

## 山梨県の増富地域における酸性河川および単純酸性冷鉱泉

望月映希<sup>1)\*</sup>, 鶴田美美<sup>1)</sup>, 大森雄貴<sup>2)</sup>

(令和5年6月5日受付, 令和5年8月28日受理)

Acidic River and Acidic Cold Spring in  
the Masutomi Area, Yamanashi PrefectureEiki MOCHIZUKI<sup>1)\*</sup>, Fumi TSURUDA<sup>1)</sup> and Yuuki OOMORI<sup>2)</sup>

## Abstract

We discovered acidic river system (pH 2.9-4.9) with sulfuric acid in the Masutomi area of Yamanashi Prefecture. As a result of additional survey on one of the acidic spring water, it became clear that the water quality corresponds to the acidic and iron-bearing simple cold mineral springs and simple acidic cold mineral springs in terms of Standard Methods of Analysis for Mineral Springs, Japan. It was suggested that the origin was meteoric water and hydrothermal deposits.

Key words : Masutomi area, acidic river, acidic spring, acidic water origin

## 要 旨

山梨県北杜市須玉町, 増富地域の小尾地区内を調査したところ, 今までに知られていない pH4 程度の硫酸酸性の河川と, その硫酸源の一つである pH2.9~4.9 の湧水を発見した. 酸性の湧水の1つをさらに調査したところ, 鉱泉分析法指針(平成26年改訂)に定める酸性・含鉄一単純冷鉱泉, 単純酸性冷鉱泉に相当する水質であることが明らかとなった. また, 温泉水の起源は天水であり, 温泉成分の起源は付近に埋蔵されている熱水鉱脈鉱床であると示唆された.

キーワード: 増富地域, 酸性河川, 酸性鉱泉, 酸性水起源

<sup>1)</sup>山梨県衛生環境研究所 〒400-0027 山梨県甲府市富士見 1-7-31. <sup>1)</sup>Yamanashi Institute for Public Health and Environment, 1-7-31 Fujimi, Kofu City, Yamanashi Prefecture 400-0027, Japan. \*Corresponding author

<sup>2)</sup>山梨県衛生薬務課 〒400-8501 甲府市丸の内 1-6-1. <sup>2)</sup>Yamanashi Prefectural Environmental Health and Pharmaceutical Division, 1-6-1 Marunouchi, Kofu City, Yamanashi Prefecture 400-8501, Japan.

## 1. はじめに

山梨県北杜市須玉町小尾・比志地区で構成される増富地域の代表的な温泉の泉質は、pH6 付近のナトリウム-塩化物泉（等-高張性中性低温泉）であり、源泉により多寡はあるが  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $^{222}\text{Rn}$  を含有し、源泉周辺に鉄を含む赤褐色の沈殿物を生じることが知られている（中井, 1938）。

温泉水中の  $^{222}\text{Rn}$  濃度日本最高値が増富温泉で観測されたことが示す通り（Kuroda, 1944；野口, 1979），増富温泉水に含まれる  $^{222}\text{Rn}$  の含有量は全国屈指であり、少なくとも大正 3 年（謝, 1914；Ishizu, 1915）から多くの調査や研究の対象となっている。

著者らは過去に増富地域の未利用源泉の調査を行った（望月ら, 2020）。その一環として、令和 2 年 5 月 21 日に、小尾地区内の河床が赤く変色している本谷川右岸支川（以下、本件河川という。）の水を採水し、帰所後に分析したところ、pH4.10（ガラス電極法）を記録した。その後本件河川の同一地点においておおむね 3 か月ごとに調査したところ 6 月 25 日に pH4.29、9 月 3 日に pH4.12、12 月 10 日に pH4.14、令和 3 年 3 月 4 日に pH4.16 と継続的に酸性を示した。

そこで、本件河川の酸性化の原因を調査するため、その流域を踏査したところ、酸性化の原因の一つと推定される複数の酸性湧水を発見した。さらに、そのうち一つが単純酸性冷鉱泉に相当することが明らかになったのでここに報告する。

## 2. 調査方法

一次調査として、本件河川を本谷川との合流地点から遡上しながら携帯型 pH 計（東亜 DKK, HM14P）、携帯型電気伝導率計（東亜 DKK, CM-11P）を用い定期的に河川水 pH、電気伝導率（EC）を測定し、一部地点では採水した。河川の合流が認められた地点では、全ての合流河川の pH を測定し、酸性河川があればさらに遡上して調査した。本件河川に流入する湧水は pH を測定し、酸性の湧水であれば採水した。比較の為、本谷川雁音橋下流の水も調査した。なお、一次調査においては pH が 5 未満の水を酸性として扱った。

採水した試料について pH（ガラス電極法：堀場製作所, F-24）、EC（交流二電極法：東亜 DKK, CM-30R）、 $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ （イオンクロマトグラフ法：島津製作所, LC-20）、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ （イオンクロマトグラフ法：島津製作所, LC-10）を測定した。一部試料は総 Fe（原子吸光光度法：島津製作所, AA-7000）も併せて測定した。また、特に EC が高い湧水については  $^{222}\text{Rn}$ （ゲルマニウム半導体検出器による温泉水中ラドン濃度測定方法：SEIKO EG&G, GEM20-70）も併せて測定した。

また、一次調査の結果、療養泉に該当しうる湧水について、二次調査として、泉温（標準温度計）、気温（ガラス棒状温度計）、知覚的試験（官能試験）、密度（比重瓶）、pH（ガラス電極法）、EC（交流二電極法）、蒸発残留物（110℃）、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ （イオンクロマトグラフ法）、 $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{B}$ （ICP-MS 法：Agilent, 7900 ICP-MS）、 $\text{SiO}_2$ （モリブデンイエロー法）、 $\text{H}_2\text{S}$ （酢酸カドミウム法）、 $\text{CO}_2$ （容量法）、 $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ （分離滴定法）を測定した。

## 3. 結果および考察

調査地点を Fig. 1 に、一次調査分析結果を Table 1 に示す。

一部地点において、電極内部液への河川水の侵入で携帯型 pH 計に狂いが生じたため、その地点

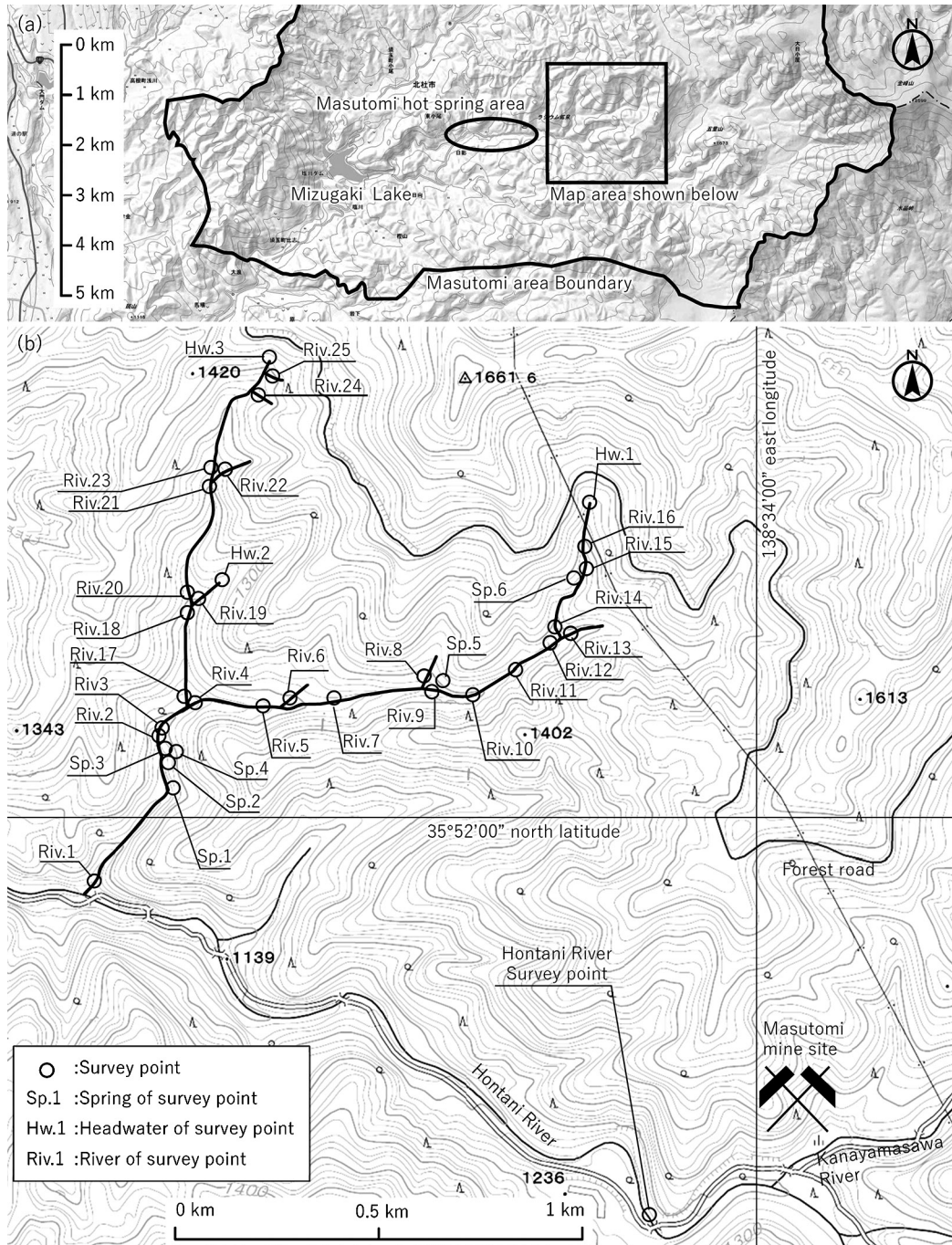


Fig. 1 Studied areas and points of acidic river system in the Masutomi area in Yamanashi Prefecture. (a) Here we defined the Masutomi area as former Mastomi Village (now Obi and Hishi of Sudama-cho, Hokuto City). (b) Survey points of river waters, spring waters and headwaters from the Masutomi area (revised from topographical map of Geospatial Information Authority of Japan).

Table 1 Analysis results of acidic river and acidic cold spring waters in the Masutomi area

Point	Date* m/d	Site pH	Site EC	Labo. pH	Labo. EC	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Total Fe	<sup>222</sup> Rn
			mS/m	pH	mS/m	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Riv.1	05/21	—	—	4.10	9.62	0.13	0.80	<0.01	0.68	29	5.0	1.2	0.57	2.1	—	—
Riv.2	06/09	4.20	7.52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Riv.3	06/09	4.26	6.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Riv.4	06/09	4.23	7.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Riv.5	10/27	4.46	7.21	4.26	7.23	0.10	0.66	<0.01	0.12	24	5.2	1.1	0.71	2.5	—	—
Riv.6	10/27	6.67	3.53	6.18	3.64	0.06	0.68	<0.01	0.14	11	3.7	0.84	0.35	1.4	—	—
Riv.7	06/09	4.17	7.79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Riv.8	10/27	6.74	3.28	6.36	3.23	0.04	0.88	<0.01	0.20	6.1	2.8	0.62	0.59	2.0	—	—
Riv.9	10/27	4.37	7.93	4.37	7.85	0.10	0.68	<0.01	0.12	26	5.0	1.1	0.73	2.5	—	—
Riv.10	06/09	4.10	8.21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Riv.11	06/09	4.06	8.27	4.15	8.14	0.08	0.64	<0.01	0.80	24	4.5	0.99	0.68	2.1	—	—
Riv.12	10/27	4.21	8.88	4.19	8.94	0.09	0.72	<0.01	0.12	14	5.1	1.1	0.76	2.6	—	—
Riv.13	10/27	5.24	4.26	5.19	4.29	0.03	0.61	<0.01	0.38	14	3.1	0.85	0.60	2.4	—	—
Riv.14	10/27	4.16	9.80	4.09	9.95	0.12	0.74	<0.01	0.07	30	5.6	1.2	0.81	2.6	—	—
Riv.15	10/27	4.30	7.95	4.28	7.73	0.77	0.75	<0.01	0.12	13	5.1	1.1	0.75	2.5	—	—
Riv.16	10/27	5.31	6.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Riv.17	06/09	4.45	6.33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Riv.18	10/06	4.81	5.13	4.54	5.49	0.08	0.77	<0.01	0.94	16	4.7	0.87	0.28	1.2	—	—
Riv.19	10/06	4.51	7.49	4.28	7.67	0.11	0.74	<0.01	0.46	23	4.9	1.1	0.34	1.5	—	—
Riv.20	10/06	4.88	5.13	4.64	5.25	0.08	0.68	<0.01	0.96	16	4.7	0.85	0.27	1.3	—	—
Riv.21	10/06	—	4.14	4.89	4.29	0.06	0.82	<0.01	1.4	12	4.0	0.80	0.32	1.3	—	—
Riv.22	10/06	—	3.17	5.58	3.25	0.03	0.70	<0.01	0.51	8.7	3.8	0.75	0.28	1.1	—	—
Riv.23	10/06	—	4.32	4.87	4.52	0.06	0.82	<0.01	1.4	13	4.0	0.78	0.30	1.2	—	—
Riv.24	10/06	—	2.83	5.45	3.07	0.04	0.78	<0.01	3.0	5.8	2.4	0.71	0.39	1.4	—	—
Riv.25	10/06	—	3.86	5.10	3.95	0.03	0.91	<0.01	1.1	11	3.5	0.60	0.29	1.1	—	—
Hw.1	10/27	4.51	5.50	4.46	5.47	0.04	0.79	<0.01	0.16	16	4.9	0.82	0.26	0.99	—	—
Hw.2	10/06	4.58	7.18	4.29	7.29	0.06	0.99	<0.01	0.54	22	5.0	1.2	0.36	1.6	—	—
Hw.3	10/06	4.91	6.06	4.40	6.39	0.11	0.92	<0.01	0.07	18	4.8	0.76	0.26	1.1	<0.5	—
Sp.1	06/09	—	—	3.51	30.1	1.5	3.7	<0.01	0.48	86	15	3.7	0.58	4.5	—	—
Sp.2	10/27	2.98	50.2	2.95	50.3	0.58	1.9	<0.01	<0.03	130	7.3	1.4	0.29	1.9	13	8**
Sp.3	10/27	3.38	34.2	3.11	39.7	0.76	1.3	<0.01	<0.03	110	9.0	2.1	0.45	2.9	15	22**
Sp.4	10/27	—	—	3.96	11.8	0.26	0.69	0.01	0.23	35	5.2	0.96	0.47	2.2	<0.5	—
Sp.5	10/06	4.25	9.25	3.97	10.7	0.09	0.65	<0.01	<0.03	30	6.5	1.3	0.46	1.9	—	—
Sp.6	10/27	3.89	13.3	3.85	13.1	0.16	0.73	0.01	<0.03	39	6.3	1.3	0.88	2.7	1.1	—
Hontani River	08/30	—	—	7.40	4.35	0.14	1.1	<0.01	1.6	4.4	3.3	0.52	0.60	3.6	—	—

\*: Riv.1 was sampled in 2020, others are sampled in 2021 \*\*: Sampled on 10/06/2021

の現地 pH は掲載していない。また、複数回調査した地点は最新の結果のみを掲載した。ただし、Riv.1 はイオンの測定を初回以外行っていないため、初回の結果を載せている。

Riv.1 のみ令和 2 年、その他は令和 3 年に実施した。また Sp.1, Sp.4 では湧出量が少量で、溜り水もなかったため、サンプリングを優先し現地での pH, EC の測定を行わなかった。

### 3.1 本件河川の酸性化の原因について

Riv.1 の pH は 4.10、陰イオンの中では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が 29 mg/L と突出して高濃度であり、その SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> mval 比は 25.8 であった。それに対して既知の周辺環境水では、増富温泉の代表的な温泉は pH6 付近、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> mval 比は 0.15 程度（望月ら, 2016, 2017）、本谷川は pH7.40 で SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> mval 比は 3.0 であった。本件河川と周辺環境水の pH および陰イオンの構成比が明らかに異なることから、本件河川の酸性化の原因は既知の周辺環境水ではなく、別の要因によると考えられた。

流域を踏査したところ, Sp.1, 2, 3, 4, 5, 6, Hw.1, 2, 3 の 9 か所の酸性湧水を発見した. そのうち Hw.1, 2, 3 は本件河川の源流に当たる. Hw.1, 2 を除き, 赤褐色の堆積物または水に触れている石の赤色化が認められた (Fig. 1, Table 1).

これら酸性湧水の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は 16~130 mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  mval 比は 14.7~63.5 であり, 本件河川の  $\text{SO}_4^{2-}$  供給源と考えられたが, 酸性湧水の湧出量および本件河川の流量を目視した限りでは, 本件河川の硫酸含有量を 9 か所の酸性湧水からの湧出のみで賄えるとは考え難かった. 今回発見された酸性湧水は, 本件河川の酸性化に寄与しているものの, その他にも硫酸供給源が存在すると考えられた.

Riv.3 → Riv.2 では, 目視できる酸性湧水や酸性河川が流入することなく現地 pH が低下, 現地 EC が上昇し, 河床の色がその中間点で白から赤へと変色していた. Riv.16 → Riv.15, Riv.21 → 20 では河床の変色は見られなかったが, pH (Riv.16 → Riv.15 では現地の値, Riv.21 → 20 では帰所後の値) と EC については同様であったことから (Table 1), 河床等目視できない位置にも酸性湧水が複数存在し, これらの目視できない酸性湧水および前述の 9 か所の酸性湧水が, 本件河川の酸性化の主たる原因であると推測された.

### 3.2 発見された鉱泉

発見された 9 か所の酸性湧水のうち, Sp.2 および Sp.3 で総 Fe が 10 mg/L を超過した (Table 1). 一次調査では密度を測定しなかったが, 1 g/cm<sup>3</sup> 程度と考えれば鉱泉に相当しうる.

また, Sp.2 では現地測定した pH が 2.98, H<sup>+</sup> 濃度に換算すれば 1.1 mg/L であり, 密度を 1 g/cm<sup>3</sup> 程度と考えれば, 鉱泉分析法指針 (平成 26 年改訂) (環境省自然環境局, 2014) が定義する療養泉に相当しうる. このことから, Sp.2 を二次調査の対象とした.

Sp.2 は, Fig. 2 (a) に示す本件河川左岸の高低差 3 m 程度の崖の中腹にある小洞窟 (その位置を Fig. 2 (a) 内に楕円で示す) の中に存在する. 小洞窟内では Fig. 2 (b) の様に無数の氷柱状赤褐色の鉱物から水が滴たり, 洞窟内には水が溜まっている. 小洞窟入口は Fig. 2 (c) のとおり横に広く, 入口部の氷柱状赤色鉱物は 1 cm 以下から 10 cm 程度の長さであった. 洞窟内部にはより長い氷柱状赤色鉱物も認められたが, その長さを測れなかった. この小洞窟の, Fig. 2 (a) の深度軸方向に沿った縦断面模式図が Fig. 2 (d) である. 溜水底部の構造が確認できなかったため, 縦断面模式図ではその部分の構造は記載せず, 実線が途切れている.

Sp.2 について, 一次調査および二次調査の下見を合わせて 3 度調査した. その溜水の pH と水位は令和 3 年 10 月 6 日では pH : 3.13, 水位 : 越流, 同月 27 日では pH : 2.98, 水位 : 越流しないものの滴水近く, 令和 5 年 4 月 11 日では pH : 2.93, 水位 : 低い状態であった (Fig. 2 (d)). Sp.2 の溜水の pH がばらつくこと, 溜水の水位が変動することの原因として, 降水量の影響も考えられるが, 一次調査では湧出量を求めていないこと, 測定回数が少なくその頻度もまばらであることから因果関係は明らかでない.

二次調査を令和 5 年 4 月 25 日に行った. 洞窟内の溜水 (Sp.2 puddle) と, 無作為に選んだ一本の氷柱状赤褐色鉱物からの滴水 (Sp.2 drip) を採取し, 分析した結果を Table 2 に示す. なお, Fe について, 溜水ではジピリジル法による定性反応で Fe (II) が認められなかったため全て Fe (III) とし, 滴水では定性反応で Fe (II) が認められたが定量を行わなかったため仮に全量を Fe (II) として mval を算出した. また, この日の水位は同月 11 日と同程度に低かった.

陰イオンと陽イオンのバランスを確認するため評価値 (%) を計算すると, 溜水 : 4.3%, 滴水 : 3.0% と良好な結果であった. しかし, 溜水においては鉱泉分析法指針 (平成 26 年改訂) に示された一般的な温泉水の溶存物質と EC のおおむねの関係に比べ, EC が若干高くなった ( $\alpha=4.87$ ).

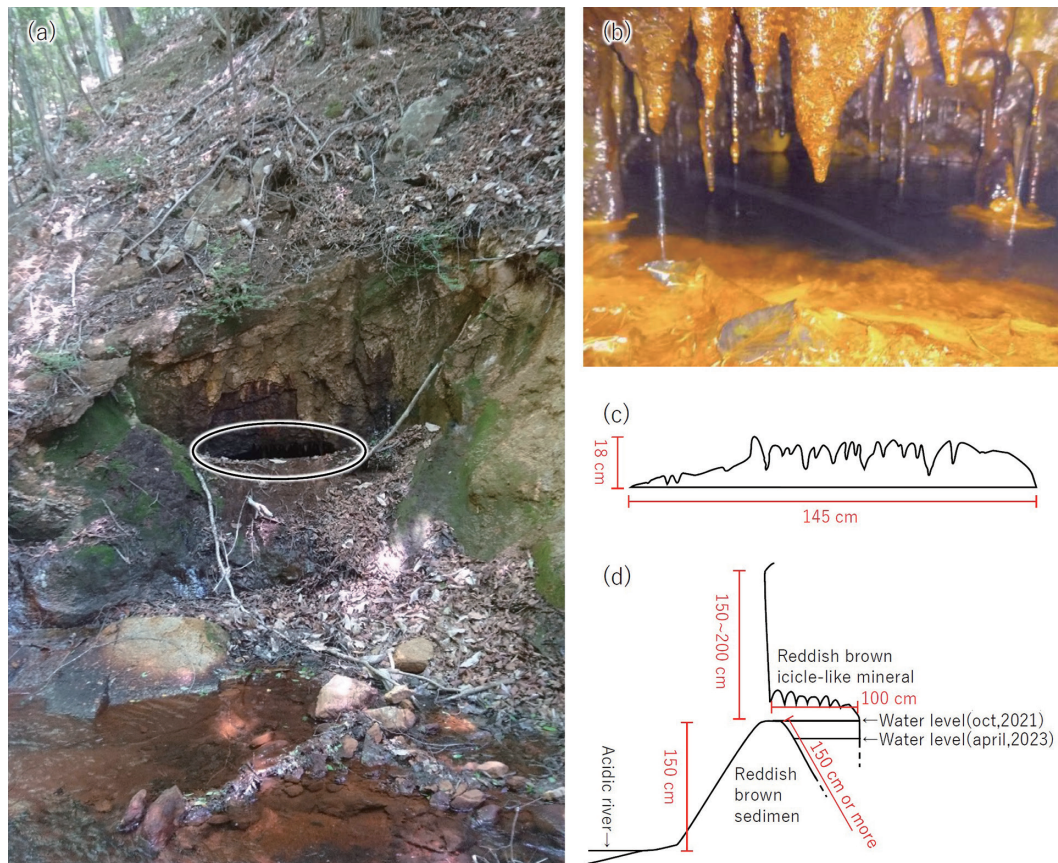


Fig. 2 Photo and cross section of Sp.2 from the Masutomi area. (a) Photo of Sp.2 taken on June 9, 2021. The ellipse indicates the location of the cave. (b) Photo of the inside of the cave taken on October 6, 2021. (c) The shape and size of the cave entrance. (d) Longitudinal cross-sectional view along the depth-axis of photo (a). The shape of the portion where the line at the bottom of the puddle was interrupted could not be confirmed.

これは、当量イオン伝導率が他の陽イオンに比べて高い  $H^+$  の濃度が高いことによると考えられた為、Davies の式 (係数は 0.2 を用いた) (植田・市川, 2009) を用いてイオン成分濃度から算出される EC を求めたところ、62.5 mS/m と現地測定値とよく一致した。

以上の結果より、滴下水は酸性・含鉄一単純冷鉱泉、溜水は単純酸性冷鉱泉に相当することが明らかとなった。

$H^+$  濃度により療養泉相当となる Sp.2, Fe 濃度により温泉相当となりうる Sp.3 の両者を、既知の増富温泉と区別するために、以後単に増富酸性鉱泉と呼ぶ。

### 3.3 増富酸性鉱泉と増富温泉の比較

増富酸性鉱泉は、増富温泉の既知源泉から、距離にしておよそ 1 km 程度しか離れていない (Fig. 1)。しかし、pH を比較すれば、増富酸性鉱泉の 3 程度に対して、増富温泉は 6 程度と隔たりが大きい。トリリニアダイアグラム (Fig. 3) 上で Sp.2 と、著者らが過去に測定した増富温泉水を比較すると、陰イオンダイアグラム上で大きな差異が、キーダイアグラムおよび陽イオンダイア

Table 2 Analytical results of puddle and drip waters from acidic spring (Sp.2) in the Masutomi area.

Sample		Sp.2 puddle				Sp.2 drip					
Date(m/d/y)		04/25/2023				04/25/2023					
On site test	Water temp.	10.96°C				Not determined					
	Discharge	Not determined				11.6 mL/min					
	Air temp.	7.3°C				7.3°C					
	Appearance,taste,smell	Colorless clear, acidity, odorless				Colorless clear, acidity, odorless					
	pH	2.91				2.93					
Electrical conductivity	62.6 mS/m(25°C)				86.7 mS/m(25°C)						
Laboratory test	Appearance,taste,smell	Colorless clear, acidity, odorless (24h after sampling)				Colorless clear, acidity, odorless (24h after sampling)					
	Density	0.9985 g/cm <sup>3</sup> (20°C/4°C)				0.9989 g/cm <sup>3</sup> (20°C/4°C)					
	pH	2.98				2.99					
	Electrical conductivity	58.3 mS/m(25°C)				82.5 mS/m(25°C)					
	Evaporation residue	0.314 g/kg				0.664 g/kg					
Cation/sample(kg)					Anion/sample(kg)						
Cation	Sp.2 puddle		Sp.2 drip		Anion	Sp.2 puddle		Sp.2 drip			
	mg	mval	mg	mval		mg	mval	mg	mval		
H <sup>+</sup>	1.2	1.19	1.2	1.19	F <sup>-</sup>	1.0	0.05	0.5	0.03		
Na <sup>+</sup>	9.9	0.43	7.2	0.31	Cl <sup>-</sup>	2.1	0.06	2.1	0.06		
K <sup>+</sup>	2.2	0.06	1.0	0.03	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	177.3	3.69	349.3	7.27		
Mg <sup>2+</sup>	0.4	0.03	0.2	0.02	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.3	0.08	13.9	0.14		
Ca <sup>2+</sup>	3.0	0.15	1.6	0.08	—	—	—	—	—		
Al <sup>3+</sup>	12.2	1.36	25.3	2.81	—	—	—	—	—		
Fe※	15.1	0.81	91.1	3.26	—	—	—	—	—		
Zn <sup>2+</sup>	0.5	0.02	1.0	0.03	—	—	—	—	—		
Pb <sup>2+</sup>	Minor constituent		0.2	0.00	—	—	—	—	—		
total	44.5	4.05	138.8	7.73	total	187.7	3.88	365.8	7.50		
Undissociated constituent/sample(kg)					Dissolved gas/sample(kg)						
		Sp.2 puddle		Sp.2 drip				Sp.2 puddle		Sp.2 drip	
		mg	mmol	mg	mmol			mg	mmol	mg	mmol
HAsO <sub>2</sub>	Minor constituent		0.2	0.00	CO <sub>2</sub>	10.7	0.24	156.4	3.55	—	—
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	79.2	1.01	150.2	1.92	—	—	—	—	—	—	
HBO <sub>2</sub>	0.3	0.01	0.2	0.00	—	—	—	—	—	—	
Minor constituent(mg)/sample(kg)											
Sp.2 puddle						Sp.2 drip					
Li <sup>+</sup> :0.05, Rb <sup>+</sup> :0.013, Cs <sup>+</sup> :0.015, Sr <sup>2+</sup> :0.081, Ba <sup>2+</sup> :0.020, Cr:0.0009, Mn:0.071, Cd:0.0006, Pb <sup>2+</sup> :0.037, HAsO <sub>2</sub> :0.009						Li <sup>+</sup> :0.04, Rb <sup>+</sup> :0.008, Cs <sup>+</sup> :0.009, Sr <sup>2+</sup> :0.047, Ba <sup>2+</sup> :0.014, Cr:0.0040, Mn:0.075, Cd:0.0031					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :<0.05, Cu:<0.005, Br <sup>-</sup> :<0.01, I <sup>-</sup> :<0.02, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :<0.02, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> :<0.1, H <sub>2</sub> S:<0.1						NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :<0.05, Cu:<0.005, Br <sup>-</sup> :<0.01, I <sup>-</sup> :<0.02, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :<0.02, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> :<0.1, H <sub>2</sub> S:<0.1					

※: In Sp.2 puddle, it was Fe<sup>3+</sup>, and in Sp.2 drip, it was treated as Fe<sup>2+</sup>

グラム上でも差異が認められた。また、一次調査において増富酸性鉱泉の<sup>222</sup>Rn濃度を測定したが、Sp.2で8Bq/L、Sp.3で22Bq/Lであった（Table 1）。愛知県の事例では、堆積層における地下水<sup>222</sup>Rn濃度が13±11Bq/Lとされており（清水ら，1982）その範囲を逸脱していないこと、増富温泉地域の多くの自然湧出泉が74Bq/kgを超過している（望月ら，2020）ことを考えれば、<sup>222</sup>Rn濃度の点でも、増富酸性鉱泉と増富温泉は、その水質が隔てられていることが推定された。これらのこ

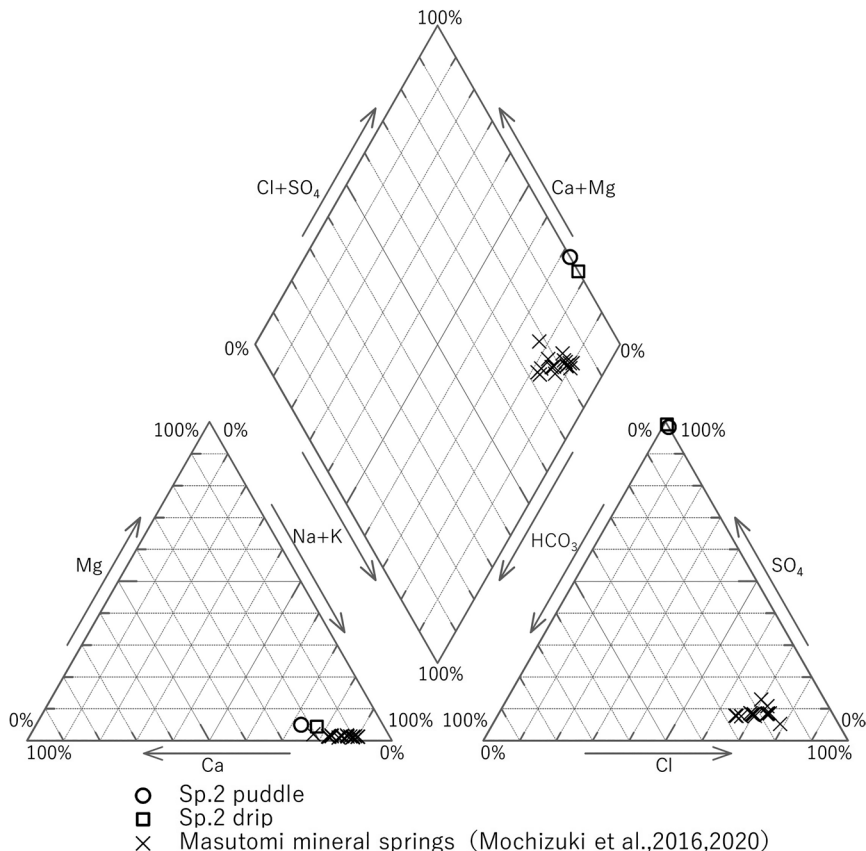


Fig. 3 Trilinear diagram for the Sp.2 samples and Masutomi mineral springs. from the Masutomi area.

とに対して、泉温が高くないこと、湧出口付近に赤褐色の堆積物が生じるといった両者の共通点も認められた。

### 3.4 増富酸性鉱泉の起源

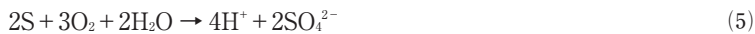
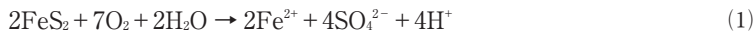
増富温泉は Na-Cl 型に属し、その起源は海水-天水の混合によるものであることが指摘されている (矢板ら, 1991; 村松・谷口, 2020)。それに対して、増富酸性鉱泉は海水由来の指標である  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  濃度が他のイオンと比べ低いため、その主な起源の一つは天水と考えられた。

産業技術総合研究所の日本シームレス地質図によれば、増富酸性鉱泉湧出地点、および本件河川流域一帯は中新世に形成された花崗岩地質である。湧出地点と同一地質が連続している範囲内で、湧出地点から東南東におよそ 1.5 km 離れた位置に、増富鉱山が存在する (中川, 1990)。この鉱山は銅藍 (コペリン:  $\text{CuS}$ ) を産出することで知られる熱水脈脈鉱床であり (藤原, 2014)、その他硫砒銅鉱 ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )、ルソン銅鉱 ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )、黄銅鉱 ( $\text{CuFeS}_2$ )、黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ )、白鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ )、銅緑ばん (( $\text{Fe}, \text{Cu}$ ) $\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、コルヌビア石 ( $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ )、明ばん石 (( $\text{Na}, \text{K}$ ) $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )、重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ ) も産出する (工業技術院地質調査所, 1956; 草下, 1982; 田中, 1987)。これらの鉱物は、地質的に連続している湧出地点および本件河川流域付近にも賦存している可能性がある。

二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) は、水と酸素の共存下において、次式のように酸化され、(2)式と(3)、または(4)



式の循環反応が起こり, (4)式で生じたSは(5)式で硫酸となる. これらの一連の反応により鉄イオンと硫酸を生じる (笹木, 1998).



これらの反応を原因と考えれば, 増富酸性鉱泉のいずれの水でも  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe が高濃度にみられることを説明しやすく, 増富酸性鉱泉は熱水鉱脈鉱床の鉱物群に酸素を含む天水が触れることで成り立っていると示唆された.

Sp.2において,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe に次いで高濃度に含有される Al については, 明ばん石由来, もしくは酸性鉱泉水の通過する土壌からの溶出 (田中ら, 1996) によるものと考えられた.

増富鉱山からCuSが産出されたことに対して, Sp.2のいずれの水においてもCu濃度が0.005 mg/L未満と低濃度であったが, CuSの溶解度が $2.44 \times 10^{-10}$  mg/L (日本化学会, 1966) と低いことによると考えられた.

増富酸性鉱泉の起源を, より厳密に明らかにするには, 同位体水文学等の見地からの調査を要する.

#### 4. ま と め

山梨県北杜市須玉町小尾地内に pH4~5 程度の河川と, 酸性冷鉱泉である増富酸性鉱泉を発見した. 増富酸性鉱泉は立地, 泉温, 湧出量のいずれの観点から見ても, 浴用温泉として活用することは困難であるものの, 周辺で著名な温泉地である増富温泉とは水質が明らかに異なる鉱泉であり, 山梨県内においては数少ない酸性鉱泉である. 増富酸性鉱泉は, 海水と天水を起源とする増富温泉とは異なり, 熱水鉱脈鉱床の鉱物群に酸素を含む天水が触れることで成り立っていると考えられた.

なお, この報告の一部は令和3年度山梨県衛生環境研究所研究成果発表 (令和4年3月16日書面開催) で報告した.

#### 引用文献

藤原 卓 (2014): 必携鉱物鑑定図鑑. 40, 白川書院.

Ishizu, R. (1915): "The Mineral Springs of Japan". pp. 85-86, 三共株式会社.

環境省自然環境局 (2014): 鉱泉分析法指針. 環境省.

Kuroda, K. (1944): Strongly radioactive springs discovered in Masutomi. Bull. Chem. Soc. Japan, 19, 33-83.

工業技術院地質調査所 (1956): 日本鉱産誌 BI-b, 鉱山別の表. 194-195, 工業技術院地質調査所.

草下英明 (1982): 鉱物採集フィールドガイド. 247 p, 草思社.

望月映希, 小林 浩, 早川拓哉 (2016): 増富温泉地内自然湧泉の  $^{222}\text{Rn}$  濃度の経時的変化について.

山梨県衛生環境研究所年報, 60, 31-38.

望月映希, 小林 浩, 早川拓哉 (2017): 増富温泉地内自然湧泉の  $^{222}\text{Rn}$  濃度の経時的変化について

- (Ⅱ). 山梨県衛生環境研究所年報, **61**, 32-35.
- 望月映希, 大森雄貴, 小林 浩 (2020): 増富温泉地域の本谷川右岸の未利用源泉群の調査. 山梨県衛生環境研究所年報, **64**, 29-34.
- 村松容一, 谷口無我 (2020): 山梨県増富温泉の水質形成機構. 温泉科学, **70**, 124-136.
- 中川 清 (1990): 山梨の鉱物. 水晶 quartz: 鉱物同志会会誌, **4**, 22-26.
- 中井敏夫 (1938): 本邦鉱泉の微量成分 (其四). 日本化学會誌, **59**, 10, 1181-1186.
- 日本化学会 (1966): 化学便覧 基礎編 II. 648, 丸善.
- 野口喜三雄 (1979): 温泉の化学成分. 温泉科学, **29**, 213-236.
- 笹木圭子 (1998): 黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究. 鉱物学雑誌, **27**, 2, 93-103.
- 清水通彦, 加賀美忠明, 大沼章子, 茶谷邦夫, 浜村憲克 (1982): 液体シンチレーションカウンターによる愛知県下の地下水中のラドン濃度測定結果と地質との関係について. 愛知県衛生研究所報, **32**, 69-74.
- 謝 秋壽 (1914): 甲州増富「ラヂウム」鉱泉ノ細菌ニ就テ. 細菌學雜誌, **229**, 830-837.
- 田中啓文, 磯井俊行, 鈴木 良 (1996): 酸性雨による土壌からのアルミニウムイオンの溶出. 名城大農学報, **32**, 17-22.
- 田中 取 (1987): 山梨県地学のガイド. 53-54, コロナ社.
- 植田直隆, 市川啓子 (2009): 温泉水の電気伝導率について. 奈良県保健環境研究センター年報, **44**, 39-44.
- 矢板 毅, 大関香織, 木村 幹 (1991): 山梨県増富鉱泉およびその周辺に湧出する温泉水の化学組成. 地球化学, **25**, 49-58.