

## 特別講演

温泉、地熱、硫化水素泉等の温泉研究会と、鉱泉研究会との共同開催による興味の高い会合を開いた。会合は、秋田県立博物館で開催され、多くの研究者と関心のある方々が参加した。

## 新期火山活動に伴う硫化水素作用と鉱泉について

秋田大学教育学部 植川 誠

### 1. 鉱泉の温泉・鉱泉分類上の位置

秋田県には約200に近い温泉及び鉱泉が知られている。これらの中、141の温泉及び鉱泉について、温度、pH、蒸発残渣及び成分などを変量として因子分析及びクラスター分析により、これらの分類を行った。Table 1にはクラスター法による結果を示す。

Table 1 Classification of hot and cold springs in Akita Prefecture by Cluster analysis

Type Component	I	II	III	IV	V	VI	VII
Temp.	64.12	1 67.63	63.59	35.10	42.52	21.78	42.05
pH	5.8	3.6	8.3	8.0	7.9	7.7	6.4
Re	909.4988	1207.9500	1013.4587	2737.0000	8128.1250	641.3818	6866.7500
Cl	246.1442	213.6708	310.3098	541.1960	3667.0771	162.4212	2934.6001
SO <sub>4</sub>	151.0225	27.1183	187.2510	845.0000	646.8658	70.0115	241.2875
HCO <sub>3</sub>	277.2060	1.6241	112.3988	874.0599	840.1523	191.6182	1188.0500
CO <sub>3</sub>	.0975	20.0000	2.1891	0.0000	5.0975	8.5051	.3821
K+	10.6936	33.4846	13.4833	19.3610	36.8219	7.4225	190.6500
Na	207.2645	21.2627	263.5721	416.1920	2534.6084	161.2968	1827.0000
Ca	62.6553	5.5006	51.4926	308.5000	362.9696	26.7013	326.8500
Mg	18.6134	18.4793	1.2964	47.5580	17.6495	7.8771	160.8400
Fe	2.8222	12.2951	.2132	2.7028	1.0408	1.6879	4.1249
Al	7.7712	18.3079	4.3771	85.1380	3.9802	2.6944	1.3273
H <sub>2</sub> S	21.7038	2.5788	.3377	.0640	.0001	.1785	1.1877
HasO <sub>2</sub>	.0160	.2384	.3606	.3832	.0034	.0436	.0675
	HCO <sub>3</sub> >Cl>SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> >Cl>HCO <sub>3</sub>	Cl>SO <sub>4</sub> >HCO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> >SO <sub>4</sub> >Cl	Cl>HCO <sub>3</sub> >SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub> >Cl>SO <sub>4</sub>	Cl>HCO <sub>3</sub> >SO <sub>4</sub>
	Na>Ca>Mg>K	Na>Ca>K>Mg	Na>Ca>K>Mg	Na>Ca>Mg>K	Na>Ca>K>Mg	Na>Ca>K>Mg	Na>Ca>K>Mg
	weak acidic hot spring	acidic hot spring	alkaline hot spring	alkaline spring	neutral hot spring type-1	neutral cold spring	neutral hot spring type-11

Type Component	I	II	III	IV
Temp.	64.12		39.37	32.60
pH	5.8	7.2	7.0	7.8
Re	909.4988	1113.9960	5278.3848	4547.5088
Cl	246.1442	285.0531	2014.0601	1990.9374
SO <sub>4</sub>	151.0225	194.3249	473.4846	370.9790
HCO <sub>3</sub>	277.2060	90.8995	1067.2847	529.9839
CO <sub>3</sub>	.0975	1.6706	.2352	6.7272
K+	10.6936	15.8520	124.7696	22.7613
Na	207.2645	208.5515	128.43816	1399.5464
Ca	62.6553	45.3366	319.7923	202.1456
Mg	18.6134	2.9976	117.2700	12.9758
Fe	2.6222	3.0747	3.5779	1.3503
Al	7.8712	7.6765	33.5622	3.3653
H <sub>2</sub> S	21.7038	.8685	.7555	.0855
HasO <sub>2</sub>	.0160	3316	.1889	.0226
	HCO <sub>3</sub> >Cl>SO <sub>4</sub>	Cl>SO <sub>4</sub> >HCO <sub>3</sub>	Cl>HCO <sub>3</sub> >SO <sub>4</sub>	Cl>HCO <sub>3</sub> >SO <sub>4</sub>
	Na>Ca>Mg>K	Na>Ca>K>Mg	Na>Ca>K>Mg	Na>Ca>K>Mg
	weak acidic hot spring	alkaline hot spring	neutral spring	alkaline spring

この表中の上段は7種のタイプに分類、下段は、さらにこれらを4種のレベルまで区分した結果を示すものである。また、量並びに濃度の順位（これはHgの濃度が最も高い）の高濃度順位である。これらはTable 2に示すように従来、2, 3の成分間の関係から分類された結果と類似している。

Table 2 Classification of hot and cold springs by some components  
(acidic springs are to the right of Hg & salts)

acidic hot spring	Na>Ca>Mg>K <sub>tot</sub>	SO <sub>4</sub> <Cl>HCO <sub>3</sub>
acidic cold spring	Na>Ca>Mg	SO <sub>4</sub> >Cl>HCO <sub>3</sub>
neutral hot spring	Na>Ca>K>Mg	Cl>SO <sub>4</sub> >HCO <sub>3</sub>
neutral cold spring	Na>Ca>Mg	Cl>HCO <sub>3</sub> >SO <sub>4</sub>
alkalic hot spring	Na>Ca>K>Mg	SO <sub>4</sub> >Cl>HCO <sub>3</sub>
alkalic cold spring	Na>Ca>Mg	HCO <sub>3</sub> >SO <sub>4</sub> >Cl

(after I. Iwasaki)

が、上段及び下段のそれぞれ分類された種類のうちには『弱酸性泉』のようにTable 2の分類には該当しないタイプのものもみられる。

## 2. 鳥海山の含鉄鉱泉

鳥海山の山頂東方約4km、秋田県側に属する標高900mの山腹に新期鳥海火山に由来する水酸

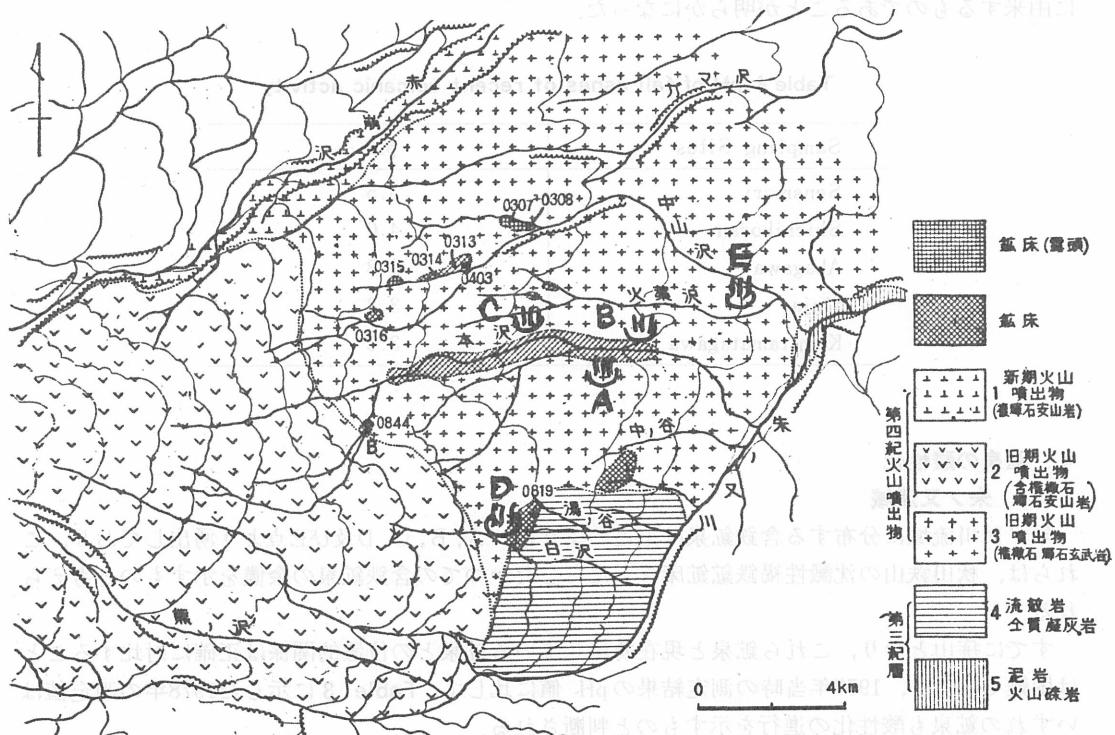


Fig. 1 Distribution of springs in the vicinity of bedded limonitic iron ore deposits

化鉄（沈澱性褐鉄鉱）の約100万Tonに近い鉱量を有する鉱床が分布し、1956年から稼行されたが、含燐量が高いため（平均1.1%P…52%Feに対し）多くの残存鉱量のまま疣山となった<sup>1)</sup>。この鉱体中及び周辺部の数ヶ所からはFig. 1に示すような含鉄鉱泉群が湧出し、これらの鉱泉の温度とpHはつぎに示すような値を示した。

Table 3 pH and temp. of the springs (1957)

Sampling Site	Temp. (°C)	pH	Date
Spring A	22	3.2	Sept. 29, 1957
B	10	3.2	Sept. 29, 1957
C	22	4.8	Aug. 31, 1957
D	22	3.2	Sept. 29, 1957

### 3. 鳥海山に源を発する河川の酸性化

昭和49年の鳥海火山の活動後、鳥海山に源を有する河川の朱ノ又川、鳥越川、岩股川及び、それぞれが流入する子吉川や白雪川がFigs. 2及び3に示すように水質の酸性化が進行し、養鯉その他に及ぼす影響があらわれ、この原因及び今後の酸性化の進行が問題となつた。

昭和49年の火山活動に伴う火山灰の降下は、その降下堆積量及び、下記の実験結果から水質酸性化の主要な原因とは考えられず、むしろ火山活動以前から湧出していた酸性鉱泉の酸性化が火山活動によって進行したことによるものと考えられ、この酸性化をもたらした主因は硫化変質帶に由来するものであることが明らかになった。

Table 4 pH of fall ashes of recent volcanic activity

Sampling Sites	pH
Sensmori	3.5
Shichikosan	4.0
Akagawa	3.3
Jinja	3.3
Kamitamatagawa	3.6

### 4. 鉱泉の酸性化

#### 4.1 朱ノ又流域

朱ノ又川流域に分布する含鉄鉱泉は上述のように、A, B, C, D及びE点より湧出しており、これらは、秋田鉄山の沈澱性褐鉄鉱鉱床をもたらしたかつての含鉄鉱泉の余儘を示すものと考えられる。

すでに疣山となり、これら鉱泉と現在湧出している鉱泉との位置的関係は正確に対比することは困難であるが、1957年当時の測定結果のpH値に比して、Table 3に示した1978年の測定値はいずれの鉱泉も酸性化の進行を示すものと判断される。

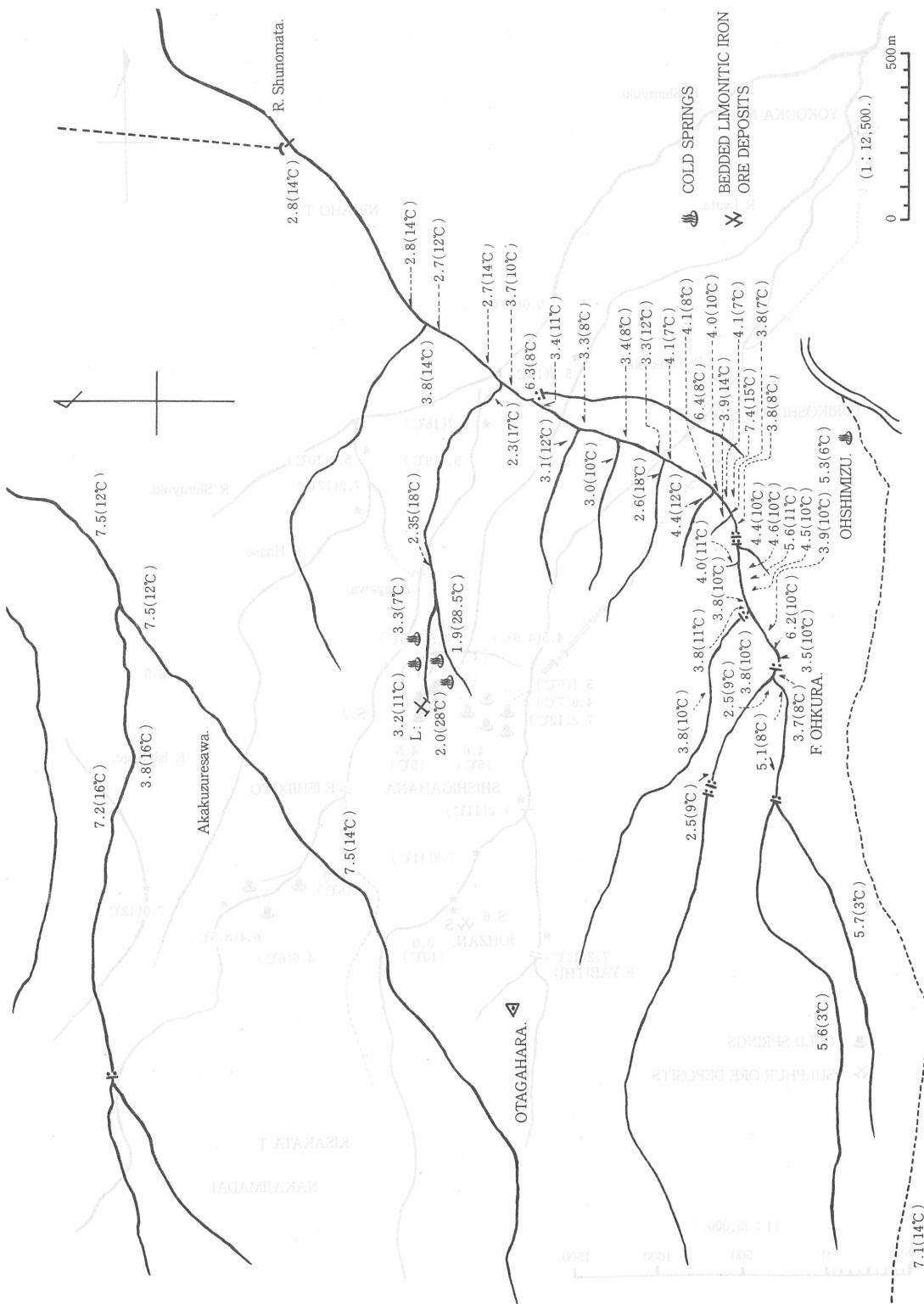


Fig. 2 Springs along the R. Koyoshi

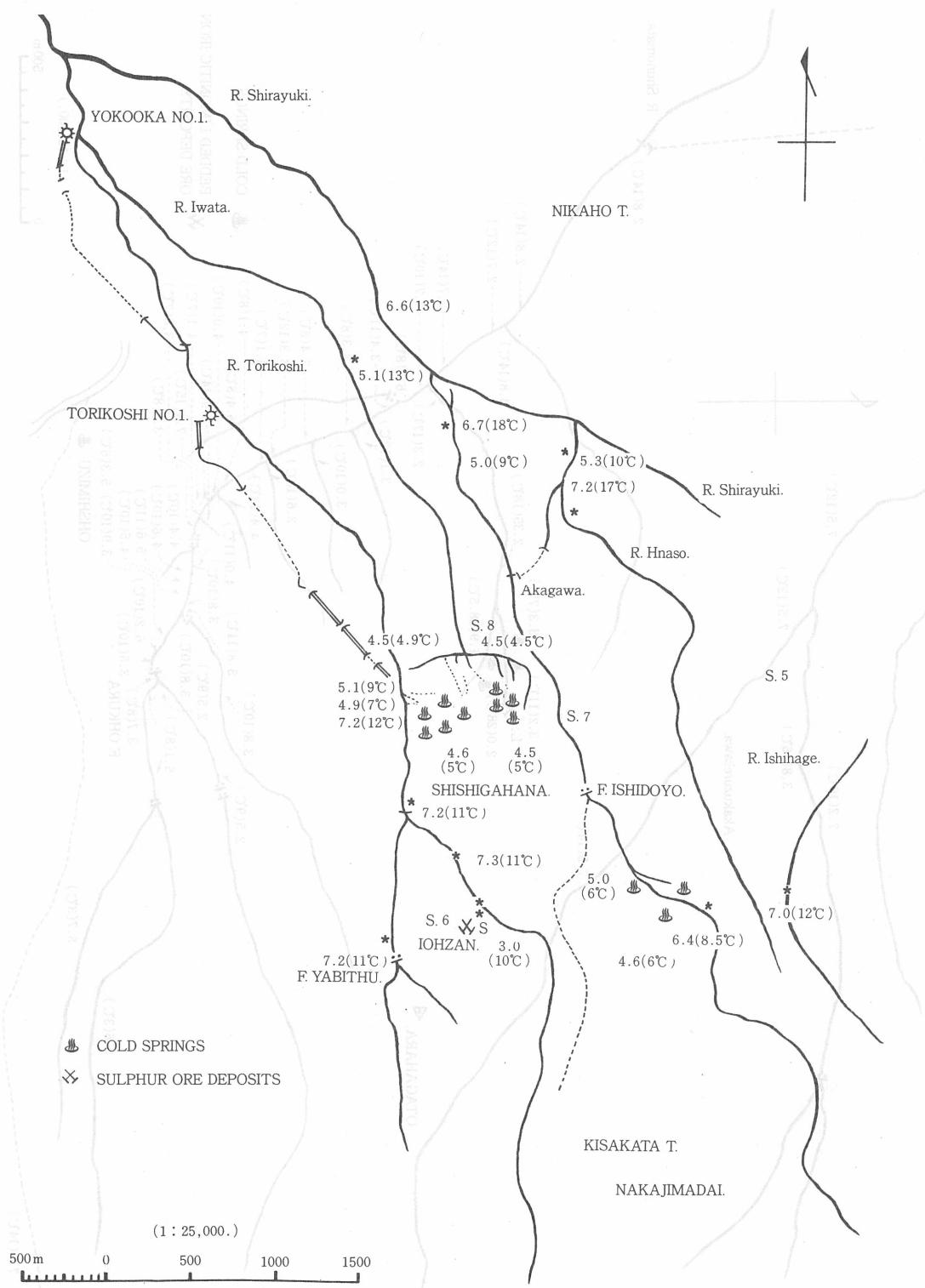


Fig. 3 Springs along the R. Uguisugawa

Table 5 pH and temp. of the springs after recent volcanic activity

Date	Sept. 9 1977		July 20 1978		Oct. 7 1978	
	pH	Temp.(°C)	pH	Temp.(°C)	pH	Temp.(°C)
No. 1	2.2	26	2.8	23	2.0	28
No. 2	2.1	26	2.8	23	1.9	28
No. 3	3.4	14	3.9	10	3.3	7
No. 4					3.2	1.1

これらの酸性湧泉は朱ノ又川に流入し、最終的に子吉川に合流し、この河川の水質の酸性化をも引き起こすものである。

#### 4.2 白雪川流域

白雪川流域の岩股川及び鳥越川のそれぞれには、上流地域に酸性泉が湧出しており、これらの湧出量は多い。これらのpHはいずれも約4.5、水温は5°Cである。

鳥越川の流域に分布する湧出している鉱泉には多くの白色ゼラチン状沈澱物が生成している。この沈澱物<sup>3)</sup>の化学組成を Table 6 に示す。これは示差熱分析結果からもアロフェンと同定

Table 6 Chemical composition of precipitates

%	Iwamata**	Asamayama*	Ukusu*
SiO <sub>2</sub>	5.35	3.53	4.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.15	41.49	37.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.076	0.18	3.10
CaO	0.007		
SrO	nd		
MgO	0.348		
Na <sub>2</sub> O	0.154		
K <sub>2</sub> O	0.151		
MnO	nd		
SO <sub>3</sub>	1.00		
Cl	nd		
H <sub>2</sub> O(-)	13.29	20.16	25.20
H <sub>2</sub> O(+)	66.63	34.12	26.98
SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.14	0.20

\* after J. Kosaka

\*\* after R. Suzuki

されるものである。

この沈澱物の主要成分の SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは、後述の硫氣変質作用により母岩から溶脱された珪酸とアルミナに由来したものと考えられる。

## 5. 酸性鉱泉の湧出と酸性化の機構

鳥海山は幾度かの火山活動に伴う火山噴出物から形成されていることは、Fig. 1 からも明らかである。

旧期あるいは中期の後火山活動の硫気作用により、基盤岩、旧期あるいは中期火山噴出物中には硫気変質帯が形成され、硫黄鉱床 (Fig. 2 参照) や主として母岩から溶脱された鉄に由来する沈澱性褐鉄鉱が生成される。硫気作用、硫黄鉱床及び褐鉄鉱鉱床の地質学的成因関係の 1 例を Fig. 4<sup>3)</sup> に示す。

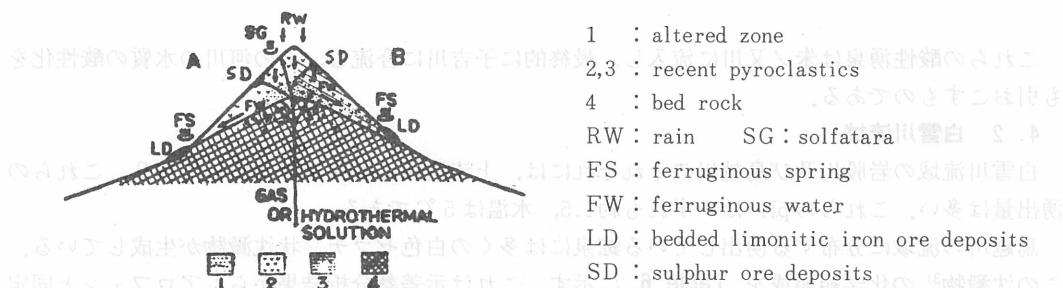


Fig. 4 Relation between springs or deposits and geological structure

一般に硫気作用は水蒸気を主とし、H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> その他の成分を含む火山ガスあるいは熱水が岩石裂縫を上昇する過程において裂縫を中心に両外側に向って、Fig. 5 に示すように、硫黄化、

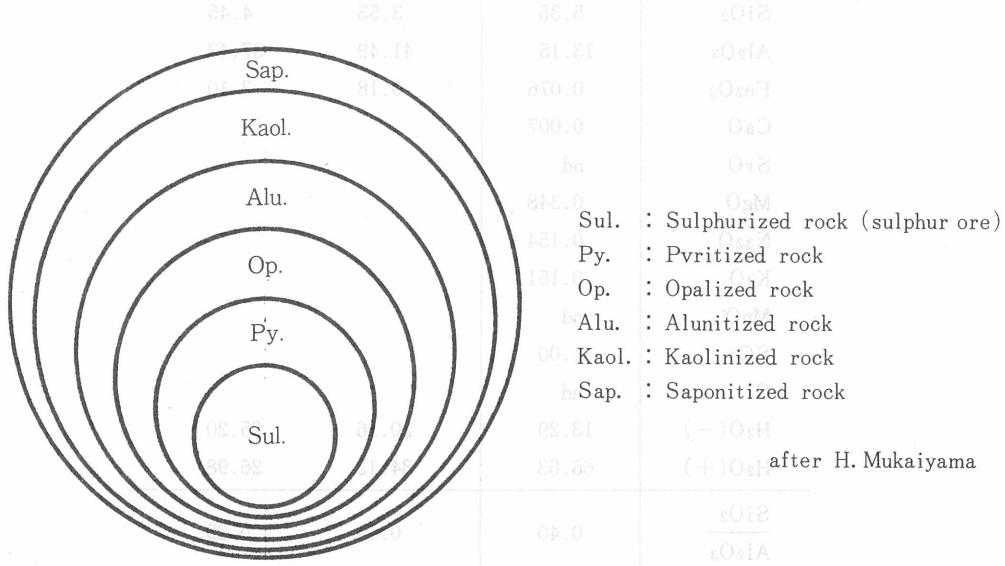


Fig. 5 Idealized section showing the zonal arrangement of altered rocks around the ore body or the center of mineralization.

硫化鉄鉱化、蛋白石化、明ばん石化、カオリン化、サポナイト化の各変質作用を母岩に与え、裂縫中心部には、しばしば硫黄の鉱染、交代鉱床が生成されている。

これらの岩石の硫気変質作用において、とくに硫黄化作用や蛋白石化作用及びカオリン化作用は母岩からの顕著な鉄やアルミナの溶脱をもたらし、硫化鉄質作用を蒙った変質帯からは、つぎ

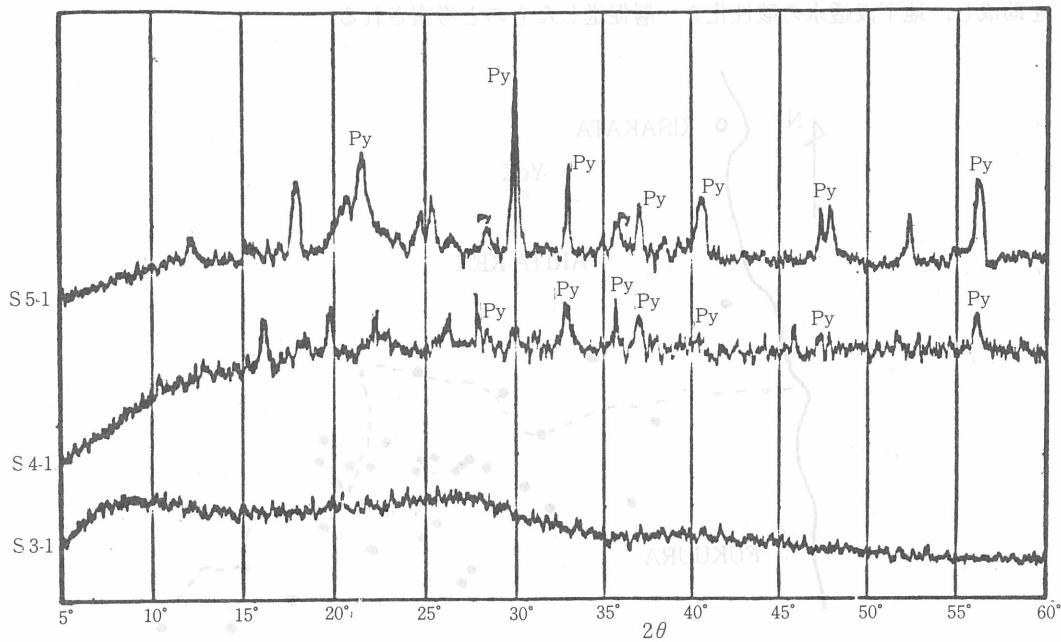


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of altered rocks

のようなプロセスにより地下水の酸性化が促進され、酸性湧泉の要因をなすものと考えられる。すなわち、母岩中に生成された硫化鉄は酸化により、硫酸第一鉄と硫酸とを生成する。

$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$   
この硫酸第一鉄の酸化がさらに進行すると、  
 $4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$   
により硫酸第二鉄を生じ、また硫酸第一鉄の酸化により硫酸第二鉄と酸化第二鉄とが生成する。  
 $12\text{FeSO}_4 + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3$   
この硫酸第二鉄はさらに、水酸化第二鉄と硫酸とになる。

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$   
硫酸第二鉄は強い酸化剤でもあり、硫化鉄に作用し、さらに硫酸第一鉄を生成する。

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeS}_2 \rightarrow 3\text{FeSO}_4 + 2\text{S}$   
すなわち、硫化鉄鉱  $\xrightarrow{\text{酸化}}$  硫酸第一鉄 + 硫酸  
硫化鉄鉱  $\xrightarrow{\text{酸化}}$  水酸化第二鉄 + 硫酸第二鉄  
となり、硫酸や硫酸鉄により地下水の酸性化がおこるものであろう。

## 6. 鉱泉の酸性化について

鳥海山頂付近から南東部一帯には硫黄鉱床の採掘跡や、ところどころに硫化鉄質の変質岩石が露出している。

これは、硫氣変質帶が、新期火山噴出物に被覆されて潜在している可能性の強いことを示す。昭和49年の鳥海山の火山活動前後には数多くの微震が発生した。これらの震央分布をFig. 7に示す。これからも明らかなように震央の高い密度分布は、推定される硫氣変質帶に集中している。このことは、変質帶に新しい裂縫の生成をうながすことにより、硫化鉄質帶からの硫酸の発生

を助成し、地下浸透水の酸性化を一層促進したものと考察される。

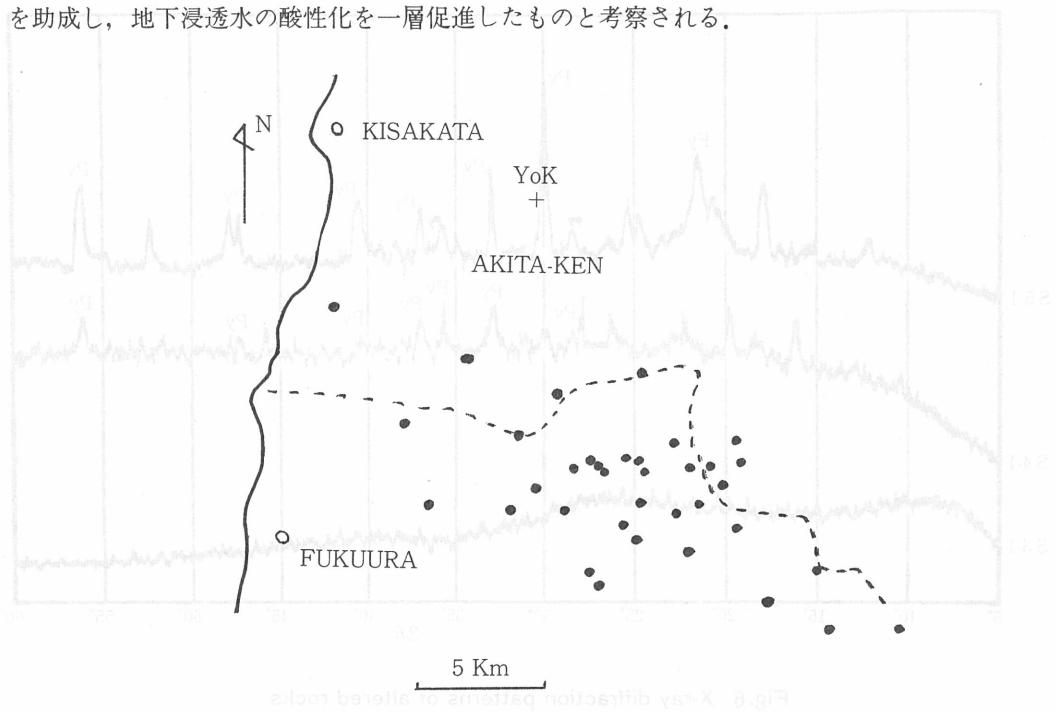


Fig. 1 Epicenters associated with recent volcanic activity - 1958 (after Faculty of Science, Tohoku Univ.)

### むすび

秋田県には多くの温泉や鉱泉が分布し、我々に多大の恩恵を与えていた。しかし、一方玉川毒水や本文中で述べたような酸性泉の湧出があり、これらに対する適切な対策の樹立が要求されている。

これについては、継続的な現地観測と、湧出のプロセスとメカニズムの研究が必要であろう。

### 引用文献

- 1) 椎川 誠: 烏海山又鉱山の褐鉄鉱々床 (1958) —とくに燐について、鉱山地質, 8, No.30, P. 18~25
- 2) 椎川 誠: 鉱山地質学 (1960) —沈殿アロフェンとその対応する鉱物, 地質出版社
- 3) 小坂丈予: 沈殿アロフェンの生成機構について (1961), 粘土科学の進歩, 3, P.225~233
- 3) 椎川 誠: 本邦の沈殿性褐鉄鉱々床の研究 (1960), 鉱山地質, 8, No.40, P.65~84