

## 原 著

山形県庄内平野の食塩泉に関する  
二、三の地球化学的知見

山形大学教育学部化学教室 加 藤 武 雄

山形大学理学部物理学教室 新 関 八 郎

(昭和52年6月19日受理)

Some Geochemical Remarks on the Salt Springs  
in Shonai Plain, Yamagata Prefecture

Takeo KATO\* and Hachiro NIIZEKI\*\*

\* Chemical Laboratory, Faculty of Education, Yamagata University

\*\* Department of Physics, Faculty of Science, Yamagata University

## Abstract

Shonai Plain is characterized by the abundance of saltsprings. They are represented by such hot springs as Yunoda, Naganuma, Yunohama, Yura and Atsumi. The origin of brines discharged from them is studied from the geochemical point of view. The results deduced from the present investigations are summarized as follows:

- (1) Among them, Naganuma hot spring has the same origin as the oil field brines in Japan.
- (2) The waters flowing from the natural and drilled wells in Yunoda and Yunohama spas are both the mixture of the present or the ancient sea water and the volcanic emanation.
- (3) The water of Atsumi hot spring originates from the geothermal brine which results from the volcanic activities.

## 1. 緒 言

ここに庄内平野というのは、山形県の日本海に面した海岸沿いの平野部をさす。この地方の温泉については、著者の一人の加藤が、地球化学的に概観を行ない<sup>1)</sup>、さらに、そのうちの長沼温泉については、年間にわたる観測を行なって、泉質の変化過程や温泉沈殿物を報告した<sup>2)</sup>。しかし、それらの報文では、温泉の成因などについて、立ち入った考察は行なわれていない。

最近、一国ら<sup>3)</sup>によって、食塩泉の成因を知るひとつの手段が報告されたため、われわれはこの地方の食塩泉を、その成因を重視しながら見直そうとした。すなわち、湯野田、長沼、湯野浜、由良、温海などの食塩泉について、詳細な化学分析と放射能検出を行ない、前報<sup>1)</sup>とは異なる二、三の新知見を得た。本稿では、それらについて報告する。

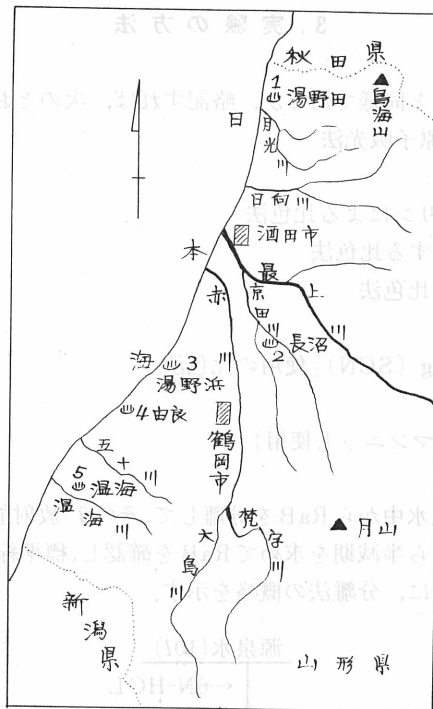


図1 庄内平野における食塩泉分布図

## 2. 源泉状況

われわれの現地調査をもとにして、山形県<sup>4)</sup>の資料を参照して略記する。

**湯野田鉱泉：**海岸付近に7源泉が自然湧出し、同時に二酸化炭素を自噴する。現在、2源泉が利用されているが、その掘削深度は数mにすぎない。この地区の地質は、第三系を被う鳥海火山の溶岩流や集塊岩などで構成される。

**長沼温泉：**源泉は、もともと石油試堀井で、温泉の湧出箇所は、深度1,197~1,209mの草薙層（女川階）と考えられる。天然ガスを同時に自噴する。動力揚湯により、源泉の西方約500mの地点まで、パイプにて導き、利用している。

**湯野浜温泉：**この地域の基盤は花崗閃緑岩類で、新第三系および砂丘砂がそれを被っている。以前には、温泉は新第三系やそれを貫く石英粗面岩の亀裂から自然湧出していたが、現在はすべて動力揚湯を行なって浴用に供している。源泉数は15個で、その深度は50~220mの範囲にあり、いずれも海岸付近に分布する。

**由良鉱泉：**3源泉あり、いずれも掘削深度が異なり、冷鉱泉である。うち2源泉は、付近一帯に発達する新第三系の割れ目を通して湧出するもので、もうひとつは、それを貫く石英粗面岩の割れ目より湧出する。市営源泉は前者のひとつで、深度60mでもっとも浅く海浜にある。

**温海温泉：**温泉地域の東方に花崗閃緑岩が露出するが、これを基盤として、その西方に下位から順に、新第三系の温海岳層・五十川層・鼠ヶ関層が発達する。温泉の湧出は温海岳層にだけ限られている。現在、4源泉が利用され、動力揚湯に依存する。

### 3. 実験の方法

温泉分析の方法は、前報<sup>5)</sup>と同様であるが、略記すれば、次のとおりである。

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  : 原子吸光法

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  : EDTA法

$\text{Fe}^{2+}$  : o-フェナントロリンによる比色法

$\text{Mn}^{2+}$  :  $\text{KIO}_4$ を酸化剤とする比色法

$\text{Al}^{3+}$  : アルミノンによる比色法

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2$  : 重量法

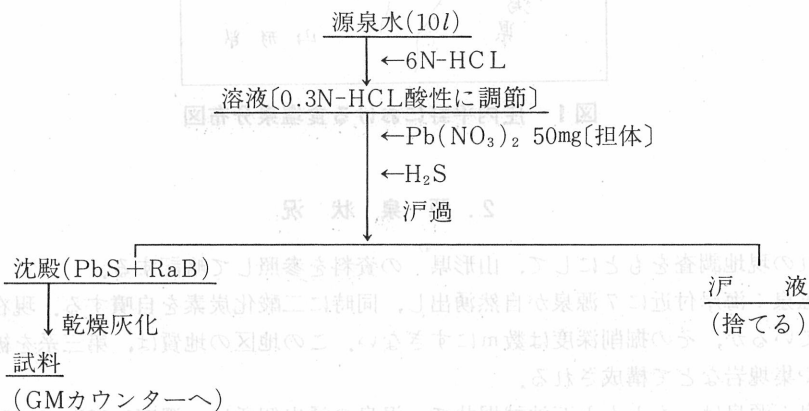
$\text{Cl}^-$  : MOHR法または $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 使用の比色法

$\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  : 太秦ら<sup>5)</sup>の法

B : 多価アルコール法 (マンニット使用)

$\text{H}_2\text{S}$  : ヨウ素滴定法

また、担体法により、温泉水中からRaBを分離して、その $\beta^-$ 放射能をGMカウンターにて計測した。計数率の時間的経過から半減期を求めてRaBを確認し、標準線源と比較して、湧出時のRaBによる放射能を知った。つぎに、分離法の概略を示す。



なお、長沼以外の温泉では、すべて源泉で採水や泉温の測定を行なうことができた。長沼では、源泉の事情から浴槽注入口で、これらを実施せざるを得なかった。

### 4. 結果および考察

はじめに、代表的な源泉についての、化学分析の結果を表1に示し、同時に、主要溶存イオンをアニオン、カチオンの2群に分けて、各群におけるそれぞれのイオンの当量百分率を組成ダイアグラム(図2)に表現する。ここに、アニオンとしては、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , カチオンとしては、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ を代表として選んだ。

このようにしてカチオン組成を見ると、ことごとく $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ の当量関係を示すが、アニオン組成になると、すべて $\text{Cl}^-$ を主成分とはするものの、次の2型に分けられる。

$\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  : 湯野田(1), 長沼(2)

$\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$  : 湯野浜(3), 由良(4), 温海(5)

pHから見れば、中性泉またはアルカリ性泉であるが、RpHは、いずれもアルカリ性側に偏する。

表1 温泉分析表 (1975)

温 泉	1.湯野田鉱泉 (酒田屋源泉)	2.長沼温泉 (浴 場)	3.湯野浜温泉 (亀屋源泉)	4.由良鉱泉 (市営源泉)	5.温海温泉 (1号源泉)
観 測 年 月 日	V. 11	V. 9	V. 9	V. 10	V. 10
気 温(°C)	16.0	13.9	16.1	13.9	20.4
泉 温(°C)	21.6	23.0	44.2	18.9	71.8
pH	6.6	7.4	7.6	8.3	7.5
RpH	8.1	8.0	7.6	—	8.3
全蒸発残留物(mg/l)	1,986	27,682	5,380	552	2,922
Li <sup>+</sup> (mg/l)	0.60	0.25	0.78	0.00	1.33
Na <sup>+</sup> (mg/l)	573	7,790	1,098	122	710
K <sup>+</sup> (mg/l)	52.2	122.2	33.3	1.6	61.9
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	30.8	75.6	19.6	0.30	0.92
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	74.9	1,797	621.1	34.7	228.3
Sr <sup>2+</sup> (mg/l)	1.14	10.3	3.72	0.00	3.65
Mn <sup>2+</sup> (mg/l)	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00
Al <sup>3+</sup> (mg/l)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	873.5	15,845	2,650	138.6	1,150
Br <sup>-</sup> (mg/l)	4.6	39.6	10.5	0.54	4.8
I <sup>-</sup> (mg/l)	1.3	1.9	0.44	0.00	0.87
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	30.5	30.9	257.2	120.6	501.2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	449.6	76.9	57.6	40.8	61.6
HBO <sub>2</sub> (mg/l)	22.3	91.6	26.0	19.8	34.7
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (mg/l)	44	36	25	15	55
H <sub>2</sub> S (mg/l)	8.6	1.3	0.55	0.68	1.1

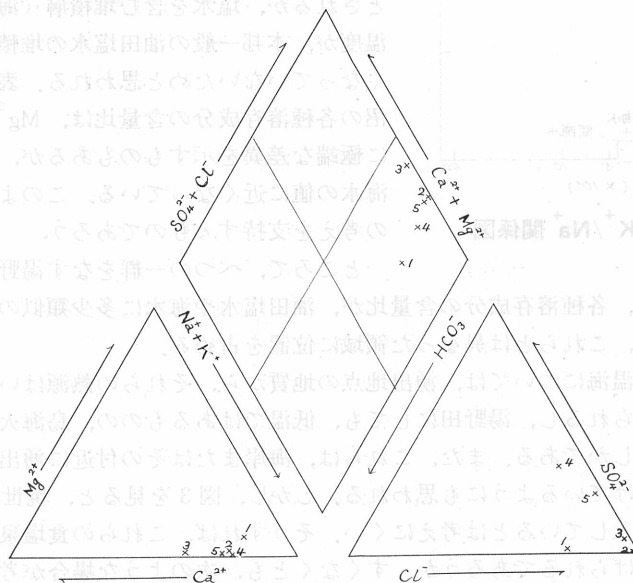


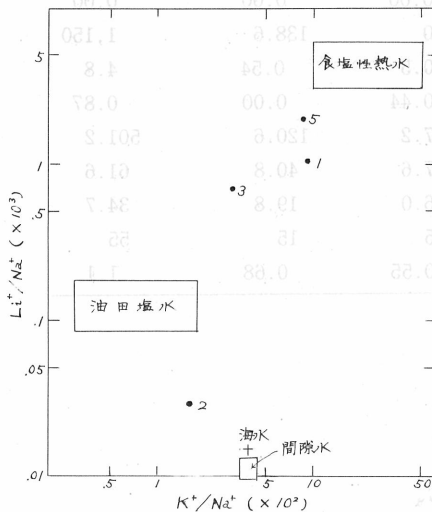
図2 主要溶存成分に関する組成ダイアグラム

表2 食塩泉の当量組成

温泉	Na <sup>+</sup> (me/l)	Ca <sup>2+</sup> (me/l)	Mg <sup>2+</sup> (me/l)	Cl <sup>-</sup> (me/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (me/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (me/l)
1. 湯野田	24.9	3.7	2.5	24.6	0.63	7.4
2. 長沼	338.9	89.6	6.2	447.0	0.64	1.3
3. 湯野浜	47.7	31.0	1.6	74.8	5.4	0.94
4. 由良	5.30	1.7	0.03	3.91	2.51	0.67
5. 温海	30.9	11.4	0.00	32.4	10.4	1.0

全蒸発残留物としては、由良を除けば、2~28g/lを示し、弱食塩泉から強食塩泉のカテゴリーに属する。(由良にも全蒸発残留物が、約8g/l程度の源泉があるが、調査時には、552mg/lの源泉を選ばざるを得なかった。)

つぎに、これら諸温泉の溶存成分について、化学組成をこまかに検討し、成因を考えてみようと思う。

図3 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>—K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>関係図

まず、アルカリ金属の重量比をとりあげて、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>の関係図<sup>3)</sup>を描くと、図3のようになる。これを見ると、長沼だけが、海水と油田塩水との中間に位置し、湯野田、湯野浜、温海は油田塩水と食塩性の熱水との中間領域を占める。はじめの長沼は、地質構造的には背斜部を掘削して得た食塩泉で、現在でも天然ガスを同時に自噴する<sup>2)</sup>。すなわち、これは、地質的には油田塩水と同様の成因とされるが、塩水を含む堆積層(海成層)の圧力・温度が、本邦一般の油田塩水の堆積環境ほどには高くなっていないためと思われる。表3を見ると、長沼の各種溶存成分の含量比は、Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>のように極端な差異を示すものもあるが、油田塩水よりは海水の値に近くなっている。このような事実も、上の考えを支持するものであろう。

ところで、べつの一群をなす湯野田、野町浜、温海の3食塩泉を見ると、各種溶存成分の含量比が、油田塩水や海水に多少類似の値を示すものもあるが、図3によれば、これらとは異なった領域に位置を占める。

ところで、湯野浜、温海については、湧出地点の地質から、それらの熱源はいずれも火成活動と関係のあることが知られるし、湯野田にしても、低温ではあるものの、鳥海火山の活動の影響を受けていることはたしかである。また、これらは、海岸またはその付近に湧出するので、一応、海水の直接の影響を受けているようにも思われる。しかし、図3を見ると、現世の海水そのまま、これらの温泉に混入しているとは考えにくい。そうすれば、これらの食塩泉の起源として、どのような可能性が挙げられるであろうか。すくなくとも、次のような場合が考えられる。

- (1) 堆積層中の化石海水(油田塩水)が、火山性の地熱で加熱されて生じた。
- (2) 化石海水または現世の海水と火山起源の塩水が混合して生じた。

(表3) 表3 溶存成分の含量比

温泉	当量比					重量比					
	$\frac{Na^+ + K^+}{\Sigma \text{カチオン}}$	$\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{\Sigma \text{カチオン}}$	$\frac{Cl^-}{\Sigma \text{アニオン}}$	$\frac{HCO_3^-}{\Sigma \text{アニオン}}$	$\frac{SO_4^{2-}}{\Sigma \text{アニオン}}$	$(\frac{K^+}{Na^+}) \times 10^2$	$(\frac{Li^+}{Na^+}) \times 10^3$	$(\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}) \times 10^2$	$(\frac{Sr^{2+}}{Ca^{2+}}) \times 10^2$	$(\frac{Br^-}{Cl^-}) \times 10^3$	$(\frac{I^-}{Cl^-}) \times 10^4$
	1. 湯野田	0.80	0.19	0.75	0.23	0.019	9.1	1.05	41	1.52	5.3
2. 長沼	0.78	0.22	0.99	0.003	0.009	1.6	0.03	4.2	0.57	2.5	0.1
3. 湯野浜	0.60	0.40	0.92	0.016	0.066	3.0	0.71	3.2	0.60	4.0	0.2
4. 由良	0.75	0.25	0.55	0.094	0.35	1.3	0.00	0.86	0.00	3.9	0.0
5. 温海	0.74	0.26	0.74	0.023	0.24	8.7	1.87	0.40	1.60	4.2	0.8
油田塩水	0.91~0.97	0.03~0.09	0.61~0.98	0.02~0.39	<0.00	0.2~0.7	<0.2	30~600	1~11	2.4~8.1	6.0~60
海水	0.80	0.20	0.90	0.004	0.093	3.6	0.016	320	1.75	3.4	0.026

(注) 油田塩水、海水の資料は文献7)~10)による

(3) マグマ発散物が起源で、その分化過程のひとつの段階にある。

さらに考えを進めるために、 $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  と  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  の関係図を描くと、図4のようになる。 $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  の比を見ると、湯野田、温海の値は海水に近く、長沼、湯野浜も海水よりわずかに低いだけである。しかし、 $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  の比になると、高温泉である温海が最小で、湯野浜、長沼、湯野田の順に増加する。泉温は、これと逆で、この順に低くなっている。ちなみに、高温になるほど、母岩と塩水との間で、次の反応が起こりやすい。

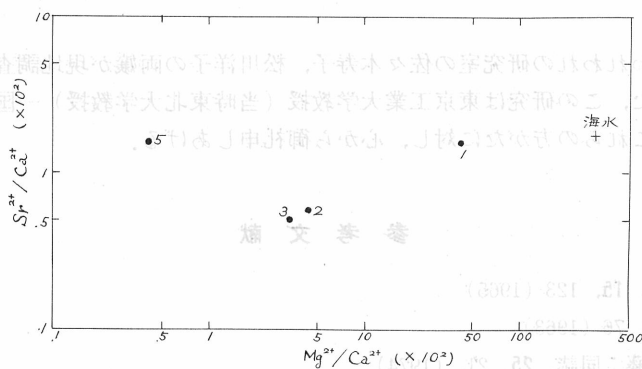
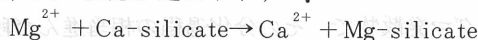


図4  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  —  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  関係図

これらの温泉の全蒸発残留物は、海水や油田塩水に比して、1けた少く、2~5 g/lにすぎないので、たとえ、これらを起源としても、循環水を相当多く含むはずである。

そこで、もっとも可能性のある成因としては、湯野田・湯野浜の場合、(2)が有力と考えられる。温海としては、(3)と考えるのが妥当であろう。もっとも、O, H, Sなどの同位体の関係などからも攻めすべきであるが、ひとつの考え方として提示しておく。

最後に、われわれの試みたラジウムBの検出の結果について記す。表4に示されるように、湯野浜が最高の $1.3 \times 10^{-10}$  Ci/lを示すが、さきに記してあるように、この温泉地域では、花崗岩が比較的浅所にあることと関係があろう。温海は $0.32 \times 10^{-10}$  Ci/lで、これに次ぐが、この周辺にも花崗閃緑岩の露頭が見られる。

表4 ラジウムBによる放射能(1975)

温泉名	RaB( $\times 10^{10}$ Ci/l)	測定月日
湯野田	0.12	V-11
湯野浜	1.3	V-9
由良	0.12	V-10
温海	0.32	V-10

## 5. ま と め

庄内地方の温泉について、新しく得られた知見をまとめると、次のとおりである。

- (1)  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  —  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  の関係図を描くと、長沼温泉だけが海水と油田塩水との中間に位置し、その他の温泉は、すべて油田塩水と食塩性熱水との中間領域を占める。
- (2) 長沼は化石海水を起源とするが、それを含む堆積層は、本邦一般の油田塩水の場合ほどには、圧力・温度が高くなっていない。
- (3) 湯野田・湯野浜両温泉の起源は、化石海水または現世の海水と火山起源の塩水が混合したものと考えられる。
- (4) 温海温泉の起源はマグマ発散物で、その分化過程の相当進んだ段階にあるものと考えられる。

この研究には、われわれの研究室の佐々木寿子、松川洋子の両嬢が現地調査、室内実験に、熱心に協力した。また、この研究は東京工業大学教授(当時東北大学教授)一國雅巳先生に御指導していただいた。これらの方がたに対し、心から御礼申しあげる。

## 参 考 文 献

- 1) 加藤：温泉科学，**15**，123 (1965)
- 2) 加藤：同誌，**13**，76 (1963)
- 3) 一國，鈴木，加藤：同誌，**25**，21，(1974)
- 4) 山形県温協：「山形県温泉誌」，(1973)
- 5) 太秦，西村，那須：分析化学，**8**，231，(1959)
- 6) 寺崎，山辺，阿部，新関，加藤：山形大紀要(自然科学)，**3**，105 (1954)
- 7) 太秦，那須：日本化学雑誌，**81**，401 (1960)
- 8) 太秦，那須：同誌，**81**，405 (1960)
- 9) 太秦，那須，瀬尾：同誌，**81**，413 (1960)
- 10) 太秦，那須，瀬尾：同誌，**81**，1673 (1960)
- 11) 水谷，浜砂：火山(第2集)，**17**，123 (1972)