

昭和 41 年 8 月

原 著

山形県白鷹火山地域の鉱泉* 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 41 年 6 月 29 日受理)

Geochemical Investigation of Mineral Springs in the Shirataka Volcanic Region
Takeo KATŌ

Chemical Laboratory, Faculty of Education, Yamagata University.

About twelve kilometers to the west of Yamagata City rises the peak of Mt. Shirataka. In this volcanic region there are found several mineral springs, hot and cold. These springs are classified into the two types of bicarbonate and chloride, as follows:

HCO₃⁻-type SO₄²⁻>Cl⁻: Shimoyama, Tochikubo, Ishizaki.

Cl⁻>SO₄²⁻: Sugiyama, Kawai, Yuda, Sagae.

Cl⁻ type HCO₃⁻>SO₄²⁻: Hirashio.

SO₄²⁻>HCO₃⁻: Akayu, Hayama.

Mineral content of HCO₃⁻ type spring is far lower than that of Cl⁻ type spring. The main constituent of the HCO₃⁻ type spring is sodium bicarbonate, and the water of the Cl⁻ type spring is characterized by a high content of sodium chloride.

Among the mineral springs in this district, Hirashio spring is the most interesting one from the geochemical point of view. The analytical result of this spring indicates that the water is derived from the same origin as the brine water of oil fields in Japan. Moreover, the ground water in the vicinity of this spring is extremely contaminated with brine water.

1. 緒 言

白鷹火山は山形盆地の西方に位置し、主峯白鷹山(標高 992 m)を中心にしてほぼ北々東から南々西に丘陵状に広がる。この周辺部には多くの鉱泉が湧出するが、寒河江、上山、赤湯の諸温泉以外はいずれも冷鉱泉である。この地域の上記 3 温泉については、すでに筆者が別報¹⁾にて検討し、さらに赤湯温泉については福富ら²⁾の詳細な研究があるので、本報では詳細に論ずることを避けたい。また、冷鉱泉のうちの一、二についても化学分析が行なわれている³⁾が、まだこの地域全体としてのまとまった研究は公表されていない。ここには、筆者が現地調査および化学分析より得たこの地域の鉱泉に関する知見を報告する。なおこの研究は筆者がこれまで行なって来、さらに続けて行なおうとしている山形県およびその周辺の温泉に関する地球化学的研究の一部をなすものである。

2. 地質概況および湧出状況

研究対象としている地域の地質については皆川⁴⁾、藤本ら⁵⁾の報文が公刊されているので、これらに従い略記する。

まずこの地域の地質を概観すると、花崗閃緑岩類を基盤として発達する新第三系とそれを不整合に被うている白鷹・蔵王両火山の噴出物とから構成されている。ここでは新第三系がもっ

* 温泉, 冷鉱泉をまとめた広義の鉱泉を指すことにする。

とも広く分布し、地域南部には基盤岩類と新第三系の下部層が分布し、北方に進むにつれて上部層が発達する。この新第三系には北部地域では褶曲構造、南部地域では断層構造が顕著にあらわれる。この火山は第四紀の火山活動の結果生成されたもので、白鷹熔岩には復輝石安山岩、紫蘇輝石安山岩、輝石安山岩などが認められ、南部を除く周辺には広大な泥流を伴っている。なお、蔵王火山の噴出物は上山附近に狭く分布されているにすぎない。

つぎに冷鉱泉だけに限って、湧出状況を現地調査にもとずき上記の報文および山形県⁶⁾の調査結果を参照しながら記載する。

杉山、下山鉱泉：この地域一帯が泥岩・砂岩の互層、硬質頁岩などにより構成され、両鉱泉とも自然湧出している。すなわち、杉山鉱泉は最上川右岸の不動沢の河岸岸壁より湧出し約50m引湯して使用している。下山鉱泉の方は頁岩の亀裂より自然湧出しているものをそのまま浴用に供する。

栃窪鉱泉：朝日山系に属するものと考えられるが白鷹火山の周縁部にあり、下山鉱泉付近と地質が類似する。硬質頁岩、凝灰岩より成る岩盤の亀裂より自然湧出し、岩盤のくぼみにたまったものを揚水して利用している。

河井鉱泉：松川（最上川上流部）が流送した礫、砂、泥などから成る沖積層中に湧出する。掘進深度が約300mで動力により揚湯している。

湯田鉱泉：この付近の基盤は第三系に属する長谷堂層で上部は浮石質の灰色凝灰岩で下半部はほとんど緑色凝灰岩で占められる。この層には石英粗面岩や真珠岩も認められる。平地部は沖積層で被われている。掘進深度が41mで自然水位が約1mである。現在水道水源として使用されている。

平塩鉱泉：湧出地点に露出する地層は泥岩、硬質シルト岩、凝灰質シルト岩、砂質凝灰岩、流紋岩などの巨礫やこれらの礫を不規則に含む岩石から成る中新世の地層である。鉱泉はその砂質の部分の亀裂から自然湧出するが、湧出量は少ない。

3. 実験方法

試水はすべて各源泉より直接採取し、前報⁷⁾とほぼ同じ方法で実験を行なった。すなわち現地においては、pHは比色法、イオウ化合物はKURTENACKER⁸⁾のヨウ素滴定法、ラドンの放射能はIM泉効計による法、遊離炭酸は炭酸ナトリウムによる滴定法により、それぞれ計測または化学分析を実施した。実験室に持ち帰った試水については、塩素イオンはMOHR法、硫酸イオンは重量法、ケイ酸は重量法、ホウ素は多価アルコール法、ナトリウム・カリウム両イオンは炎光光度法、カルシウム・マグネシウム両イオンはEDTA法、鉄分はo-フェナントロリンによる比色法、アルミニウムイオンはアルミノンによる比色法にしたがって化学分析を行なった。なお、鉱泉分析表の作製には厚生省⁹⁾の鉱泉分析法指針を参考にした。

4. 結果および考察

実験の結果は表1に示されるとおりで、鉱泉の分布図は図1としてかかげてある。表中、寒河江、上山（葉山、石崎）および赤湯の各温泉に関する分析値は筆者がさきに公表した報文¹⁾より引用した。また表にはイオウ化合物を H_2S 、ホウ素を HBO_2 として表現したので付記しておく。

4.1 泉質の概観

はじめに、全体的に泉質を概観することにしよう。いま、主要なアニオン、カチオンについて

表1 白鷹火山地域の鉱泉に関する調査成績

No.	鉱泉名	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	杉山鉱泉	1964. IV. 11	14.0	12.2	8.3	518	68.8	189.0	3.2	2.1
2	下山鉱泉	1964. IV. 11	12.2	10.8	9.7	235	31.0	87.5	1.1	1.4
3	栲窪鉱泉	1964. IV. 12	14.9	6.0	6.5	109	11.3	18.8	6.7	3.3
4	河井鉱泉	1964. IV. 13	17.9	11.7	8.4	303	34.3	96.3	10.1	3.3
5	赤湯温泉	1959. VIII. 3	30.2	66.2	7.7	3062	6.0	795	273.1	4.3
6	葉山温泉	1959. VII. 16	28.4	61.5	8.1	2571	17.6	418	307.8	30.4
7	石崎温泉	1959. VII. 16	26.5	32.7	8.7	144	4.2	18.1	10.3	2.7
8	湯田鉱泉	1966. III. 14	11.1	28.5	7.4	245	0.6	50.5	3.0	0.14
9	平塩鉱泉	1964. V. 21	20.0	14.5	9.8	16828	79.5	3690	1361.5	346.5
10	寒河江温泉	1959. VIII. 2	30.3	42.2	7.1	378	13.8	96.2	11.0	9.2

No.	鉱泉名	Fe ²⁺ (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	HBO ₂ (mg/l)	H ₂ SiO ₃ (mg/l)	H ₂ S (mg/l)	CO ₂ (mg/l)	Rn (10 ⁻¹⁰ c/l)
1	杉山鉱泉	0.18	0.19	—	42.1	27.9	504	6.5	32.5	16.5	0.0	2.4
2	下山鉱泉	0.22	0.17	—	6.3	20.9	210	7.0	22.1	20.3	0.0	1.8
3	栲窪鉱泉	0.25	0.17	—	1.8	35.3	58.6	7.8	20.8	2.2	109.1	1.7
4	河井鉱泉	0.87	0.23	—	70.8	7.8	206	19.4	36.4	3.4	0.0	9.2
5	赤湯温泉	3.3	1.0	0.02	1565	220	6.4	10.3	15.9	4.4	—	—
6	葉山温泉	1.1	6.6	0.02	821.5	660.9	23.6	10.2	80.2	5.7	—	—
7	石崎温泉	0.43	4.6	0.10	10.7	39.5	77.2	5.3	54.6	2.3	—	—
8	湯田鉱泉	0.09	—	—	23.6	6.3	97.0	—	83.1	—	—	—
9	平塩鉱泉	0.81	0.17	—	8459.5	22.2	1160.1	25.1	9.1	37.8	0.0	2.9
10	寒河江温泉	2.7	0.62	0.02	56.5	4.1	256.5	15.9	15.6	2.6	—	—

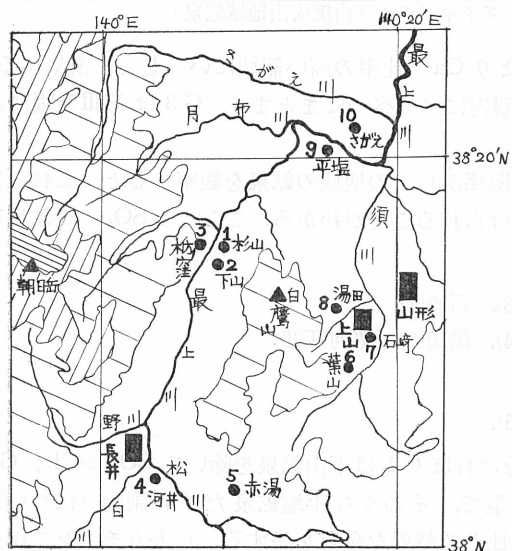


図1 白鷹火山地域の鉱泉分布図

当量百分率を計算してキイ・ダイアグラムに表わすと図2のようになる。ここに、アニオンの代表としてはCl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻; カチオンの代表としてはK⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺を選定した。図によると、この地域の鉱泉は化学組成上から3群に分けられる。すなわち、Nos. 1, 2, 4, 8, 10の第1群, Nos. 3, 7の第2群およびNos. 5, 6, 9の第3群から成る。いまこれらを順にG1, GG2, G3と呼ぶことにしよう。とくにアニオンの三角座標では、これらの3群がはっきり分かれる。カチオンの三角座標では全体がアルカリ金属に富む領域にまとまるが、こまかく言えばG1は(K⁺+Na⁺)

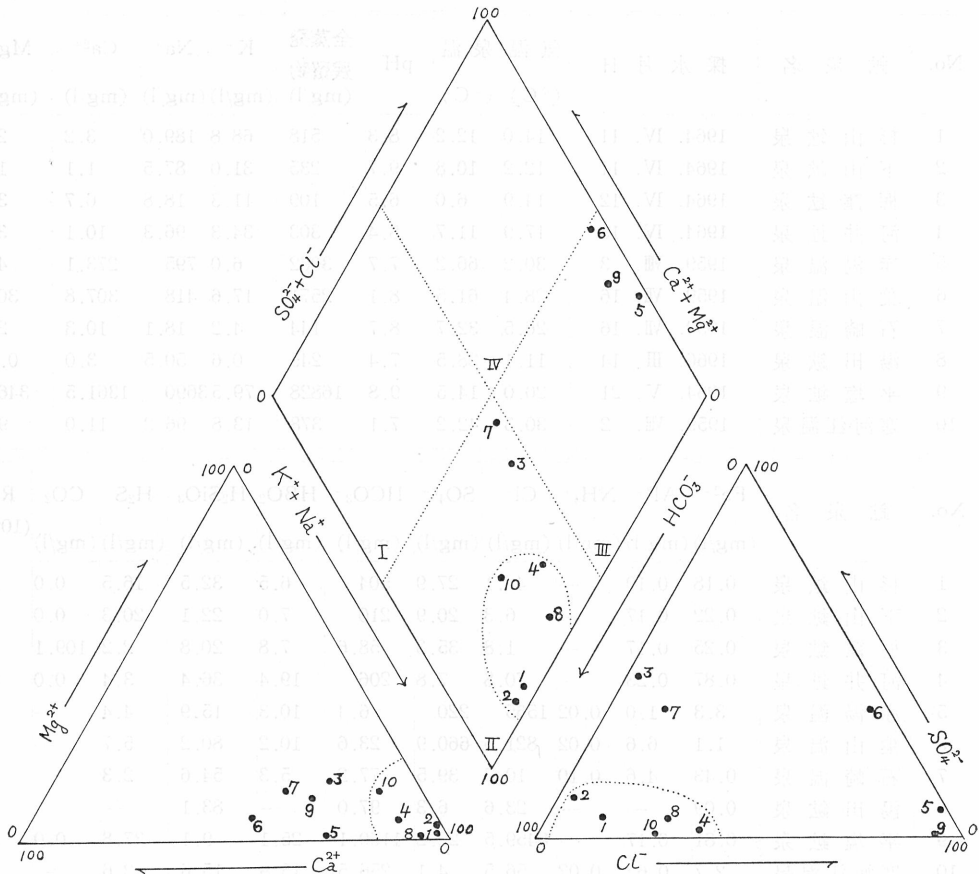


図2 主要カチオン・アニオンに関するキイ・ダイヤモンド (白鷹火山地域鉱泉)

100%の座標近くに集まり、G2、G3はそれより Ca^{2+} 比率の高い領域にいっしょに密集する。菱形座標においてもG1、G2は図の第II象限内にべつべつにまとまり、G3は第III象限に位置する。

さらにアニオンに関して、当量濃度の大小関係からこの地域の鉱泉を観察すると、これらはずつのように HCO_3^- 型と Cl^- 型の両種に分けられることがわかる。ここには SO_4^{2-} 型鉱泉はひとつも見当らない。

HCO_3^- 型 $\begin{cases} \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- : \text{下山}(2), \text{栢窪}(3), \text{石崎}(7). \\ \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} : \text{杉山}(1), \text{河井}(4), \text{湯田}(8), \text{寒河江}(10). \end{cases}$

Cl^- 型 $\begin{cases} \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} : \text{平塩}(9). \\ \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- : \text{赤湯}(5), \text{葉山}(6). \end{cases}$

G1、G2はともに HCO_3^- 型で、こまかに分ければG1は下山鉱泉を除いて $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 、G2は $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ を示す。G3はいずれも Cl^- 型で、そのうち平塩鉱泉だけが副成分について $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ の関係を示し、他の2温泉に比して特異な泉質を呈する。一方カチオンでは全体として $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ なる当量関係が成り立つ。なお、pHは栢窪鉱泉が6.5

を示すほかは、いずれも7以上で中性またはアルカリ性鉱泉である。

つぎに、この地域の鉱泉を上述の型に分けて検討したいと思う。

4.2 HCO₃⁻型鉱泉

さきに述べたようにG1, G2の2鉱泉群がこの型に属するが、石崎、寒河江の2温泉を除いた残り全部が冷鉱泉である。いずれもカチオンではNa⁺を主体とし、石崎、栃窪の2鉱泉ではこれがカチオン中46%を占め、残りの鉱泉ではさらにこの含有比が高く70%以上になる。また杉山、下山、栃窪、石崎、寒河江の諸鉱泉においてはNa⁺≒HCO₃⁻、河井、湯田の両鉱泉ではNa⁺+K⁺≒Cl⁻+HCO₃⁻の関係が認められる。したがってこの地域のHCO₃⁻型鉱泉はすべてNaHCO₃を主成分とすることが明らかである。

表2 HCO₃⁻型鉱泉群

温泉名	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻ (meq/l)	Na ⁺	Ca ²⁺
1.杉山	1.19	0.58	8.26	8.22	0.16
2.下山	0.15	0.44	3.44	3.80	0.06
3.栃窪	0.05	0.74	0.96	0.82	0.34
4.河井	1.99	0.16	3.37	4.18	0.51
7.石崎	0.30	0.82	1.26	0.79	0.51
8.湯田	0.66	0.13	1.59	2.20	0.15
10.寒河江	1.59	0.08	4.21	4.18	0.35

この型の鉱泉の全蒸発残留物はCl⁻型鉱泉に比して1ケタ乃至2ケタ少なく109~518mg/lの範囲にある。とくにSO₄²⁻>Cl⁻型のG2において少なく、栃窪が109mg/l、石崎が144mg/lにすぎない。つぎにケイ酸含有量を見ると多くはSiO₂として20~30mg/l程度にすぎないが、湯田、石崎の両鉱泉ではこの2~3倍に相当し、それぞれ83.1mg/l、54.6mg/l含有する。この

両者はたがいに隣接した地域に湧出し、鉱泉水が地上まで上昇の途中、凝灰岩の地層を溶出してくるためにケイ酸の含有量が多いものと見られる¹⁰⁾。イオウ化合物については、杉山・下山両鉱泉がH₂Sに換算してそれぞれ16.5mg/l、20.3mg/lを含有する他は、5mg/l以下で少ない。HCO₃⁻型鉱泉の代表として下山、河井両鉱泉を選び、イオウ化合物のこまかな定量を行なったので結果を表3にかかげておく。下山にS²⁻が多く検出され、河井ではこれとは逆にS²⁻が少なくS₂O₃²⁻が多い。この他に特記すべきことは、栃窪が遊離炭酸を109.1mg含有して圧倒的に多く、河井がラドンの最大量9.2×10⁻¹⁰c/l含有することである。後者の理由としては河井鉱泉の掘進深度は約300mで基盤の花崗岩を貫いているため、そこよりラドンが供給されるためと考えられる。

表3 HCO₃⁻型鉱泉のイオウ化合物
(1964. IV)

	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻
	(meq/l)			
下山鉱泉	0.44	0.33	0.15	0.12
河井鉱泉	0.16	0.02	0.01	0.17

4.3 Cl⁻型鉱泉

4.3.1 概観

前述のG3すなわち平塩、赤湯、葉山の3鉱泉がこの型に属する。しかし地理的には平塩鉱泉は対象地域の北端に位置し、赤湯・葉山の両温泉は南東縁辺部に湧出し、地質的にもこの両者は異なった環境にある。さらに前者は冷鉱泉にしてHCO₃⁻>SO₄²⁻が成り立ち、後の2者はともに高温泉でSO₄²⁻>HCO₃⁻の関係を保つといったように泉質においても異なり、この2小群の成因はまったく異なるものと言える。

カチオンの当量関係を見ると、この型の鉱泉に共通してNa⁺>Ca²⁺>Mg²⁺、Na⁺+K⁺>Ca²⁺+Mg²⁺が成立し、さらに平塩についてはNa⁺+Ca²⁺≒Cl⁻、赤湯・葉山についてはNa⁺+Ca²⁺

表4 Cl⁻型 鈹泉群

鈹泉名	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	(meq/l)					
9.平 塩	238.3	0.46	19.0	160.4	68.1	28.9
5.赤 湯	44.14	4.58	0.10	34.46	13.63	0.35
6.葉 山	23.16	13.76	0.39	18.20	15.35	2.49

≡Cl⁻+SO₄²⁻の関係が認められる。いずれもNaClを主成分とし、前者ではCaCl₂、後者の群ではCaSO₄をそれぞれ副成分とすることがわかる。全蒸発残留物は2.5g/l以上で、とくに平塩が16.8g/lを示すことは注目に値する。

赤湯・葉山については、さきに公表された報文^{1,2)}があるので記述を省略し、平塩だけについて考察を行なうことにしたい。

4.3.2 平塩鈹泉

この鈹泉の全蒸発残留物は対象地域の鈹泉中最大で、そのうえ、これはCl⁻含有量として全アニオンの92当量%を占めるといふ特異な鈹泉である。この鈹泉については、詳細な調査を行なっているの、なるべくこまかに検討をしてみよう。

この平塩地区（寒河江市）には濃厚な塩水を湧出する源泉がふたつあり、そのひとつは表1にかかげてこれまで議論を行なってきたものである。いまこれを平塩1号泉、もうひとつの源泉を平塩2号泉と呼ぶことにする。さらにここに隣接する小塩地区（中山町）にもこの種の湧泉があるが、筆者ははやくよりこれら3源泉のハロゲン元素に注目し、すでに1961年太秦ら¹¹⁾の方法に従ってこれらを定量した。その結果を表にかかげるが、これには参考までに他の成分

表5 平塩・小塩地区の塩水湧泉の水質(1961. IV. 27)

源 泉	Ta (°C)	Tw (°C)	pH	pH _{4.3} Bx (me/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)	I ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	Br ⁻ /Cl ⁻	I ⁻ /Cl ⁻
平塩1号泉	8.5	9.7	7.3	1.01	11805	41.6	0.72	48	1713	187	0.055	3.52×10 ⁻³	6.1×10 ⁻⁵
平塩2号泉	12.1	10.8	6.9	2.39	8677	41.7	0.47	53	904	147	0.11	4.81×10 ⁻³	5.4×10 ⁻⁵
小塩湧泉	13.0	14.8	8.0	4.18	9182	28.6	0.55	386	1002	404	0.73	3.12×10 ⁻³	6.0×10 ⁻⁵

の分析値も付記しておいた。3源泉いずれも類似した泉質で、ハロゲンの含有比を見るとBr⁻/Cl⁻は3.12~4.81×10⁻³、I⁻/Cl⁻は5.4~6.1×10⁻⁵で3者とも接近した値を示す。このように、これら3源泉の成因は同一と考えてさしつかえないので、以後これまで見て来た平塩1号泉についてさらに泉質を検討してみよう。そこで主要化学成分の含量比を表6に示すが、表中

表6 主要化学成分含量比

(当量比)	油田塩水	海 水	平塩鈹泉
(Na ⁺ +K ⁺)/Σcation	0.91 ~ 0.97	0.80	0.626
(Ca ²⁺ +Mg ²⁺)/Σcation	0.03 ~ 0.09	0.20	0.373
Cl ⁻ /Σanion	0.61 ~ 0.98	0.90	0.918
HCO ₃ ⁻ /Σanion	0.02 ~ 0.39	0.004	0.073
SO ₄ ²⁻ /Σanion	<0.00	0.093	0.002
(重量比)			
K ⁺ /Na ⁺	2 ~ 7×10 ⁻³	3.6 × 10 ⁻²	2.2 × 10 ⁻²
Mg ²⁺ /Ca ²⁺	0.3 ~ 6	3.2	0.254
HBO ₂ /Cl ⁻	1.6 ~ 6 × 10 ⁻²	1.6 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³
Br ⁻ /Cl ⁻	2.4 ~ 8.1×10 ⁻³	3.4 × 10 ⁻³	3.52 × 10 ⁻³
I ⁻ /Cl ⁻	6.0 ~ 60×10 ⁻⁴	—	0.61×10 ⁻⁴

の油田塩水および海水の数値は大部分太秦ら¹²⁾に従い、油田塩水のBr⁻/Cl⁻、I⁻/Cl⁻は野口ら¹³⁾、海水のBr⁻/Cl⁻はSVERDRUPら¹⁴⁾によった。表6によれば、大局的には平塩鈹泉に関

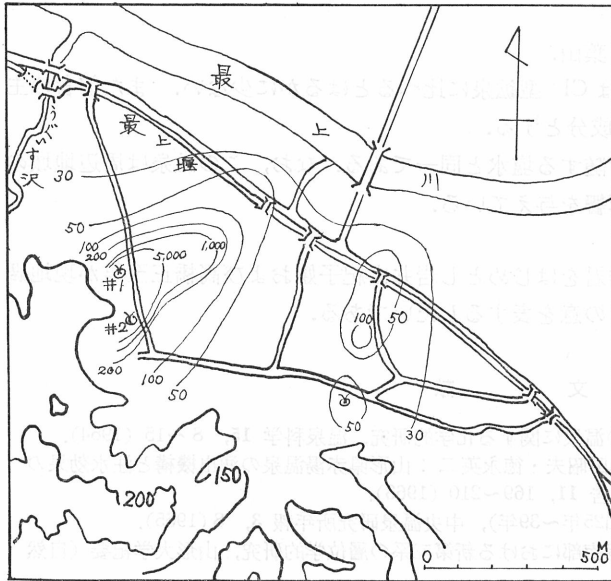


図3 自由面地下水中の塩素イオン濃度 (mg/l) 分布図(平塩地区)

する諸成分の含量比がそれぞれ対応する油田塩水の値にきわめて近いことがわかる。油田塩水と値を異にする含量比が二、三見出されるが、しかし同じケタの数と言ってよく、両者間の開きはいたって小さい。しかも平塩鉱泉の湧出する地層が中新世の海成層であることも考慮に入れると、この鉱泉の成因は火山性のものでなく本邦の油田塩水と同一であると推定される。

つぎに、平塩の1号、2号両源泉がこの地区の自由面地下水の水質にどの影響を与えているか検討する。筆者は1965年11月18日にこの地区の地下水調査を行なったが、詳細な報告はべつの機会にゆずることにして、

ここでは Cl^- と導電率 (18°C) だけについて結果を示すに留めたい。それぞれ図3、4に見られるとおりで、これらより1号、2号両源泉の与える影響範囲の広いことが知られる。

すなわち最上川河岸近くの自由面地下水にさえ Cl^- が 30mg/l 程度検出されるほどである。導電率 (18°C) も最小でさえ $190\ \mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$ 測定され、ふつうの自由面地下水より1ケタ大きい値を示す。また両図によると、1号、2号両源泉以外にもこれらの南東部に弱食塩泉の湧出が認められる。これの周辺地下水におよぼす影響も見のがせない。

5. 結 言

白鷹山は山形市の西方にそびえる火山で、この火山地域には多くの鉱泉(温泉、冷鉱泉)が分布する。これらを地球化学的に研究して筆者はつぎの結論に達した。

(1) この地域の鉱泉は化学組成上、ふたつの型に分類される。

HCO_3^- 型 $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- : \text{下山, 栃窪, 石崎.} \\ \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} : \text{杉山, 河井, 湯田, 寒河江.} \end{array} \right.$

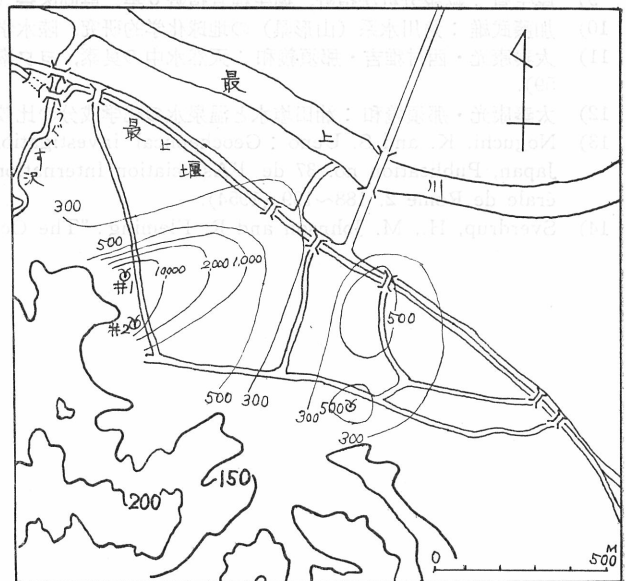


図4 自由面地下水の導電率 (18°C , $\mu\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$) 分布図(平塩地区)



(2) HCO_3^- 型鉱泉の全蒸発残留物は Cl^- 型鉱泉に比べるとはるかに少ない。また前者の主成分は NaHCO_3 で後者は NaCl を主成分とする。

(3) 平塩鉱泉の起源は本邦油田に付随する塩水と同一である。なお、この鉱泉は周辺地域の自由面地下水の水質にいちじるしく影響を与えている。

この研究を行なうに当り、梶原義雄君をはじめとし岩井由紀子嬢および高橋正至君が現地調査・化学分析に協力した。記して感謝の意を表するしだいである。

文 献

- 1) 加藤武雄：山形県村山・置賜盆地の温泉に関する化学的研究，温泉科学 **15**，8～15 (1964)。
- 2) 福富孝治・須川明・中尾欣二郎・和田昭夫・徳永英二：山形県赤湯温泉の湧出機構と注水効果の機構，北海道大学地球物理学研究報告 **11**，169～210 (1963)。
- 3) 中央温泉研究所：温泉分析表 (昭和25年～39年)，中央温泉研究所年報 **3**，8 (1965)。
- 4) 皆川信弥：山形盆地西北部および西南部における新第三系の層位学的研究，山形大学紀要 (自然科学) **4**，229～248 (1957)。
- 5) 藤本治義・青木和子：山形市西方白鷹丘陵地域の地質，山形市 (1961)。
- 6) 山形県鉱業課：山形県地質図 (20万分の1) および同説明書，山形県 (1960)。
- 7) 加藤武雄：蔵王山周辺の温泉に関する地球化学的研究，温泉科学，**15**，125～132 (1965)。
- 8) Kurtenacker, A. : "Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels", Chemische Analyse Bd. 38, Stuttgart (1938)。
- 9) 厚生省：鉱泉分析法指針，衛生検査指針6集，協同医書 (1957)。
- 10) 加藤武雄：角川水系 (山形県) の地球化学的研究，陸水学雑誌 **23**，45～54 (1962)。
- 11) 太秦康光・西村雅吉・那須義和：天然水中の臭素，ヨウ素の定量法，分析化学 **8**，231～234 (1959)。
- 12) 太秦康光・那須義和：油田塩水と温泉水の化学成分の比較，日本化学雑誌 **81**，401～404 (1960)。
- 13) 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)。
- 14) Sverdrup, H., M. Johnson and R. Fleming: "The Oceans", Prentice-Hall (1942)。