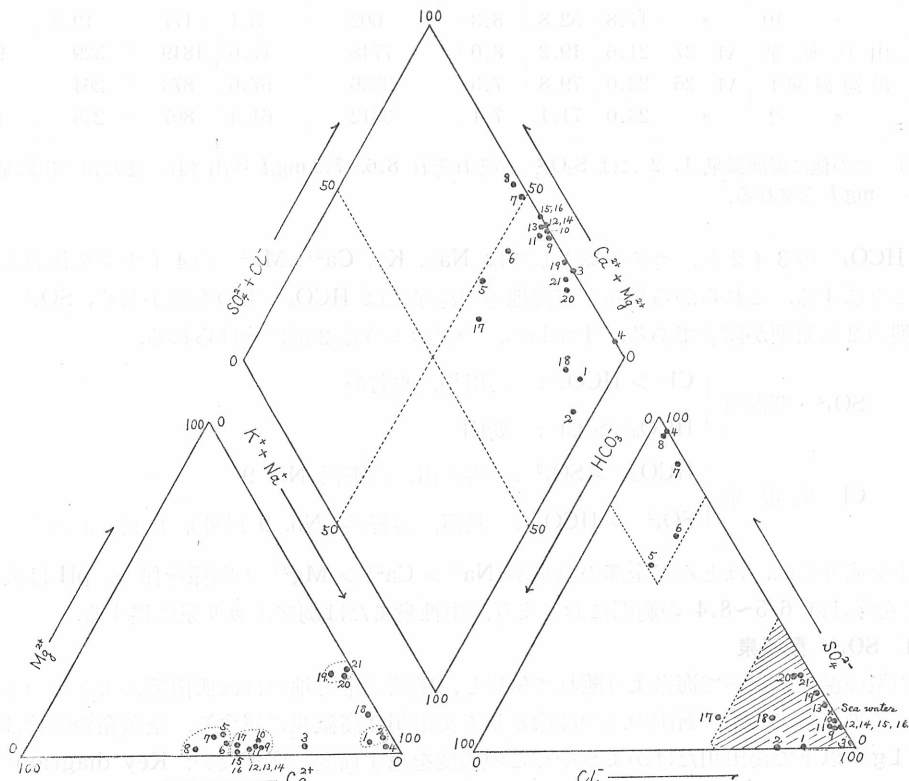
第1図 庄内地方の温泉分布図

の化学成分については実験室に持ち帰って速かに分析を実施した。つぎにその方法を略記する。まず pH は比色法,  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  は KURTENACKER<sup>5)</sup> のヨード滴定法, 遊離  $CO_2$  は  $Na_2CO_3$  による滴定法による。  $Cl^-$  は MOHR 法,  $Br^-$ ,  $I^-$  は太秦ら<sup>6)</sup> の法,  $SO_4^{2-}$  は重量法, B は多価アルコール法,  $SiO_2$  は重量法に従った。  $Na^+$ ,  $K^+$  の両イオンについては試水を陽イオン交換樹脂 Amberlite IR 120 に通して後 0.5 N HCl によりアルカリ属を溶離し, ( $NaCl + KCl$ ) を求め,  $K^+$  を過塩素酸塩法によつて定量し,  $KCl$  を ( $NaCl + KCl$ ) より差引いて  $Na^+$  を算出した。  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  は EDTA 法,  $Fe^{2+}$  は  $NH_4SCN$  による比色法,  $Mn^{2+}$  は  $KIO_4$  を用いる比色法,  $Al^{3+}$  はアルミノンによる比色法によつた。  $NH_4^+$  は試水にアルカリを加えて蒸留し, 留出液を硫酸に吸収させ余分の硫酸を滴定して定めた。

なお採水, 泉温の測定は湯の田, 新山, 湯田川, 火打崎, 温海の場合には源泉について行なつたが長沼, 湯野浜, 由良の 3 温泉については浴槽注入口において行なつた。

#### 4. 実験の結果および考察

庄内地方の温泉中 21 源泉について化学分析を行ない第 1 表のような結果を得た。これからおもな成分イオンの含有量を当量濃度に換算し, アニオン, カチオンをべつべつに当量百分率に表わして key diagram<sup>7)</sup> をえがけば第 2 図のようになる。ただしアニオンとしては  $SO_4^{2-}$ ,



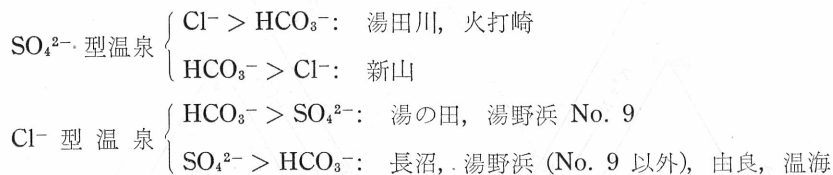
第 2 図 主要成分の key diagram (庄内地方温泉)

第1表 庄内地方温泉の

番号	温泉名	採月	水日	気温 (°C)	泉温 (°C)	pH	全蒸発残留物 (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)
1	湯の田鉱泉1	VII	2	25.7	27.9	6.7	11200	174	3824	246	60.4
2	" 2	"	"	25.7	28.6	6.5	5376	61.4	1682	101	37.8
3	長沼温泉	VII	3	24.6	45.0	7.2	29580	648	7295	2045	104
4	火打崎鉱泉	VI	27	22.0	14.2	3.8	913	2.2	28.9	18.8	11.7
5	新山鉱泉1	VII	3	26.1	18.2	6.5	516	2.7	80.8	59.3	5.8
6	" 2	"	"	26.1	21.2	7.1	520	9.7	80.1	62.2	3.2
7	湯田川温泉1	"	"	28.6	44.8	8.2	1270	4.1	173	142	8.1
8	" 2	"	"	28.6	37.6	8.2	1810	10.1	284	300	5.7
9	湯野浜温泉1	IV	30	18.7	46.6	7.6	5110	12.4	1134	574	18.9
10	" 2	V	13	15.0	47.8	7.7	7126	49.4	1461	766	48.3
11	" 3	IV	30	19.3	49.7	7.7	6649	32.5	1473	809	24.0
12	" 4	"	"	19.8	47.3	7.7	5433	28.2	1166	671	8.8
13	" 5	V	13	15.0	41.0	7.7	4044	10.6	867	504	3.9
14	" 6	IV	30	19.8	56.8	8.4	6251	40.6	1333	788	4.5
15	" 7	V	13	17.8	57.9	8.4	6576	45.0	1304	814	3.5
16	" 8	"	"	16.5	45.2	7.7	3842	21.9	756	473	5.7
17	" 9	"	"	16.5	43.8	7.8	208	5.0	40.4	26.6	1.1
18	" 10	"	"	17.8	52.8	8.3	602	3.1	177	19.3	2.1
19	由良鉱泉	VI	27	21.6	19.2	8.0	7748	17.6	1849	529	93.4
20	温海温泉1	VI	26	23.0	79.8	7.5	3536	57.6	873	264	9.4
21	" 2	"	"	23.0	71.1	7.1	3312	61.4	807	235	14.5

(注) この他に温海温泉 1, 2 には  $S_2O_3^{2-}$  がそれぞれ 8.6, 7.3 mg/l 検出され, また湯の田鉱泉 2, mg/l 含まれる。

$Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  の 3 イオン, カチオンとしては  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  の 4 イオンを代表として選ぶことにする。これらから見ると庄内地方の温泉には  $HCO_3^-$  型のものがなく,  $SO_4^{2-}$  型と  $Cl^-$  型の 2 温泉型が顕著である。すなわち, つぎのような 2 群に分けられる。



カチオン成分では, ほとんど全部の温泉が  $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  の関係を保つ。pH は火打崎 (3.8) を除けば 6.5~8.4 の範囲におさまり, 中性泉または弱アルカリ泉に属する。

#### 4.1 $SO_4^{2-}$ 型温泉

この型の温泉はすべて海岸より離れて位置し, 鶴岡の市街地のほぼ西南部にまとまって分布する。このうち火打崎, 新山の二つは冷鉱泉で湯田川は高温泉に属する。全蒸発残留物は前 2 者が 1 g/l 以下で湯田川だけがようやくこの濃度を越す程度にすぎない。Key diagram 中のアニオンの三角座標ではいずれも一領域にまとまり, カチオンの三角座標においても火打崎だけが離れるが新山, 湯田川の両者は接近して位置を占める。この他にも火打崎は特異な化学成

## 分析結果 (1961年)

Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	Mn <sup>2+</sup> (mg/l)	Al <sup>3+</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Br <sup>-</sup> (mg/l)	I <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	HBO <sub>2</sub> (mg/l)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (mg/l)	CO <sub>2</sub> (mg/l)	H <sub>2</sub> S (mg/l)
4.45	trace	1.05	5697	—	—	0.0	1811	69.5	135	385	—
3.17	trace	1.00	2347	—	—	0.0	1170	39.6	131	382	—
0.33	1.2	0.14	15685	65.7	5.3	40	27.6	53.9	65	—	8.4
11.2	3.4	52.0	17.7	—	—	485	0.0	—	16	—	—
0.14	0.0	0.13	46.6	—	—	187	62.2	3.5	43	11	0.7
0.17	0.0	0.08	39.1	—	—	216	92.1	—	30	3.3	1.1
0.17	0.0	0.13	59.3	—	—	642	19.1	1.7	65	—	0.7
0.35	0.0	0.12	48.2	—	—	1260	14.4	14.6	30	—	0.6
0.17	0.0	1.40	2583	13.0	1.1	301	20.1	12.2	21	—	0.8
0.12	0.0	0.17	3441	4.0	2.0	432	21.1	13.4	35	—	4.1
0.26	0.0	0.10	3423	16.2	1.1	397	17.7	11.9	28	—	0.9
0.16	0.0	0.11	2778	13.8	1.1	321	9.9	9.7	25	—	0.8
0.18	0.0	0.11	1941	13.1	0.87	370	24.7	9.7	48	2.7	3.0
0.24	0.0	0.28	3214	17.4	1.6	365	13.3	13.0	30	—	0.8
0.08	0.0	0.06	3204	9.9	1.8	377	11.4	13.7	35	—	1.8
0.11	0.0	0.27	1877	9.8	1.7	210	28.1	6.3	47	—	1.8
0.05	0.0	0.09	70.1	—	—	16	53.8	2.9	17	—	1.7
0.14	0.0	0.05	226.3	—	—	70.8	48.5	4.9	17	—	2.7
0.07	trace	0.14	5263	13.6	0.0	938	23.8	4.9	9.1	—	—
0.19	trace	0.18	1419	9.7	1.3	576	52.4	13.0	127	—	2.1
0.21	trace	0.17	1320	6.7	1.2	537	66.9	8.8	82	—	3.0

火打崎鉱泉には NH<sub>4</sub><sup>+</sup> がそれぞれ 7.9, 24.3 mg/l 検出された。さらに火打崎鉱泉には NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が 18.7

分を有し、他の2者に検出されない NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn<sup>2+</sup> を含有し、さらに Al<sup>3+</sup> を主成分とする。このように火打崎鉱泉は Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> を主体とする自由面地下水と考えられる。これに対し新山では Na<sup>+</sup> ≒ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup>, 湯田川では Na<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup> ≒ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> ≒ Ca<sup>2+</sup> の関係が認められる。すなわち新山は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 湯田川は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> を主成分とすることが明らかである。

第2表 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>型温泉

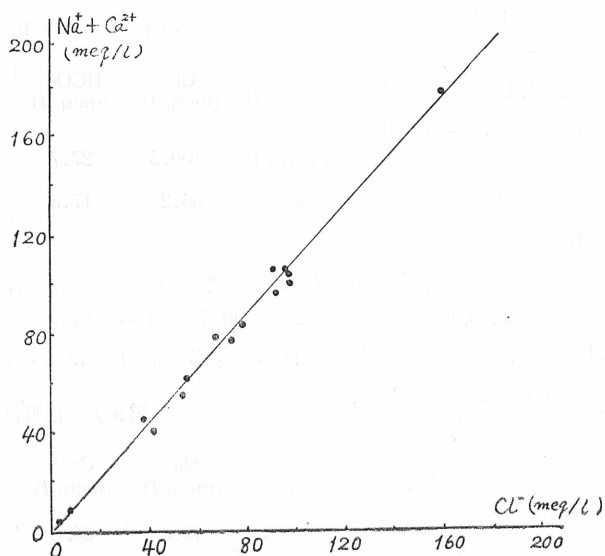
温泉名	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq./l)	Cl <sup>-</sup> (meq./l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq./l)	Na <sup>+</sup> (meq./l)	Ca <sup>2+</sup> (meq./l)	Fe <sup>2+</sup> +Al <sup>3+</sup> (meq./l)
火打崎	10.2	0.50	0.0	1.3	0.94	6.2
新山 1	3.9	1.3	1.8	3.5	3.0	0.48
" 2	4.5	1.1	1.5	3.5	3.1	0.02
湯田川 1	13.4	1.7	0.35	7.5	7.1	0.02
" 2	26.4	1.4	0.62	12.3	15.0	0.03

4.2 Cl<sup>-</sup>型温泉

この型の温泉は平野部にある長沼を除けばいずれも海岸付近に湧出する。これらの中で由良は冷鉱泉、湯の田は微温泉、長沼・湯野浜・温海は高温泉に属する。全蒸発残留物は湯野浜の

第3表 Cl-型温泉における成分比

No.	温泉名	(当 量 比)					(重 量 比)		
		$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / \sum \text{カチオン}$	$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \sum \text{カチオン}$	$\text{Cl}^- / \sum \text{アニオン}$	$\text{HCO}_3^- / \sum \text{アニオン}$	$\text{SO}_4^{2-} / \sum \text{アニオン}$	Br <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	I <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	HBO <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>
1	湯の田 1	0.902	0.092	0.853	0.147	0.0	—	—	$1.22 \times 10^{-2}$
2	" 2	0.895	0.097	0.793	0.207	0.0	—	—	1.68 "
3	長 沼	0.751	0.249	0.997	0.002	0.001	$4.2 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-4}$	0.34 "
9	湯野浜 1	0.621	0.377	0.913	0.009	0.078	5.0 "	4.1 "	0.47 "
10	" 2	0.606	0.394	0.908	0.008	0.084	1.4 "	5.9 "	0.49 "
11	" 3	0.605	0.395	0.903	0.020	0.077	4.7 "	3.2 "	0.35 "
12	" 4	0.604	0.399	0.917	0.005	0.078	4.9 "	4.0 "	0.35 "
13	" 5	0.598	0.401	0.865	0.013	0.122	6.7 "	4.5 "	0.49 "
14	" 6	0.598	0.402	0.921	0.002	0.077	5.4 "	4.9 "	0.40 "
15	" 7	0.586	0.414	0.917	0.004	0.079	3.1 "	5.7 "	0.43 "
16	" 8	0.579	0.416	0.917	0.007	0.076	5.2 "	9.2 "	0.33 "
17	" 9	0.566	0.425	0.599	0.304	0.097	—	—	4.08 "
18	" 10	0.867	0.132	0.738	0.092	0.170	—	—	2.15 "
19	由 良	0.704	0.296	0.827	0.003	0.170	$4.1 \times 10^{-3}$	$0.0 \times 10^{-4}$	0.15 "
20	温 海 1	0.739	0.261	0.750	0.025	0.225	6.8 "	9.4 "	0.92 "
21	" 2	0.739	0.261	0.752	0.020	0.225	5.0 "	9.0 "	0.66 "
(油田塩水)		0.91~0.97	0.03~0.09	0.61~0.98	0.02~0.39	<0.00	$(2.4 \sim 8.1) \times 10^{-3}$	$(6.0 \sim 60) \times 10^{-4}$	$(1.6 \sim 6) \times 10^{-2}$
(海水)		0.80	0.20	0.90	0.004	0.093	$3.4 \times 10^{-3}$	—	$0.16 \times 10^{-2}$

第3図 (Na<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)—Cl<sup>-</sup>相関図 (Cl<sup>-</sup>型温泉)

特殊な2源泉のみが 1,000 mg/l に満たないが他は 3,312~29,580 mg/l の範囲を占め、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>型の温泉に比べて大きい。アニオンの三角座標においては各温泉の特徴を表わしながらも一領域によくまとまる。この座標中斜線を施してある部分はわが国の油田塩水の占める組成範囲であるから、Cl<sup>-</sup>型温泉はほぼこの領域に収まることになる。しかし、これはいうまでもなく各温泉水の起源が同一であることを意味しない。カチオンの三角座標では全体として一群を形成するというのではなしに各温泉ごとにまとまるといつたほうがよい。

つぎに溶存化学成分間の関係を見ると、全体として (Na<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)—Cl<sup>-</sup> 間にきれいな直線関係(正相関)が成立する(第3図)くらいで、他にはあまりはつきりした関係は認められない。Na<sup>+</sup>—Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>—Cl<sup>-</sup> 間にも直線関係は見られるが第3図と比べると点のバラつきがひどくなる。さらに溶存成分間の関係を検討するために、必要な成分についての含有比を第3表に示す。表中油田塩水と海水の数値は大部分太秦ら<sup>9)</sup>に従ったが、油田塩水の Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> と I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> は野口ら<sup>9)</sup>、海水の Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> は SVERDRUP ら<sup>10)</sup>によった。まず、Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> の重量比は検出された温泉については (1.4~6.8)×10<sup>-3</sup>、I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> は (3.4~9.4)×10<sup>-4</sup> の範囲にある。このように Cl<sup>-</sup>型温泉の Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> は油田塩水の範囲内にあり海水の値にも近く、I<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> も油田塩水の値に接近している。つぎに当量比のうちでは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Σ アニオンの値が北部より南部に進むに従ってしだいにその値を増す傾向にあり、その変動範囲は 0.0~0.225 である。

Cl<sup>-</sup>型温泉についての全体的な検討はこの程度にして、以下各温泉ごとの地球化学的特徴を明らかにして行きたい。

**4・2・1 湯の田鉱泉:** CO<sub>2</sub> を2源泉とも約 380 mg/l 含有し、さらに HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度も 1,000 mg/l を越す。この2成分については SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>型、Cl<sup>-</sup>型の両温泉群を通じて最高の含有量を示す。また、この地方の温泉中で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の検出されないのはここだけである。第4表に見られるように Na<sup>+</sup> ≒ Cl<sup>-</sup> の関係が見られ、この鉱泉は NaCl を主成分とし Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などを附随することがわかる。また第3表からこの鉱泉の水はわが国の油田塩水とほぼ同一組成を示す

ことが明らかである。このようにして、湯の田鉱泉は現在の海水そのものを起源とすると考えるよりは、むしろ油田塩水と同じ成因を有するものとみたほうが正しいであろう。

**4・2・2 長沼温泉：** この温泉についてはすでに報告<sup>2)</sup> してあるので二、三の特

徴を記すにとどめる。全蒸発残留物が約  $3\text{ g/l}$  でこの地方の温泉中最高で、 $(\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  が全カチオンの  $94.3$  ミリバル％、 $\text{Cl}^-$  が全アニオンの  $99.7$  ミリバル％を占める。溶存成分の大半が  $\text{NaCl}$  で  $\text{CaCl}_2$  がこれに次ぐものとみられる。第3表によればこの温泉水は油田塩水よりは海水に近い組成を示す。しかし、石油試掘によつて得られた事情から考えて油田塩水に地下水が混入してこのような組成になったものと思われる。地理的に考えても、これは庄内平野の中心部に位置し、現在の海水を起源に持つものとは推定しがたい。

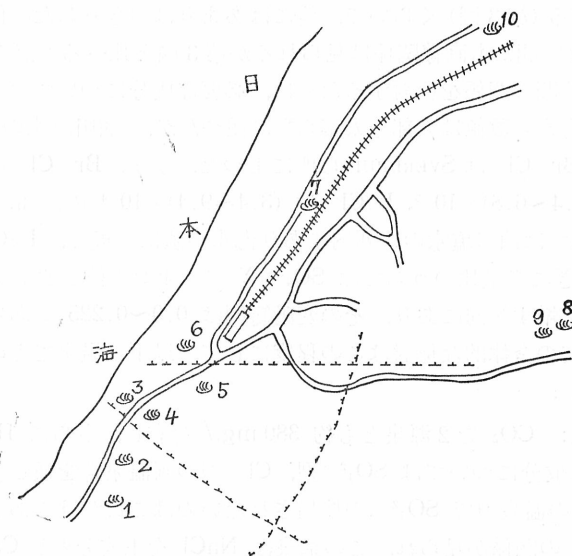
**4・2・3 湯野浜温泉：** ここに属する源泉について主要成分の当量濃度を第5表に示したが、全体を通じて  $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} \doteq \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$  が成り立ち、いずれも  $\text{NaCl}$  および  $\text{CaCl}_2$  を主成分とすることがわかる。ここでとくに目立つことは9、10号泉の1群(B群)が1～8号泉の1群(A群)と

第4表 湯の田鉱泉

源泉名	$\text{Cl}^-$ (meq./l)	$\text{HCO}_3^-$ (meq./l)	$\text{Na}^+$ (meq./l)	$\text{Ca}^{2+}$ (meq./l)
湯の田1	160.5	27.7	166.2	12.3
" 2	66.2	17.3	73.1	5.0

第5表 湯野浜温泉

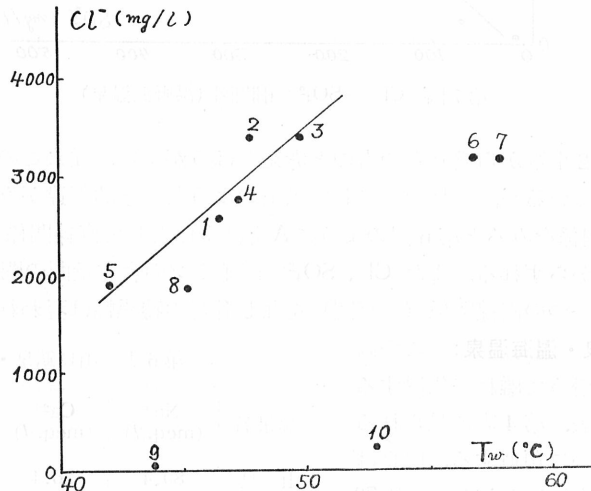
源泉番号	$\text{Na}^+$ (meq./l)	$\text{Ca}^{2+}$ (meq./l)	$\text{Cl}^-$ (meq./l)	$\text{SO}_4^{2-}$ (meq./l)
1	49.3	28.6	72.8	6.3
2	63.5	38.2	97.1	9.0
3	64.0	40.3	96.6	8.3
4	50.7	33.5	78.3	6.7
5	37.7	25.1	54.8	7.7
6	58.0	39.3	90.6	7.6
7	56.7	40.6	90.4	7.9
8	32.9	23.6	53.0	4.4
9	1.8	1.3	2.0	0.33
10	7.4	0.96	6.4	1.5



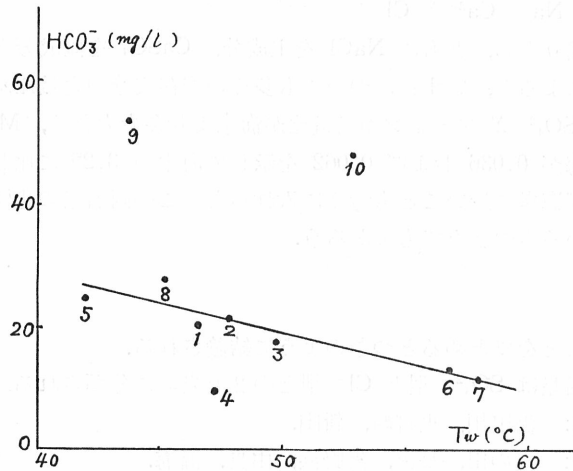
第4図 湯野浜温泉の源泉分布図



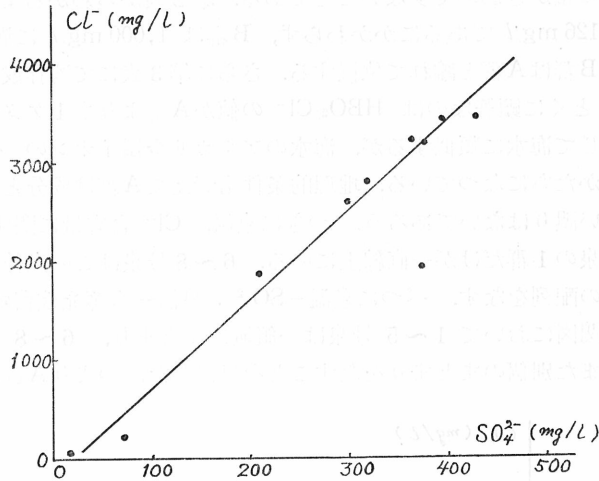
比べて、溶存成分の量がきわめて少ないことである。第2表からわかるように全蒸発残留物はA群が3,842~7,126 mg/l であるにかかわらず、B群は1,000 mg/l に満たない。Key diagram においてもB群はA群と離れて位置する。さらに第3表にて溶存成分の比率をみてもB群は趣を異にし、とくに顕著なのは  $\text{HBO}_2/\text{Cl}^-$  の値がA群よりも1ケタ大きいことである。A群の成分比は総じて海水に類似するが、海水のアルカリ金属イオンの一部がアルカリ土族イオンに置き換つたかたちになっている。地理的条件も考えてA群は成分として現在の海水を含むものとみて大きい誤りはないであろう。つぎに泉温、 $\text{Cl}^-$  含有量に関する相関図(第5図)を見ると1~5号泉の1群だけが一直線上にのる。6~8号泉はこの直線からずれ、9, 10号泉もまた特異な点の配列をなす。べつに泉温— $\text{SO}_4^{2-}$ 、泉温—全蒸発残留物の関係を検討したが、それぞれの相関図において1~5号泉は一領域にまとまり、6~8号泉は直線関係をなし、9・10号泉はまた別個のまとまりをなすことを見出した。つまりA群はさらに1~5号泉



第5図 泉温— $\text{Cl}^-$  相関図 (湯野浜温泉)



第6図 泉温— $\text{HCO}_3^-$  相関図 (湯野浜温泉)



第7図 Cl<sup>-</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 相関図 (湯野浜温泉)

と6~8号泉との2小群から成り立つものと考えたほうがよい。従来この2小群の間に一つの断層線が認められているが、これを境にして以上のような化学的相違がみられる。しかし泉温-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の相関関係をみると第6図のようにA群は全体として直線関係(逆相関)をなし、B群だけがこの直線からずれる。またCl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>両イオンの含有量間の関係になると第7図のように全体として一つの直線関係(正相関)をなし各群の特異性は現われない。

**4.2.4 由良鉱泉・温海温泉:** この両温泉は日本海岸に沿うて離れて位置するが、第2図、第3表、第4表に見られるように泉質がたがいに類似する。由良は冷鉱泉であるが、温海のほうは泉温が70℃を越し庄内地方の温泉中最高である。両者に共通してNa<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup> ≒ Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>なる関係が成り立ち、ともにNaClを主成分、CaSO<sub>4</sub>を副成分とする温泉であることがわかる。第3表によると、いずれについても多くの溶存成分の含量比がそれぞれ海水の成分比に近い。しかしSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Σアニオンの当量比が海水より多少大きく、Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>の重量比は由良が0.018、温海が0.036および0.062を示して海水の3.2<sup>9)</sup>に比してかなり異なる点もある。源泉の位置が海岸に近いことも考えに入れると、この両温泉の化学成分は現在の海水の影響を相当受けているものとみてもよからう。

第6表 由良鉱泉・温海温泉

温泉名	Na <sup>+</sup> (meq./l)	Ca <sup>2+</sup> (meq./l)	Cl <sup>-</sup> (meq./l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq./l)
由良	80.4	26.4	94.8	19.5
温海1	38.0	13.2	40.0	12.0
＃2	35.1	11.7	37.2	11.2

両者に共通してNa<sup>+</sup>+Ca<sup>2+</sup> ≒ Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>なる関係が成り立ち、ともにNaClを主成分、CaSO<sub>4</sub>を副成分とする温泉であることがわかる。第3表によると、いずれについても多くの溶存成分の含量比がそれぞれ海水の成分比に近い。しかしSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Σアニオンの当量比が海水より多少大きく、Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>の重量比は由良が0.018、温海が0.036および0.062を示して海水の3.2<sup>9)</sup>に比してかなり異なる点もある。源泉の位置が海岸に近いことも考えに入れると、この両温泉の化学成分は現在の海水の影響を相当受けているものとみてもよからう。

5. 結 語

以上述べてきたことをまとめるとつぎのように結論される。

1. 庄内地方の温泉はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>型とCl<sup>-</sup>型との2温泉群に分類される。

{ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 型: 湯田川, 火打崎, 新山.  
 { Cl<sup>-</sup> 型: 湯の田, 長沼, 湯野浜, 由良, 温海.

しかしカチオン成分についてはほとんど全部の温泉がNa<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>の関係を保つ、

2.  $\text{SO}_4^{2-}$  型温泉の溶存成分の量は少なく、全蒸発残留物はたかだか  $1.8 \text{ g/l}$  にすぎない。新山、湯田川は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を主成分、火打崎は  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  を主成分とする。
3.  $\text{Cl}^-$  型温泉の溶存成分含有量は  $\text{SO}_4^{2-}$  型温泉に比し大きく、全蒸発残留物は大部分が  $3.3 \sim 29.6 \text{ g/l}$  の範囲を占める。いずれも  $\text{NaCl}$  を主成分として、湯の田・長沼は油田塩水と同一起源と考えられ、湯の浜・由良・温海は泉質に海水の影響を受けているように思われる。

この研究をなすに当り、高橋亨君が現地調査および実験に協力した。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Ⅱ（庄内地区温泉）”（1953），山形県
- 2) 加藤：山形県長沼温泉の地球化学的研究，温泉科学，**13**，76~83（1963）。
- 3) 山形県商工労働部鉱業課：“山形県地質図（20万分の1）および同説明書”（1960），山形県。
- 4) 厚生省：“衛生検査指針 VI. 鉱泉分析法指針”（1957），協同医書，東京。
- 5) Kurtenacker, A.: “Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels (Chemische Analyse, Bd. 38)”（1938），Stuttgart.
- 6) 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）。
- 7) 村下：“地下水学要論” p. 131（1963），昭晃堂，東京。
- 8) 太秦・那須：油田塩水と温泉の化学成分の比較，日化，**81**，401~404（1960）。
- 9) Noguchi, K. and S. Ueno: Geochemical investigation of brine waters of oil field in Japan, Publication No. 37 de l'Association Internationale d'Hydrologie, Assemblée générale de Rome, **2**，188~199（1954）。
- 10) Sverdrup, H., M. Johnson and R. Fleming: “The Oceans”（1942），Prentice-Hall.