

# 宮城県鳴子温泉湯元地区の土壌の pH と

## 鉄, 銅, 亜鉛, 鉛の含量\*

都立大学理学部化学教室 野口喜三雄\*\*・宮沢富美子\*\*\*

(昭和 47 年 2 月 25 日受理)

### pH-value, and Iron, Copper and Zinc Content of the Soils at Yumoto Area of Narugo Hot Springs, Miyagi Prefecture

Kimio NOGUCHI and Fumiko MIYAZAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

#### ABSTRACT

It is well known that, in the Yumoto Area of Narugo Hot Springs, there are strong acid springs and alkaline springs in a very short distance from each other. The author made an analysis of iron, copper, zinc, lead and others in the hot spring waters collected from Yumoto Area of Narugo and Onikobe. Then, soil samples were collected from the places near acid Takinoyu Spring and alkaline Yusaya Spring of Yumoto, Narugo, at various depths by using a hand borer and a boring machine, and were examined for iron, copper, zinc and lead content. The results are as follows:

- 1) As for the hot spring waters at Yumoto and its neighbouring area, it is supposed that, the original thermal water is alkaline and rich in Cl, Na, K, Li and H<sub>2</sub>S, and that, when the thermal water rises near the surface, volatile matters such as hydrogen sulphide will be evaporated from the water solution, by pressure decrease. Then, hydrogen sulphide is oxidized to sulphuric acid with the air. The sulphuric acid formed by such a process near the surface dissolves into shallow ground water, and acid springs are created. Acid springs were richer in iron and zinc than alkaline springs. The copper content was found to be small in both acid and alkaline springs. Megama-Ogama Springs in Onikobe showed 2.4 pH as the lowest value, and 1050 mg/l Cl, 629 mg/l SO<sub>4</sub>, 2.12 mg/l Zn and 0.12 mg/l Pb as the highest content.
- 2) As for the soil samples collected from various depths at the place near Takinoyu Acid Spring on January 25, 1968, the soils showed 4.0 pH at the surface, 1.4 and 9.1 pH at 2 and 11.5 m in depth respectively.
- 3) In the case of the soil samples collected from various depths at the place near Yusaya Alkaline Spring on June 3, 1967, the soils showed 4.3 at the surface, and 9.1 at 1.4 m in depth.
- 4) As for the copper content in the soils, it was found to be especially high in the soils which showed 2-3 pH. This is due to the fact that copper precipitates from acid solution as sulphide. Also in the soils which showed 6.5-7.5 pH, the copper content was found to be remarkably high. It is supposed that this is the copper which co-precipitated from neutral solutions of 6.5-7.5 pH with other metals as sulphide.
- 5) As for the zinc content in the soils, it was found to be distinctly high in the soils

\* 日本温泉科学会軽井沢大会(昭和 42 年)並に日本化学会第 21 年会(昭和 42 年)にて講演.

\*\* 現在東邦大学に勤務.

\*\*\* 現在東京大学に勤務.

of 6.5-7.5 pH. This is due to the fact that zinc precipitates from a neutral solution as sulphide.

従来鉄、銅、亜鉛、鉛などの硫化鉱は天然に多量に存在するが、これらは一般に熱水起源とされている。然し今日の温泉を見るに、温泉水からの沈殿物は石灰華、イオウ、水酸化第二鉄、硫化鉄、珪華、ヒ素の硫化物などが多く銅、亜鉛、鉛などの硫化物については比較的稀である。然しこれらの硫化物のうちのあるものは酸性溶液から、他は中性乃至アルカリ性溶液から沈殿することが予想される。温泉水の銅、鉛、亜鉛の含量についてはすでに木村・黒田<sup>1</sup>、池田<sup>2</sup>、太秦<sup>3</sup>、一国<sup>4</sup>、南<sup>5</sup>、野口・西井戸<sup>6</sup>等により研究されており、温泉沈殿物中の銅、鉛、亜鉛については池田<sup>2</sup>は那須湯本温泉沈殿物について、野口・西井戸<sup>6</sup>は立山地獄谷温泉沈殿物について報告した。然し温泉地の地表面下に存在する土壤中に含まれる銅、鉛、亜鉛についてはこれまで報告がないようである。

宮城県鳴子温泉湯元地区には古くより強酸性泉として滝湯、源蔵湯（源蔵湯は最近乱掘のため涸渇した）、が存在し、アルカリ性泉としてウナギ湯、ゆさ屋の湯などが存在するが、これらが互に僅 10 数 m の近距離にて存在する事実は非常に興味ある現象として注目されていた。湯元地区の酸性泉及びアルカリ性泉は共に硫化水素を含有するが、特にアルカリ性泉に硫化水素が多量に含まれており主に硫化ナトリウムとして溶存しているようである。著者らはまず鳴子町湯元地区の温泉並に鬼首の温泉について鉄、銅、亜鉛、鉛の含量を精査し、次に鳴子町湯元地区にボーリングを行い土壤中に含まれるこれら重金属の含量が深さと共に如何に変化するかを明にし、硫化鉱の生成機構を解明する手がかりを得んとして本研究を行った。

### I. 温泉水の銅、亜鉛、鉛の含量

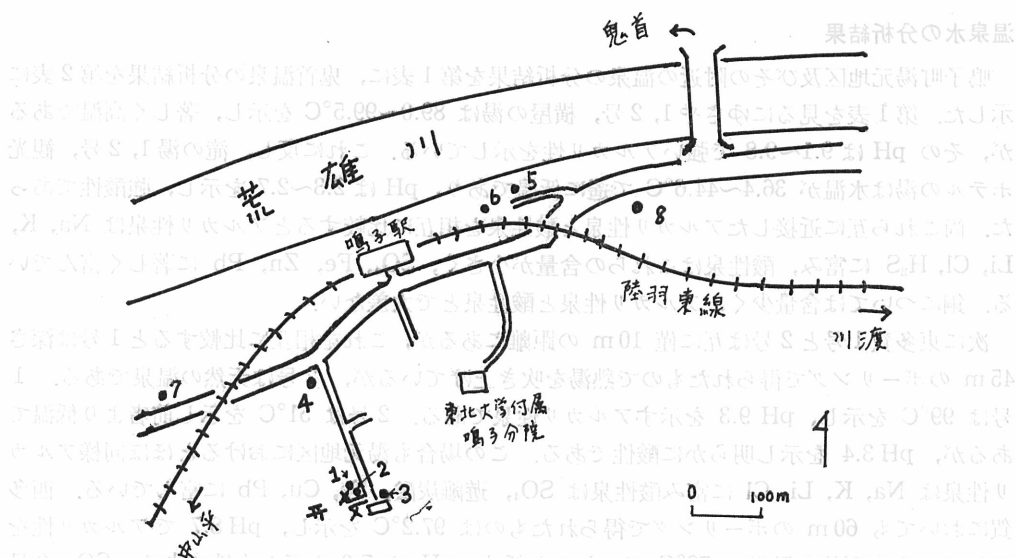
温泉水の試料は鳴子町では湯元地区でゆさ屋 1, 2 号、滝湯 1, 2 号、観光ホテル等を採水し、次に東多賀 1, 2 号、西多賀 1, 2 号、農民の家 1, 2 号、湯泉楼等を採水した。鬼首では宮沢、弁天、吹上等の温泉のほか女釜男釜にて 4 種採水した。これらの温泉の位置を第 1 図、第 2 図に示した。

女釜男釜は日本における唯一の天然の間歇泉として著名であったが、昭和 24 年頃の洪水で噴孔が土砂で埋まり、その後野口は鳴子町長の依頼により土砂を取除いて復活を計ったが、遂に成功せず、現在は僅に温泉水が少量湧出しているに過ぎない。

まず現地で水温及び pH を測定し、次に温泉水をポリエチレン製ビンに 2l 採取し、これに濃硝酸 5 ml を加えて都立大の実験室へ持帰り分析に供した。

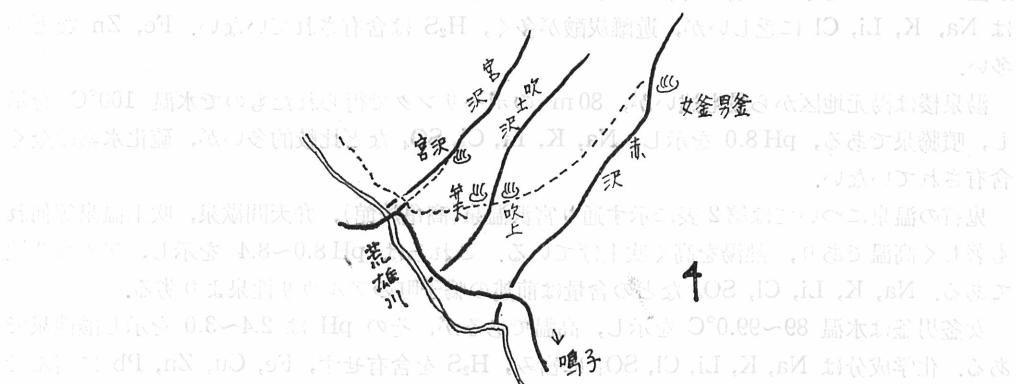
#### 分 析 法

- (1) Na, K, Li については温泉水中の鉄、アルミニウム、カルシウムなどを除去した後炎光分光分析法で定量した。
- (2) Cl は Mohr 法により定量した。
- (3) SO<sub>4</sub> は BaCl<sub>2</sub> を用いて重量分析法で定量した。
- (4) CO<sub>2</sub> は現地で水中に溶存する CO<sub>2</sub> ガスが逃失しないよう注意して 100 c.c. のメスシリンダーに採水し、フェノールフタレンを指示薬として  $\frac{N}{22}$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で滴定し、別に試料を三角フラスコにとり、空气中で十分振盪して溶存する CO<sub>2</sub> ガスを完全に除去した後、同じ方法で滴定し、その滴定値を前者から差引いて求めた。



第1図 鳴子町湯元地区付近における試料採取位置を示す

- 1 ゆさや源泉 2 滝湯 3 横屋源泉 4 観光ホテル源泉  
 5 東多賀源泉 6 西多賀源泉 7 農民の家源泉 8 湯泉楼源泉  
 ×: 土壌試料採取位置



第2図 鬼首の温泉

- (5)  $H_2S$ は溶存する揮発性成分が逃失しないよう注意して採水し, これに炭酸カドミウムの懸濁液を加え, 生じた硫化カドミウムの沈殿をろ別し, ヨウ素滴定法で定量した。  
 (6) Fe はオルソフェナンスロリンを用いて比色法で定量した。  
 (7) Cu は温泉水 500~1000 ml を煮沸した後塩酸で pH を 1.3 となし, ジチゾンの四塩化炭素溶液で銅を完全に抽出した。次に溶媒を蒸発して駆逐し, 残留物を硫酸と過塩素酸で分解した。この分解液についてジチゾンの四塩化炭素溶液を用い比色法で定量した。  
 (8) Zn と Pb は煮沸後の温泉水について後述の土壌の場合と同様な方法で単離した後, 両者共ジチゾンを用いて比色法で定量した。

## 温泉水の分析結果

鳴子町湯元地区及びその附近の温泉の分析結果を第1表に、鬼首温泉の分析結果を第2表に示した。第1表を見るにゆさや1, 2号, 横屋の湯は 89.0~99.5°C を示し, 著しく高温であるが, その pH は 9.1~9.8 で強いアルカリ性を示している。これに反し, 滝の湯1, 2号, 観光ホテルの湯は水温が 36.4~44.6°C で遙に低温であり, pH は 2.3~2.7 を示し, 強酸性であった。尚これら互に近接したアルカリ性泉と酸性泉を相互に比較するとアルカリ性泉は Na, K, Li, Cl, H<sub>2</sub>S に富み, 酸性泉はこれらの含量が小さく, SO<sub>4</sub>, Fe, Zn, Pb に著しく富んでいる。銅については含量少く, アルカリ性泉と酸性泉とで大差ない。

次に東多賀1号と2号は互に僅 10m の距離にあるが, これを相互に比較すると1号は深さ 45m のボーリングで得られたもので熱湯を吹き上げているが, 2号は天然の温泉である。1号は 99°C を示し, pH 9.3 を示すアルカリ性泉である。2号は 51°C を示し前者より低温であるが, pH 3.4 を示し明らかに酸性である。この場合も湯元地区におけるとほぼ同様アルカリ性泉は Na, K, Li, Cl に富み酸性泉は SO<sub>4</sub>, 遊離炭酸, Fe, Cu, Pb に富んでいる。西多賀においても 60m のボーリングで得られたものは 97.2°C を示し, pH 8.7 でアルカリ性を示している。天然の温泉は 72°C でこれより低く, pH は 7.0 を示し中性である。SO<sub>4</sub> 含量は後者の方が多い。

農民の家1号, 2号の場合も1号は深さ 150m のボーリングで得られた温泉水であるが, pH 6.5 を示し, Na, K, Li, Cl, SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S などが多い。2号は古くから存在した浅井戸であるが, 水温は 32.6°C を示して著しく低く, pH 3.8 を示し, 明らかに1号より酸性が強い。又2号は Na, K, Li, Cl に乏しいが, 遊離炭酸が多く, H<sub>2</sub>S は含有されていない。Fe, Zn などが多い。

湯泉楼は湯元地区から最も遠いが, 80m のボーリングで得られたもので水温 100°C を示し, 噴騰泉である, pH 8.0 を示し, Na, K, Li, Cl, SO<sub>4</sub> など比較的多いが, 硫化水素は全く含有されていない。

鬼首の温泉については第2表に示す通り宮沢温泉(高亀旅館), 弁天間歇泉, 吹上温泉等何れも著しく高温であり, 熱湯を高く吹上げている。これらは pH 8.0~8.4 を示し, アルカリ性である。Na, K, Li, Cl, SO<sub>4</sub> などの含量は前述の鳴子町のアルカリ性泉より劣る。

女釜男釜は水温 89~99.0°C を示し, 高温であるが, その pH は 2.4~3.0 を示し酸性泉である。化学成分は Na, K, Li, Cl, SO<sub>4</sub> に富み, H<sub>2</sub>S を含有せず, Fe, Cu, Zn, Pb に富んでいる。特に鳴子町の酸性泉とは異なり, 硫酸より塩酸の方が多く, 著しく Zn, Pb に富んでいる点が注目値する。

## 成分相互の関係

- (1) 温度と Cl との関係を図3に示した。温度と Cl 含量の間には正の直線関係が成立する。Cl 含量が約 500 mg/l に達すると温度はほぼ水の沸点 100°C に達し, それより Cl が増加しても温度は一定となる。尚農民の家1号はボーリングによるもので深さ 150m である。Cl 含量に比較して温度が高いのは地中で伝導熱で温められた地下水で熱水が薄められているためであろう。
- (2) pH と Cl の関係を第4図に示した。この場合 I, II の2つの直線関係が成立する。I では Cl 含量が増大するに従って pH は増大する。即ち鳴子温泉及び鬼首の宮沢, 吹上,



第 1 表 鳴子町湯元地区及びその周辺の温泉の温泉の化学成分

番号	源泉名	測定年月日	水温 °C	pH	Na mg/l	K mg/l	Li mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	CO <sub>2</sub> mg/l	H <sub>2</sub> S mg/l	Fe mg/l	Cu mg/l	Zn mg/l	Pb mg/l
(1)	ゆさや1号	1966. 9. 3	95.0	9.1	406	71.2	0.79	608	836	0	89	0.29	0.0006	0.008	0.0082
(2)	" 2号	"	99.5	9.5	854	48.6	0.75	565	869	0	75	0.59	0.0011	0.032	0.0064
(3)	横屋	"	89.0	9.8	720	43.0	0.54	398	732	0	89	0.23	0.0005	0.009	0.015
(4)	滝の湯1号	"	36.4	2.7	426	7.6	0.05	27	781	41	13	20.0	0.0011	0.114	0.016
(5)	" 2号	"	44.6	2.3	113	20.9	0.17	105	1040	120	75	18.2	0.0009	0.124	0.030
(6)	観光ホテル	"	44.4	2.3	173	15.0	0.26	108	1110	16	5.6	35.3	0.0047	0.228	0.034
(7)	東多賀1号	1966. 9. 4	99.0	9.3	574	40.0	0.59	630	388	0	2.9	0.0	0.0004	0.011	0.002
(8)	" 2号	"	51.0	3.4	208	22.0	0.18	112	561	76	80	0.70	0.0010	0.014	0.0096
(9)	西多賀1号	"	97.2	8.7	574	25.0	0.48	500	284	—	20	0.06	0.0009	0.015	0.0075
(10)	" 2号	"	72.0	7.0	552	34.5	0.65	430	469	35	82	0.38	0.0007	0.022	0.011
(11)	農民の家1号	"	78.0	6.5	518	27.8	0.22	125	896	48	28	0.0	0.0006	0.065	0.019
(12)	" 2号	"	32.6	3.8	67	5.7	0.03	26	54	88	0.0	6.68	—	0.098	0.019
(13)	湯泉楼	"	100.0	8.0	640	21.8	0.51	600	574	0	0.0	0.73	0.0056	0.035	0.035

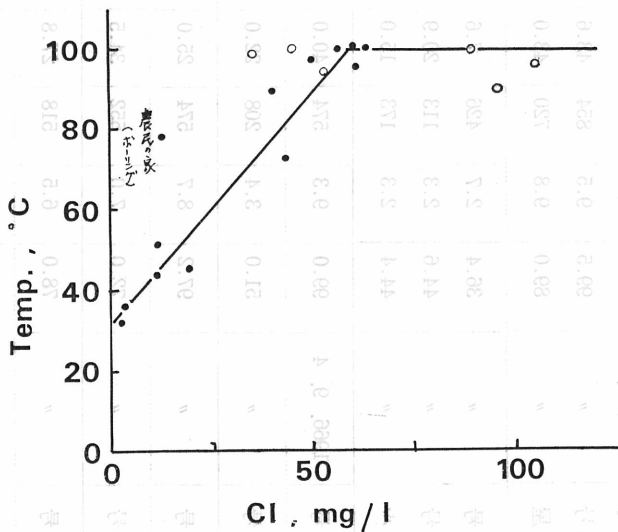
注: (1) より (6) まで湯元地区

第2表 鬼首の温泉の化学成分

番号	源泉名	測定年月日	水温 °C	pH	Na mg/l	K mg/l
(1)	宮沢温泉 (高亀旅館)	1966. 9. 5	98.5	8.0	244	16.1
(2)	弁天間歇泉	"	81.0	8.4	302	17.8
(3)	吹上温泉	"	99.0	8.1	312	18.0
(4)	女釜男釜附近の湯 1	"	94.0	3.0	310	77.0
(5)	" 2	"	99.0	2.4	510	134
(6)	" 2	1967. 6. 2	89.0	2.5	580	149
(7)	" 3	"	95.0	2.6	540	135

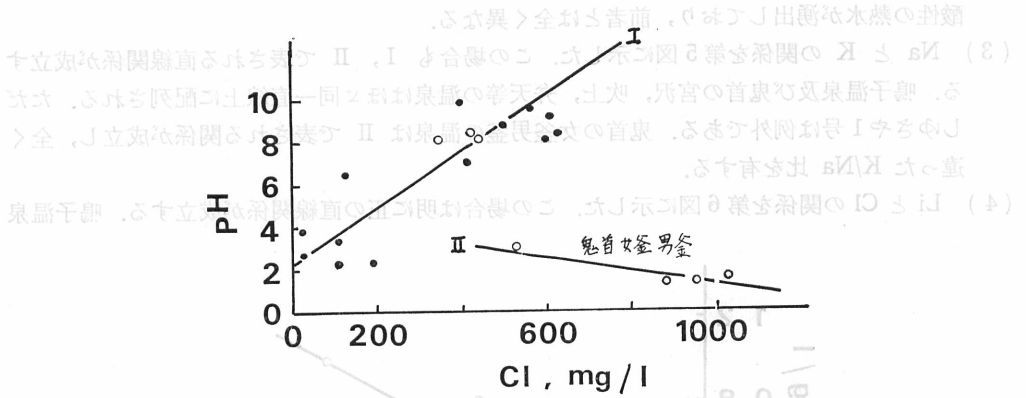
Li mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	CO <sub>2</sub> mg/l	H <sub>2</sub> S mg/l	Fe mg/l	Cu mg/l	Zn mg/l	Pb mg/l
0.29	348	57	0	0.0	0.0	0.0004	0.0088	0.0092
0.21	428	83	0	0.0	0.45	0.0011	0.028	0.011
0.43	448	77	0	0.0	0.0	0.0003	0.0098	0.0078
0.81	531	348	1.5	0.0	6.68	0.0034	1.21	0.069
0.98	890	592	2.0	0.0	13.3	0.0028	2.12	0.10
—	960	595	—	0.0	16.6	—	2.05	0.12
—	1050	629	—	0.0	10.4	—	1.53	—



第3図 水温と Cl との関係

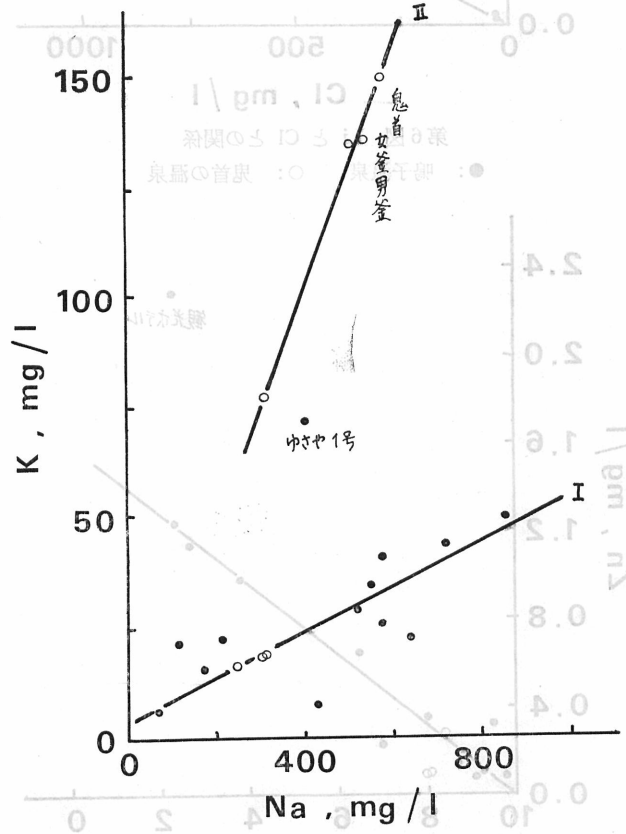
●: 鳴子温泉 ○: 鬼首の温泉

弁天の各温泉では何れも Cl に富むアルカリ性の熱水が地下深所から上昇していることを示している。一方鬼首の女釜, 男釜では II で表される関係が成立する。即ち Cl に富む



第4図 pH と Cl との関係

●: 鳴子温泉 ○: 鬼首の温泉



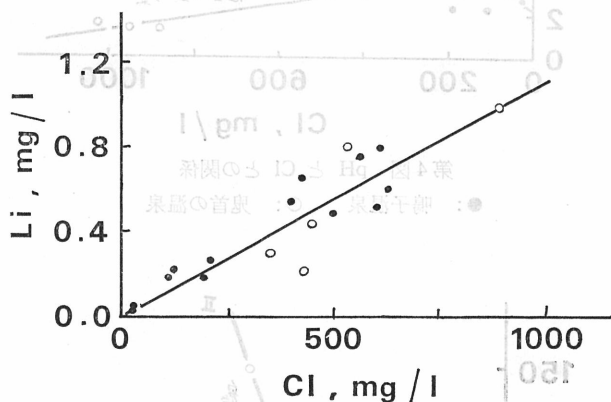
第5図 Na と K との関係

●: 鳴子温泉 ○: 鬼首の温泉

泉脈の首泉 ○ 泉脈干涸 ●

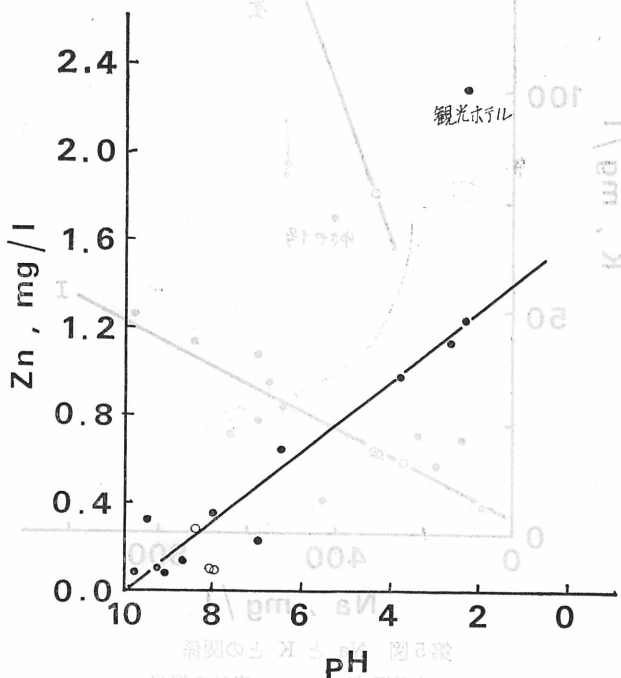
酸性の熱水が湧出しており、前者とは全く異なる。

- (3) Na と K の関係を第5図に示した。この場合も I, II で表される直線関係が成立する。鳴子温泉及び鬼首の宮沢, 吹上, 弁天等の温泉はほぼ同一直線上に配列される。ただしゆさや1号は例外である。鬼首の女釜男釜の温泉は II で表される関係が成立し、全く違った K/Na 比を有する。
- (4) Li と Cl の関係を第6図に示した。この場合は明に正の直線関係が成立する。鳴子温泉



第6図 Li と Cl との関係

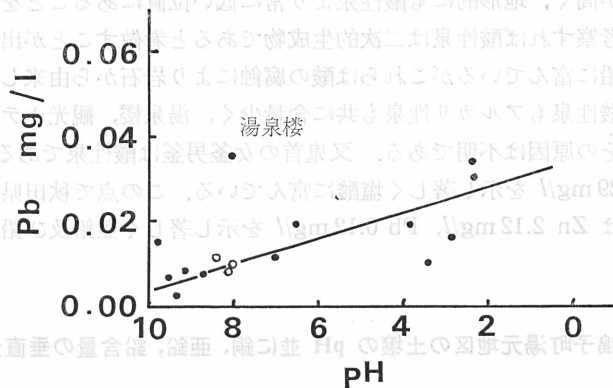
●: 鳴子温泉 ○: 鬼首の温泉



第7図 pH と Zn との関係

●: 鳴子温泉 ○: 鬼首の温泉

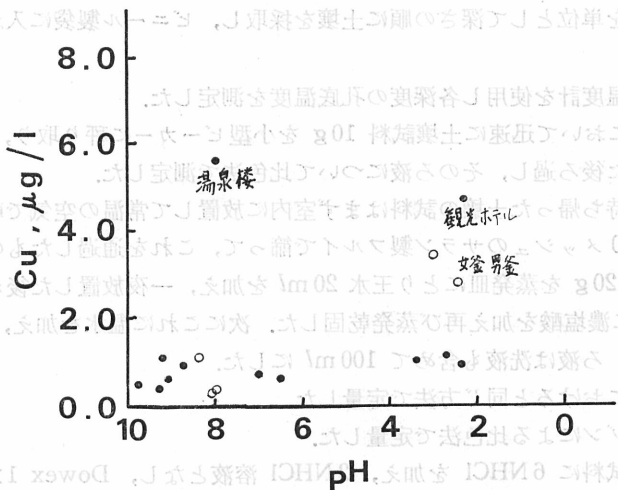
及び鬼首温泉のすべてがほぼ同一の直線上に配列されることは興味ある点である。  
 (5) pH と亜鉛との関係を第7図に示した。この場合鬼首の女釜男釜を除き、且東多賀2号観光ホテルを例外とすれば明に直線関係成立し、pH が小さくなるに従って亜鉛含量が増大する。亜鉛は酸の腐蝕で岩石から溶出したものと考えられる。



第8図 pH と Pb との関係

●: 鳴子温泉 ○: 鬼首の温泉(女釜, 男釜を除く)

(6) pH と鉛の関係を第8図に示した。この場合も亜鉛にけると同様直線関係成立し、pH が小さくなるに従って鉛が増大する、鉛も岩石から溶出したものと想像される。但湯泉楼は例外である。



第9図 pH と Cu との関係

●: 鳴子温泉 ○: 鬼首の温泉

(7) pH と Cu との関係を第9図に示した。湯泉楼、観光ホテル、鬼首の女釜、男釜等は大きい値を示した。その他の温泉は何れも含量が小さい。このことは硫化水素が共存する場合は銅が硫化物となって析出し易いためではないかと想像される。

以上を総括すると鳴子温泉では地下深所から上昇する熱水はアルカリ性で  $\text{Cl}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  などを含有し、これが地表近くで硫化水素など揮発性物質が気化して上昇し、これが酸化されて硫酸を生じ、これに地下水が混合して湧出したものが鳴子町湯元地区の滝湯、源蔵湯などの酸性泉であろう。このことは酸性泉は硫酸にとみ、温度は比較的低温、アルカリ性泉は常に酸性泉より温度が高く、地形的にも酸性泉より常に低い位置にあることを考慮すれば容易に理解される。かく考察すれば酸性泉は二次的生成物であると看做すことが出来る。

酸性泉は亜鉛、鉛に富んでいるがこれらは酸の腐蝕により岩石から由来したものと想像される。銅については酸性泉もアルカリ性泉も共に含量少く、湯泉楼、観光ホテルなど銅含量の稍高いものもあるがその原因は不明である。又鬼首の女釜男釜は酸性泉であるが  $\text{Cl}$  含量  $1050 \text{ mg/l}$ ,  $\text{SO}_4$  含量  $629 \text{ mg/l}$  を示し著しく塩酸に富んでいる。この点で秋田県玉川温泉に類似している。この温泉は  $\text{Zn}$   $2.12 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Pb}$   $0.12 \text{ mg/l}$  を示し著しく亜鉛及び鉛に富んでいる点が注目に値する。

## II. 鳴子町湯元地区の土壌の pH 並に銅、亜鉛、鉛含量の垂直分布

強酸性泉と強アルカリ性泉とが互に極めて近接し、且温泉水中に硫化水素が多量に含有される場合には地中で銅、亜鉛、鉛等が硫化物として沈殿するに好都合な状態が形成されることが容易に予想される。著者はこのような見地に立って鳴子町湯元地区の滝湯附近に着目し、強酸性泉である滝湯の上と強アルカリ性泉であるゆさやの湯の傍などでハンドボーラー並にコアボーリングにより種々の深度で試料を採取し、土壌の pH 並に銅、亜鉛、鉛の含量が深度と共に如何に変化するかを検した。ハンドボーラーの場合は約  $20 \text{ cm}$  を単位とし、コアボーリングの場合は  $50 \text{ cm}$  を単位として深さの順に土壌を採取し、ビニール製袋に入れて大学の実験室へ持ち帰った。

- (1) 温度は留点温度計を使用し各深度の孔底温度を測定した。
- (2) pH は現場において迅速に土壌試料  $10 \text{ g}$  を小型ビーカーに秤り取り、蒸留水  $20 \text{ ml}$  を加え、攪拌した後ろ過し、そのろ液について比色法で測定した。

大学の実験室へ持ち帰った土壌の試料はまず室内に放置して常温の空気で乾燥したものをガラス棒でくだき、 $80$  メッシュのサラン製フルイで篩って、これを通過したものを分析試料とした。次にこの試料  $20 \text{ g}$  を蒸発皿にとり王水  $20 \text{ ml}$  を加え、一夜放置した後ホットプレート上で蒸発乾固し、更に濃塩酸を加え再び蒸発乾固した。次にこれに温水を加え、攪拌してろ過し、更に残渣を洗浄し、ろ液は洗液も含めて  $100 \text{ ml}$  にした。

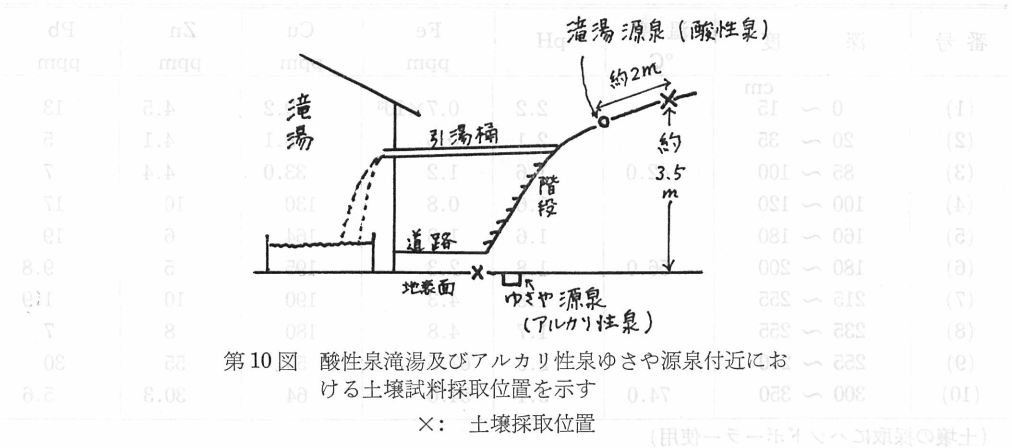
- (3) 鉄は温泉水におけると同じ方法で定量した。
- (4) 銅はクペラゾンによる比色法で定量した。
- (5) 亜鉛と鉛は試料に  $6 \text{ NHCl}$  を加え、 $2 \text{ NHCl}$  溶液となし、Dowex  $1 \times 8$  の陰イオン交換樹脂に  $1 \text{ ml/min}$  の速さで通し、次に  $0.5 \text{ NHCl}$  で鉄と銅を洗い出した。次に  $8 \text{ NHCl}$   $40 \text{ ml}$  を通して鉛を単離し、 $0.5 \text{ NHCl}$  を  $20 \text{ ml}$  通した後、 $0.001 \text{ NHCl}$  を  $25 \text{ ml}$  通して亜鉛を溶離した。亜鉛はジコンで、鉛はジチゾンで比色定量した。

### 土壌の調査結果

土壌の調査地点の位置を第 10 図に示した。両地点の標高差は約  $3.5 \text{ m}$  である。滝湯上の土

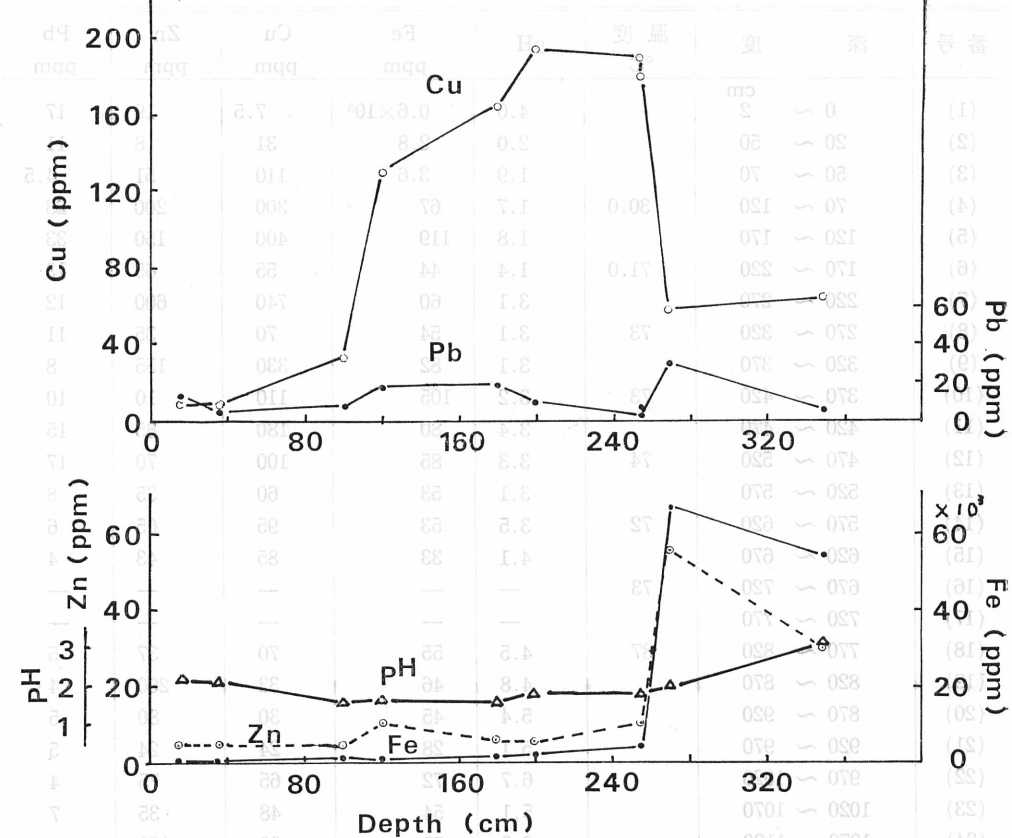


第3表 湯湯上土壌の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb の含量 (1967.11.7 測定)



第10図 酸性泉滝湯及びアルカリ性泉ゆきや源泉付近における土壌試料採取位置を示す

第4表 湯湯上土壌の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb の含量 (1968.1.25 測定)



第11図 滝湯上の土壌の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb の含量の垂直分布 I (1967.11.7 測定)

出典: 資料館の資料から転写されたものである。(1967.11.7 測定)

第3表 滝湯上の土壌の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb の含量 (1967.11.7 測定)

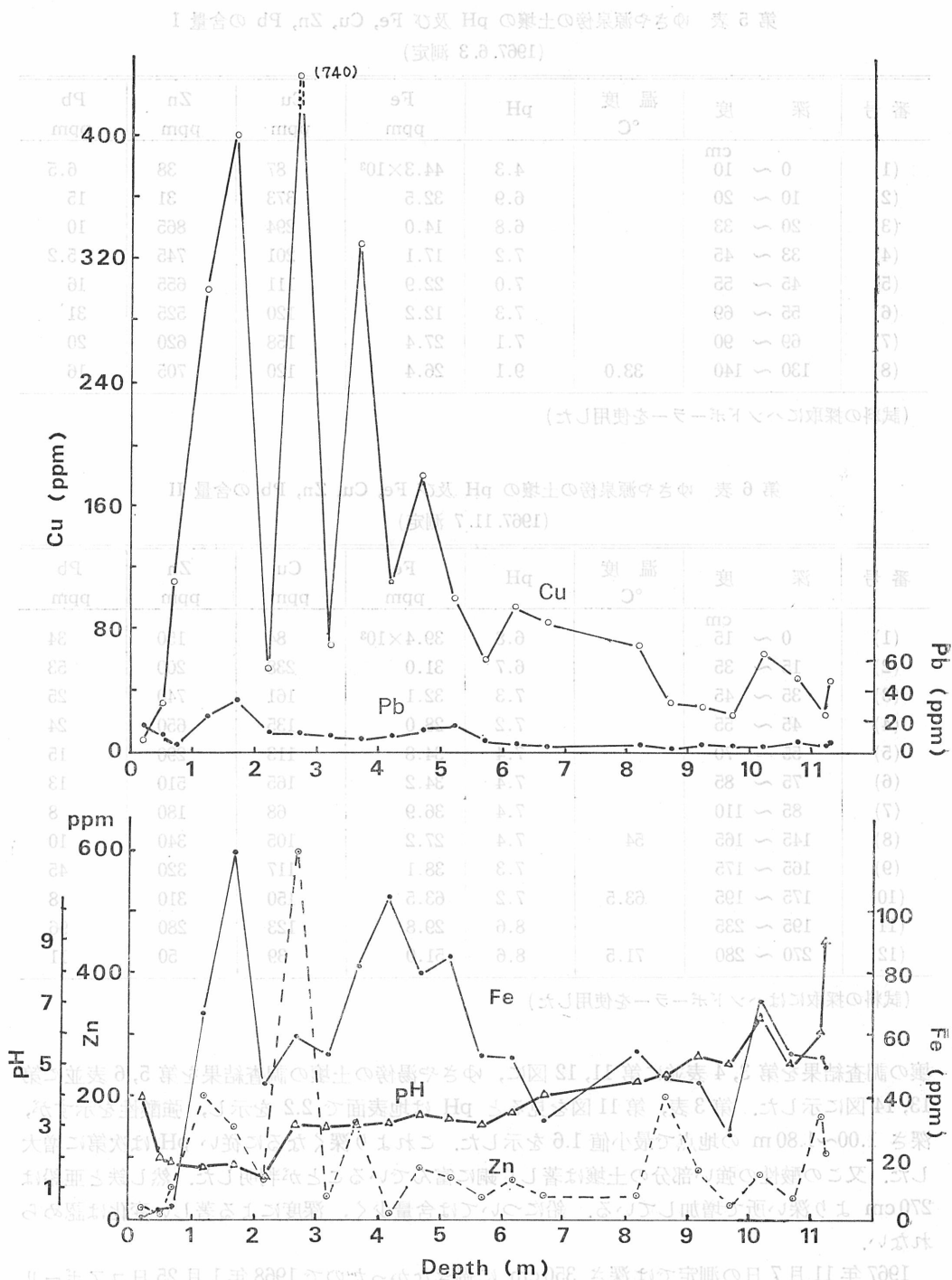
番号	深 度 cm	温 度 °C	pH	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm
(1)	0 ~ 15		2.2	0.7×10 <sup>8</sup>	9.2	4.5	13
(2)	20 ~ 35		2.1	0.5	8.1	4.1	5
(3)	85 ~ 100	42.0	1.6	1.2	33.0	4.4	7
(4)	100 ~ 120		1.6	0.8	130	10	17
(5)	160 ~ 180		1.6	1.8	164	6	19
(6)	180 ~ 200	56.0	1.8	2.3	195	5	9.8
(7)	215 ~ 255		1.8	4.3	190	10	1.9
(8)	235 ~ 255		1.7	4.8	180	8	7
(9)	255 ~ 270		2.0	67.5	59	55	30
(10)	300 ~ 350	74.0	3.1	54.0	64	30.3	5.6

(土壌の採取にハンドボーラー使用)

第4表 滝湯上の土壌の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb の含量 (1968.1.25 測定)

番号	深 度 cm	温 度 °C	pH	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm
(1)	0 ~ 2		4.0	0.6×10 <sup>8</sup>	7.5	19	17
(2)	20 ~ 50		2.0	2.8	31	8	11
(3)	50 ~ 70		1.9	3.6	110	51	4.5
(4)	70 ~ 120	30.0	1.7	67	300	200	23
(5)	120 ~ 170		1.8	119	400	150	33
(6)	170 ~ 220	71.0	1.4	44	55	65	13
(7)	220 ~ 270		3.1	60	740	600	12
(8)	270 ~ 320	73	3.1	54	70	35	11
(9)	320 ~ 370		3.1	82	330	155	8
(10)	370 ~ 420	73	3.2	105	110	10	10
(11)	420 ~ 470		3.4	80	180	85	15
(12)	470 ~ 520	74	3.3	85	100	70	17
(13)	520 ~ 570		3.1	53	60	35	8
(14)	570 ~ 620	72	3.5	53	95	65	6
(15)	620 ~ 670		4.1	33	85	43	4
(16)	670 ~ 720	73	—	—	—	—	—
(17)	720 ~ 770		—	—	—	—	—
(18)	770 ~ 820	87	4.5	55	70	37	5
(19)	820 ~ 870		4.8	46	33	200	4
(20)	870 ~ 920		5.4	45	30	80	5
(21)	920 ~ 970		5.1	28	24	24	5
(22)	970 ~ 1020		6.7	72	65	75	4
(23)	1020 ~ 1070		5.1	54	48	35	7
(24)	1070 ~ 1120		6.2	53	25	170	4
(25)	1120 ~ 1150		9.1	50	47	110	6

註: 土壌試料の採取はコアボーリングによった。但 (16), (17) は水分が多すぎてコアの泥が採取出来なかった。



第12図 滝湯上の土壤の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb の含量の垂直分布 II (1968.1.25 測定)

第 5 表 ゆさや源泉傍の土壌の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb の含量 I  
(1967.6.3 測定)

番号	深 度 cm	温 度 °C	pH	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm
(1)	0 ~ 10		4.3	44.3×10 <sup>3</sup>	87	38	6.5
(2)	10 ~ 20		6.9	32.5	373	31	15
(3)	20 ~ 33		6.8	14.0	294	865	10
(4)	33 ~ 45		7.2	17.1	201	745	5.2
(5)	45 ~ 55		7.0	22.9	111	655	16
(6)	55 ~ 69		7.3	12.2	120	525	31
(7)	69 ~ 90		7.1	27.4	158	620	20
(8)	130 ~ 140	33.0	9.1	26.4	120	705	16

(試料の採取にハンドボーラーを使用した)

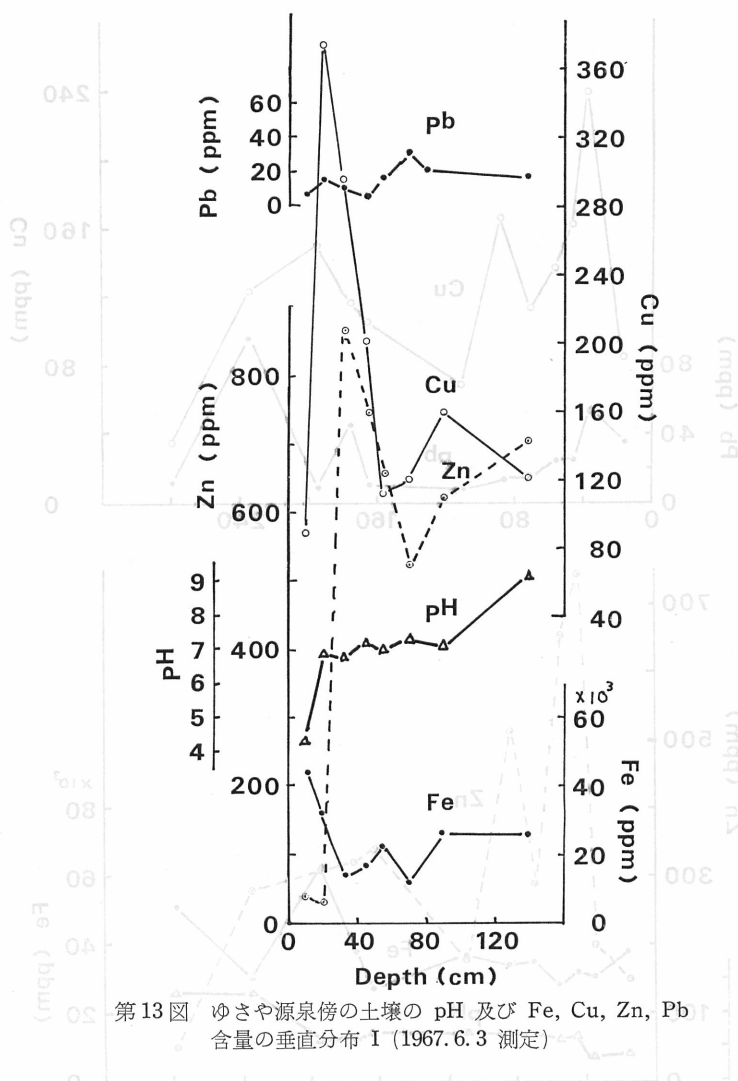
第 6 表 ゆさや源泉傍の土壌の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb の含量 II  
(1967.11.7 測定)

番号	深 度 cm	温 度 °C	pH	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Pb ppm
(1)	0 ~ 15		6.8	39.4×10 <sup>3</sup>	84	150	34
(2)	15 ~ 35		6.7	31.0	238	200	53
(3)	35 ~ 45		7.3	32.1	161	740	25
(4)	45 ~ 55		7.2	28.0	135	650	24
(5)	55 ~ 70		7.4	34.8	113	290	15
(6)	75 ~ 85		7.4	34.2	165	510	13
(7)	85 ~ 110		7.4	36.9	68	180	8
(8)	145 ~ 165	54	7.4	27.2	105	340	10
(9)	165 ~ 175		7.3	38.1	117	320	45
(10)	175 ~ 195	63.5	7.2	63.5	150	310	8
(11)	195 ~ 235		8.6	29.8	123	280	96
(12)	270 ~ 280	71.5	8.6	51.0	39	50	11

(試料の採取にはハンドボーラーを使用した)

壤の調査結果を第 3, 4 表並に第 11, 12 図に、ゆさや湯傍の土壌の調査結果を第 5, 6 表並に第 13, 14 図に示した。第 3 表、第 11 図を見ると pH は地表面で 2.2 を示し、強酸性を示すが、深さ 1.00~1.80 m の地点で最小値 1.6 を示した。これより深くなるに従い pH は次第に増大した。又この酸性の強い部分の土壌は著しく銅に富んでいることが判明した。然し鉄と亜鉛は 270 cm より深い所で増加している。鉛については含量少く、深度による著しい変化は認められない。

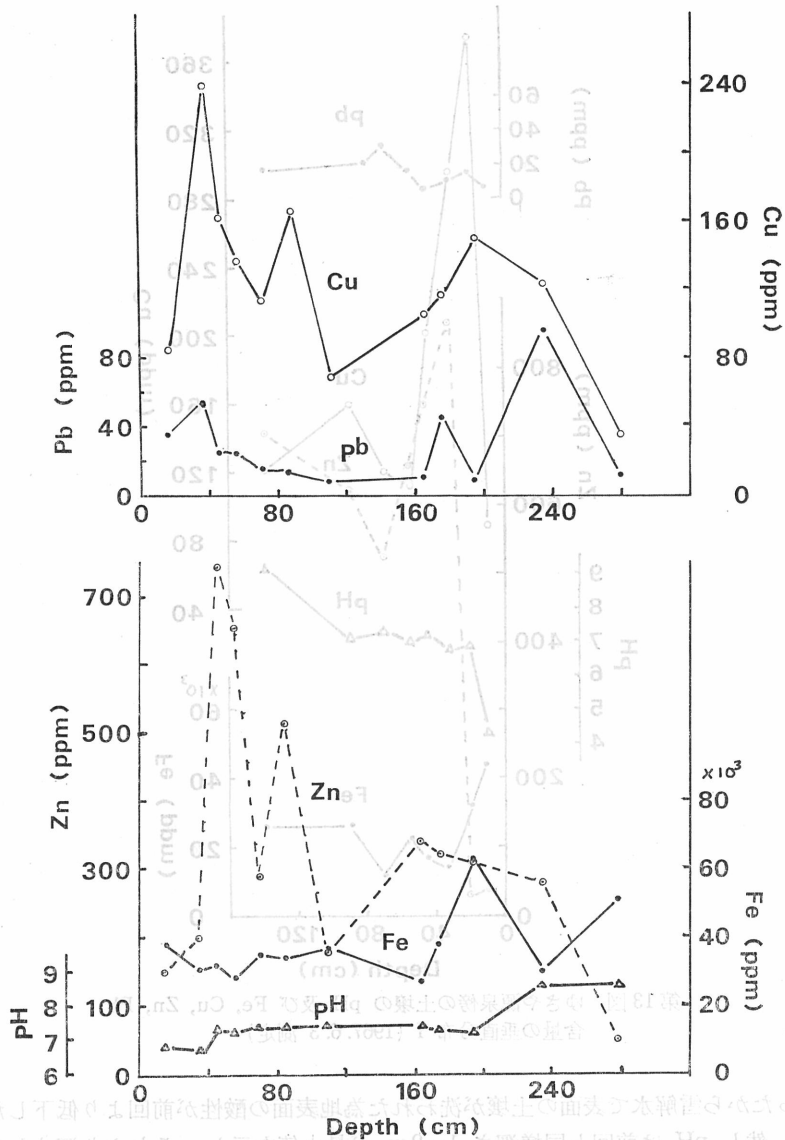
1967 年 11 月 7 日の測定では深さ 350 cm に過ぎなかったので 1968 年 1 月 25 日コアボーリングを行ふため掘さく機を使用して深さ 11 m 50 cm まで調査した。この結果を第 4 表並に第 12 図に示した。この場合は土壌の pH は地表面で 4.0 を示した。このことは当時かなりの



第13図 ゆさや源泉傍の土壤の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb 含量の垂直分布 I (1967. 6. 3 測定)

積雪があったから雪解水で表面の土壤が洗われた為地表面の酸性が前回より低下したものと考えられる。然し pH は前回と同様深さ 1~2m が最小値を示し、それより深くなるに従い増大し、11m 50cm では 9.1 を示した。即ち地表面附近は強酸性を呈するが、深部はアルカリ性であることが判明した。そして深さ 1m から 4m の比較的浅い所が概して銅含量が多く、亜鉛は深さ 270cm にて最大値 600ppm を示した。鉄についてはあまり鮮明ではないが浅い所の方が大きい。鉛については含量少く、深度により著しい変化を示さないが、最大値は深さ 1.70m の 33ppm であった。

次に第10図に示すように滝湯上の土壤試料採取地点より約 3.5m 低いゆさやの源泉の傍で土壤の調査を行った。ゆさやの湯は pH 9.5 を示し強アルカリ性である。調査結果を第5表並に第13図に示した。この場合は地表面の土壤は弱酸性で pH 4.3 を示すに過ぎない。地中深くなるに従ひ pH は増大し深さ 140cm で 9.1 を示した。この場合は深さ 10~40cm の試料

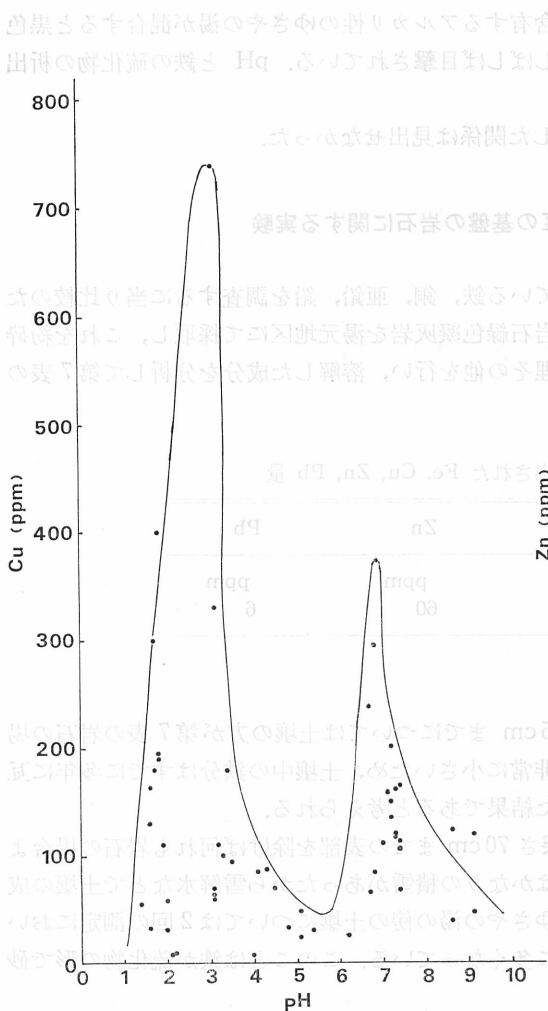


第14図 湯元地区ゆさや源泉傍の土壌の pH 及び Fe, Cu, Zn, Pb 含量の垂直分布 II (1967.11.7 測定)

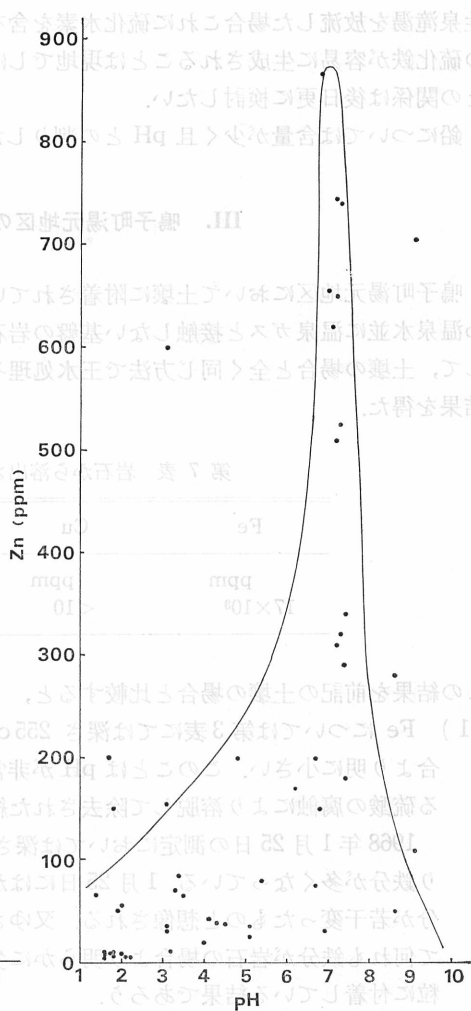
が銅含量が著しく大きい。亜鉛では深さ 20~33 cm のものが最も含量が多い。鉄は 0~20 cm の浅い所が多く、深度が進んでも顕著には減少しない。鉛についてはこの場合も深度による著しい変化は認められない。

1967年11月7日再びゆさや源泉傍にてハンドボーラーで 280 cm 掘さくした。この場合は地表面で pH 6.8 を示し殆ど中性であったが、深度が進むに従って pH は増大し、深さ 280 cm にて pH 8.6 を示した。この場合も前回と同じく 15~85 cm の浅い所が銅や亜鉛が多い。鉄と鉛については深度による著しい変化は認められないが概して深部の方が多い。





第15図 鳴子町湯元地区の土壌の pH と銅含量との関係



第16図 鳴子町湯元地区の土壌の pH と亜鉛含量との関係

次に今回調査した滝湯上並にゆさや源泉傍の土壌の調査結果を用いて土壌の pH と銅含量、pH と亜鉛含量を検すると第 15, 16 図に示す結果が得られた。第 15 図を見ると銅は pH 2~3 にて著しく含量が多い。このことは恐らく銅の硫化物が酸性溶液から沈殿するためであろう。次に pH 6.5~7.5 で含量が再び増大している。これは恐らく他の金属の硫化物と共沈する銅の硫化物であろう。また第 16 図を見ると亜鉛は大体において 6.5~7.5 で含量が著しく増大している。このことは亜鉛の硫化物が中性溶液から沈殿するためであろう。尚 pH と鉄との関係も検したが、この場合 pH による含量の相違は顕著でなかった。

このことに関しては鉄は一般に中性溶液から  $\text{FeS}$  が沈殿するほか酸性溶液からも  $\text{FeS}_2$  の形で多量に沈殿するためであろう。その上鉄は岩石中に多量に含まれており、これが岩石の王水処理によって多量に溶出することが結果を不明確にする一原因であろう。実際に鳴子町の酸

性泉滝湯を放流した場合これに硫化水素を含有するアルカリ性のゆさやの湯が混合すると黒色の硫化鉄が容易に生成されることは現地ですばしば目撃されている。pH と鉄の硫化物の析出との関係は後日更に検討したい。

鉛については含量が少く且 pH との判りした関係は見出せなかった。

### III. 鳴子町湯元地区の基盤の岩石に関する実験

鳴子町湯元地区において土壤に附着されている鉄、銅、亜鉛、鉛を調査するに当り比較のため温泉水並に温泉ガスと接触しない基盤の岩石緑色凝灰岩を湯元地区にて採取し、これを粉碎して、土壤の場合と全く同じ方法で王水処理その他を行い、溶解した成分を分析して第7表の結果を得た。

第7表 岩石から溶出された Fe, Cu, Zn, Pb 量

Fe	Cu	Zn	Pb
ppm 17×10 <sup>3</sup>	ppm <10	ppm 60	ppm 6

この結果を前記の土壤の場合と比較すると、

- (1) Fe については第3表にては深さ 255 cm までについては土壤の方が第7表の岩石の場合より明に小さい。このことは pH が非常に小さいため、土壤中の鉄分はすでに多年に亘る硫酸の腐蝕により溶脱して除去された結果であると考えられる。  
1968年1月25日の測定においては深さ 70 cm までの表部を除けば何れも岩石の場合より鉄分が多くなっている。1月25日にはかなりの積雪があったから雪解水などで土壤の成分が若干変わったものと想像される。又ゆさやの湯の傍の土壤については2回の測定において何れも鉄分が岩石の場合より明らかに多くなっている。このことは鉄が硫化物の形で砂粒に付着している結果であろう。
- (2) Cu については滝湯上の土壤については1967年11月7日の値の深さ 35 cm までと1968年1月25日の値の地表面を除けば何れも土壤の方が著しく大きい。このことは銅が硫化物として土壤粒子に付着していると考えることが出来る。
- (3) Zn については滝湯上の土壤については1967年11月7日の測定にては何れの試料も岩石の場合より値が小さい。又1968年1月25日の測定にても岩石の場合より小さい値がしばしば見られる。然しゆさやの湯傍の土壤では1967年6月3日の深さ 20 cm までを除けば何れも明に大きい値である。岩石の値より小さいのは土壤からすでに亜鉛が溶脱した結果であると考えられ、逆に岩石の場合より明に大きいものは硫化物などの形で土壤中に沈積しているものと考えられる。
- (4) Pb については滝湯上の土壤では2回の測定において殆どすべて岩石の場合と大差ない。又ゆさや源泉傍の土壤の場合は岩石の場合より大きいものが多い。これらに角土壤の Fe, Cu, Zn 含量が岩石の場合より明らかに多い場合は、これらの金属が硫化物などの形で土壤中に沈積していると考えるのが妥当であろう。

## IV. 結 語

- (1) 滝湯上の土壌調査によれば地表面では pH 2.2 を示すが, 深さ 1~2m にて最小値 pH 1.6 を示し, それより深くなるに従って pH は増大する. 深さ 11.5m にては 9.1 を示した. 従って浅い所は酸性であるが深い所はアルカリ性であることが判明した.
- (2) 強アルカリ性泉であるゆさやの湯の傍で土壌を調査した結果表面では pH 4.3 を示すが深さを増すに従って pH が増大し, 深さ 140cm にて pH 9.1 を示した.
- (3) 土壌の pH と銅含量の関係を検すると pH 2~3 にて著しく含量が多い. このことは銅の硫化物が酸性溶液から沈殿するためと思われる. 次に pH 6.5~7.5 にて含量が再び増大した. このことは他の金属の硫化物と共沈する銅の硫化物が存在するためであろう.
- (4) 亜鉛は大体において pH 6.5~7.5 にて著しく大きい含量を示した. このことは亜鉛の硫化物が中性溶液から沈殿するためと考えられる.

最後に本研究を行うに当り温泉水中の Na, K, Li, Cu の分析について都立大学理学部化学教室野口暁学士並に化学科4年生鈴木孝雄氏から多大の御助力を賜り, 現地ではハンドボーリング並にコアボーリングを行うに当り宮城県玉造郡鳴子町長から絶大なる御援助をいただいた. ここに記して深く感謝の意を表する.

尚研究費の一部は文部省科学研究費によるものでここに謝意を表する.

## 参 考 文 献

- 1) 木村, 黒田, 池田: 日本鉱産誌, **VI-a** p. 108.
- 2) 池田: 日本化学雑誌, **76** (1955) 842.
- 3) 太秦, 赤岩: 日本化学雑誌 **81** (1960) 567.
- 4) 一国: 日本化学雑誌, **80** (1959) 1128.
- 5) 南, 佐藤, 綿抜: 日本化学雑誌, **79** (1958) 860.
- 6) 野口, 西井戸: 日本化学雑誌, **90** (1969) 781.
- 7) 池田: 日本化学雑誌, **76** (1955) 1195.