

妙高山の温泉の化学的研究

電気通信大学化学教室 中村喜一*・坂田 朗*・国分信英*

(昭和47年4月25日受理)

Chemical Investigation of Hot Springs in Mt. Myôkô Region

Kiichi NAKAMURA, Akira SAKATA and Nobuhide KOKUBU

Laboratory of Chemistry, The University of Electro-Communications

ABSTRACT

Eleven samples of hot spring waters were collected from Mt. Myôkô region in August of 1969, and analyzed for Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, Mn^{2+} , Al^{3+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , SiO_2 and evaporated residue.

Mt. Myôkô, a dormant volcano, is situated in the west part of Niigata Prefecture. It is a "composite volcano" and its caldera is about 3 km in diameter. Volcanic activities can now be seen in this mountain. Water vapors and hot springs are emerging at some places from its mountainsides.

The spring waters are weak acid or neutral (5.0 to 7.0 pH). The hot springs situated on the upper part of the mountain mark higher temperatures and lower pH-values than the springs on the low altitude. When lowering the elevation of the springs, the amount of SO_4^{2-} decreases, whereas Na^+ and Cl^- contents increase gradually. The mole ratios of $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ and Cl^- to the total dissolved ions in each spring water are high in lower altitude springs, while the ratio of SO_4^{2-} to the total ions of the same springs are low.

1. 緒 言

著者らは温泉中の溶存成分と地質との関係および溶存成分量と湧出地点との間に何らかの関係があると考え、すでに八ヶ岳周辺の温泉¹⁾および飛騨山脈の温泉²⁾について調査し報告した。「八ヶ岳周辺の温泉の化学的研究」では、温泉が湧出している場所の地質で温泉を分け、火山岩および火山噴出物地域に湧出する温泉と、堆積層に湧出する温泉との2つに分類した。これら2つの温泉群では、溶存成分の割合に明確な違いが見出された。また火山岩および火山噴出物地域に湧出する温泉では、それらの温泉の湧出地点と溶存成分との間に、いくつかの関係が見出された。すなわち、主要成分 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SiO_2 , Cl^- , SO_4^{2-}) について各成分の割合を見ると、山体の上部の温泉から下部になるに従って SO_4^{2-} の割合が減少し、反対に Na^+ および Cl^- の割合が増大している。また河川添いの近接した温泉では、それらの温泉の温度、pH、溶存成分含有量および主要成分の割合が極めて類似していた。

「飛騨山脈の温泉の化学的研究」では、花コウ岩、堆積層および噴気地帯の3地域に温泉を分類した。これら3地域の温泉の溶存成分を見てみると、 Na^+/K^+ および $\text{Na}^+ + \text{K}^+/\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ の値に差異が見られ、花コウ岩から湧出する温泉、堆積層からの温泉、噴気地帯の温泉の順にそれらの値が小さくなることがわかった。また、花コウ岩からの温泉ではフッ素の含有

* Kiichi NAKAMURA, Akira SAKATA, Nobuhide KOKUBU 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1

量が他の地域から湧出する温泉にくらべて、一般に高い値を示した。花コウ岩からの温泉は中性またはアルカリ性泉であったが、噴気地帯の温泉は硫酸酸性であり、 SO_4^{2-} をかなり多量に含み、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量はそれ以外の温泉にくらべて少なかった。八ヶ岳周辺の温泉でも、火山岩および火山噴出物地域に湧出する温泉では、pH は酸性を示した。

著者らは、これらの事実が他の山体の温泉についてもいえるのかどうかを調べるために、妙高山の温泉について調査したので報告する。

2. 地形と地質³⁾

妙高山は新潟県中頸城郡の南方に位置し、標高 2445 m の休火山で南の黒姫山・飯綱山、北にある火打火山群とともに一列に並んでいる。この地域内でもっとも雄大な休火山であり、構造も単純でなく、二重火山を形成し、そのカルデラはおよそ 3 km である。構成する熔岩は安山岩であるが噴出時期と状態の差異により一様でない。基盤は褶曲した新第三系である。火山活動の余勢は今なお全く消滅していき、旧火口の一部には噴気孔があり泥土や硫気を帯びた水蒸気を吐き、温泉も少なからず湧き出ている。中央火口丘を妙高山といい、頂上に噴気孔が残っているが完全ではない。裾野はよく発達しているが、北方は火打群山に接して長く延びていない。

中央火口丘（妙高山）と外輪山の間には火口原というほどのものではなく、だゞ環状の谷というべき観をなしている。火口瀬の大田切川・白田切川が東部を切断している。従って東部を除いて形態は原状をかなりよく残している。外輪山の最下部（最古）にある熔岩は「称名の滝」あたりに露出する輝石安山岩である。これを集塊岩がおおい、その上層をなすものは淡色細粒の輝石安山岩または集塊岩である。そしてさらに上層を構成し、表面に露出する熔岩は方面により、その種類が多少異なっている。これら各種の新しい熔岩は別々の方向に向いて流れているために噴出の前後関係がわからない。

中央火口丘の妙高山は急傾斜の円錐形をなし、カルデラの中央に位置している。妙高火山は特質として火山礫の放出がなく、熔岩のみが幾層にも重なりマメロン（乳房形の意）火山となっている。頂上付近で見る熔岩はほとんど角閃安山岩であるが、表層の大部分は輝石安山岩であって粗面多孔質の熔岩になっている。妙高における最後の噴出は燕温泉付近で、爆発生成物たる火砕雑物層の上に見られる熔岩であってこれをツバクロ熔岩という。中央火口丘の東部が破裂した後にその付近から流出したもので、堅く密なる石理ある完晶質安山岩であり、副成分に橄欖石を含み、また角閃石を少量もっている。この角閃石は早く晶出したか、または角閃石安山岩から導入されたもので、すでに半ばは熔け、磁鉄鉱粒がこれを充たしている。

火山活動の余勢としては、第一に南地獄をあげることができる。火口丘（妙高山）の南麓にあって以前は硫気孔であつたらしく、硫黄の採取が出来たが今は残り少ない。今なお水蒸気をふき、温泉が湧き出ている。噴気孔のあるものは泥を噴出しているが、これは火山ガスや熱溶液のため腐蝕した安山岩が粘土物に変化したのが温泉の溢出に際し伴なわれて湧き出るのである。

3. 試料

試料採取地点を図 1 に示す。採集は 1969 年 8 月に行なった。妙高山には、標高 1900 m か

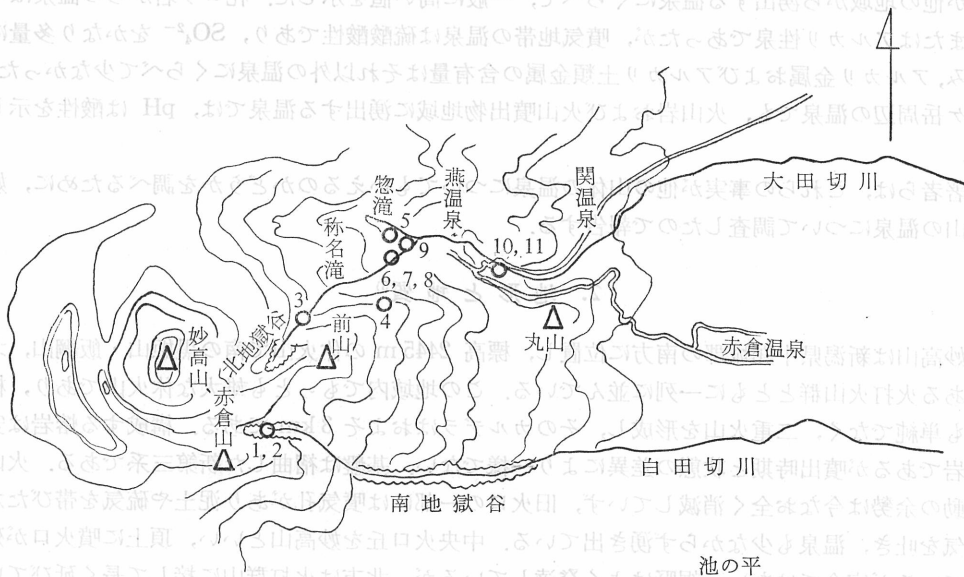


図 1. 妙高山の温泉の試料採集地点

注) 数字は試料番号を示す。試料名は表 1 に示す。

ら 1000 m の間に数ヶ所温泉が湧出しており、地質としてはすべて火山岩および火山噴出物地域に属する。

No. 1 および No. 2 の試料は標高 1900 m の南地獄谷で採取したものである。南地獄谷は妙高山の南麓にあたり、すぐ南に外輪山の赤倉山がそびえている。この谷は東へ開き、白田切川となって関川にそそいでいる。火山活動の余勢がもっとも残っているところで、付近一帯は地熱地帯で、もうもうと水蒸気を噴き、岩石はかなり腐蝕されて泥状を呈している。まわりには草木はなく荒涼としている。山の上方よりここに水を導き温泉としている。この温泉は約 5 km はなれた池の平へ引湯されている。No. 1 は活発に活動している噴気孔の近くで採取したもので温度は 92°C であった。No. 1, No. 2 とともに泥を含み透明ではない。

No. 1 および No. 2 の試料を採取した地点の北側 500~600 m のところに峠がある。その峠の北側が北地獄谷である。この谷は北東にひらき、称名滝・燕温泉・関温泉をとおり、東に転じて大田切川となり、やはり関川にそそいでいる。南地獄谷で採取した 2 試料以外はすべて大田切川添いで採取した温泉である。No. 3 の試料は南地獄谷と北地獄谷を境する峠より北東に約 1 km 下がった地点で採取した。ここは、かつて噴気活動があったところで、谷の斜面の岩石にはあちらこちらに黄色を帯びた噴気孔のあとが残っている。現在は噴気は出ていない。No. 3 はそれらの噴気孔の 1 つから水が湧出しているのを採取したものである。現在は熱源が遠いと考えられ 38.5°C であった。湧出量も極めて少ないが流れ出ている水路には、白い沈澱物が付着している。標高は約 1600 m である。ここよりさらに約 1 km 大田切川添いに下り、前山の傾斜の急な斜面を 500 m 位登ったところで No. 4 の試料を採取した。ここは標高約 1600 m でボーリングした穴から温泉が自噴している。湯量は極めて多量である。無色透明泉で硫黄と思われる黄色い沈澱物がある。この温泉は約 4 km はなれた赤倉温泉まで引湯されて

いる。ここから大田切川添いにさらに 500~600 m くだったところで No. 6, No. 7, No. 8 の試料を採取した。標高約 1200 m である。この3つは川の兩岸の岩の割れ目から湧出しているが、お互いに近接している。川は谷の中の大きな岩を削って流れており約 3 m 程の幅がある。この3つの試料は肉眼でみると No. 4 に似て、無色透明で黄色沈澱があるが湯量は No. 4 より少ない。この温泉は約 1 km 下流の燕温泉へ引湯されている。No. 9 はこれよりやや下流の露天風呂から採取した。標高は約 1200 m である。温泉は白濁している。露天風呂から 200~300 m 下流で大田切川にそそいでいる支流がある。その合流点から支流を 500~600 m 上流にさかのぼると惣滝に出る。ここには数カ所温泉が湧出しているが、No. 9 はそれらのうちの1つである。この温泉も No. 4 に似ているが湯量ははるかに少ない。No. 10 および No. 11 の試料は燕温泉の旅館街から約 600~700 m 下流で採取した。標高約 1000 m である。ここは川岸が 20~30 m の崖になっており、崖の下部の川岸に温泉が湧出している。これは関温泉の1つで2点採取したが、No. 11 は後に示す表1からわかるように No. 10 の冷えたものである。この温泉は、見た感じでは No. 1 および No. 2 に似ている。付近には鉄を含んだと思われる褐色沈澱が生じている。表1からわかるように、この2つの温泉には南地獄谷 A (No. 1) より少ないが、他の温泉にくらべてかなりの量の鉄が含まれている。

4. 分 析 法¹⁾²⁾

水温：現地で留点温度計を用いて測定した。

pH：現地で pH 試験紙を用いて測定した。表1の pH の欄のカッコ内は用いた試験紙を示す。

蒸発残渣：直径 6 cm 蒸発皿を用い、砂皿上で蒸発させた。

SiO₂：モリブデン酸アンモニウムを用いた比色分析

Na⁺ および K⁺：炎光分析

Mg²⁺：原子吸光分析

Ca²⁺：EDTA を用いたキレート滴定

Fe²⁺+Fe³⁺：1, 10-フェナントロリンを用いた比色分析

Mn²⁺：過ヨウ素酸カリウムで酸化して比色分析

Al³⁺：オキシムで抽出した後、比色分析

F⁻：水蒸気蒸留により分離し電極測定

Cl⁻：硝酸銀溶液を用いた滴定分析。ただし No. 1 および No. 2 の試料はチオシアン酸水銀を用いた比色分析

SO₄²⁻：ゼラチン-塩化バリウム溶液を用いた比濁分析

S²⁻：現地で試水に CdCO₃ 溶液を加えて持ちかえり、沈澱をとかした後チオ硫酸ナトリウム溶液を用いて滴定分析⁴⁾

HCO₃⁻：Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ の Cation/Anion バランスから計算により求めた。

5. 分析結果および考察

分析の結果を表1に示す。この分析結果からつぎのことが明らかである。

表 1. 妙高山の温泉の化学成分

試料	採集年月日	水温(°C)	pH	蒸発残渣(mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Fe ²⁺ +Fe ³⁺ (mg/l)	Mn ²⁺ (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	S ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (calc.) (mg/l)
1. 南地獄谷A(池の平元湯)	1969. 8. 25	92.0	5.0 (MR)	2542	168	29.7	15.3	30.9	355.2	40.5	1.07	10.5	0.00	2.25	850	5.14	256
2. 南地獄谷B(池の平元湯)	"	68.0	5.8 (MR)	660.5	103	16.3	7.37	19.4	86.3	0.029	0.094	0.053	0.00	2.00	264	29.30	75
3. 北地獄谷	"	38.5	6.4 (MR)	917.0	61.0	44.9	18.2	36.4	116.9	0.354	0.710	0.036	0.00	19.9	160	3.84	447
4. 赤倉温泉元湯	"	53.5	6.4 (MR)	841.5	21.0	82.0	27.5	38.1	114.9	0.015	0.491	0.000	0.00	55.2	350	5.49	260
5. 惣滝下	8. 24	43.0	6.8 (BTB)	902.0	150	57.1	10.7	67.9	180.8	0.000	0.000	0.005	0.00	42.0	195	24.42	739
6. 燕温泉元湯A	8. 26	48.6	6.0 (MR)	1142	170	100	15.0	50.5	169.9	0.014	0.728	0.001	0.00	100.1	156	25.63	686
7. " B	"	60.5	6.6 (MR)	1469	175	348	27.6	45.0	84.6	0.052	0.221	0.004	0.00	427.5	82.5	0.61	610
8. " C	"	58.0	6.4 (MR)	1167	177	100.8	16.6	45.6	164.8	0.004	0.000	0.000	0.00	94.4	235	19.27	562
9. " 露天風呂	8. 24	49.0	7.0 (BTB)	1252	104	198	16.4	40.0	116.0	0.000	0.126	0.052	0.00	246.5	107	8.20	543
10. 関温泉元湯2号	8. 26	36.5	6.8 (MR)	1138	147	273	18.8	25.0	92.5	8.40	0.204	0.019	0.00	426.8	2.5	0.61	422
11. "	"	26.4	6.8 (MR)	987.5	101	223	15.5	21.9	78.3	8.13	0.103	0.000	0.00	354.4	0.0	0.87	353

注) 試料で A, B, C と表記した場所は湧出地点間の距離が数十メートル以内であり個々に名前がついていないので区別して示した。

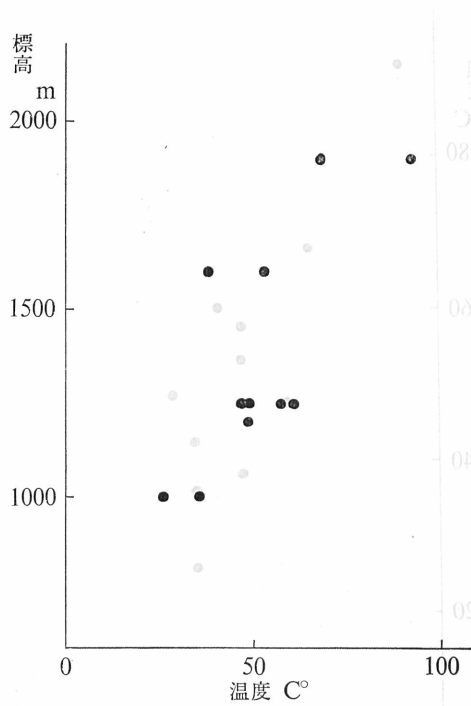


図 2. 妙高山の温泉の高度と温度との関係

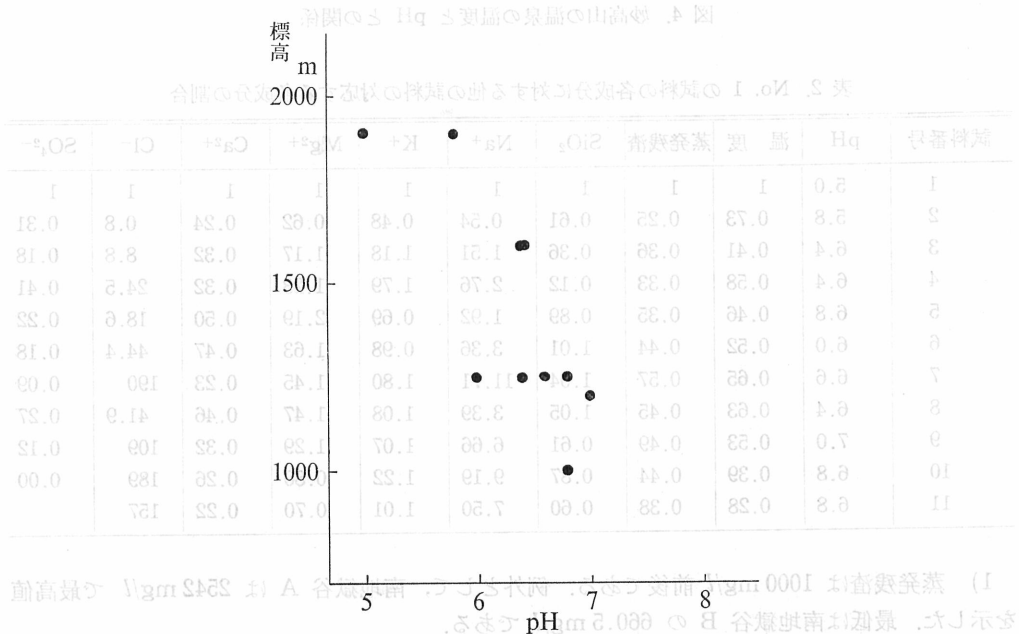


図 3. 妙高山の温泉の温度と pH との関係

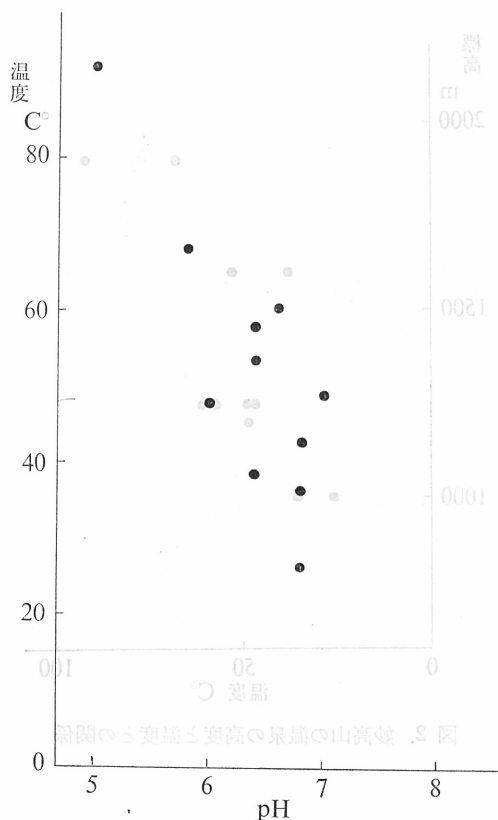


図 4. 妙高山の温泉の温度と pH との関係

表 2. No. 1 の試料の各成分に対する他の試料の対応する各成分の割合

試料番号	pH	温度	蒸発残渣	SiO ₂	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	5.0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	5.8	0.73	0.25	0.61	0.54	0.48	0.62	0.24	0.8	0.31
3	6.4	0.41	0.36	0.36	1.51	1.18	1.17	0.32	8.8	0.18
4	6.4	0.58	0.33	0.12	2.76	1.79	1.23	0.32	24.5	0.41
5	6.8	0.46	0.35	0.89	1.92	0.69	2.19	0.50	18.6	0.22
6	6.0	0.52	0.44	1.01	3.36	0.98	1.63	0.47	44.4	0.18
7	6.6	0.65	0.57	1.04	11.71	1.80	1.45	0.23	190	0.09
8	6.4	0.63	0.45	1.05	3.39	1.08	1.47	0.46	41.9	0.27
9	7.0	0.53	0.49	0.61	6.66	1.07	1.29	0.32	109	0.12
10	6.8	0.39	0.44	0.87	9.19	1.22	0.80	0.26	189	0.00
11	6.8	0.28	0.38	0.60	7.50	1.01	0.70	0.22	157	

1) 蒸発残渣は 1000 mg/l 前後である。例外として、南地獄谷 A は 2542 mg/l で最高値を示した。最低は南地獄谷 B の 660.5 mg/l である。

2) 泉温は 26.4°C から 92.0°C までである。泉温と湧出地点 (標高, m) との関係を表わ

すと図2のようになる。この図からわかるように、山体の上部で湧出する温泉の温度がもっとも高く（南地獄谷 A, 標高 1900 m, 92.0°C), 湧出地点が低くなるに従って泉温が下がり、関温泉元湯（標高 1000 m) が最も低い。

3) pH は 5.0~7.0 で燕温泉露天風呂をのぞくとすべて弱酸性である。pH と湧出地点（標高, m) との関係を図3に図示した。この図から高いところに湧出する温泉は他の温泉より pH が低く（南地獄谷 A, pH 5.0), 湧出地点が下がるとともに大きい pH 値をとることがわかる。図4は、pH と温度との関係を表わしたものである。これは図2および図3からも認められるが、図4から明らかなことは、湧出地点の標高が高い温泉は温度が高く、pH は低い。湧出地点が低くなるに従って泉温は低くなり、pH は高くなる傾向がある。

4) 表2は妙高山の温泉のなかで最も上部に湧出する南地獄谷 A (No. 1) の主要成分の各々を1にした時の他の温泉のそれらの成分の比の値を求めたものである。この表から、11の温泉の各々の成分についてみると、その含有量が大きく変動しているのは SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ であることがわかる。図5, 図6および図7に湧出地点（高度）と Na^+ , Cl^- および SO_4^{2-} との関係を図示した。 Na^+ および Cl^- は湧出地点が高いところから低くなるに従って増加する。反対に SO_4^{2-} は上部の温泉の含有量が高く、下部の温泉になるに従って減少している。分析に用いた11の温泉の湧出量は同じではないので、これらの関係を明確にするために、二、三のイオンの間の比をとってみたのが図8および図9である。図8および図9では縦軸に高度を、横軸に $\text{Cl}^-/\text{Na}^++\text{K}^+$ および $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}$ をとった。 Cl^- , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} および Ca^{2+} はそれぞれのミリモル数である。妙高山の温泉では下部に湧出している関温泉元

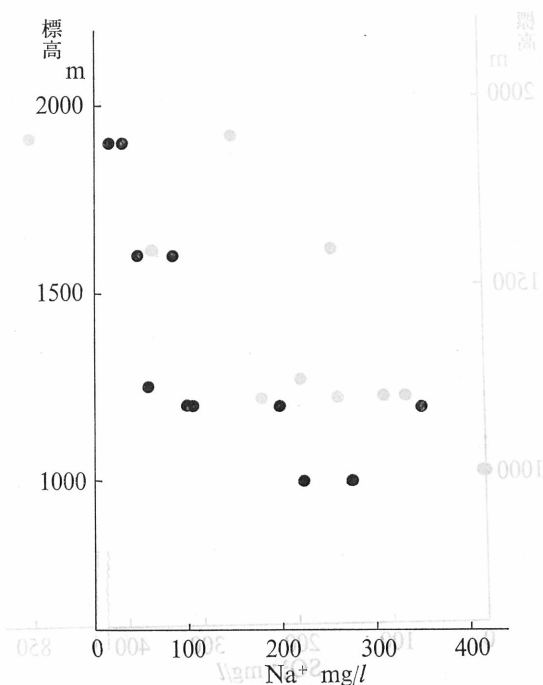


図5. 妙高山の温泉の高度と Na^+ 含有量との関係

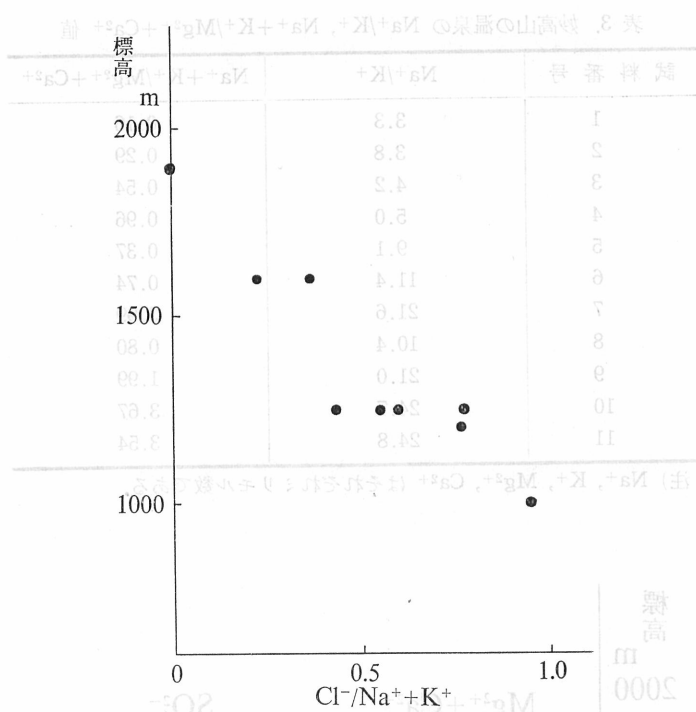


図 8. 妙高山の温泉の高度と Cl⁻/Na⁺+K⁺ との関係

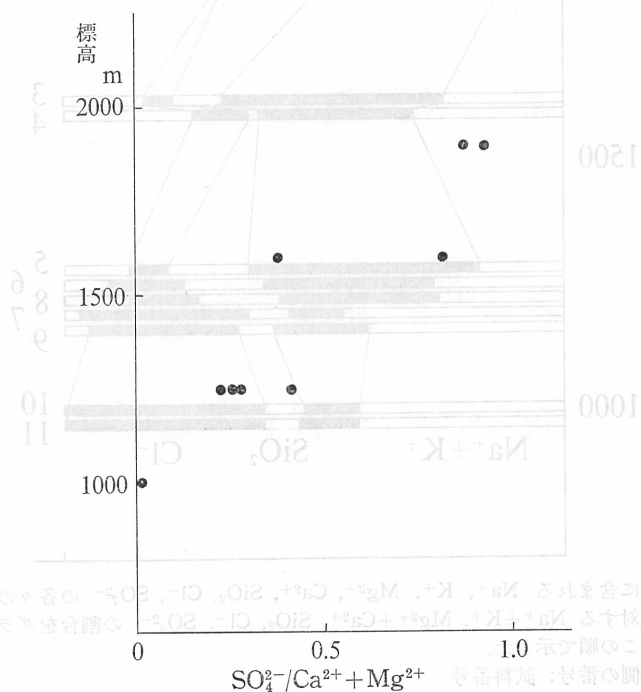
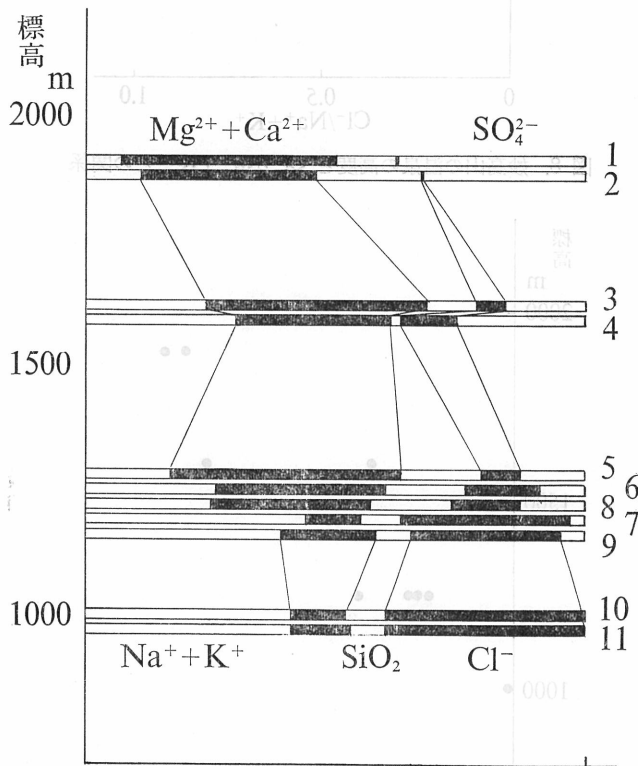


図 9. 妙高山の温泉の高度と SO₄²⁻/Ca²⁺+Mg²⁺ との関係

表 3. 妙高山の温泉の Na^+/K^+ , $\text{Na}^++\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}$ 値

試料番号	Na^+/K^+	$\text{Na}^++\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}$
1	3.3	0.16
2	3.8	0.29
3	4.2	0.54
4	5.0	0.96
5	9.1	0.37
6	11.4	0.74
7	21.6	3.99
8	10.4	0.80
9	21.0	1.99
10	24.7	3.67
11	24.8	3.54

注) Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} はそれぞれミリモル数である。



注) 各試料に含まれる Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SiO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} の各々のモル数の合計に対する Na^++K^+ , $\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}$, SiO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} の割合をグラフの左側から、この順で示した。

表の右側の番号: 試料番号

図 10 妙高山の温泉の山脈の地質図

湯では Cl^- と $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ との比が1に近いが、上部の温泉になるに従って次第にその値が小さくなっている。これは上部の温泉ほど Na^+ の含有量が少ないが、それ以上に Cl^- の含有量が減少しているためである。 SO_4^{2-} と $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ との比は、これとは逆に上部の南地獄谷 A が1に近く、下部の温泉になるに従ってその値は小さくなる。これは $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ の含有量は各温泉でそれ程変化はないが、 SO_4^{2-} の量が下部になるに従って著しく減少しているためである。これらのことは、温泉中の成分元素の起源を考えると、何らかのヒントを与えるものと思われる。

さらに、表3に各温泉の Na^+/K^+ 、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+/\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ を示した。 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} はそれぞれミリモル数である。1, 2の例外はあるが、下部の温泉になるほどそれらの値は増大している。これについては、「飛驒山脈の温泉の化学的研究²⁾」で詳しく述べたので、ここでは述べないが、これら陽イオンの起源が岩石であると考えらるならば⁵⁾、妙高山のように山頂近くに活動している噴気孔がある山体の温泉では、それらの値は、pHと湧出地点(高度)によって決まると考えられる。なぜなら、上部の噴気孔のある温泉が酸性であり、岩石を比較的溶脱しやすい状態にあり、下部の温泉になるにしたがって、pHは高い値をとるようになるが、上部の温泉より下部の温泉のほうが岩石と温泉との接触時間が長くなり、弱酸性および中性でも溶脱されやすい成分が溶脱されてくると考えられるからである。

5) 妙高山の全部の温泉を比較してみる時湧出量が測定してないので、表1の分析表だけで相互の温泉を比較することは出来ない。そこで、これらの温泉の主要成分である Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SiO_2 、 Cl^- および SO_4^{2-} の7成分のモル数に対する各成分のモル数の割合を求めて図示したのが図10である。この図から次のことが明らかである。

- $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ の割合は山体の上部の温泉から下部の温泉になるに従って増加する。
- Cl^- も同様に下部の温泉程、その占める割合が増加する。
- SO_4^{2-} はそれらとは反対に上部の温泉程、その占める割合が高い。
- 山体上部の pH が低い温泉では、 $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ の占める割合が高い。
- 主要成分以外の成分の分析値は表1に示すとおりである。 F^- は全部の試料から測定出来なかった。これは火山岩地域の温泉の特徴と考えられる。 S^{2-} と表示した値は、実際には大部分が硫化水素ガスである。 $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ は No. 1, No. 10, No. 11 の3つの試料にかなり多量に含まれているが、これはその地域の地質を反映していると考えられる。 Al^{3+} は No. 1にだけ多く含まれるが、これは pH によって決まる⁶⁾。

最後に、試料採集に協力して下さった立川伸生氏に感謝致します。

(1970年4月 日本化学会第23年会講演発表)

文 献

- 1) 中村喜一, 坂田 朗, 国分信英: 温泉科学, **22**, 1 (1971).
- 2) 坂田 朗, 中村喜一, 国分信英: 温泉科学, **23**, 125, (1972).
- 3) 榎山次郎: “日本地方地質誌中部地方”, 朝倉書店 (1950) p. 219.
- 4) 日本工業調査標準審議会: “工業排水試験方法”, 日本規格協会 (1964) p. 63.
- 5) エヌ・エム・ストラーホフ著, 平山次郎ら訳: “堆積岩の生成 II”, ラティス (1968) p. 27.
- 6) 坂田 朗, 中村喜一, 国分信英: 地球化学討論会 (1968).