蔵王温泉周辺、酢川・蔵王川の川砂調査

山形大学理学部地球環境学科　中　島　和　夫
神奈川県逗子市立逗子中学校　本　木　晋一朗

1．はじめに

山形市蔵王温泉は、県内最大湧出量を誇る火山性の温泉である。蔵王火山は奥羽脊梁山脈上に発達した山形・宮城両県にまたがる活火山で、その中腹にある山体崩壊（酢川爆裂火口）の底から強い酸性の温泉を湧出する。源泉の一部はいくつかの河川に流れておりその河川は合流し、酢川として一つの河川になる。よって酢川は温泉の影響を受けて酸性河川となっている。

また、蔵王川の上流である蔵王沢にはかつて硫黄を採掘していた蔵王鉱山があり、採掘跡は崩壊して斜面が剥き出しになっており、露出した岩肌には大量の硫黄が沈殿している（中島・亀卦川、本報告書）。

酢川周辺の地質は、酢川泥流（市村，1957）の堆積物が広く分布している。酢川泥流は、堆積物の特徴から岩屑流と考えられ、発生年代は約５万年前と推定されている（阿子島・山野井，1985）。岩質は、瀧山起源の玄武岩質の岩塊が多く、概ね変質を受けて褐色を呈している。また、酢川泥流内には粘土変質帯、珪化帯、黒色変質帯の３つの変質帯が分布している（今田ほか，1987；長澤・大場，1989）。

2．調査地域

研究地域の酢川は山形市南東部に位置する蔵王山の山体崩壊内から蔵王温泉街を通り、山形市西部を流れる須川に合流する河川である。また、須川の一部と、酢川と同様に蔵王火山から須川に流れる蔵王川や、蔵王火山の麓から須川に流れる石澤川についても調査を行った。研究地域の地質図と各河川の位置については図１のようになる。

蔵王山は花崗閃緑岩と、それを覆う新第三紀層を基盤とし、その上に堆積した安山質溶岩や砕屑物などの火山性物質からなり、東向の爆裂火口を囲む外輪山である（神保，1985）。酢川および蔵王川は第四系火山噴出物よりなる火山群（瀧山、鳥兜山、熊野火山、横倉山など）に囲まれている。

酢川泥流は、蔵王温泉背後の爆裂火口から流出したもので、ほぼ酢川沿いに西流している。この泥流に含まれる安山岩塊の多くは瀧山溶岩（主に玄武岩類）と鳥兜溶岩（主に安山岩類）から供給されたもので、カンラン石複輝石安山岩または含カンラン石複輝石安山岩である（神保，1985）。

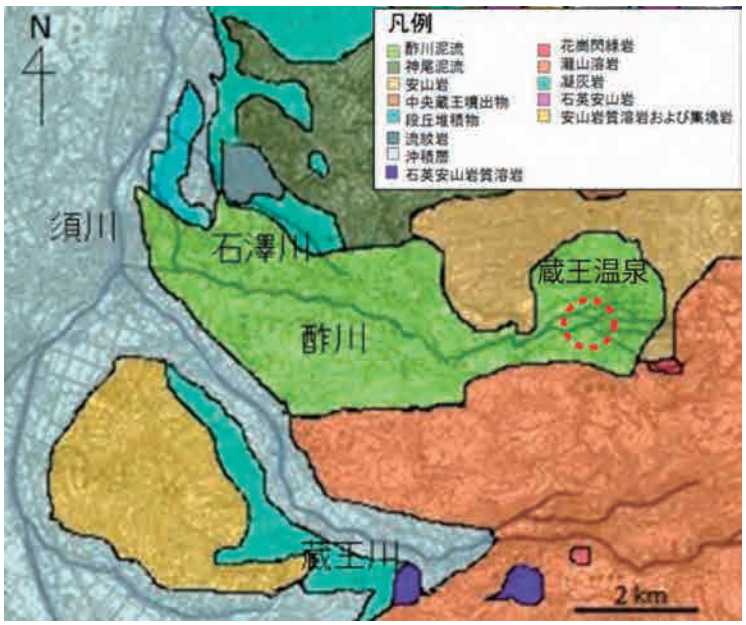

図１　酢川周辺の地質図（神保，1985、吉田，1985を参考に作成）

３．分析方法

河川堆積物試料と岩石試料を採取し、Ｘ線回折（XRD分析）と粉末ブリケット法を用いた蛍光Ｘ線分析（XRF）を行った。

酢川の本流、支流、蔵王川の本流、支流、石澤川の本流、須川の本流に沿って計48個の試料を採取した（図２ａ，２ｂ）。そのうち河川堆積物試料が23個（サンプル番号：SK- １～23）、岩石試料は25個である。また、酢川の上流に位置する瀧山、鳥兜山から計３個の岩石試料を採取した。すなわち合計51個の試料を採取した。なお、どちらの図も河川堆積物は採取した時に測定した河川水のpHによって色分けして示す。また、代表的な地点の様子の写真を図３に示す。

河川堆積物の場合、まず、細かい砂が堆積している河床から河川堆積物を採取する。採取した試料を、網目が２mm程の篩で水洗しながら粗い砂礫を取り除く。岩石の場合、露頭が見られる場所では露頭から採取し、見られない場所では転石を採取した。

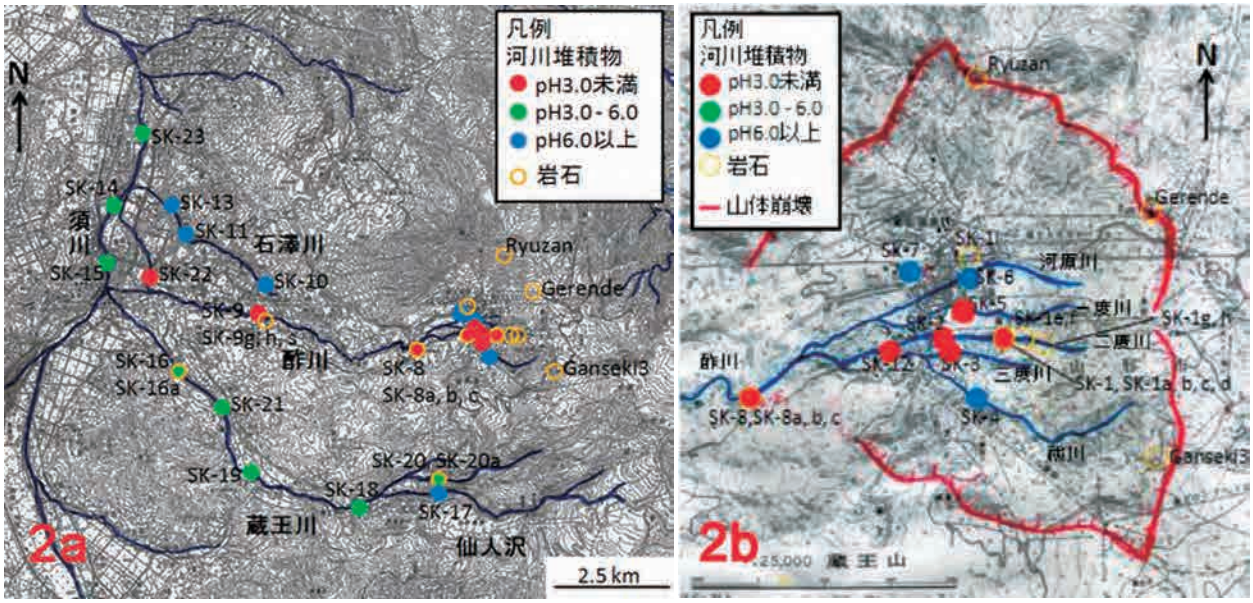

図２　サンプリング地点

図３　酢川と蔵王川のサンプリング地点の様子

図3　酢川と蔵王川のサンプリング地点の様子（つづき）

(a) SK- 2，蔵王温泉街、二度橋周辺、源泉や温泉街から流れた河川水が勢いよく流下する。(b) SK- 7，竜山ゲレンデの麓で調査する。(c) SK- 8，樹氷橋の少し上流部。両岸に変質した酢川泥流堆積物が広がる。(d) SK-14，山形市黒沢温泉周辺の須川の様子。河原の礫が赤茶けている。(e) SK-20，上山市山川牧場周辺の蔵王川。pH 3.0であるが河川周辺は赤茶けていない。(f) SK-18，上山市堀切周辺の蔵王川の様子。河床の礫は少し赤みがかっている。(g) SK-19，上山市永野周辺の蔵王川。河床がかなり赤みがかっている。(h) 上山市神明神社の下方。広い河原の礫は赤くなっている。

４．結　果

４．１　河川堆積物の化学的特徴

河川堆積物のXRF結果を用いてSiO_2と各元素の相関図を作成した（図４）。河川堆積物は酢川と蔵王川に分けて検討したところ、酢川の場合、SiO_2は下流にいくにつれて減少する傾向にある（図５）。Fe_2O_3、P_2O_5は下流にいくにつれて増加する傾向を示す。Al_2O_3、CaO、K_2O、MgO、MnO、Na_2O、TiO_2、は下流にいってもほとんど変化なし、または少しの増加の傾向を示す。また蔵王川の場合、下流にいくにつれてSiO_2はやや増加、K_2O、MnO、Na_2Oは下流にいくにつれて増加する傾向にある。Al_2O_3、P_2O_5は下流にいくにつれて増加する傾向にある。CaO、Fe_2O_3、MgOは下流にいくにつれて減少する傾向にある。TiO_2はほとんど変わらない傾向にある。

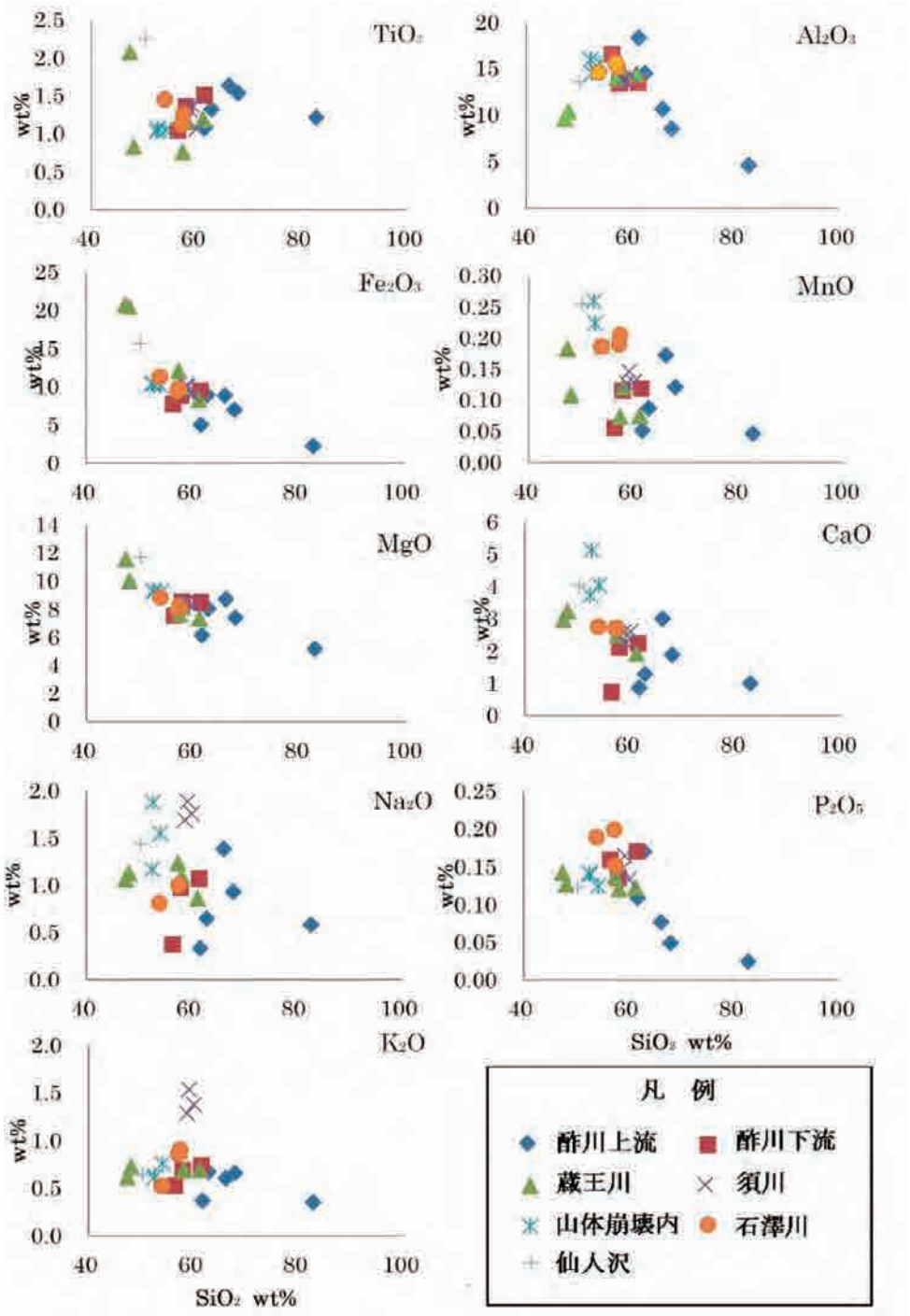

図４　川砂の主成分化学組成

また、源泉と他地域の違いが明瞭であり、源泉では他地域に比べSiO_2とTiO_2が高いことが分かる。それ以外の元素は源泉で低くなっている。これは、酸性温泉水による変質によって、岩石や堆積物中の元素（特にアルカリ元素、アルカリ土類元素）が溶脱していることによる。TiO_2は難溶性の不動元素なので、変質によっても溶脱されずに相対的に高く残っていることが分かる。

その中で酢川について元素の傾向は次ようになった。SiO_2は下流域にいくにつれて減少する傾向がある（図５ａ，５ｂ）。Al_2O_3は下流域にいくにつれて増加する傾向がある。Fe_2O_3、P_2O_5は源泉域から中流域にいくにつれて増加し、中流域から下流域にいくにつれて減少する傾向がある。CaO、K_2O、MgO、MnO、Na_2Oは全体的に変化がないかまたは多少増加する傾向がある。

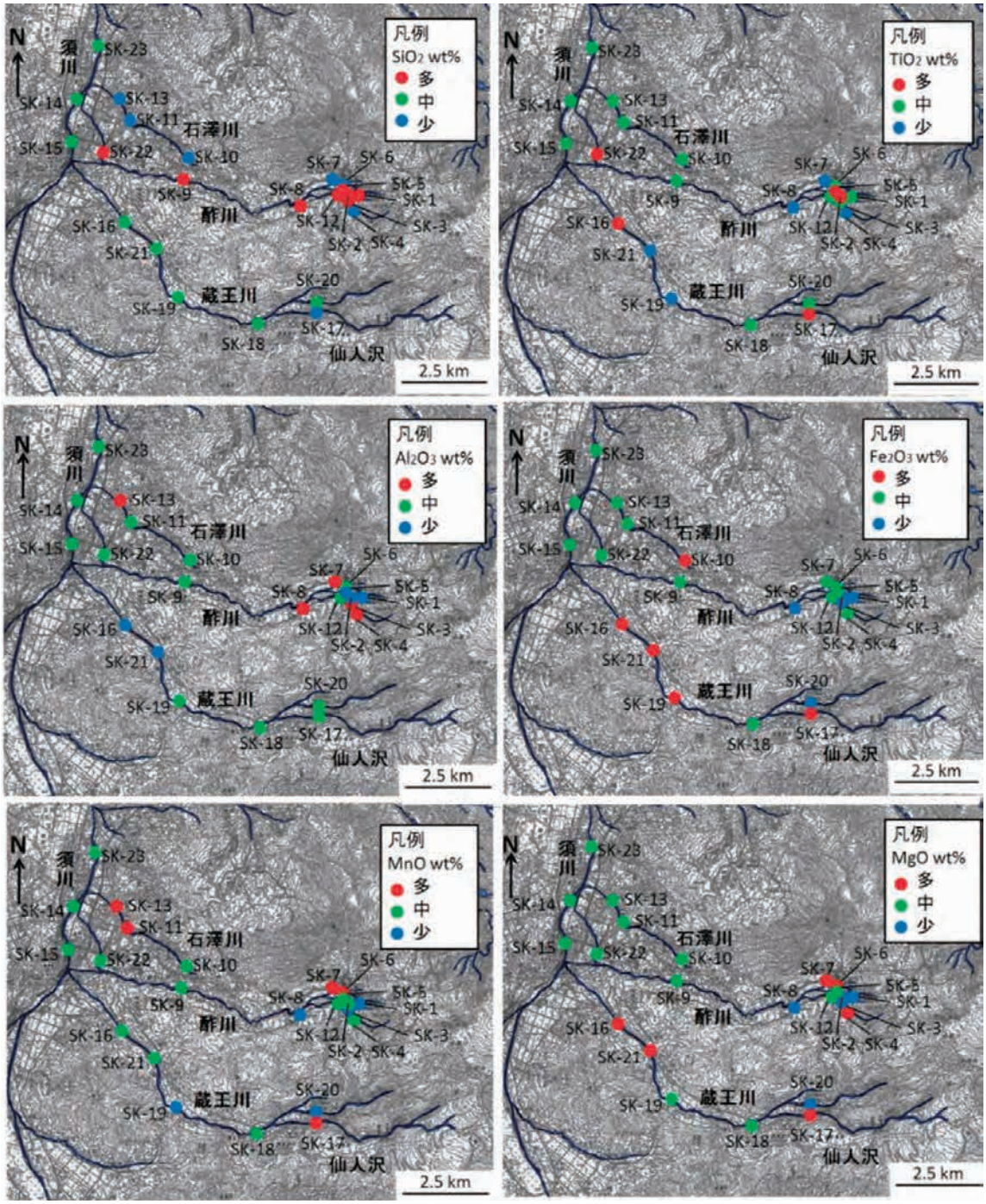

図５ａ　川砂の主成分化学組成の分布

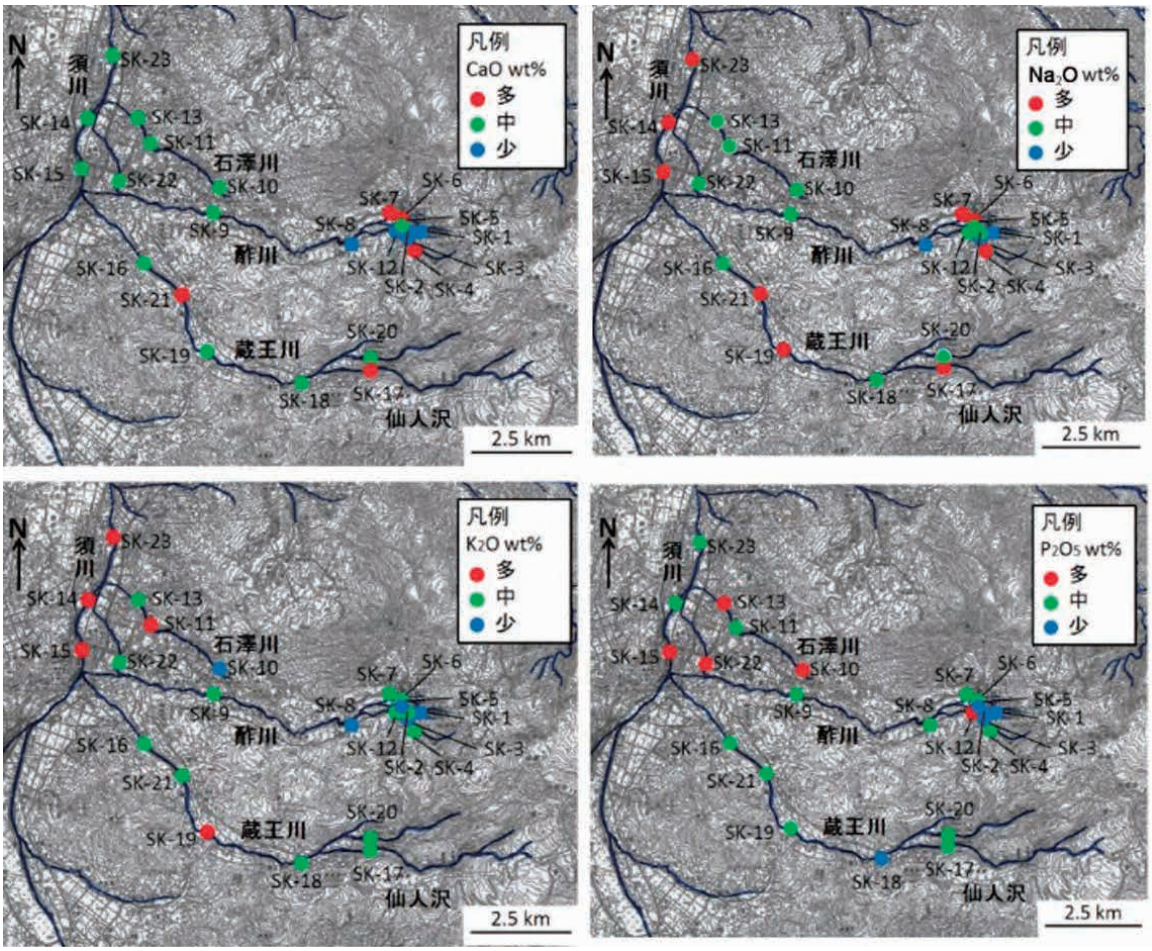

図５ｂ　川砂の主成分化学組成の分布（つづき）

４．２　岩石の化学的特徴

岩石のXRF結果を用いてSiO_2と各元素の相関図を作成した（図６）今回分析した岩石試料は酢川泥流と中央蔵王噴出物を起源とした岩石である。山体崩壊内と酢川上流の１地点が強く変質を受けているのでそれらを除けば、玄武岩質安山岩～安山岩の組成に類似する（例えば、今田ほか, 1987）。

岩石の化学組成から、酢川上流ではSiO_2成分が非常に多く、他の成分が非常に少ないことが分かる。これらの地域では酢川の酸性水によって岩石が大きく変質していると思われる。

４．３　XRD分析結果

河川堆積物と岩石についてXRD分析結果から同定された鉱物のうち、代表的な石英、斜長石、粘土鉱物、黄鉄鉱の関係を図７に示す。数値は石英指数を取ってあり、石英の最強線（102）のX線カウント数に対するそれぞれの鉱物の最強線の比を%で示したものである。およその相対量を示すが、鉱物はそれぞれの結晶構造によって強度比が異なるので、数値自体の絶対値にはあまり意味がないが、それぞれの鉱物の相対比は鉱物の量比に対応している。

河川堆積物では石英などの珪酸塩鉱物や粘土鉱物がどの試料にも含まれていることがわかった。同様に長石類もどの試料に含まれているが、割合は珪酸塩粘土鉱物に比べると少量である。また、カオリナイト（酸性の中温）、モンモリロナイト（弱酸性～中性）、ハロイサイト（酸性の低温）のような酸性熱水変質で生成される鉱物を含む試料が多くみられた。黄鉄鉱も多くの試料に含まれ、これは酸性で還元的な環境を示す指標となる。

河川堆積物についての鉱物同士の相関をみると（図７）、石英と斜長石はほぼ逆相関にある。こ

れは石英は花崗岩質岩に多く由来し、斜長石は安山岩類に由来するので、起源物質の違いを主に反映していると思われる。石英と粘土鉱物は石英が最も多い一点を除けばほぼ正の相関になっている。このことは花崗岩質岩が風化して粘土鉱物が多く生じているためと考えられる。斜長石と粘土鉱物は逆相関となっており、粘土鉱物は主に斜長石の風化によって生じていると思われる。また、黄鉄鉱は酢川上流や蔵王川において多く生じていることが分かる。

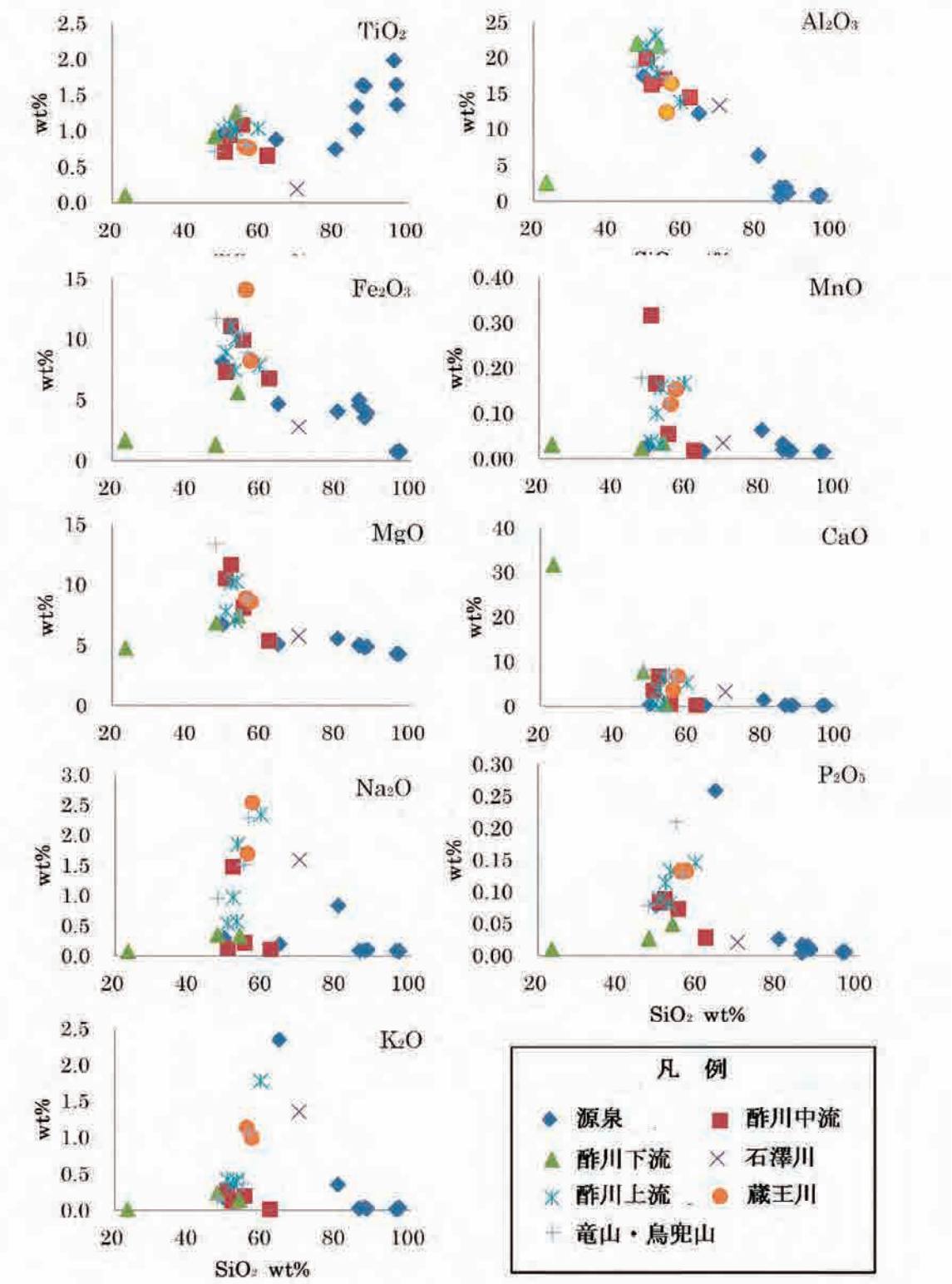

図６　露頭岩石の主成分化学組成

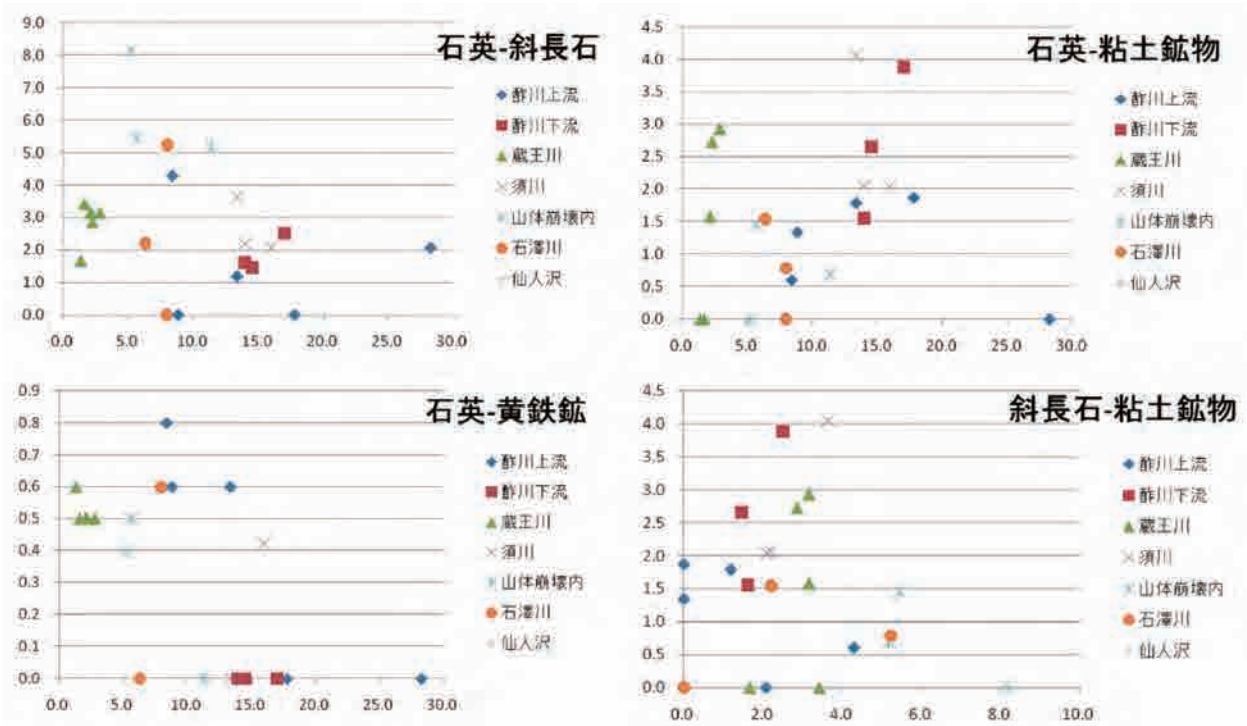

図７　河川堆積物の鉱物組成の相関
（それぞれの見出しの左側の鉱物がグラフの横軸）

５．考　察

pHは１上がると水溶液中の金属の溶解度が約１/1000になる。また、酸化還元電位（ORP）は高い値が酸化的環境を示し、低い値が還元的環境を示す。これらを踏まえて、河川堆積物と岩石のXRF結果、XRD分析結果や水のpH、ORPから、溶脱作用と沈殿作用の関係性を考察にする。特に、酢川と蔵王川に関しては上流から下流にかけてpHとORPの変化と、河川堆積物中の各元素の存在度の変化の関連性について考察を行った。

５．１　酢川における溶脱作用

全体の傾向として、図８から源泉付近ではSiO_2が80%以上であり、酸性変質によって他の成分が溶脱してSiO_2が相対的に高くなっていることが分かる。

SiO_2、TiO_2、MnO、Na_2O、CaOはSK－８地点が最も量が少なくなっている。SK－８地点は他の地点に比べてpHが急に上がっている。このことはこの付近で岩石や堆積物と河川水が大きく反応し、上流の酸性度が中和されていることを意味する。SK－８地点では両岸の露頭が大きく崩れ、崩壊物が直接河川に流れ込んでいる様子が分かる。

特にAl_2O_3はpHの変動とよく対応している。Alは酸性領域では溶け、中性領域（pH ５～９）では水にはほとんど溶けない。SK－８付近のpHの上昇に伴い、Alが溶脱されずに川砂中に残っていると思われる。

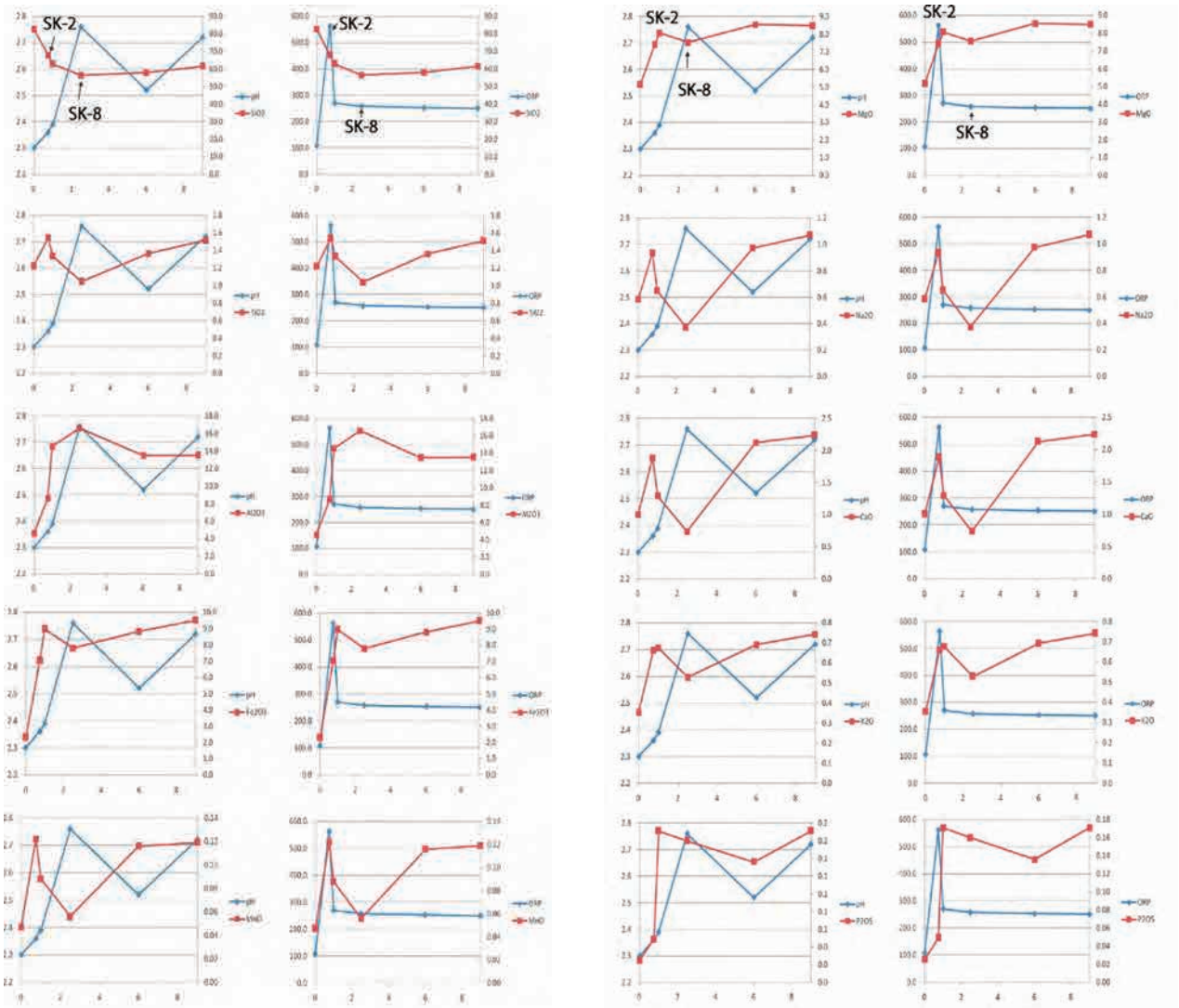

図８　酢川における川砂のいくつかの元素濃度変化
横軸は最上流部からの距離 (km)、左側：各成分含有量とpHの変化、右側：各成分含有量とORPの変化。

５．２　酢川における沈殿作用

図８からFe_2O_3、MgO、K_2O、P_2O_5は全体的に下流にいくにつれて量が増える傾向がある。これは下流にいくにつれてpHが上がるため、その影響で沈殿したのではないかと考えられる。また、多くの元素がORPの最も高いSK－２地点で沈殿する量が多いのは、酸化的環境になったのが原因だと考えられる。特にFe_2O_3はSK－２付近で一気に上昇し、その後も高い値を維持している。これは、写真にあるように（図３）、下流ほど河床の礫や河岸が赤茶けている現象と対応していて、酸性の酢川が下流ほど酸化的になって溶けた鉄分が酸化鉄となって沈殿したものと考えられる。

５．３　蔵王川における溶脱作用

蔵王川では下流にいくにつれて図９のようにpHが上がって、ORPは減少して還元的環境になっていく傾向がある。これは図３，10のように、蔵王川は酢川に比べて川幅が広く流速も比較的遅いため、細粒の堆積物が沈殿しやすく、攪拌が起こらずに、長い時間堆積したので還元的になったと考えられる。

SiO_2は全体的に下流にいくにつれて減少しているので、溶脱している可能性がある。

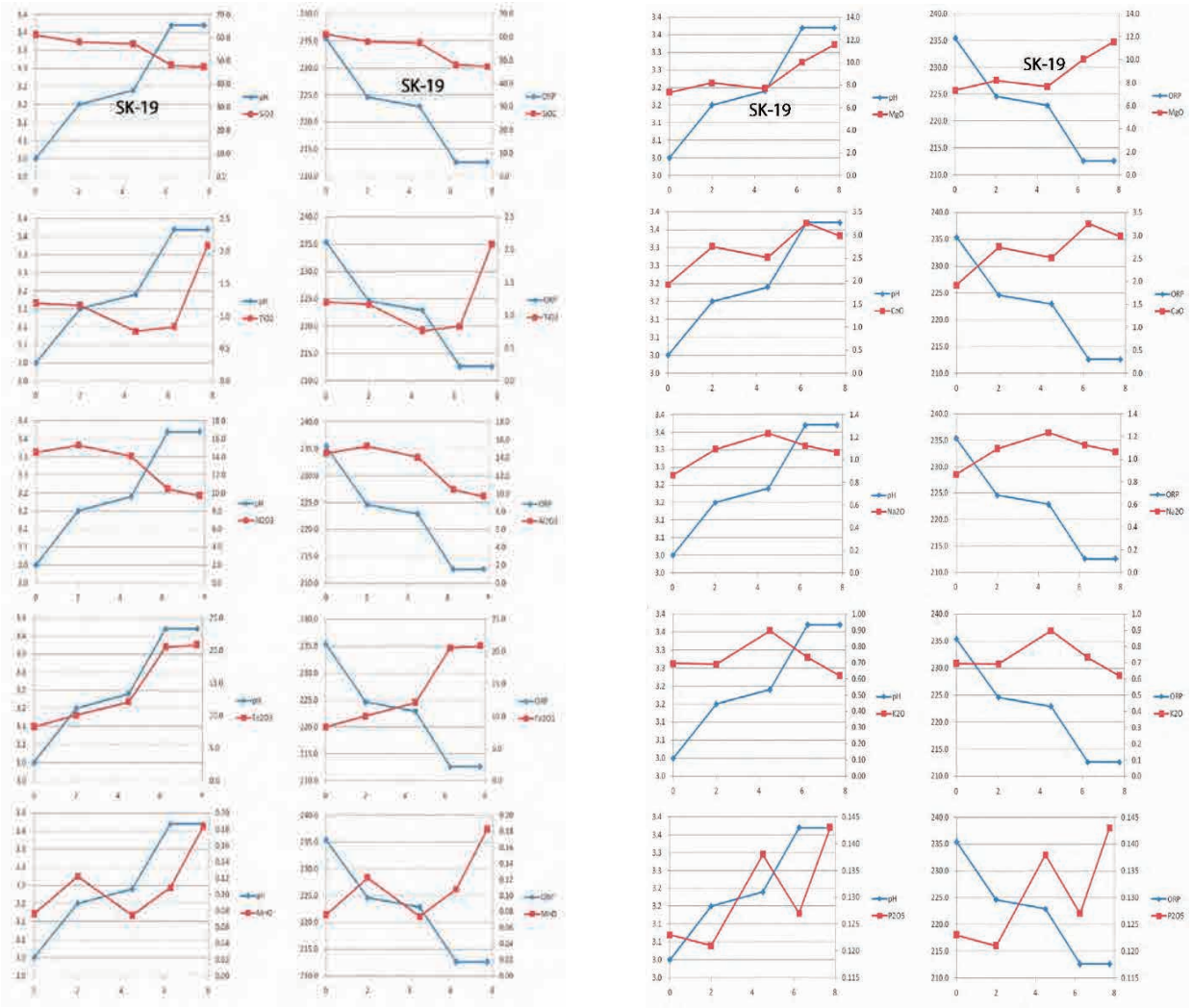

図９　蔵王川における川砂のいくつかの元素濃度変化
（横軸は最上流部からの距離, km）

図10　蔵王川の３地点の様子
下流に行くほど礫が赤茶けている。

5．4　蔵王川における沈殿作用

Fe_2O_3、MgOは全体的に下流にいくにつれて量が増加しているので、沈殿していることがわかる。図10のように河川中の岩石は赤茶色に変色し、酸化鉄が多く沈殿していることがわかる。よって、Fe_2O_3の沈殿を顕著にみることができる。

5．5　Fe_2O_3の溶脱と沈殿の検討

Fe_2O_3については酢川、蔵王川でpH、ORPについて変化の様子が顕著にみられたので、ここで詳しく検討する。図11で示すように、サンプルのほとんどがFe^{2+}領域に分布しているが、下流にいくにつれて領域の境界が狭い所に分布する傾向にある。よって、主に溶脱しているが、SK－２ではORPの影響でFe_2O_3（赤鉄鉱）領域に近づき、沈殿し、蔵王川ではpH、ORPの少しの変化でFe_2O_3、FeS_2（黄鉄鉱）領域に近づいて沈殿していると考えられる。SK－１ではFeS_2領域に分布していることと、SK－１の岩石のXRD分析結果の黄鉄鉱があることと一致する。

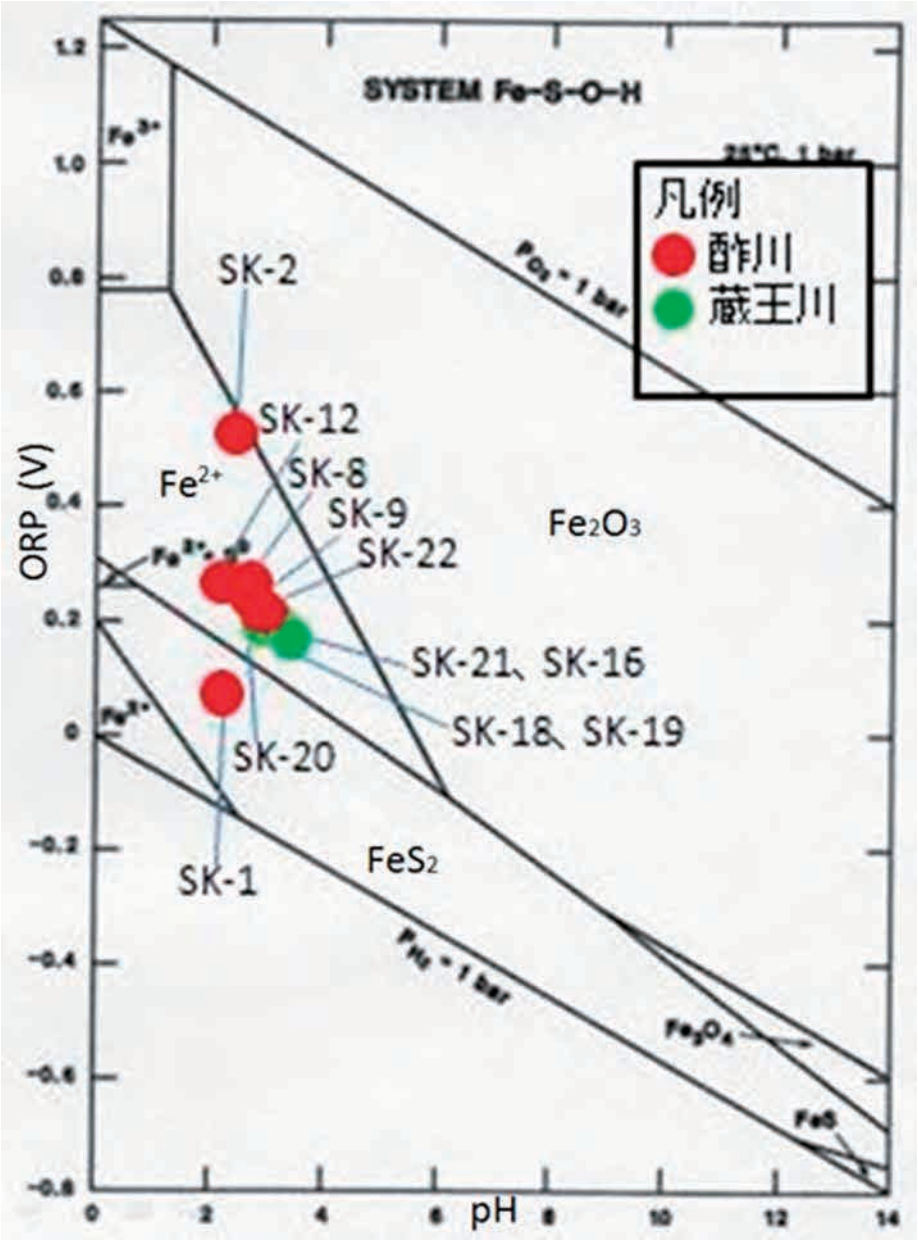

図11　Fe-S-O-H系のpHと酸化還元電位（ORP）の関係図と実測値（Brookins, 1988原図）
酢川は蔵王川よりやや酸性で広いORP領域にあることが分かる。

６．まとめ

酢川流域の23の河川堆積物試料と28の岩石試料の主成分10元素、微量成分15元素について蛍光X線分析を行った結果次のことが分かった。

⑴　酢川では源泉地域のpHが2.3程度であったものが、樹氷橋周辺で2.8程度まで上昇し、その後多少上昇・下降を行いながら下流の須川へと合流する。蔵王川のpHは上流の3.0程度であったものが下流に行くにつれて、徐々に上昇し、3.4程度となって須川に合流している。これらのpHの上昇は主に河床付近の岩石や堆積物と反応を起こしながら下流へと下っていると考えられる。

⑵　酸化還元電位（ORP）は、酢川では源泉地域で強い還元であったものが、温泉街を抜けるあたりで一気に上昇し、その後やや低いまま下流へと下っている。これは温泉街を出るあたりで河川の流速が増し、空気と触れることによって酸化しているものと考えられる。蔵王川では下流に行くにつれて徐々に還元的になっている。これは、河川が比較的ゆったりと流れており、堆積物があまり攪拌されずに沈殿しているためと考えられる。

⑶　酢川における河川堆積物の化学組成では、源泉から下流に行くほど、SiO_2が減少し、Al_2O_3やFe_2O_3が増加している。これは、源泉地域で強酸性の温泉のためにアルカリ元素、アルカリ土類元素等が溶脱して、相対的にSiO_2成分が高くなっていたものが、下流ではそれが回復し、あるいはSiO_2自体が徐々に溶脱していると思われる。

⑷　蔵王川における河川堆積物の化学組成では、SiO_2とAl_2O_3が減少し、Fe_2O_3、MgO、CaOが増加している。これは、酸性の河川水に長く堆積物がさらされることにより、SiO_2とAl_2O_3がともに溶脱し、その他の成分が相対的に増加したものと、Fe_2O_3については、下流に行くにつれて酸化度が増加し、酸化鉄として沈殿したものと考えられる。

⑸　岩石の化学組成では、酢川上流地域で変質が進み、相対的にSiO_2成分が高くなっていた。珪化変質作用を蒙っていると思われる。

⑹　河川堆積物のXRD分析から、石英と斜長石は負の相関にあり、これは主に周辺地質を反映していると考えられる。また、斜長石と粘土鉱物も負の相関がみられ、これは斜長石が変質して粘土鉱物に置換していることを示している。

これらのことから、蔵王温泉を起源とする酢川と蔵王硫黄鉱山の影響が強い蔵王川の両酸性河川は周囲の岩石やと反応しながら流下し、酸性度をあまり下げることなく須川となって合流していることが分かる。

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, 176 p.

市村　毅（1957）蔵王火山の地質学的研究（第４報）．東大地震研彙報，35，573－593.

神保　悳（1985）５万分の１地質図「上山」及び度説明書. 山形県.

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書，10，43－50.

吉田三郎（1985）５万分の１地質図「山形―川崎」及び度説明書．山形県.