

秋田県玉川温泉の大噴と湯川の温泉水と沈殿物の特徴

佐藤比奈子^{*1}、石山大三^{*1}、水田敏夫^{*1}、世良耕一郎^{*2}

^{*1} 秋田大学工学資源学部
010-8502 秋田市手形学園町 1-1

^{*2} 岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

1 はじめに

近年ヒ素やカドミウムなどの有害元素や Pb 等の重金属元素が土壌や井戸水などに溶出し、大きな社会問題となっている¹⁾。日本で神栖町の井戸水の汚染や宮崎県土呂久鉱害などが挙げられる。このような汚染は日常生活に深刻な影響を与える可能性がある。これらの実態を解明するためには、天然における有害元素や重金属元素の拡散や沈殿などの挙動を検討し、これらの元素の移動メカニズムを知る必要がある。秋田県玉川温泉の大噴は一ヶ所の湯量としては日本一といわれる著名な温泉であるが、その温泉水中のヒ素に関する地球化学的研究は、Iwasaki et al. (1963) や、Tazaki and Watanabe(2004)によって行われており、1.5ppm～2.8ppm のヒ素含有量が報告されている²⁾³⁾。本研究は、秋田県玉川温泉地域のヒ素に着目し、大噴から渋黒沢との合流点までの温泉水と温泉沈殿物を採取し、天然におけるヒ素の分布と存在状態について検討することを目的とした。

2 玉川温泉の地質と温泉水の特徴の概要

玉川温泉は、秋田市から北東に約 60km の所に位置する秋田焼山火山の山麓の玉川温泉火口の中にある。玉川温泉の地質は、秋田焼山古期噴出物、中期噴出物、新規噴出物、鹿湯層からなる。玉川温泉火口は 5000 年前よりもさらに以前に玉川温泉軽石層の噴出によって形成された爆裂火口である⁴⁾。

玉川温泉は、天然記念物である北投石（鉱物学的には含鉛重晶石）を産出することや、温泉療法でも

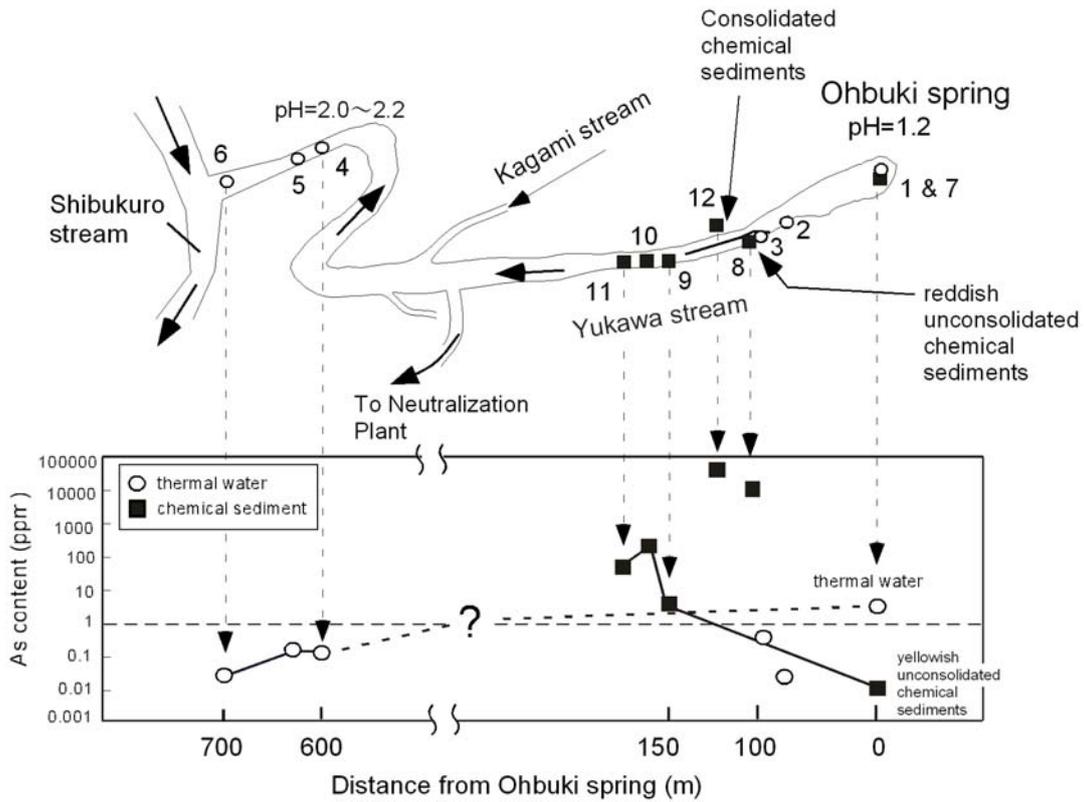


Fig. 1. Map showing location of samples and arsenic contents of thermal water and chemical sediments from the Ohbuki spring and Yukawa stream. Numbers in this figure show sampling points.

広く知られている。玉川温泉には、毎分約 0.9t/min、pH=1.2、T=98°Cの強酸性温泉水を噴出する Cl-SO₄ 型の大噴、その周辺を取り囲むように pH=1.83~3.19 の SO₄ 型噴泉、pH=5.8~6.13 の中性型噴泉がある。また、玉川温泉一帯には噴気地帯が多く存在している。これらの温泉水や蒸気により玉川温泉の岩石は強い変質を被っている。大噴からの多量の酸性水は、長年その下流域の土壌・水質を酸性にしてきたが、1989年に中和処理施設が稼動し玉川温泉下流域での水質改善がはかられている。大噴と大噴から流出し、その下流である渋黒沢に流入するまでの区間の湯川の温泉水、温泉沈殿物、岩石を採取し、化学分析を行った(Fig. 1)。

3 試料採取法、試料調製法および測定法

現地調査では、温泉水や温泉沈殿物の観察を行うとともに、pH、水温の測定を行った。ヒ素、塩素、硫酸測定用の試料溶液と、アルカリ成分や重金属成分を測定用の試料溶液の2種類を採水した。前者は

無添加試料溶液、後者は 3%硝酸溶液になるように現地で調製した。採取した水試料は実験室でろ過後、PIXE 法、原子吸光法用の試料として供された。PIXE 法のための溶液分析試料は、試料溶液と等量の 10ppm のインジウム溶液を加えた混合溶液を作成し、その溶液 30 l をホルダーに貼られたポリプロピレンフィルムに滴下、乾燥し作成された。岩石と温泉沈殿物は、現地での採取後、実験室にて風乾したのちに乳鉢で粉碎され、PIXE 試料とされた。粉体試料の定量分析には、アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)が粉体試料と同量混合された試料と、粉体試料のみのものが用意された。前者は、めのう乳鉢を用いて完全に均質になるよう混合された。それらの粉体試料を、マイクロピペットのチップを用いて微量ポリプロピレンフィルム上にのせ、5%コロジオン溶液にて固定し乾燥した。水試料も粉体試料も、NMCC の PIXE 装置で測定された。また、原子吸光法では、試料溶液を還元し水素化されたヒ素を標準添加法で測定した。粉体試料については、硝酸とフッ化水素酸と過塩素酸で分解し、溶液化した後、水試料と同様の方法で原子吸光法で分析した。

Table 1 Arsenic concentration of thermal water and chemical sediments from the Tamagawa hot spring by PIXE and AAS methods. The sample numbers corresponds to the sampling points in Fig. 1.

	Thermal water						Unconsolidated chemical sediments					Consolidated chemical sediments
Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Distance from Ohbuki spring (m)	0	95	100	600	650	700	0	100	150	160	170	100
Temperature (°C)	98	-	71	-	-	-	98	-	-	-	-	-
As content (ppm)	1.8	0.03	0.37	0.11	0.16	0.03	n.d.	18,100	4	180	50	51,100
Analytical methods	PIXE	AAS	AAS	AAS	AAS	AAS	AAS	PIXE	PIXE	PIXE	PIXE	PIXE

7, 9, 10 & 11: Yellowish chemical sediments; 8: reddish chemical sediments

4 温泉水と温泉沈殿物の特徴

大噴からの温泉水と湯川の温泉水・温泉沈殿物・岩石の分析結果を Table 1 に示した。大噴の温泉水 (pH=1.2、T=98°C) のヒ素含有量は、PIXE では 1.8~3.35ppm、原子吸光分析では 2.46~3.23ppm で、両者は互いに類似した値である。これまでの分析報告²⁾³⁾によると大噴の温泉水のヒ素含有量は 1.5ppm~

2.8ppm であり、ほぼ同じ値である。以上のことから大噴の温泉水は 1~4ppm の範囲のヒ素含有量を持つと思われる。大噴の温泉水が 1.8ppm のヒ素を含むとすると、大噴の湧出量(0.9t/min)から、85t/year のヒ素が下流に運ばれていると推定される。大噴から湧出した温泉水は、湯川を流れ下り、大噴から 300 m 地点で大部分の温泉水が中和処理施設へ導入されている。湯川の大噴下流 350m 地点から渋黒沢までの区間では、350m 地点で湯川に合流する各務沢の沢水が主となる。大噴から下流 600m 地点の沢水と合流した湯川のヒ素含有量は、0.16~0.03ppm (pH=2.0~2.2)であった。

大噴と大噴からの熱水が流れ下る湯川には、硫黄を主とする黄色未固結沈殿物が沈殿している。これらは主に、自然硫黄-鱗珪石-クリストバル石-重晶石から構成されている (Fig. 2)。硫黄を主とする未固結温泉沈殿物のヒ素含有量は、大噴では検出限界以下(1ppm 以下)、湯川の大噴下流約 150m、160m、170m の各地点ではヒ素含有量は 3.97~181ppm であった。これら硫黄を主とする現在沈殿しつつある未固結沈殿物は、大噴より遠い下流ほどヒ素含有量が高くなる傾向がある。大噴下流 100m 地点には、未固結赤色沈殿物が、また、ほぼ同じ地点の周囲の地層には固結した黄色の温泉沈殿物が産出する。未固結赤色沈殿物と黄色固結沈殿物の構成物質の組み合わせは、それぞれ、自然硫黄と、自然硫黄-雄黄-鱗珪石である (Fig. 2)。

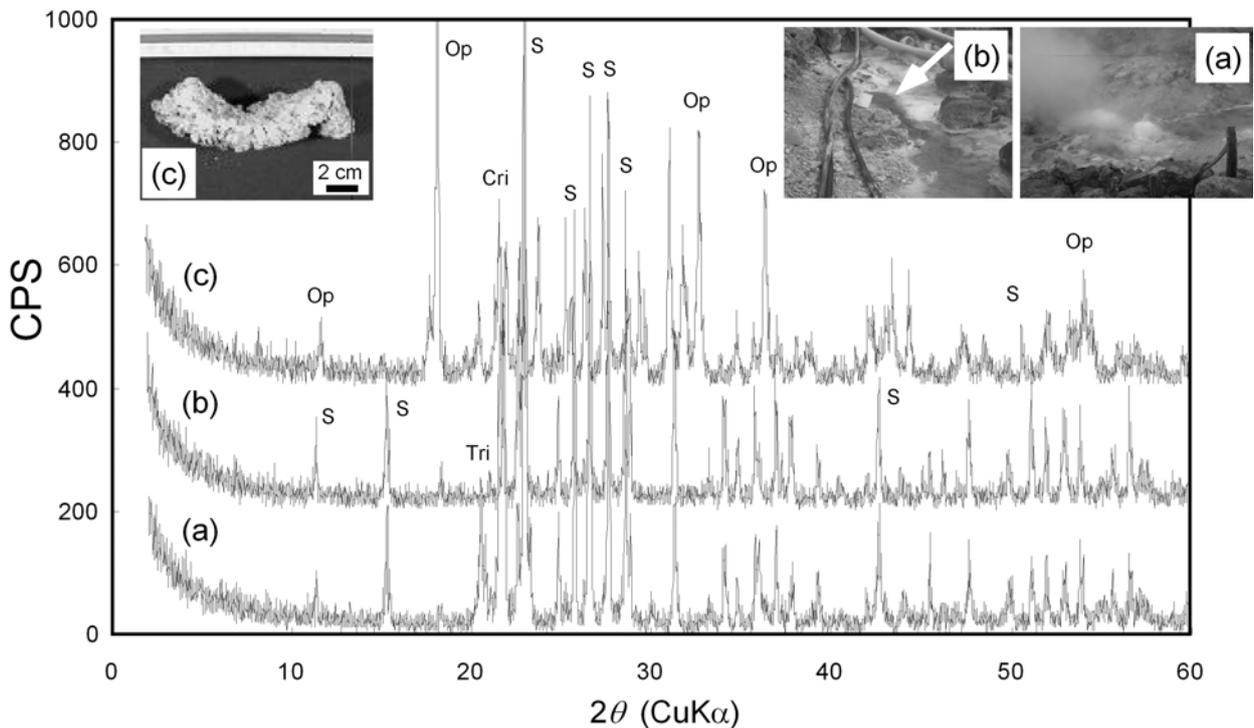


Fig 2. X-ray diffraction patterns of chemical sediments from the Tamagawa hot spring area. 30kv, 16mA. (a) yellowish unconsolidated chemical sediments, (b) reddish unconsolidated chemical sediments (arrow), (c) consolidated chemical sediments.

S: native sulfur, Cri: cristobalite, Tri: tridymite, Op: orpiment.

大噴から 100m 地点の湯川の中に沈殿している未固結赤色沈殿物と同地点の北側の岩盤を形成する固化した黄色沈殿物のヒ素含有量は、それぞれ 18,100ppm、51,100ppm であった(Fig. 1)。このことは、湯川の中に局部的にヒ素が多量に存在する場所があることや、この地点で、長期間にわたりヒ素の沈殿が起こっていたことを示している。

硫黄を主とする未固結沈殿物のヒ素含有量が下流ほど高いので、大噴の温泉水が湯川を流れ下る際に、温度低下のためにヒ素鉱物が沈殿する可能性がある。このことを熱力学的に検討するため、化学種推定プログラム(SOLVEQ)^{5) 6)}を用いて、温泉水中の化学種と各鉱物の飽和度を推定した。計算に用いた大噴の熱水の組成を Table 2 に示した。大噴の温泉水については T=98°C、大噴より下流 160m 地点の湯川の熱水については T=75°C として計算した。その結果、大噴の温泉水では雄黄 (As₂S₃) については不飽和であるのに対し、大噴下流 160m 地点ではほぼ飽和の状態にあると推定される (Fig. 3)。このことは、今回検討した温泉水や温泉沈殿物のヒ素含有量の定性的変化傾向と調和的である。湯川の熱水のヒ素含有量は温度低下に伴うヒ素の沈殿のために大噴の含有量より若干低くなっている可能性はあるが、下流域ではまだかなりの量のヒ素が運搬されている可能性もある。

Table 2 Chemical composition (ppm) of thermal water from the Ohbuki spring.

As	1.8* ¹⁾	H ₂ S	2.982* ⁵⁾
		Cl	4400* ³⁾
Al	186.5* ²⁾	F	80* ³⁾
Na	84.6* ⁴⁾	NH ₄	0.571* ⁵⁾
K	41.4* ⁴⁾	SO ₄	1823* ³⁾
Ca	197.7* ⁴⁾	HBO ₂	132* ⁵⁾
Mg	51.9* ¹⁾	SiO ₂	122.6* ¹⁾
Fe	228.0* ¹⁾		
Mn	1.4* ¹⁾		
Zn	2.0* ¹⁾		
Cu	n.d.* ²⁾		
Pb	2.4* ²⁾		
Sr	0.45* ²⁾		
Ba	1.19* ²⁾		
U	0.006* ²⁾		

*1) PIXE, *2) ICP-MS, *3) Ion chromatography, *4) AAS, *5) Data from Hirukawa *et al.* (1977)⁷⁾

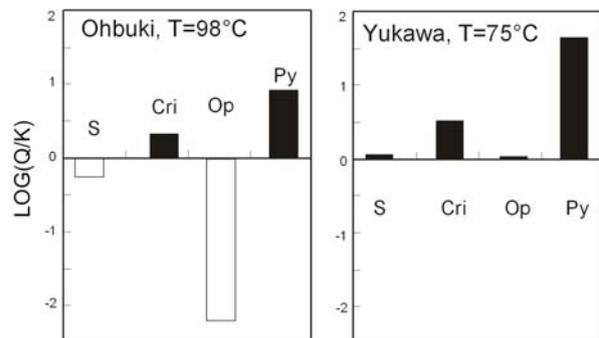


Fig 3. Diagrams showing degree of saturation for minerals consisting of chemical sediments of the Ohbuki spring and Yukawa stream.

S: native sulfur, Cri: cristobalite, Op: orpiment, Py: pyrite.

謝辞 本研究は、科学研究費（奨励）番号 16915027 によって作成された。

文 献

- 1) 安藤正典；公衆衛生研究, 49 (2000) 266.
- 2) Iwasaki, I., Katsura, T., Tarutani, T., Ozawa, T., Yoshida, M., Iwasaki, B., Hirayama, M. and Kamada, M.
Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs, E. Minami ed. (1963) 7.
- 3) Tazaki, K. and Watanabe H., Sci. Rep. Kanazawa Univ., 49 (2004) 1.
- 4) 大場 司；岩石鉱物鉱床学会誌, 86 (1991) 305.
- 5) Read M. H., Geochim. Cosmochim. Acta, 46 (1982) 513.
- 6) 千葉 仁；地熱エネルギー, 10 (1985) 279.
- 7) 比留川 貴・安藤直行・角 清愛；地質調査所報告, No. 257 (1977) 266.