

山形県赤倉温泉群の地球化学的研究 (第 2 報)

赤倉温泉の泉質について

山形大学教育学部化学教室

加 藤 武 雄

(昭和37年7月20日受理)

1. 緒 言

ここに述べる赤倉温泉群とは山形県最上郡最上町富沢地内に湧出する赤倉温泉、日山温泉を主体とし、同町満沢地内の満沢鉱泉をも含めた総称である。前報¹⁾において筆者は赤倉温泉についてその湧出機構を明らかにした。当時はこの温泉に属するすべての源泉が自然湧出の状態にあつたが現在はほとんどが動力揚湯に切りえられている。さらに源泉の数も増加して当時の状況とは幾分変化を来たした。このような事情から筆者は1961年7月28日にこの温泉群をふたたび調査した。ここではその時得られた温泉分析の結果を報告し、同時に調査した同町瀬見温泉の泉質とも比較しながら、説述を進

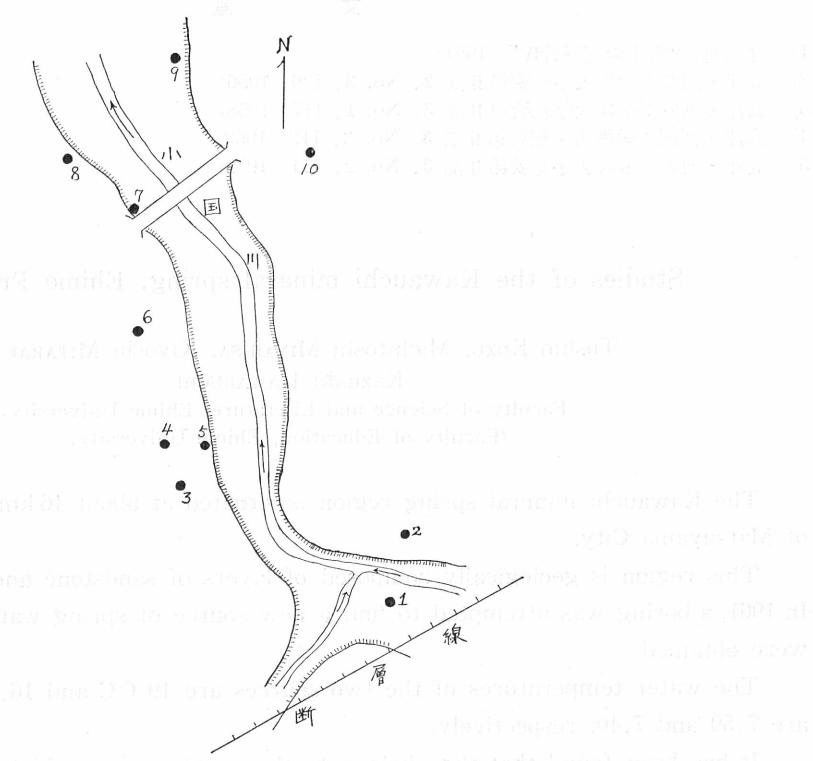


図 1 赤倉温泉源泉分布図

める。

2. 方 法

温泉分析の方法は主として厚生省の鉱泉分析法指針²⁾にしたがつた。すなわち pH は比色法、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によつた。さらにナトリウムイオンおよびカリウムイオンの両者は炎光法、カルシウムイオンおよびマグネシウムイオンは EDTA 法、マンガンイオンは過ヨウ素酸カリウムによる比色法により、鉄分は酸化した後チオシアン酸アンモニウムによる比色法にしたがつた。

3. 結果および考察

赤倉温泉群の主要源泉についての化学分析の結果を表 1 に示す。これには比較検討のために瀬見温泉の分析結果も付記してある。都合により源泉はすべて番号で記してあるのでその分布図を図 1 としてかかげる。また番号は前報と異なるので、表 1 においては前報の番号をカッコに包んで併記した。

表 1 赤倉温泉群の温泉分析表 (1961.VII.28)

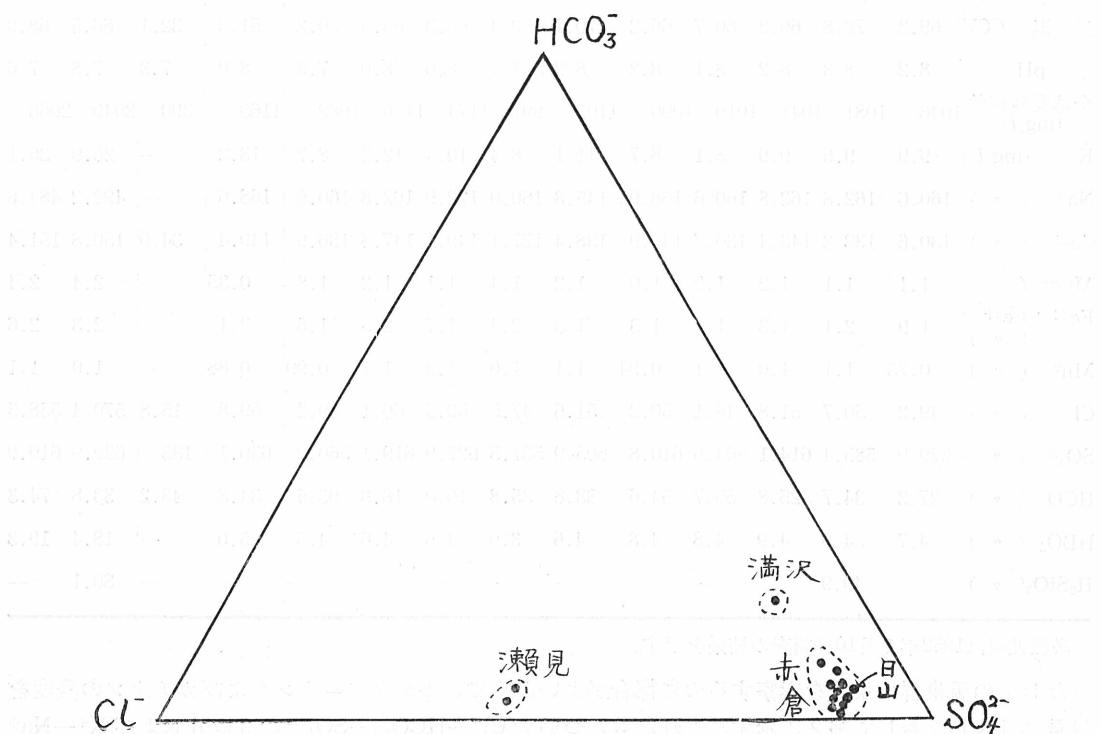
温 泉 名	赤 倉 温 泉										日 山 温 泉	満 沢 鉱 泉	瀬 见 温 泉
	1	2	3(7)	4(5)	5(6)	6	7	8(1)	9	10			
源 泉 番 号	1	2	3(7)	4(5)	5(6)	6	7	8(1)	9	10	11(9)	12(11)	13 14
気 温 (°C)	25.1	27.7	26.8	29.0	28.5	29.9	28.8	30.3	31.0	30.8	29.8	6.0	33.2 33.2
泉 温 (°C)	69.2	72.8	66.2	60.7	66.2	70.1	59.4	63.3	65.5	50.2	51.3	32.1	66.5 68.9
pH	8.2	8.3	8.2	8.1	8.2	8.2	7.7	8.0	8.0	7.5	8.0	7.3	7.8 7.6
全蒸発残留物 (mg/l)	1046	1081	1041	1019	1099	1102	997	1174	1170	1088	1163	390	2049 2066
K ⁺ (mg/l)	9.9	9.6	9.9	8.1	8.7	11.1	8.4	10.4	12.2	8.7	13.2	—	26.9 26.1
Na ⁺ (〃)	160.6	162.8	162.8	160.6	168.0	145.8	160.0	172.9	162.8	160.6	168.6	—	492.2 484.8
Ca ²⁺ (〃)	130.6	132.2	143.4	130.7	143.9	138.4	127.1	149.1	147.8	136.9	149.4	34.9	150.8 151.4
Mg ²⁺ (〃)	1.1	1.1	1.2	1.2	1.0	1.2	1.4	1.1	1.2	1.8	0.35	—	2.4 2.4
Fe ²⁺ +Fe ³⁺ (〃)	1.9	2.1	1.3	1.2	1.3	1.3	2.4	1.7	2.5	1.8	2.1	—	2.3 2.6
Mn ²⁺ (〃)	0.73	1.1	1.0	1.1	0.94	1.1	1.0	1.3	1.1	0.99	0.88	—	1.0 1.1
Cl ⁻ (〃)	49.2	50.7	51.8	48.1	50.2	51.6	47.5	59.5	60.1	49.2	59.8	15.8	570.4 558.5
SO ₄ ²⁻ (〃)	579.9	585.4	614.1	564.6	610.8	605.9	537.5	627.9	619.1	560.0	650.1	135	629.9 619.9
HCO ₃ ⁻ (〃)	27.2	34.7	25.8	55.7	54.6	33.8	35.8	10.0	18.9	93.5	34.8	43.2	33.8 74.3
HBO ₂ (〃)	4.7	4.9	4.9	4.8	4.8	4.6	3.9	4.6	4.6	4.5	5.0	—	18.4 19.3
H ₂ SiO ₃ (〃)	—	49.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80.1	—

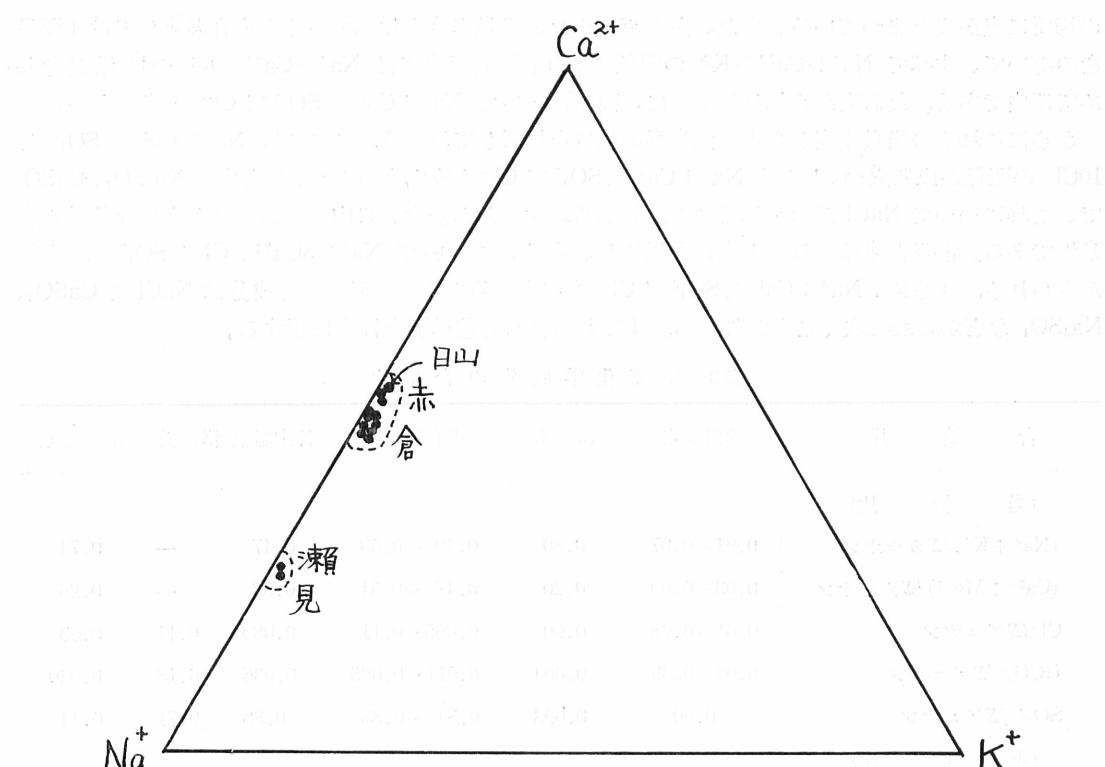
満沢鉱泉は1952年1月10日調査の結果を示す。

なおこの温泉群の泉質を考察するのに都合がよいように、主要なアニオンおよびカチオンの濃度を当量に計算しなおして表 2 に示す。これにもとづいて Cl⁻—HCO₃⁻—SO₄²⁻ の 3 成分および K⁺—Na⁺—Ca²⁺ の 3 成分の 2 組について当量百分率を三角図表に表わすとそれぞれ図 2 および図 3 のように

表2 主要成分の当量濃度

番号	温泉名	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ (me/l)	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
1		1.39	0.45	12.10	0.26	6.98	6.53
2		1.46	0.56	12.20	0.25	7.14	6.61
3		1.46	0.42	12.80	0.26	7.08	7.17
4		1.33	0.91	11.76	0.21	7.08	6.54
5	赤倉温泉	1.43	0.71	12.72	0.22	7.31	7.18
6		1.46	0.55	12.63	0.29	7.26	6.93
7		1.35	0.59	11.19	0.22	6.34	6.36
8		1.68	0.16	13.08	0.27	6.99	7.46
9		1.68	0.31	12.90	0.31	7.52	6.85
10		1.41	1.21	11.66	0.22	6.99	6.83
11	日山温泉	1.39	0.57	13.54	0.34	6.98	7.93
12	満沢鉱泉	0.45	0.71	2.87	—	—	—
13	瀬見温泉	16.12	0.55	13.13	0.69	21.26	7.55
14		15.49	1.22	12.91	0.69	21.08	7.57

図2 Cl⁻-HCO₃⁻-SO₄²⁻ の三角图表

図3 $\text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ の三角図表

なる。

これらの結果からわかるように赤倉温泉群の源泉の pH は満沢鉱泉を除いてほぼ 8.0 の値を示しアルカリ性温泉に属する。瀬見温泉よりわずかにアルカリ性が強い。なお満沢鉱泉はこの温泉群のうちでは一つだけ特殊な性質を示すので、とくに記さないかぎりは除外して考えることにする。さて泉温は 50~73°C の範囲にあり、瀬見温泉も 70°C に近く同程度とみられる。全蒸発残留物は赤倉温泉群全体を通じて 1,000~1,200mg/l の程度であるが瀬見温泉においては 2,000mg/l をわずかに超過する。自然湧出の状態にあつた当時は赤倉温泉の源泉は断層線に近いもの程泉温が高く、全蒸発残留物と泉温が正の相関関係を保つていた¹⁾が、現在は動力揚湯を行なつてゐるためこれらの関係は乱れて見出だせなくなつた。その他、後に述べる化学成分の濃度についても同様である。

つぎにアニオンの含有量をみると赤倉温泉群では満沢鉱泉もふくめて SO_4^{2-} が最高値を示す。すなわちいずれも SO_4^{2-} 型の温泉である。当量濃度を検討してみると赤倉、日山両温泉では $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ の関係が成り立ち、満沢鉱泉では $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ の順となる。瀬見温泉ではこれらとは異なる傾向を示し、当量濃度では $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ の関係がみとめられる。しかしここでは Cl^- が SO_4^{2-} よりわずかに多い程度であるから $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 型の温泉と呼んでよからう。これらのアニオン間の関係は図 2 を見ればさらに明らかとなる。すなわち赤倉、日山温泉は同じグループとみられ、満沢鉱泉や瀬見温泉はそれぞれ別のグループを形成することがわかる。成因もこれらの三群は異なるものと考えてよからう。図 3 は主要なカチオン成分についての三角図表である。ここには満沢鉱泉の資料を欠くが赤倉、日山温泉は図中のほぼ同一個所に点が集中し、瀬見温泉はまた別

の場所に点がまとまっている。また、主なカチオンの当量濃度を比べてみると赤倉温泉群では 4 源泉をのぞいて、すべて $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ の関係にあり、瀬見温泉では $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ の関係がきわめて明白である。なお表から知れるように、両者について $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ が成り立つ。

さらにこれらの当量濃度から赤倉温泉群の泉質を検討してみよう。ここでは $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 10\text{Cl}^-$ の関係が成り立つ。しかも $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ も成立するから、主成分は Na_2SO_4 、 CaSO_4 で、これについて NaCl が含まれることがわかる。すなわち赤倉、日山の両温泉はともに含芒硝石膏泉²⁾ である。瀬見温泉はこれらと泉質を異にし、当量数において $\text{Na}^+ \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$ の関係がみられる。さらに、 $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ も成立するからこの温泉の主成分は NaCl で CaSO_4 、 Na_2SO_4 などがこれに次ぐことが知れる。すなわち含石膏芒硝弱食塩泉に属する。

表3 主要化学成分の含量比

含 量 比	油田塩水	海 水	赤倉温泉	日山温泉	満沢鉱泉	瀬見温泉
(当 量 比)						
$(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\Sigma \text{カチオン}$	0.91~0.97	0.80	0.49 ~0.53	0.47	—	0.74
$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\Sigma \text{カチオン}$	0.03~0.09	0.20	0.47 ~0.51	0.52	—	0.26
$\text{Cl}^-/\Sigma \text{アニオン}$	0.61~0.98	0.90	0.095~0.11	0.089	0.11	0.53
$\text{HCO}_3^-/\Sigma \text{アニオン}$	0.02~0.39	0.004	0.011~0.085	0.036	0.18	0.030
$\text{SO}_4^{2-}/\Sigma \text{アニオン}$	<0.00	0.093	0.84 ~0.88	0.88	0.71	0.44
(重 量 比)						
K^+/Na^+	$2 \sim 7 \times 10^{-3}$	3.6×10^{-2}	$5.0 \sim 7.1 \times 10^{-2}$	8.2×10^{-2}	—	5.5×10^{-2}
$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	0.3~6	3.2	$0.67 \sim 1.3 \times 10^{-2}$	1.1×10^{-2}	—	1.6×10^{-2}
HBO_2/Cl^-	$1.6 \sim 6 \times 10^{-2}$	1.6×10^{-3}	$4.0 \sim 9.9 \times 10^{-2}$	8.4×10^{-2}	—	3.4×10^{-2}

つぎに主要化学成分の含量比を表3に示し、二、三の考察を行なおう。表中の油田塩水、海水の数値は太秦ら³⁾の報文から引用した。またこの表のうち瀬見温泉の数値は前記2源泉の平均値である。これからただちにわかるることは赤倉、日山の両温泉の諸数値がそれぞれ油田塩水や海水の対応する値と相当ちがうことである。この二温泉はおそらくは化石水を起源とするものではなさそうに思われる。 $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma \text{アニオン}$ の値が大きい特徴をもつ。これだけの資料から速断することは許されぬが地質還境⁴⁾ から推して火山性の起源を考えても大きい誤りはないであろう。満沢鉱泉については詳細な知見を欠くがふつうの被圧面地下水と異なる点は $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma \text{アニオン}$ の大きいことである。また $\text{HCO}_3^-/\Sigma \text{アニオン}$ の比率も赤倉温泉程度である。

おわりに瀬見温泉の場合には上述の温泉よりはよほど海水、油田塩水に近い数値を示す。ただし $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma \text{アニオン}$ がこれらに比して大きい。しかし、赤倉温泉の値のほぼ $1/2$ にすぎない。このようなことから瀬見温泉は赤倉温泉とはその成因を異にするように思われる。いずれにしてもこれらの成因は微量成分その他から詳細に検討しなければならない課題である。

4. 結 語

本報においては赤倉温泉群に属する諸源泉について行なった化学分析の結果を瀬見温泉と対比しな

がら検討した。これをまとめると次のようになる。

- 主要化学成分の当量濃度を比べると、カチオンについては一般に $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ が成り立つ。一方アニオンについては赤倉、日山温泉では $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ 、満沢鉱泉では $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ 、瀬見温泉では $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ の関係がみとめられた。
- 赤倉、日山の両温泉はともに含芒硝石膏泉に属するが瀬見温泉は含石膏芒硝弱食塩泉に属する。
- 主要化学成分の含量比を検討したが赤倉温泉群の諸源泉については油田塩水や海水とは傾向を異にし、少なくとも化石水を起源にするものとは考えられない。

この研究を行なうに当たり兼子典子嬢には実験上協力をしてもらつた。記して謝意を表する。

文 献

- 加藤、赤倉温泉の機構について、山形大学紀要（自然科学）2、41~48 (1952)
- 厚生省、“衛生検査指針VI（鉱泉分析法指針）”(1958) 協同医書出版、東京
- 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)
- 森本、中山平、向町間の第三紀層、石油技術協会誌 10、264~271 (1942)

Geochemical Studies on Akakura Hot-springs. II. On the Chemical Constituents of Hot Spring Waters

Takeo KATō

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

In the previous paper, the author reported on the mechanism of natural discharge from the hot-springs in Akakura spa. Since then he has continued the geochemical researches of the hot-springs. In this paper, the results of the chemical investigations obtained in 1961 are reported. The geochemical features of the hot-springs are summarized in the following table.

spa	main constituents	
	anions	cations
Akakura	$\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$
Hiyama	$\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$
Mitsuzawa	$\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$	
Semi	$\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$