

# 温泉成分の見掛上の過飽和現象について

古 賀 昭 人

(九州大学温泉治療学研究所)

(昭和33年7月3日受理)

## 緒 言

温泉は高温高圧下に生成された塩類溶液のため湧出後すでに見掛上過飽和状態になっているのが多く、このため沈澱その他の老化現象が起つてくる。著者は、これらの状態について

(1). 湧出後、温泉の冷却につれて温泉成分が過飽和状態になるもの。

— (例) 珪酸

(2). 湧出後、高温高圧下から解放されてガス成分の逸脱、紫外線、空気の影響などにより平衡がずれて過飽和状態から沈澱を生ずるもの。

— (例) 鉄、アルミニウム、マンガンなど

(3). 難溶塩を作るような微量成分は共存塩の影響により更に難溶性になるわけであるが実際上の温泉は、その溶解積以上の成分が溶存している場合。

— (例) 銀

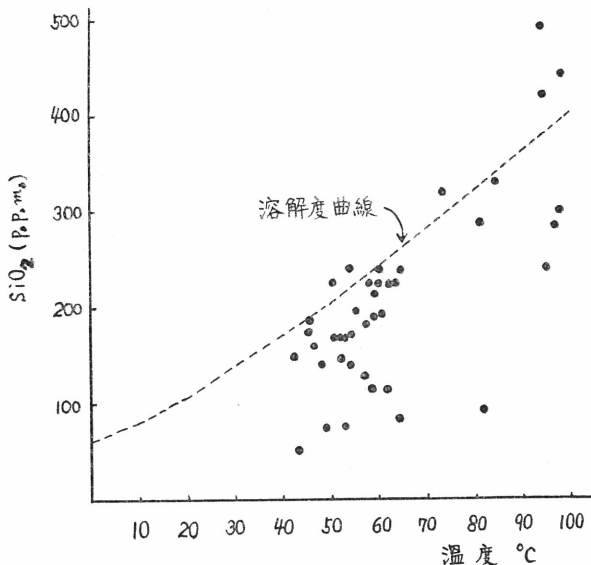
(4). 上記のものとは立場が異なるが周囲岩石からの溶出により特異な条件で難溶性の鉱物がとけ、その成分を含有している場合。

— (例) フッ素

のメカニズムについて種々考察したので報告する。

## 1. 珪酸の場合

第1図 別府温泉の珪酸と泉温の関係



別府温泉については泉温と含有珪酸の関係は第1図のようである。それによると別府温泉のほとんどはKrauskopfの溶解度曲線以下であるが幾つかは湧出時にすでに過飽和状態のものがある。溶解度以下のものでも、これを放置して室温になれば、すべて過飽和状態に達する。この過飽和溶液から室温で大体  $110 \text{ mg/l}$  位の珪酸イオンを残してあとはコロイド珪酸に変じてくるが、この速度は温泉のpHによつて異なり中性溶液で高温で珪酸含量の多い程、その速度も速いが(速いのは24時間位)酸性溶液では極めておそく数ヶ月から数年を要して平衡に達する。さらに多い珪酸含量の温泉ではやがて無水物の珪酸となり沈澱する<sup>2)</sup>。

このように泉温と珪酸含有量やpHの影響にもとづくコロイド珪酸のでき方は通常の塩類溶液の過飽和溶液から沈澱ができる現象とまず同一であり温泉成分の主成分は、この傾向をとるようである。

## 2. 鉄、アルミニウムの場合

鉄、アルミニウムは珪酸ほど含有量は多くはないが湧出時の温泉は、ほとんど過飽和状態にある。たとえば $Fe^{3+}$ は $pH=3$ 近くになれば水酸化物の沈澱を生じはじめ、アルミニウムは $pH=5$ になれば沈澱を生じる。Cooper (1937) によると種々の $pH$ の下での溶解状態にある鉄(Ⅲ)の濃度は第1表：種々の $pH$ 下の溶存鉄量

pH	溶 存 鉄 量
8.5	$3 \times 10^{-11} \text{mg/l}$
8	$4 \times 10^{-10} \text{ "}$
7	$4 \times 10^{-8} \text{ "}$
6	$5 \times 10^{-6} \text{ "}$

1表のようである。溶液中の鉄(Ⅲ)の濃度は水素イオン濃度の3乗に比例する。しかし温泉中には、 $Fe^{3+}$ の他に大部分は $Fe^{2+}$ や $FeOH^{2+}$ イオンとして存在しているが $pH=7 \sim 8$ の温泉でも、 $1 \text{ mg/l}$ 前後の多量を含有しているのがある。一方アルミニウムも $pH=5$ 附近になればほとんど沈澱し $pH > 9$ になれば再び溶解する。アルミニウムでも別府市内の中性泉で $1 \sim 4 \text{ mg/l}$ 程度の多量含有しているのがある。何れも泉温は高いとはいえ過飽和状態にあることは確実であり、これが遊離炭酸が多いと、それだけ溶解度は高いが温泉は湧出後含有ガスが逸脱するので次第に過飽和の鉄やアルミニウムが沈澱し始める。

しかしながら、鉄などは上記の珪酸と若干タイプが異つており特種な配位構造をもっているのでその沈澱現象も異なっている。たとえばO.Baudischは紫外線によつても2価の鉄イオンは凝集しコロイド状態となり遂に沈澱するという。このことは温泉の老化現象に重要なことであつて沈澱生成のエネルギーを紫外線が与えるものと思われる。

## 3. 銀 の 場 合

微量成分の代表として銀イオンをとり上げた。銀イオンは塩素イオンがあれば塩化銀の難溶性化合物を作る。塩化銀の溶解度は $25^\circ\text{C}$ で銀の $1500r/l$ 程度であり、別府温泉の最高(日本最高)が $57r/l$ であるので、すべて溶解度以下のものであるが温泉には塩素イオンが多量入っているため溶解度が減少することは当然考えられる。すなわち溶解積を考える必要があり、この溶解積より大きいときは沈澱を生じ、小さいときはそのまま溶存が可能である。ここで塩化銀の溶解積は、 $25^\circ\text{C}$ において $[Ag] \times [Cl] = 1.7 \times 10^{-10}$ である。

第 2 表：別 府 温 泉 の 銀 含 有 量

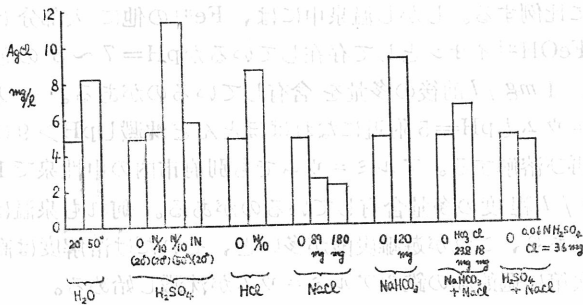
泉 名	泉 温	pH	Ag		Cl		[Ag][Cl]
			r/l	meq/l	mg/l	meq/l	
血ノ池地獄	60.0°C	2.1	39.9	$0.37 \times 10^{-6}$	1395	$39.3 \times 10^{-3}$	$1.46 \times 10^{-8}$
竜 巻 "	98.0	2.4	26.0	0.24 "	1388	39.1 "	0.94 "
海 "	84.0	2.0	26.0	0.24 "	1306	36.8 "	0.88 "
十 万 "	83.0	3.8	12.4	0.11 "	2684	75.7 "	0.83 "
鶴 寿 温 泉	61.5	2.2	57.0	0.53 "	6.52	0.184 "	$0.98 \times 10^{-10}$
松 原 "	54.2	7.3	16.5	0.15 "	168.7	4.755 "	$0.71 \times 10^{-9}$
砂 湯 "	59.5	7.2	12.0	0.11 "	148.1	4.170 "	0.46 "
梅 園 "	62.0	6.8	10.5	0.095 "	238.5	6.725 "	0.64 "

別府温泉については溶解積を計算すると第2表のように塩素イオンの少ない鶴寿泉だけが溶解積以下で他は溶解積より大であり、とくに地獄地区では100~200倍も大きい。つまり過飽和であることを示すが実際には溶存していると思われる。そのため、かかる現象はどうして起るかを考える必要がある。もちろん泉温が高いのも一因であるが、これのみでは100~200倍も異なるという現象は

説明できない。そのため次のような実験を試みた。

まず硝酸銀溶液に食塩水を加えて塩化銀の沈澱を作り、これをろ過洗滌、110°Cに乾燥したものを試料とし、この1gに50CCの水を加え30分間常温で攪拌し、その溶解銀イオンの量を求めた。第2図にそれを示す。

第2図 塩化銀の種々の溶媒に対する溶解度



重曹水の場合で急激に溶解度は上昇している。これもまた旧市内の重曹泉に銀イオンの多いのが集まっていることの証明になる。

以上のように塩化銀の溶解度は溶解積のみより計算すれば過飽和とみえるが実際では温度、pH、重曹水などの影響により、それだけ多くの銀イオンを含むことも可能である。

#### 4. フツ素の場合

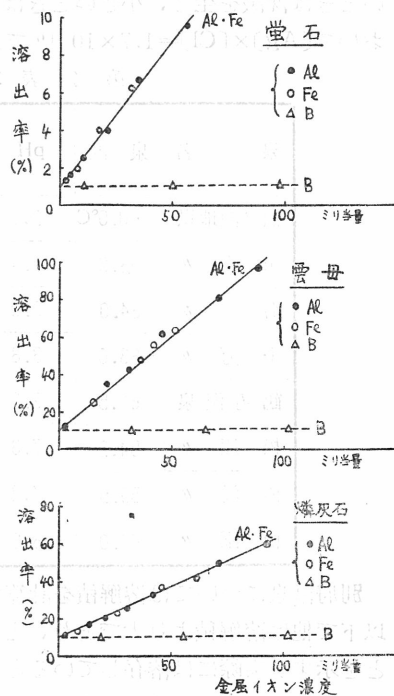
銀の場合とは一寸立場は異なるが温泉中にはフツ素を含有している。これも温泉が地上に上昇する間、周囲の岩石から溶出してくるのだがフツ素鉱物は一般に難溶性であるので、これの溶解機構について考究した。フツ素イオンは金属イオンと非常に親和力の強いところからフツ素鉱物と重金属イオンを多く含む水とが接触した場合、この難溶性の鉱物からフツ素が溶け出すのではないかと考えられる。フツ素鉱物としては産出量からは雲母、燐灰石、螢石の順序で存在し、フツ素イオンと親和力の強い金属イオンとしては陸水に多いアルミニウム、鉄、ホウ素があげられる。まづ鉱酸水として塩酸水と炭酸水の影響を調べると飽和炭酸水で0.003 N塩酸位の溶出力がありpHが低くなるにつれ急速に溶出力は増大する。ここで化学的風化に安定といわれる雲母が溶出力高く逆にフツ素を多量に含む螢石が極めて低いのは注意すべきである。燐灰石は雲母と螢石の間である。

次に金属イオンによるフツ素溶の出力を調べた。それによると鉄、アルミニウムイオンとも同程度の溶出力はあるがホウ素はこれにくらべてずっと少ない。金属イオンの濃度が増せば、それに比例して溶出力は増加するがホウ素は濃度にほとんど関係がない。第3図のように雲母では試料1gに対し大体80~90ミリ当量で、ほとんど全フツ素を溶出するが燐灰石では60%、螢石では15%溶出するにすぎない。フツ素源としては雲母、燐灰石、螢石の順序であり、その大部分は雲母から溶けてきたものであると考えねばな

第2図によると温度の違いは相当にひびき高温になると急速に溶解度は上昇する。鉱酸の場合は酸の濃度が大きくなるほど溶解度は上昇するし泉温の差も大きい。このことは地獄地区の銀イオンとpHとが反比例していることによつてもうなづかれる。

塩素イオンが多ければ当然イオン積によつて銀の溶解度は減少するが注目すべき

第3図 フツ素鉱物の金属イオンによるフツ素溶出率



らない。この雲母はすぐ水にとけ出すものではなく安定であるといわれているにもかかわらず、金属イオンに会うともろくも溶出しており、その溶出度がフツ素産生量の順序と一致していることは、これらアルミニウム、鉄イオンがフツ素溶出に一役買っているという証明になると思われる。

### 結 語

以上のように温泉成分は通常の塩類溶液と異なり見掛上過飽和となつているのが多い。しかし、温泉は種々複雑な高温高压下に作られた成分溶液であるため、その溶液の可能性や湧出後の変化を述べ、見掛上過飽和と思われる成分でも充分溶存し得ることを示した。(終りに終始、御指導御鞭撻をうけた当温研所長、矢野良一教授及び八田秋教授に深く感謝する。)

### 文 献

- (1) Krauskopf, K. B. ; Geochim. et Cosmochim. Acta., **12**, 126 (197)
- (2) 古賀 昭人 : 日本化学会第11年会 (1958) 発表
- (3) Cooper, L. H. N.; Proc. Roy. Soc., **124**, 229 (1937)
- (4) O. Baudisch, L. A. Welo : Naturwissenschaften **13**, 749 (1925)
- (5) 古賀 昭人 : 日化, **78**, 1717 (1957)
- (6) 古賀 昭人 : 日本化学会第8年会 (1955) 発表

## On the apparent supersaturated solubility of the hotspring's constituents

Akito KOGA

(The Institute of Balneotherapeutics Reseach,

Kyushu Uuniversity)

On account of the saline solution of the hot springs being produced under hot temperature and high pressure, there are many hot springs which have already the apparent supersaturated state after effusion. And so, the precipitation and aging phenomenon get occur.

In these state, the author considered on four type states.

(1). Main constituents of hot spring. After effusion, hot spring's constituents become supersaturated with cooling of temperature.

(ex.)  $\text{SiO}_2$

(2). The constituents form hydroxide. After effusion, hot spring water is released from hot temperature and high pressure, and it begins to precipitate when its gas constituents escape and the water is influenced by ultraviolet rays.

(ex.) Fe, Al etc.

(3). Trace elements form insoluble salts. Such a trace element which make insoluble salt more insoluble, because of its common ion effect. But in reality, hot spring dissolve some constituents more than its solution product.

(ex.) Ag

(4). Trace elements dissolve some constituent of insoluble mineral in singular condition. From fluorine mineral fluorine is dissolved when it meet with metallic ion such as Fe and Al ion.

(ex.) F