# 蔵王温泉実習と変質作用

山形大学理学部地球環境学科 中 島 和 夫 群馬県明和町役場 新 井 絢 子

1. はじめに

標高約900mに位置する蔵王温泉は古く最上高 湯とも呼ばれ、強酸性の火山性温泉として昔から 知られている。また、源泉周辺は黒色変質、珪化 変質、粘土化変質等を蒙っており、酸性温泉との 関連でどのような作用が起きているのか、非常に 興味深い。山形大学理学部地球環境学科では、源 泉に比較的簡単にアプローチできることから、以 前より源泉周辺で野外実習を行っている。ここで はその概要を紹介し、変質作用の特徴と温泉ので き方について探っていきたい。



図1 野外実習「蔵王温泉」のコースと源泉の位置 温泉は滑落崖の底部から湧出している。

まず、実習では図1のように①~③の地点を観 察する。①では酢川爆裂火口(今田ほか,1987; 東海林・田宮,1990)の崩壊壁の様子、酢川泥流 の様子と地形的な特徴を観察し(写真1、2)、 さらに地すべり対策の様子を観察する(写真3、 4)。地すべり観察地は鴫の谷地沼の横、大森ゲ レンデの下に当たり、地すべり災害とリゾート開 発の関係が懸念されている。②では二度川源泉 付近で新第三紀の堆積環境(湖沼性堆積物と火 砕流)、蔵王火山がもたらした変質作用などを観 察する。③では蔵王火山がもたらした変質作用のう ち、粘土化変質と透明石膏の採取などを行う。④で はアラレ石が産出するが(長澤ほか,1988)、植生に 覆われて観察が困難となったために行っていない。



写真1 樹氷橋付近から瀧山方向を望む(図1①)



写真2 樹氷橋から蔵王温泉川を望む 酢川爆裂火口の崩壊壁と流れ山が観察される



写真3 地すべり対策で掘られた集水井を観察 鴫の谷地沼の横、大森ゲレンデの下に当たり、地す べり災害とリゾート開発の関係が懸念されている。

蔵王温泉は、酸性、塩化物、硫酸塩温泉に属し た典型的な火山性温泉として知られており、総湧 出量が約8,800ℓ/分と県内最大である(東海林・ 田宮,1990)。温泉は酢川爆裂火口内の火口底にあ たる部分に湧出しており(図1,図2)、北から 旧温泉街温泉群、一度川源泉群、二度川温泉群、 三度川温泉群と呼ばれる4源泉群がある。爆裂火 口内は、珪化帯、粘土化帯、黒色変質化帯などの 変質を被っており、鳥兜変質帯と呼ばれている (地質調査所,1976)。酸性泉の湧出メカニズム は、マグマ発散物である高温の二酸化イオウや硫 化水素を含む火山ガスに、溶存酸素に富む火山噴 出物中の地下水が反応し硫酸酸性になって湧出し たものと推定されている(田宮・久間木,1985)。



写真4 樹氷橋に作られた長さ調節用の鉄板 地すべりにより右側から押されたときに鉄板を外し て調節する。

蔵王温泉地域には北から、瀧山変質帯、鳥兜変 質帯、酢川変質帯、祓川変質帯、蔵王沢変質帯、 地蔵(熊野)変質帯がほぼ南北に分布しており(図 3)、地質構造との関連を示唆している(地質調 査所,1989)。温泉が湧出している黄鉄鉱化帯は 一度川から三度川にかけて標高950~1,000m付近 にある。なお、硫酸酸性の強い温泉水は流下して もなお周囲の岩石に変質を与えており、樹氷橋下 流域では透明石膏ができる変質を生じている(図 1③;長澤・大場,1989)。これらの変質帯につ いて、地熱資源としての地化学調査や物理探査は 行われてきたが(地質調査所,1976、1989)、変 質帯における詳しい鉱物組み合わせやそれをもた らした成因などの研究は行われていない。中島・ 新井(2011)では、蔵王温泉二度川源泉群を詳細 に観察し、変質作用の性質を明らかにすることに よって蔵王温泉の成因について言及した。ここで は、その成果を抜粋しながら写真とともに全体像 を探ってみたい。



図2 蔵王温泉地域の地質図(今田ほか,1987に着色)と断面の概念図



図3 蔵王地域における変質帯の分布(地質調査所, 1989)

#### 2. 地質概要と露頭観察

蔵王温泉周辺は先第三紀の花崗岩類を基盤とし て堆積した新第三紀中新世の緑色凝灰岩類(グ リーンタフ)が分布している(図2)。調査地 域のグリーンタフは、成沢凝灰岩部層(吉田, 1985)とされ、成沢凝灰岩部層は模式地である山 形市成沢付近では灰色ないし暗灰色および淡緑色 の凝灰岩ないし凝灰角礫岩からなり、一部は礫質



写真5 源泉付近で概要の説明

砂岩および軽石凝灰岩であるとされる(吉田, 1985)。

二度川源泉に向かって谷を入るとまもなく源泉 の採取場所に到着する(写真5)。この付近では 変質が強く、岩盤に発達したシリカ脈(写真6, 7)や岩石が酸化溶脱していく様子(写真8)を 観察することができる。



写真6 露頭③の様子(源泉の横)



写真7 露頭③ 白い細脈(シリカ脈)が発達している

この付近は変質によって、初生的な岩石構造を 残さないところもあるが、角礫組織を残した凝灰 岩もある。また、二度川中腹部の大きな露頭(図 4④)では植物化石を含む泥岩泥質岩が見られる ので、湖成層であることがわかる。さらに、泥岩 層の間には層理の乱れた軽石質凝灰岩があり、そ の中に炭化した木片が多く含まれていることから



写真8 露頭③で、変質岩の酸化溶脱の様子がわかる。右に行くほど溶脱が進む。

(写真9~14)、火砕流などの高温の火山噴出物 が山体斜面を流れ下り、植物を巻き込みながら湖 に到達して堆積したとみられる。

さらに上流へ行くと、同様に変質帯が広がって いる(写真15,16)。すべて新第三紀の凝灰岩類 が熱水変質により、黄鉄鉱化と珪化作用を受けて いる。



図4 二度川源泉付近のルートマップ



写真9 露頭④の様子 下に凝灰岩層があり、上に泥岩層が乗っている。



写真10 露頭④ 新第三紀の露頭 湖の堆積物(黒色)に凝灰岩(白色)が火砕流となっ て流れ込んでいる



写真11 上の泥岩層を望む 最上位の泥岩層はほぼ水平に堆積しており、静かな 環境で堆積したものと思われる。



写真12 凝灰岩層の中には小さな木炭片が多く見られる



写真13 時にはこのような大きな木炭片も見つかる



写真14 上の泥岩層中には葉の化石があり、湖の堆 積物であることが分かる。



写真15 上流の源泉から露頭⑤と⑥を概観する。



写真16 露頭⑥のクローズアップ パミスなどが白く斑状に変質している。



写真17 源泉横の露頭における変質の様子



写真18 源泉を覆う石垣に付着している硫酸塩鉱物

#### 3. 熱水変質

源泉横の露頭(図4③,写真17)では、熱水変 質の順番や様子がよく分かる。岩盤の内部では黒 色になっていることが多い。これは微細な黄鉄鉱 が生じているためで、蔵王火山の火山性ガスによ り新第三紀の凝灰岩類が変質(黄鉄鉱化)したも のであろう。露頭サンプルをXRD(粉末回折X 線)やEPMA(電子線マイクロプローブ)で観 察した結果、さらに、シリカの白脈、褐色部分の シリカ+アルミナ変質と赤茶色の酸化鉄の変質が 見られる。岩体内部の黄鉄鉱化変質は恐らく酢川 爆裂火口ができたときの酸性ガスの影響であり、 それ以外の白脈や褐色部分は地表付近に露出して 酸性の温泉や大気に触れて生じたものと思われる ので、それぞれを区別して議論する。

(1) 第1段階の変質作用(火山性ガスにより、黒 色変質部の形成)

露頭の内部で観察される黒色変質部を形成した 作用である。露頭表面が白色〜褐色であっても 内部には黒色部が観察されることが多い(写真 17)。ほかに、白色シリカが不規則に散在した斑 状、鉱染組織(写真16)とよばれるものもこの変 質作用に含まれる。

(2) 第2段階の変質作用(地表付近で酸化・酸性 化により褐色~白色変質皮殻の形成)

源泉の露頭付近では、凝灰岩の大部分が褐色~ 白色に変質しているが内部では黒色部も見られ る。このことから、酸化的かつ酸性の温泉水ない し地下水によって、黒色変質岩が二次的に酸化・ 溶脱されてできたものと予想される。褐色部がよ り内側に、白色部が表面に分布していることから

(図5)、白色部は褐色部よりもさらに変質が進 んだものといえる。

#### 4. EPMAによる観察

変質岩の断面をEPMAにより元素濃度マッピ ングを行ったところ、図5、6のような結果と なった。黒色部の中でFeとSが同じところで高濃 度を示す部分は黄鉄鉱であり(図5,FeとS)、 褐色部でFeだけ高濃度部は酸化鉄(XRDではほ とんど検出されないので、非晶質の酸化・水酸化 鉄であると考えられる)である。マッピングの下 部でFeとSが共に無くなっている部分は白色部 に相当しており、この部分では第2段階の変質作 用によりFeとS元素の溶脱が生じていると考え られる。

その他の元素で見れば(図6)、Siは黒色部と 褐色部の境界部分、あるいは白色部に多くなって いる。褐色部分では酸化鉄が多いため、相対的に Siが少なくなっているものと解釈できる。Alは黒 色部と褐色部の境界部付近のやや黒色部側に多く なっている。Tiは内部、外部共にそれほど変化が ない。これはすでに酸化チタン(ルチルなど)と して黒色部の変質段階で生じたものが、酸化変質 ではほとんど分解・移動しないために留まってい るのであろう。

Ca、Mg、Naは黒色部にわずか認められるが、 褐色部~白色部ではほとんど無くなっている。す なわち、これらの元素は第1段階の変質作用で大 部分が溶解し、第2段階においてもさらに溶出し たと思われる。このように溶け出した元素成分 は、温泉水や酢川河川水に流出し、さらには地下 水として周辺地層中に染み渡っていく。

以上から、二度川における変質作用では、アル カリ元素・アルカリ土類元素の大部分の溶脱及び 黄鉄鉱の形成(第1段階の変質作用)やFeとS 元素の溶脱(第2段階の変質作用)が生じている ことが分かる。



図5 変質岩断面のEPMAによる元素濃度マッピング



図7 蔵王火山と温泉形成のモデル図 上:約100万年前に蔵王火山の活動が始まり、火山 性ガスにより岩石が変質した(黄鉄鉱化;第1段階 の変質)。下:約5万年前に大きな火山性爆発によっ て生じた爆裂火口が大気や雨水に触れることにより 酸化変質が進んで蔵王温泉を生んだ。



図6 変質岩断面のEPMAによる元素濃度マッピン グ(つづき)

## 5. 変質作用と温泉の形成

露頭観察により、二度川の変質は大きく2段階 にわたって起きていたことが分かった。第1段階 の変質は地下において、緑色であったグリーンタ フが黄鉄鉱を形成し、黒色化になる変質である。 これは蔵王火山の形成によって、約100万年以降 に酸性の火山ガスが噴出したことに関連する(図 7)。続いて第2段階は、酢川爆裂火口ができた 後、地表へ露出してから黄鉄鉱を構成している元 素も溶脱し、白色化する変質である。これが生じ た時期は約5万年前とされる(阿子島・山野井、 1985)。

#### 第1段階の変質作用

第1段階の変質作用により、新第三紀火山岩中 の磁鉄鉱などが黄鉄鉱へ変質した。第1段階の変 質作用が生じた環境はS-H-O系のpH-Eh図(図8 B)で照らし合わせると、ちょうどH<sub>2</sub>Sの優勢領域 であることから、この変質作用には蔵王火山に含 まれるH<sub>2</sub>Sガスの影響を強く受けたと考えられる。 この変質作用は、例えば次のように表すことが できる。

$Fe_3O_4 + 6H_2S$	$\rightarrow 3 \text{FeS}_2 + 4 \text{H}_2$	$O + 4H^{+} + 4e$	
〔磁鉄鉱〕	〔黄鉄鉱〕	<64kcal>	(1)

すなわち、グリーンタフに火山ガス中のH<sub>2</sub>Sが 加わると(1)式は右に進み、黄鉄鉱ができると共に pHが下がる(H<sup>+</sup>イオンが多くなる)。このとき、 グリーンタフ中の長石・沸石・シリカらの構成元 素であるアルカリ・アルカリ土類元素の多くも溶 脱が生じたのであろう。なお、反応式の後ろにあ る<64 kcal/mol>とは、この反応が左から右へ進 んだ場合、64kcalの発熱反応であることを示す。

## (2) 第2段階の変質作用

さらに、地表付近に露出したあと、温泉水など の酸性水による影響をうけ、地下において形成さ れた黄鉄鉱を構成していたFeとS元素も溶脱し ていき、全体的に白色化し、脆弱な岩石になる第 2段階の変質作用が生じた。

第2段階の変質作用では、 第1段階の変質作用が生じた 環境下から、さらに酸化的・ 酸性的環境下へ変化し、黄鉄 鉱が分解してFeがイオンと なって溶脱したと考えられ る。大気の影響で酸化され、 Feがイオンとして存在する 図8の「第2段階」の領域へ 環境が移行したことにより、 変質が生じたと考えられる (図8Fe<sup>2+</sup>またはHm)。

第2段階の変質作用が生じ た環境下において優勢なS種 はHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>あるいはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であ ることから、この変質作用に は二度川源泉群における泉質 に大きな影響を与えていると 考えられる。このときには次 のような反応が起こったので あろう。 FeS<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + 7/2O<sub>2</sub> → Fe<sup>2+</sup> + 2HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> <266kcal> (2) FeS<sub>2</sub> + 3/2H<sub>2</sub>O + 19/4O<sub>2</sub> → Fe(OH)<sub>3</sub> + 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 4e [水酸化第二鉄 (赤さび)] <426kcal> (3)

蔵王温泉の成分として、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>-</sup>が多量 に含まれており(HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>:1,282mg/kg;SO<sub>4</sub><sup>-</sup>: 1,189mg/kg;東海林・田宮,1990)、上記の考察 と調和的である。すなわち、地下で黄鉄鉱の酸化 分解によって生じた酸性流体によって変質作用 (白色化、褐色化)が起こり、かつ源泉の成分を 規定していると考えられる。なお、反応(2)(3)は全 て発熱反応である。

もちろん、地下深部からの火山性のガスの硫化 水素が酸化されると次のようになる。

 $H_2S + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} <126kcal> (4)$ 

これも発熱反応である。



図8 Fe-S-O-H系の安定関係(Brookins, 1988原図) 第1段階の変質で黄鉄鉱の黒色変質部が第2段階で溶脱(Fe<sup>2+</sup>)または酸化鉄 (Hm, 赤鉄鉱)となって沈殿する。そのときにHSO4<sup>-や</sup>SO4<sup>2-</sup>イオンが安定で あることが分かる。

#### 6. 天然の実験室としての蔵王温泉

なお、この実習では蔵王火山や蔵王温泉にまつ わるさまざまな地質や変質とともに、いろいろな イオウ種を観察する。二度川源泉では、岩盤内部 に発達した黄鉄鉱(FeS<sub>2</sub>)、自然イオウ(S)、源 泉の採取小屋の石垣に見られた鉄明礬など(硫酸 塩鉱物;写真18)、源泉に塩化バリウムを滴下し て硫酸バリウムの白濁が生じる硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2</sup>)、 それから目で見ることはできないが臭いで感じる 硫化水素(H<sub>2</sub>S)や二酸化イオウ(SO<sub>2</sub>)である。 それから図1ポイント③の透明石膏の露頭ではも ちろん透明石膏( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )を観察する。 これらのさまざまなイオウ種を価数の順に並べて みると図9のようになる。最も還元的なのは硫化 水素で、火山体深部から大気の影響が少ない中で 噴出していると思われる。またその影響で生じた 黄鉄鉱も還元的なイオウを持っている。これらが 酸化的な地表水や大気に触れて、さまざまなイオ ウ種に形を変えて沈殿している。このように蔵王 温泉周辺ではイオウ種の変化を見るだけでも火山 作用、変質作用を探ることができ、天然の実験室 としても面白い教材を提供している。

イオウ化合物	イオウの価数	
透明石膏(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	+6	酸化的
鉄明礬石(KFe3(SO4)2(OH)6)	+6	
硫酸イオン(SO4 <sup>2-</sup> )	+6	
二酸化イオウ(SO2)	+4	
自然イオウ(S)	0	
黄鉄鉱(FeS <sub>2</sub> )	-1	-
硫化水素(H <sub>2</sub> S)	-2	還元的

図9 蔵王温泉周辺で見られるイオウ種

## 7. おわりに

上記のように、地下内部で起きている黄鉄鉱を 形成する第1段階の変質作用(反応(1))、地表付 近で起きている第2段階の変質作用(反応(2)(3)) の全ての反応で発熱反応であることが分かる。 黄鉄鉱の分子量は約120g/molであり、比重が約5.0g/ cm<sup>\*</sup>であるから、約24cm<sup>\*</sup>(一辺が2.9cmのサイコロ 大)の黄鉄鉱が酸化されると、反応(3)の場合は 426kcalの熱が発生する。これは、ご飯では約250 g、食パンでは約160g、カップ麺約100gに相当 する。20℃の水1リットルを蔵王温泉の平均的な 湯温である50℃に加熱するためには30kcal必要な ので、例えば反応(3)の場合は8.5gの黄鉄鉱(お よそ1.2cmのサイコロに相当)が酸化分解すると 発生する熱量に等しい。もちろん黄鉄鉱ができて それがさらに酸化分解されるだけではなく、火山 ガス中のH<sub>2</sub>Sが直接酸化されて硫酸イオンになる だけでも発熱される(反応4)。このような化学 反応が複雑に絡み合って、蔵王温泉の熱を発生さ せていると考えられる。

なお、湯量が多いことについては、爆裂火口内 の低地からお湯が出ていることを考慮すると、山 体崩壊に伴って大きな窪地ができているのでその 部分の水頭圧が低く、地下水が集中して流れ込ん でいると推定できる。地下水はカルデラ内に降っ た雨だけではなく、地蔵岳〜熊野岳の尾根近くに 降った雨も引き寄せることになり、大量の地下水 は爆裂火口内に集中することが可能であろう。地 下水がゆっくりと変質帯の内部を流れるときに硫 化水素や黄鉄鉱を酸化させ、たっぷりのSO4<sup>2</sup>成 分を含んだ酸性温泉に変化して湧出すると想像し ている。

なお、近隣諸県で大きな地震が起きたり、大雨 で源泉周辺の土砂が崩れたりした後には源泉の湯 温が上昇すると聞いた。これは地震によって変質 帯内部に亀裂が入ったり、新たな黄鉄鉱を含んだ 露頭が露出することによって酸化反応が進んで湯 温が上昇すると考えて矛盾がない。

## 引用文献

- 阿子島功・山野井徹(1985)蔵王火山西麓の酢川泥流の発生年代.東北地理,37,159-165.
- Brookins, D. G. (1988) Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer-Verlag, 17, 81, 176p.
- 地質調查所 (1976) 全国地熱基礎調查報告書, No. 24蔵王, 180 p.
- 地質調査所(1989)日本の主要地熱地域の地質と 温泉・変質帯分布.地調報告、第270号、253-

267.

- 今田 正・大場与志男・土肥浩巳・玉井ます美
  (1987)山形市東部、竜山火山の地質と岩石.
  岩石鉱物鉱床学会誌, 82, 345-351.
- 長澤一雄・大場与志男(1989)蔵王温泉酢川変質 帯から産出した透明石膏,山形県立博物館研究 報告,10,43-45.
- 長澤一雄・大場与志男・加藤 啓(1988) 竜山火 山の火砕岩からのアラゴナイトの産出。山形県 立博物館研究報告, 第9号, 61-65.
- 中島和夫・新井絢子(2011)蔵王温泉二度川源泉 群における変質作用.山形応用地質、第31号、 63-68.
- 田宮良一・久間木国男(1985)蔵王火山周辺の温 泉.山形県総合学術調査会報告書.蔵王連峰.
- 東海林辰雄・田宮良一(1990)温泉今昔物語,地
   熱エネルギー, Vol. 15, No. 3, 241-248.
   吉田三郎(1985)5万分の1地質図幅説明書.
- 山形-川崎,2-4.