

# 宮城県鳴子温泉群および鬼首温泉

## のヒ素含量

東京都立大学理学部化学教室 野口喜三雄・中川良三

### Arsenic Content of the Hot Spring Waters in Narugo and Onikobe Districts, Miyagi Prefecture

By Kimio NOGUCHI and Ryozo NAKAGAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Tokyo Metropolitan University

Forty-seven samples of hot spring waters were collected from Narugo and Onikobe districts in 1966, 1967 and 1968, and analyzed for arsenic, boric acid, chloride, sulfate and hydrogen sulfide. The highest values of temperature and chemical components of the waters were as follows: Temperature 100°C, pH-value 9.8 (the lowest value 2.3), arsenic 1.62 mg/l,  $\text{HBO}_2$  97.6 mg/l,  $\text{Cl}^-$  1050 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  1108 mg/l and  $\text{H}_2\text{S}$  105 mg/l.

Arsenic was high in the alkaline waters and the acid waters which contained much hydrochloric acid, but low in the acid waters which contained much sulfuric acid. The waters from Baba, Onishi and Kanshichi Springs were distinctly high in arsenic. These waters were rich in methane and other organic substances. It is possible that arsenic might be derived with organic matters from the sedimentary rocks through which thermal water ascended. By the  $\text{HBO}_2/\text{Cl}$  ratio, the thermal waters in Narugo and Onikobe districts were classified into three groups, Nakayama, Narugo and Onikobe Hot Springs. As for the formation mechanism of acid waters in Narugo, the following explanation might be possible: The thermal water from the greater depths are alkaline and rich in chloride, arsenic, boric acid and hydrogen sulfide. When these alkaline waters ascend near surface, and boil due to the diminishing pressure, part of the water changes to steam and part of it remains in a liquid state. Hydrogen sulfide partly evaporated from the solution and oxidized on contact with air to sulfuric acid. By dissolution of sulfuric acid in shallow ground water, an acid solution may be formed. Acid waters of Megama Ogama in Onikobe are richer in hydrochloric acid than sulfuric acid, and also richer in arsenic and boric acid. These waters are believed to emerge from greater depths and, for that reason, quite different from those acid spring waters in Narugo and from the acid water of Katanuma Lake.

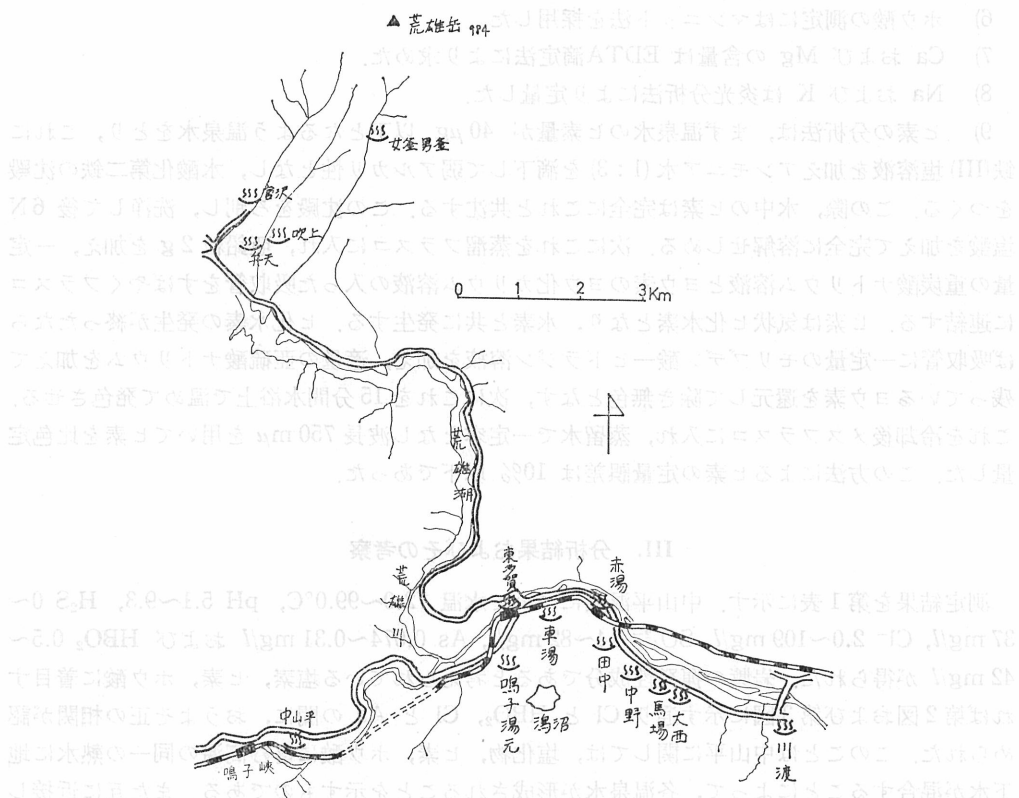
### I. 結 言

温泉水中の微量元素の一つであるヒ素は、元来岩漿の揮発性成分であると考えられ、地球化学的に興味ある成分である。本邦の温泉水中のヒ素に関する文献は野口<sup>1)</sup>らの報告にくわしく記載されている。しかし鳴子温泉群および鬼首温泉についてはヒ素はまだ報告されていない。

鳴子温泉群は東北地方の温泉の中でも、比較的小地域に多種の泉質の温泉が存在し、とくに鳴子湯元地区の温泉および鬼首の吹上、宮沢、女釜男釜間歇泉は古くから著名である。然し現在は鬼首では女釜男釜間歇泉、吹上間歇泉は共に活動を休止し、弁天間歇泉、宮沢間歇泉が共

に活動しており，鳴子温泉では金忠間歇泉，湯泉楼間歇泉が共に活動を休止し，遊佐屋間歇泉が活動している。

鳴子温泉に関する地球化学的報告に関しては野口<sup>2)</sup>，中村<sup>3)</sup>および太秦らの研究がある。著者らは鳴子温泉群すなわち，鳴子，中山平，赤湯，田中，馬場，川渡等のヒ素を詳細に調査し，ヒ素と他の成分との関係，ならびにヒ素の地球化学的行動を究明すると共に，酸性泉およびアルカリ性泉の成因についても検討することを試みた。各温泉の位置は第1図に示す通りである。鳴子温泉群に属する温泉は大体において陸羽東線に沿い，鳴子峡および荒雄川沿岸に配列され，鬼首の女釜男釜は荒雄嶽の中腹に，宮沢，吹上，弁天等の温泉は荒雄嶽の山麓に位置する。



第1図

温泉水の試料は1966年9月3日～5日，1967年6月2日～5日および1968年1月24日～28日の三回にわたり現地で2lのポリエチレン製容器に採水し，その各々に5mlの濃硝酸を加えて酸性となして後持ち帰った。温泉水の試料数は中山平温泉7個，鳴子湯元地区の温泉20個，赤湯，田中温泉各2個，中野，馬場，大西温泉の各1個，川渡温泉6個鬼首温泉の7個および潟沼の合計48個について分析した。

## II. 測定方法

- 1) 温度測定には1度目の最高水銀温度計並に1/10度目水銀温度計を使用した。
- 2) pH測定には現地で比色法を採用した。
- 3)  $\text{Cl}^-$  は試料水を中性にして後 Mohr 法で定量した。但し水中の硫化水素を始めに除いた。
- 4)  $\text{SO}_4^{2-}$  の測定には酸性にして塩化バリウムを加え、 $\text{SO}_4^{2-}$  を  $\text{BaSO}_4$  として沈殿させて後、これをろ別し重量法で定量した。
- 5)  $\text{H}_2\text{S}$  の測定には試料水を 100 ml の酸素ビンにガスが逃失せぬよう注意してとり、炭酸カドミウムを加え、 $\text{H}_2\text{S}$  を硫化カドミウムとして固定して後、これを実験室へ持ち帰り、ヨウ素滴定法で硫化水素を定量した。
- 6) ホウ酸の測定にはマンニット法を採用した。
- 7) Ca および Mg の含量は EDTA 滴定法により求めた。
- 8) Na および K は炎光分析法により定量した。
- 9) ヒ素の分析法は、まず温泉水のヒ素量が 40  $\mu\text{g}$  以下となるよう温泉水をとり、これに鉄(III)塩溶液を加えアンモニア水(1:3)を滴下して弱アルカリ性となし、水酸化第二鉄の沈殿をつくる。この際、水中のヒ素は完全にこれと共沈する。この沈殿をろ別し、洗浄して後 6N 塩酸を加えて完全に溶解せしめる。次にこれを蒸溜フラスコに入れ、亜鉛粒 2 g を加え、一定量の重炭酸ナトリウム溶液とヨウ素のヨウ化カリウム溶液の入った吸収管をすばやくフラスコに連結する。ヒ素は気状ヒ化水素となり、水素と共に発生する。ヒ化水素の発生が終ったならば吸収管に一定量のモリブデン酸-ヒドラジン溶液を加え、適量の亜硫酸ナトリウムを加えて残っているヨウ素を還元して除き無色となす、次にこれを 15 分間水浴上で温めて発色させる。これを冷却後メスフラスコに入れ、蒸留水で一定容となし波長 750  $\text{m}\mu$  を用いてヒ素を比色定量した。この方法によるヒ素の定量誤差は 10% 以下であった。

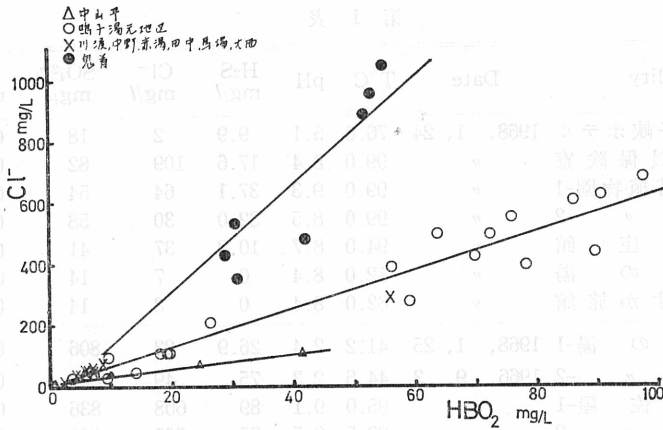
## III. 分析結果およびその考察

測定結果を第1表に示す。中山平温泉について水温 72.0~99.0°C, pH 5.1~9.3,  $\text{H}_2\text{S}$  0~37 mg/l,  $\text{Cl}^-$  2.0~109 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  14~82 mg/l, As 0.074~0.31 mg/l および  $\text{HBO}_2$  0.5~42 mg/l が得られた。岩漿の揮発性成分であると考えられている塩素、ヒ素、ホウ酸に着目すれば第2図および第3図に示す通り Cl と  $\text{HBO}_2$ , Cl と As の間に、およそ正の相関が認められた。このことは中山平に関しては、塩化物、ヒ素、ホウ酸に富む高温の同一の熱水に地下水が混合することによって、各温泉水が形成されることを示すものである。また互に近接している鳴子峡ホテルの湯と船員保健寮の湯とを比較すると、前者は水温 76.0°C, pH 5.1 を示すが塩化物量は 2 mg/l で地下水の値と大差なく、ヒ素及びホウ酸の含量も少ない。後者は 99°C を示し極めて高温であるほか塩化物、ヒ素、ホウ酸、硫化水素に富んでいる。従って中山平においては地下深所から上昇する高温の熱水はアルカリ性で、硫化水素、塩化物、ホウ酸、ヒ素に富み、この水溶液が比較的浅所へ上昇した際圧力の低下により水は一部水蒸気となり、アルカリ性の熱水中の硫化水素、ヒ素、ホウ酸等もその一部は熱水から気化して上昇し、これらが地下水と混合して生じた温泉水が鳴子峡ホテルの湯であると想像される。

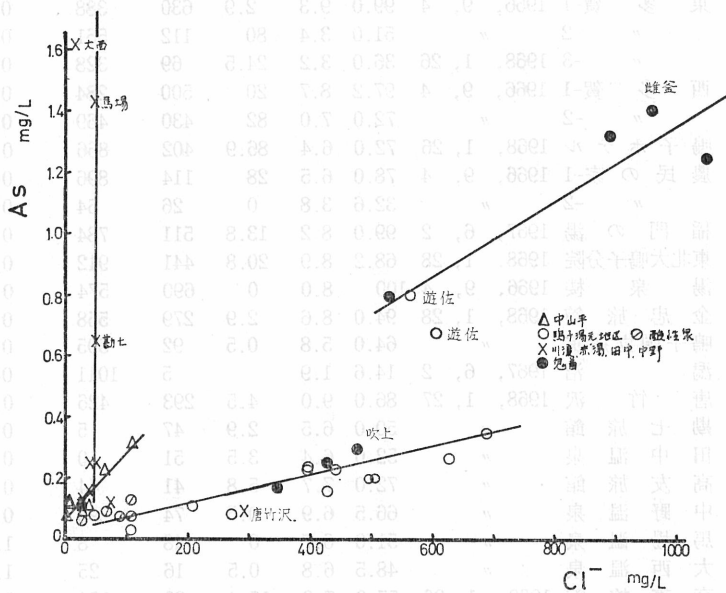
鳴子湯元地区の温泉については水温 32.6~100°C, pH 2.3~9.8,  $\text{H}_2\text{S}$  0~105 mg/l,  $\text{Cl}^-$  23~690 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  54~1108 mg/l, As 0.030~0.80 mg/l および  $\text{HBO}_2$  4.0~98 mg/l 等の

第 1 表

No.	Locality	Date	T°C	pH	H <sub>2</sub> S mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	As mg/l	HBO <sub>2</sub> mg/l
1	中山平 鳴子峡ホテル	1968, 1, 24	76.0	5.1	9.9	2	18	0.074	0.5
2	" 船員保険寮	"	99.0	8.4	17.6	109	82	0.31	42.0
3	" 熱帯植物園-1	"	99.0	9.3	37.1	64	54	0.22	24.8
4	" " -2	"	99.0	8.5	32.0	30	58	0.086	5.9
5	" 仙庄館	"	94.0	8.7	10.2	37	41	0.10	10.4
6	" 星の湯	"	72.0	8.4	0	7	14	0.12	0.5
7	" あすか旅館	"	82.0	8.4	0	8	14	0.11	0.6
8	鳴子湯元地区 滝の湯-1	1968, 1, 25	41.2	2.4	26.9	23	806	0.10	4.0
9	" " -2	1966, 9, 3	44.6	2.3	75	49	1043	0.080	14.0
10	" 遊佐屋-1	"	95.0	9.1	89	608	836	0.68	86.2
11	" " -2	"	99.5	9.5	75	565	869	0.80	75.8
12	" " -3	"	93.0	8.0	105	210	379	0.11	25.9
13	" たかのや	"	89.0	9.8	89	398	732	0.23	55.8
14	" 観光ホテル	"	44.4	2.3	5.6	108	1108	0.13	19.6
15	" 東多賀-1	1966, 9, 4	99.0	9.3	2.9	630	388	0.27	90.6
16	" " -2	"	51.0	3.4	80	112	561	0.074	17.8
17	" " -3	1968, 1, 26	36.0	3.2	24.5	69	328	0.096	8.6
18	" 西多賀-1	1966, 9, 4	97.2	8.7	20	500	284	0.20	72.0
19	" " -2	"	72.0	7.0	82	430	469	0.16	69.3
20	" 鳴子ホテル	1968, 1, 26	72.0	6.4	86.9	402	866	0.24	78.4
21	" 農民の家-1	1966, 9, 4	78.0	6.5	28	114	896	0.030	19.6
22	" " -2	"	32.6	3.8	0	26	54	0.060	9.6
23	" 稲門の湯	1967, 6, 2	99.0	8.2	13.8	511	784	0.20	63.6
24	" 東北大鳴子分院	1968, 1, 28	68.2	8.9	20.8	441	912	0.23	89.4
25	" 湯泉楼	1966, 9, 4	100	8.0	0	690	574	0.35	97.6
26	" 金忠旅館	1968, 1, 28	94.0	8.6	2.9	279	558	0.082	58.9
27	" 鳴子国立病院	"	64.0	5.8	0.5	92	595	0.076	9.4
28	" 潟沼	1967, 6, 2	14.6	1.9		5	1011	0.005	0.5
29	赤湯 唐竹沢	1968, 1, 27	86.0	9.0	4.5	293	426	0.096	56.4
30	" 勘七旅館	"	50.0	6.5	2.9	47	5	0.65	6.1
31	田中 田中温泉	"	52.0	6.4	3.5	51	10	0.25	7.0
32	" 高友旅館	"	72.0	7.7	5.8	41	44	0.25	7.3
33	" 中野温泉	"	66.5	6.9	0.5	74	292	0.12	8.8
34	" 馬場温泉	"	51.0	6.7	0	48	8	1.43	6.6
35	" 大西温泉	"	48.5	6.8	0.5	16	25	1.62	2.6
36	川渡 高東旅館	1968, 1, 26	57.0	7.3	15.4	29	124	0.13	5.2
37	" 玉造庄	"	53.2	7.3	14.1	30	137	0.11	4.7
38	" 川渡支所	"	51.0	7.3	8.0	30	31	0.094	4.3
39	" 越後屋	"	47.0	7.4	12.5	40	35	0.16	5.6
40	" 沼倉旅館	"	57.2	7.3	8.0	31	118	0.11	5.2
41	" 藤島旅館	"	50.0	7.3	12.5	31	115	0.10	5.2
42	鬼首 弁天間歇泉	1966, 9, 5	81.0	8.4	0	428	83	0.25	28.8
43	" 吹上温泉	"	99.0	8.1	0	480	77	0.30	42.2
44	" 宮沢の湯	"	98.5	8.0	0	348	57	0.17	31.1
45	" 女釜男釜附近-1	"	94.0	3.0	0	531	348	0.80	30.6
46	" " -2	"	99.0	2.4	0	890	592	1.33	52.0
47	" " -3	1967, 6, 2	89.0	2.5	0	960	595	1.42	53.3
48	" " -4	"	95.0	2.6	0	1050	629	1.26	55.0



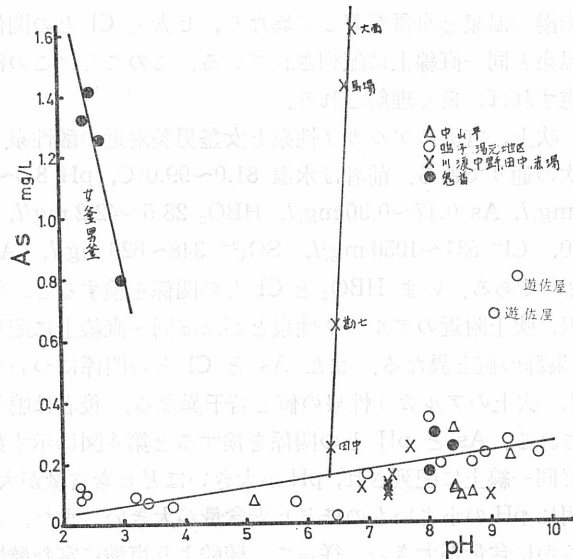
第 2 図



第 3 図

値が得られた。調査した 20 源泉のうち 6 源泉が酸性泉であった。また  $\text{Cl}^-$  と  $\text{HBO}_2$ 、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{As}$  との関係を検すると第 2, 3 図に示す如く明に正の直線関係が成立する。但し、遊佐屋の湯が  $\text{As}$  と  $\text{Cl}^-$  との直線関係よりヒ素の多い側へ寄っているが、その原因は不明である。中山平の温泉を形成する熱水は、 $\text{As}/\text{Cl}^-$  比、 $\text{Cl}^-/\text{HBO}_2$  比が湯元地区の熱水のそれとは異なる。また第 1 表において互に僅か数 m の距離に湧出する滝の湯と遊佐屋の湯とを比較すると、前者は強酸性を示すが水温は低く、塩化物、ヒ素、ホウ酸に乏しい。後者は強アルカリ性を示し、水温は極めて高く、水の沸点にほぼ等しい。水蒸気の圧力により熱湯を周期的に吹上げるのが目

撃された。また塩化物、ホウ酸、ヒ素に富み、硫化水素も多い、従ってこの場合も中山平における鳴子峡ホテルの湯と船員保健寮の湯との関係と同様地下深部から上昇する熱水はアルカリ性の熱水であって塩化物、ヒ素、ホウ酸、硫化水素に富み、これが地表近くへ上昇した際圧力の低下により熱水の一部が気化して水蒸気となって上昇し、これに揮発性のホウ酸、ヒ素も若干気化して伴ひ、硫化水素もアルカリ性溶液から一部気化して上昇するがこの場合気化した硫化水素は空気酸化されて硫酸を生じ、この硫酸が岩石を大いに腐蝕することになる。ここへ地下水が混入して湧出したものが滝の湯（酸性泉）であると考えられる。かく考察すれば湯元地区の酸性泉は二次的生成物である。実際酸性泉の湧出位置は何れもアルカリ性泉の湧出位置より高いこと、また、滝の湯附近にボーリングを行い土壌の浸出水の pH が深度と共に如何に変化するかを検した結果、pH 値ははじめ深さと共に減少し、深さ 1.0~1.8 m にて最小値 1.4 を示した。更に深度が進むに従ひ pH 値は逆に増大し、深さ 11 m にては pH 9.0 を示した。東多賀-2 と東多賀-1 との関係も滝の湯と遊離屋の湯との関係に類似する。



第 4 図

なをまた、第 2、4 図に示す関係から湯元地区の温泉水は前述のアルカリ性の熱水が地下水で薄められて、各温泉の温泉水が形成されていることがわかる。

瀉沼の水については水温 14.9°C、pH 1.9、 $\text{Cl}^-$  5 mg/l、 $\text{SO}_4^{2-}$  1011 mg/l、As 0.005 mg/l および  $\text{HBO}_2$  0.5 mg/l が得られた。瀉沼の水の成因については瀉沼は火口湖であり、その周辺には水蒸気、硫化水素、炭酸ガスを含むが塩化水素を含まない噴気が多量に噴出している。この噴気に含まれる硫化水素が空気酸化されて硫酸を生じ、この硫酸を地表水および若干の地下水が溶解して湖を形成したもので熱水は湧出していないと考えられる。瀉沼より大きな  $\text{SO}_4^{2-}$  の値を持つ温泉が湯元地区の滝の湯-2 および観光ホテルの酸性泉に見ることができること、また昭和 22 年 11 月 8 日瀉沼が pH 2.0 を示し、同年同月 6 日鳴子ホテル湧水 2 号 pH 1.3、

同4号 pH 1.8 を示したことが即ち潟沼より酸性の強い水が湯元に湧出している事実は、潟沼の水の一部が滲透して湯元に湧出するとする考えを支持出来ない。

鳴子湯元より東方、川渡温泉まで 5 km 余の間に荒雄川に沿って赤湯、田中、中野、馬場および大西の各温泉が存在する。これらの温泉中、赤湯の唐竹沢は水温 86.0°C, pH 9.0,  $\text{Cl}^-$  293 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  426 mg/l, および  $\text{HBO}_2$  56 mg/l を示し、その他の 6 源泉の水温 48.5~72.0°C, pH 6.5~7.7,  $\text{Cl}^-$  16~74 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  5~292 mg/l,  $\text{HBO}_2$  2.6~8.8 mg/l と著しく異なる。これらの温泉について  $\text{Cl}^-$  と  $\text{HBO}_2$  の関係を検すると第2図に示す如く湯元地区の温泉と同一直線上に配列されている。このことは赤湯から川渡に至る地域に湧出する温泉水は大体において湯元地区とほぼ同一系統に属する熱水が湧出していることを示すものであろう。一方 As と  $\text{Cl}^-$  との関係を検すると大西、馬場、勘七の湯はヒ素含量の異状値を示し、地理的にも互に近接して一つの温泉群を形成している。これらの温泉はメタンガスなど有機物を伴うこともその特徴とされている。従って地下深部から上昇した熱水が水成岩層を通過する際、水成岩中の有機物を伴って湧出したものと想像される。ヒ素の異状値は水成岩層からヒ素が附加されたものであろう。

また唐竹沢温泉は赤湯の温泉と泉質が著しく異なり、ヒ素と  $\text{Cl}^-$  との関係を検すると第3図において湯元地区の温泉と同一直線上に配列されている。このことはこの温泉が地理的に湯元地区に近いことを考慮すれば、良く理解される。

鬼首温泉は、弁天、吹上、宮沢のアルカリ性泉と女釜男釜附近の酸性泉とにわけられる。その泉質を一括すれば次の通りである。前者は水温 81.0~99.0°C, pH 8.0~8.4,  $\text{Cl}^-$  348~480 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  57~83 mg/l, As 0.17~0.30 mg/l,  $\text{HBO}_2$  28.5~42.2 mg/l, 後者は水温 89.0~99.0°C, pH 2.4~3.0,  $\text{Cl}^-$  531~1050 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  348~629 mg/l, As 0.80~1.42 mg/l,  $\text{HBO}_2$  30.6~55.0 mg/l である。いま  $\text{HBO}_2$  と  $\text{Cl}^-$  との関係を検すると、第2図に示す如く女釜男釜の酸性泉と宮沢、吹上附近のアルカリ性泉とがほぼ同一直線上に配列されており、その  $\text{HBO}_2/\text{Cl}^-$  比は鳴子温泉群の値と異なる。また As と  $\text{Cl}^-$  との関係については、女釜男釜の熱水の As/ $\text{Cl}^-$  比は宮沢、吹上のアルカリ性泉の値と若干異なる。後者は鳴子温泉群と殆ど同一の値を示す事が注目される。As と pH との関係を検すると第4図に示す如く宮沢、吹上温泉群は鳴子温泉群と殆ど同一線上に配列され、pH が大きいほどヒ素含量が大きい。また、女釜男釜酸性泉に関しては明に pH の小さいものほどヒ素含量が大きい。また、この酸性泉は  $\text{SO}_4^{2-}$  より  $\text{Cl}^-$  の方が、はるかに含量が大きい。従って、硫酸より塩酸に富む酸性の熱水が深部から上昇し、これに浅所で地下水が混入したもので、鳴子湯元附近に湧出する酸性の水、すなわち塩化物よりはるかに硫酸に富む硫酸酸性の、地表附近で生成されたものとは本質的に異なることが特に注目し値する。従ってこの酸性泉は泉質からすれば、秋田県玉川温泉に類似する点が興味深い。

### 総 括

1) 鳴子鬼首地方の温泉水の温度および化学成分の最大値は次の通りである。水温 100°C, pH 9.8 (最小値 2.3),  $\text{H}_2\text{S}$  105 mg/l,  $\text{Cl}^-$  1050 mg/l,  $\text{SO}_4^{2-}$  1108 mg/l, As 1.62 mg/l,  $\text{HBO}_2$  97.6 mg/l。

2) As がアルカリ性の熱水に多く含まれているほか、塩酸酸性を示す熱水にも多いこと、また硫酸酸性を示す潟沼の水、滝の湯には少ないことを明にした。

3) 馬場, 大西, 勘七等の温泉にはヒ素が著く多く含まれているが, これらの温泉水にはメタンガスなどの有機物が多く含まれることを考慮すれば, これらの温泉水中のヒ素は主として熱水が上昇途中通過した水成岩に由来するものである。

4) 鳴子, 鬼首地方の温泉水は  $\text{HBO}_2/\text{Cl}$  によって, 凡そ中山平温泉群, 鳴子温泉群, 鬼首温泉群の3種に分類される。

5) 鳴子湯元地区の酸性泉の成因については, 塩化物, ヒ素, ホウ酸, 硫化水素に富むアルカリ性の熱水が深部より上昇し, 地表近くに達したとき圧力の低下により熱水の一部が気化して水蒸気となって上昇し, 溶存硫化水素の一部も気化してこれに伴い, これが空気で酸化されて硫酸を生じ, これに浅い地下水が混合して酸性水を形成したものと想像される。このような水は硫酸に富むが塩化物, ヒ素, ホウ酸に乏しい。潟沼の水は pH 1.9 を示すが塩化物量は, 地下水と等しく, その生成機構はこれに類する。

6) 鬼首, 女釜男釜の酸性泉は塩酸酸性であって, ヒ素, ホウ酸に富み, 鳴子地区の酸性泉および潟沼の水とは本質的に異なる。その泉質は秋田県玉川温泉に類似する。

#### 文 献

- 1) 野口喜三雄・伊沢雅夫: 日化, **88**, 168 (1966).
- 2) 野口喜三雄・福島隆太: 日化, **61**, 677 (1940).  
野口喜三雄: 日化, **62**, 718 (1941); **62**, 723 (1941).  
野口喜三雄: 地震, **12**, 1 (1940).  
野口喜三雄: 温泉科学, **1**, 1 (1941).  
Kimio NOGUCHI: Proceedings of the Eighth Pacific Science Congress of the Pacific Science Association Vol. 11, Geology and Geophysics, Meteorology 228-240 (1953).
- 3) 中村久由・前田憲二郎: 地調月報, **10**, 61 (1959).
- 4) 太秦康光・赤岩英夫: 日化, **81**, 567 (1960).