

昭和 43 年 6 月

原 著

固化する温泉，十勝岳新々噴火口温泉と 温泉固化生成物(温泉のかたまり)

東京工業大学理学部化学教室 吉 田 稔・小 沢 竹 二 郎
 岩 崎 岩 次
 東京工業大学地質鉱物学教室 小 坂 丈 予

(昭和 43 年 1 月 31 日受理)

Solidifying Hot Spring Water from Shinshin Funkako Hot Spring at Volcano Tokati, Hokkaido, Japan, and Solidified Product of Hot Spring Water

Minoru YOSHIDA, Takejiro OZAWA and Iwaji IWASAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science,
 Tokyo Institute of Technology

Joyo OSSAKA

Mineralogical and Geological Laboratory,
 Tokyo Institute of Technology

Hot spring water which solidified completely soon after sampling was found at Volcano Tokati in Hokkaido, Japan, in October 1964. This hot spring was surrounded by a small pond (about 1 m²). The spring water was almost colorless and transparent. Deposits found in and around the pond contained elementary sulfur. Near this spring were active fumaroles which ejected large amounts of volcanic gases containing hydrogen chloride and sulfur dioxide. The spring water contained an extremely large amount of substances (about 600 g/l) which seems to be most plentiful and unsurpassed in the world. The main components were as follows: SO₄ 370 g/l, Cl 100 g/l, F 1.4 g/l, Al³⁺ 53 g/l, Fe²⁺ 36 g/l, Mg²⁺ 24 g/l, Na⁺ 11 g/l, K⁺ 3.2 g/l, Ca²⁺ <1 g/l. Chemical composition of the solidified product of the hot spring water was as follows: H₂O 55.4%, Cl 7.45%, SO₄ 26.5%, Al³⁺ 3.8%, Fe²⁺ 2.6%, Mg²⁺ 1.7%, etc. The X-ray diffraction pattern of the solidified product showed an existence of halotrichite, pickeringite and alunogen. The substance began to melt at about 60°C and turned completely to a faint yellow liquid at 100-110°C.

The origin and mechanism of the formation of the extremely high concentrated solution of this spring cannot be explained satisfactorily by the contamination with sea water, the dissolution of salt deposits or volcanic sublimates, or the reaction of hot water on wall rocks. However, they can be easily explained by the theory on the differentiation of magmatic emanation proposed by the present authors in 1963. When volcanic gases (Table 1) were condensed or reacted with ground water, HCl may dissolve in the water even at high temperatures. SO₂ also dissolves in water to form H₂SO₃ when SO₂-pressure is high, and it may change to form H₂SO₄ and S by the disproportionation reaction of H₂SO₃ at a high temperature. H₂SO₄ thus formed is not evaporated.

Thus it is concentrated in water by this process, under the continuous supply of volcanic gases. However, HCl is not concentrated so much by the distillation of the solution containing H₂SO₄ and HCl. Metallic components can be dissolved by repeated reaction of this strong acidic solution and volcanic emanation with wall rocks in their narrow paths. The concentration of these components in this hot solution become higher and higher by the distillation and the evaporation at the surface of the pond. It is supposed, that by this process the solution finally becomes so high in chemical components that it solidifies completely by air cooling, after being collected.

1. まえがき

温泉中に溶存する物質の量については、含塩量とか、溶解性蒸発残留物などとして表現され、多数の研究がある。1935年頃までの研究調査の結果をまとめて著者の一人(岩崎)が前に報告した¹⁻⁵⁾その後にも各種の報告がある。^{6,7)}それらの結果から考えて、温泉は噴出ガスや懸濁物以外の溶存物質については、一般に決して飽和に達しているものではなく、不飽和のものである¹⁻⁶⁾。また温度の高い温泉より温度の低い、いわゆる鉱泉の方に濃度の高いものの数の多いことなどを報告した¹⁻⁶⁾。この現象は温泉は飽和に達していない証拠であり、まだ一般に多量の物質を溶解することのできる能力をもっていることを示すものである(平均含有量は海水の約十分の一)。¹⁻⁶⁾

温泉の蒸発、ガス放出、ガス吸収、pHの変化、温度や圧力の変化、また附近の物質との化学反応などが行なわれた結果、溶存している物質が飽和に達して固体として温泉水中に生成する固体物質、すなわち温泉水中の沈殿現象によって生成される固体物質が温泉沈殿物である。イオウなどの「湯の花」硫化物、硫酸塩、シリカ(ケイ華)、水酸化鉄、炭酸塩(石灰華)などの温泉華が温泉水中に多かれ少なかれ生成されているのが、各地の温泉場で見られ、それらの温泉場の特徴的風景を形成している。

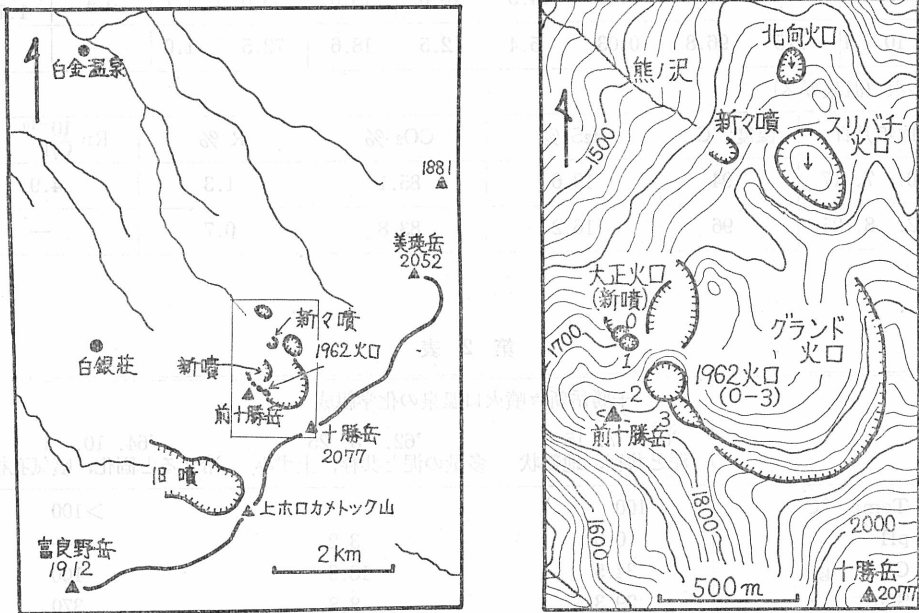
今回ここで報告する固化する温泉は、1964年10月1日に発見されたもので、北海道、十勝岳新々噴火口温泉がそれである。これは以上に述べた温泉や温泉沈殿物の生成現象とは全く異なる現象を示す温泉である。すなわち温泉から沈殿物が析出するのではなく、100°C以上のほとんど無色透明な温泉が空气中で冷却してすぐ、全部が固化してしまつて温泉の全くない白色の固体、すなわち「温泉のかたまり」になってしまう現象を示す温泉なのである。それで温泉を採水器で採水して試料びん中に入れる間に空气中で冷却されて固化してしまうため、試料びんに液体の温泉として入れることは普通の採水法ではできない温泉である。このように温泉試料の採取には極めて困難な全部が固化してしまう温泉である。それで実験室に温泉試料として持ち帰るものは、液体の温泉の試料ではなく、温泉が固化したもの(温泉の固化生成物)すなわち「温泉のかたまり」のかけらだけで、温泉はない。ポリエチレンのふくろ、または試料びん中に入った固形物となった「温泉のかたまり」の破片がこの温泉の

成分研究の試料である。

それで温泉水は現場の温泉湧出口附近以外では見ることはできないのである。しかしながら、このように温泉は実際に存在しているのである*。すなわち温泉水の温度が低下すると完全に飽に達して全体が固化してしまう温泉である。このような性質をもつ温泉についてはまだ外国でも報告されていないようであり⁸⁾，極めて珍しい温泉である。ここではこれらの性質とこのような極端な温泉現象の出現やこれからの火山昇華物の生成も火山発散物の分化現象からの温泉の生成機構で容易に説明できることを報告する。

2. 十勝岳新々噴火口温泉

北海道の十勝岳はしばしば噴火するので有名な火山であり，1962年にも大爆発を起して死傷者を出しているため，多数の火山学的研究が行なわれている。



第 1 図

著者らも 1957 年以来その火山ガスの研究⁹⁾を行なっている。新々噴火口は 1952 年に新しく形成されたものといわれ，この現在温泉のある附近には噴気孔があり，第 1 表に示すように HCl ， SO_2 ， CO_2 などを含む火山ガスを多量に噴出していたもので，1957 年には温泉はなかったのである⁹⁾。

今回特別の性質をもつ温泉となった部分には今までいくつかの勢力の大きな噴気孔のあったところで，1960 年 7 月 15 日には新々噴火口に強酸性 ($\text{pH} \approx 0.3$) の温泉ができていて， 100°C で泥と一緒になったいわゆる地獄の状態を示していた。この時も第 2 表で知られるように $\text{Cl} = 34.5 \text{ g/l}$ ， $\text{SO}_4 = 29.3 \text{ g/l}$ ， $\text{Al}^{3+} = 6.57 \text{ g/l}$ ， $\text{Fe}^{2+} = 1.36 \text{ g/l}$ ， $\text{Ca}^{2+} = 1.56 \text{ g/l}$ といった相当濃厚な温泉であった。

* 1964 年 10 月 1 日 現在

第 1 表 十勝岳火山ガスの化学組成

旧 噴		水を除いたガスに対して								
採取年月日	温度 °C	H ₂ O %	HF %	HCl %	H ₂ S %	SO ₂ %	CO ₂ %	R %	Rn 10 ⁻¹⁰ C/l	
1960. 7. 16	204	97.3	0.12	1.9	20.8	12.9	60.8	3.5	5.4	
1962. 8. 26	360	96.8	0.2	7.8	26.1	20.2	44.0	1.7	—	
新 噴										
1957. 8. 12	97	95.2	0.004	4.4	4.7	40.5	50.0	0.3	3.1	(S ₂ 0.09%)
1964. 7. 15	144	94.6	0.13	9.2	9.4	53.1	27.9	0.3	1.0	
新々噴										
1957. 8. 12	123.4	95.6	0.06	14.5	10.0	19.0	53.6	1.7	3.4	(S ₂ 1.1%)
1964. 10. 1	175	96.8	0.03	5.4	2.5	18.6	72.5	1.0	—	
熊の沢 (温泉ガス)										
採取年月日	温度 °C	H ₂ S %	CO ₂ %	R %	Rn 10 ⁻¹⁰ C/l					
1960. 7. 17	94	13.6	85.1	1.3	4.9					
1962. 8. 25	96	16.2	83.8	0.7	—					

第 2 表

	十勝岳新々噴火口温泉の化学組成		
	'60. 7. 15 泥と共存, 地獄状	'62. 8. 25 多量の泥と共存, 上ずみ	'64. 10. 1 冷えると固化, 噴気孔横
Temp. °C	100		>100
pH	0.3	3.2	—
Cl ⁻ g/l	34.5	18.9	100
SO ₄ ²⁻ "	29.3	8.8	370
F ⁻ mg/l	140	50	1400
H ₂ SiO ₃ "	120	160	—
Al ³⁺ "	6570	980	53000
Fe ²⁺ "	1360	6760	36000
Mg ²⁺ "	370	2870	24000
Ca ²⁺ "	1560	980	<1000
Na ⁺ "	620	740	11000
K ⁺ "	560	27	3200

1962年8月25日にも同様な状態であったが、多量の泥が噴出され、いわゆる泥火山のような状態を示していた。それで泥と一緒にとった試料の上澄液の化学組成が第2表に示してある。この時には Cl=18.9 g/l, SO₄=8.8 g/l, Al³⁺=0.98 g/l とこれらは幾分減少しているが、Fe²⁺=6.76 g/l, Mg²⁺=2.87 g/l と鉄とマグネシウムが著しく増加しているのが見られた。し

かしながら，これらの性質の変化は活火山性温泉としてはよく見られる変化で，その他には今回観測されたあまり特殊な性質の変化は見られなかった。

ところが，1964年10月1日にはほとんど無色透明の温泉が約1m²の池を形成して湧出していた。そのわきには噴気孔が活発な活動をしていた。採水器で汲んで試料びんに入れようとすると採水器の出口および試料びんの入口に温泉水が固化して白色の固体となり始め，やがて採水器中の温泉水までが全部完全に固化してしまって白色の固体となり，温泉水はなくなり，試料びん中に入れることはできなくなった。そして固化物は次第に黄色味をおびてきた。空気中では次第に黄色が濃くなり，現在実験室にあるこれらの「温泉のかたまり」は黄色になっている。

温泉の外観は1962年の泥火山とは異り，温泉池を形成している外は何等特別の変化は見られない。泥の上の温泉池にはほとんど無色透明の温泉が湧出し，附近の噴気孔の昇華物，暗灰色の温泉沈殿物中にイオウの混合した様子なども以前とはあまり著しい変化は見られない。

温泉の化学組成は第2表に見られるように，1964年10月1日のこの温泉は極めて濃厚なものである。約600g/lに達する多量の物質を含んでいるものである。SO₄が370g/l，Clが100g/l，Al³⁺が53g/l，Fe²⁺が36g/l，Mg²⁺が24g/l，Na⁺が11g/lという驚くべき濃度のものである。それで少し冷却すれば水は結晶水となって固化してしまうことも理解できる

化学組成を示しているのである。ただSO₄²⁻やCl⁻の量に比較して，Al³⁺，Fe²⁺，Mg²⁺，Na⁺などの陽イオンの量が非常に不足しているが，これは温泉中には遊離酸があり，H⁺の量がこの組成の表に入っていないためである。火山性温泉としてはもちろん温泉として現在までこのような濃厚な温泉は知られていないと思う。温泉の生成機構特に溶存成分の温泉中への導入され方および濃縮のされ方の解明には極めてよい例を示しているものである。

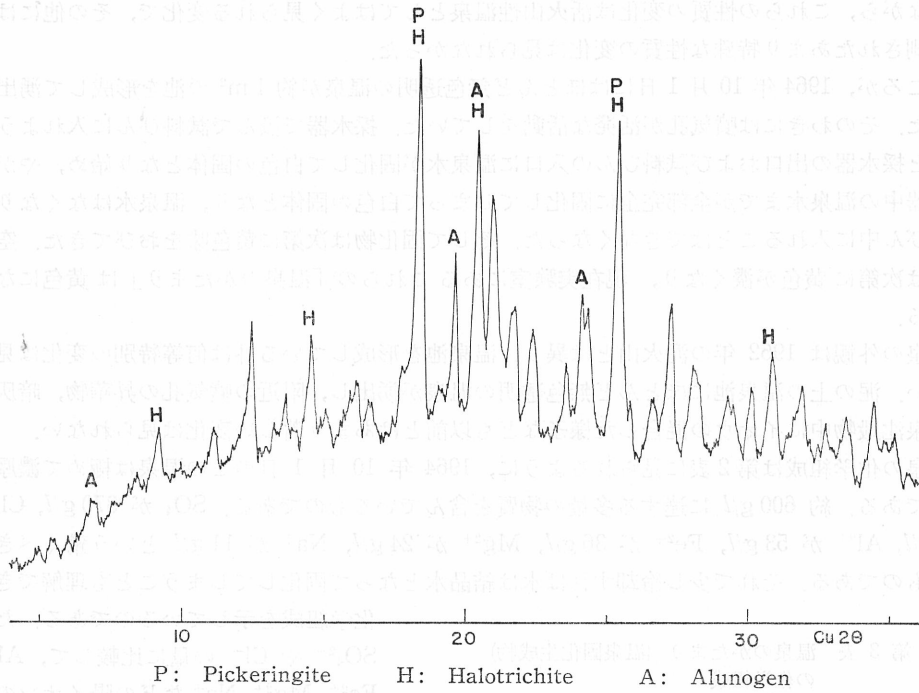
第3表 温泉のかたまり（温泉固化生成物）の化学組成

十勝岳新々噴火口	
1964. 10. 1 採取した温泉	
冷えると固化し再加熱すると100~110°Cで完全に液化する。(80°Cで非常に粘度の高い液になり，60°Cでほとんど固まる。)	
比重 約1.4	
H ₂ O	55.4 % (Penfield 法)
Cl ⁻	7.4 ₅
SO ₄ ²⁻	26.5
F ⁻	0.1
SiO ₂	<0.05
Ti ⁴⁺	<0.01
Al ³⁺	3.8
Fe ^{2+*}	2.6
Mg ²⁺	1.7
Ca ²⁺	<0.1
Na ⁺	0.79
K ⁺	0.23
計	98.6
不溶性残留物 1%	
* 鉄は大部分2価であると思われるが採取後酸化された。	
○この外に相当多くのH ⁺ ，少量のMn，Vなどを含む。	

3. 温泉のかたまり（温泉の固化生成物）

温泉の固化した白色の固化生成物「温泉のかたまり」は次第に黄色を帯びてくる。実験室に持ち帰ったものは相当黄色が濃くなっている。鉄が含まれているので，鉄が酸化されるためと思われる。

この「温泉のかたまり」は熱して行き約60°Cでとけ始め，80°Cぐらいで次第に粘度の高い液となり，黄かっ色を呈し100~110°Cで完全に液化す



第 2 図 温泉固化生成物の X 線粉末回折像

第 4 表

dÅ	I	同定鉱物			dÅ	I	同定鉱物		
12.8	3			A	3.68	20	P		
9.61	7	P	H		3.65	18			A
7.97	5	P	H		3.49	50	P	H	
7.08	20	P		A	3.45	6			A
6.46	7				3.35	5			A
6.07	14	P	H		3.27	22	P	H	
5.47	8				3.19	13	P	H	
5.31	5	P	H		3.05	8	P	H	
4.98	6	P			3.03	7			A
4.80	53	P	H		2.97	10	P	H	
4.51	22			A	2.89	15	P	H	
4.33	40	P	H	A	2.81	10			
4.23	30	P			2.74	4	P	H	
4.08	15	P	H		2.68	5	P	H	
3.97	15	P	H	A	2.61	8	P	H	
3.77	6	P	H						

P: Pickeringite H: Halotrichite A: Alunogen

る。黄かっ色の液体すなわち，もとの温泉に相当する液体が得られる。ただ鉄の酸化のため着色している点がもとの温泉と異なる。冷却すると 80°C で非常に粘度が高い液になり，60°C でほとんど全部固化する。これは温泉の場合と全く同様である。ただ次第に黄色が濃くなっている。第3表にはこの「温泉のかたまり」（温泉の固化生成物）の化学組成を示す。

なおこの「温泉のかたまり」は X 線粉末回折法によると第2図および第4表で示しましたように Halotrichite $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ，Pickeringite， $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ，Alunogen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16.5\text{H}_2\text{O}$ ³⁴⁾ の3種の鉱物の存在が確認された。X 線粉末回折法に使用した試料は採水用ゴム管内において固化している固形物をゴム管を切り開いてとり出し，そのまま粉碎したものである。使用装置は理学電機製 Geigerflex，Cu 対陰極使用，35 KVP，15 mA，Ni フィルター，divergence slit 1°，scatter slit 1°，receiving slit 0.2 mm，scale factor 16，multiplier 1，time constant 4 で測定した。第2図には X 線回折像，第4表にはこれから読みとった面間距離を示した。

アルミニウム，鉄，マグネシウムなどと硫酸イオンとで上記の3種の結晶を形成するのに多量の水を結晶水として結晶中に取り入れるため，温泉全部が固化することになったものであろう。塩化物の結晶は確認出来なかった。また固化生成物は加熱されて結晶水が硫酸塩などとはなれ，その水の中に物質が溶解している熱水溶液が温泉の状態であろう。

4. 十勝岳新々噴火口温泉の生成機構

前記のように十勝岳新々噴火口温泉は極めて濃厚な特殊な温泉である。それでその生成機構は火山性温泉の生成機構の究明だけでなく，火山発散物の分化現象の詳細な過程やこれらの温泉が固化すればいわゆる火山昇華物と呼ばれることになるので，いわゆる火山昇華物の生成機構やそれらの関係などを研究するためにも極めて重要なものである。これらの生成機構としては各種のものが考えられると思うが，少なくともこの温泉の特性を十分説明できるものでなければならない。この温泉の特性としては，1) pH<0.3 という強酸性，2) Cl=100 g/l，F=1.4 g/l，SO₄=370 g/l などという極めて高濃度なこと，3) SO₄/Cl が1より大きいこと，4) 有機物があまりないこと，5) Fe，Al が多いこと，などの生成機構からの説明が必要である。強酸性のことや有機物がないことは火山性の温泉を考えれば容易に説明できるが¹⁴⁾，海水の5倍以上の塩素イオンという極めて濃厚な温泉の生成機構を考える上に必要なため次に天然水で極めて濃厚なものについて考えられている機構を見る。

1) 濃厚な温泉およびその他の天然水 海水が蒸発濃縮されたといわれている死海¹⁰⁾は含塩量 25.998%，(Cl=67.30%，SO₄=0.24%，Na=5.50%) で，また地表で蒸発の盛んな地方で塩類の濃厚な湖沼水が知られている。Red Lake では含塩量=30.01%，(Cl=66.82%，SO₄=なし，Na=19.32%)¹⁰⁾ Great Salt Lake では含塩量=23.036%，(Cl=55.69%，SO₄=6.52%，Na=32.92%) であるが¹⁰⁾ どれも含塩量は 300 g/kg ぐらいまでである。最近では南極地方の Don Juan 池の水は極めて濃厚で Cl=251.1 g/kg，SO₄=0.00 g/kg，Na=1.63 g/kg (1964 年 12 月) を示し，南極石 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を生成している。¹¹⁾ この水は含塩量が約 392 g/kg である。このような特殊な水の生成機構はまだ完全にはわかっていないようであるが，氷結と蒸発が重要な役割をしているものであろう。

第5表には濃厚な温泉の例を示す。従来，濃厚な水の成因としては海水の濃縮，塩類鉱床の溶解などが主として考えられていたが，1951 年大島火山三原山の溶岩湖からのマグマ水中に Cl=67.6 g/l を含むことが著者¹²⁾らによって発見されて以来，火山現象だけによっても濃厚な

第 5 表 高濃度の温泉

1) 十勝岳新々噴火口温泉 (1964)	含塩量=約 600 g/l SO ₄ =370 g/l Cl=100 g/l
2) 九重大岳九電 3 号井 ¹⁵⁾ (1960)	蒸発残留物=335.7 g/l SO ₄ =3.968 g/l Cl=188.8 g/l
3) Salton Sea 蒸気井 ¹⁶⁾ (1962)	蒸発残留物=332 g/kg (180°C) SO ₄ =0 Cl=184 g/kg (Br, I を含む)
4) 箱根大涌谷仙郷楼 7B ¹⁷⁾ (1960)	含塩量=165 g/l SO ₄ =77.1 g/l Cl=66.1 g/l
5) 一切経の温泉 ¹³⁾ (1950)	蒸発残留物=123.4 g/l Cl=83.5 g/l
6) 和 気 水 ^{a)}	蒸発残留物=85.94 g/l
7) Heidelberg ラジウム鉱泉 ^{b)}	含塩量=82.09 g/kg
8) 有馬新温泉 ⁵⁾	蒸発残留物=77.1 g/kg
9) 有馬天満宮の湯 ^{c)}	蒸発残留物=76.1 g/l
10) 三石 鉱 泉 ²³⁾	蒸発残留物=72.52 g/kg
11) 伊豆大島火山マグマ水 (1951) ¹²⁾	Cl=67.6 g/l
12) Kilauea 火山噴気孔凝縮水 ¹⁸⁾	HCl=70.5 g/kg
13) 硫黄島火山(鹿児島県)火山昇華物中に 含まれていた水 ¹⁹⁾	(1) Cl=160 g/l (2) F=120 g/l

a) N. Tanaka: Bull. Chem. Soc. Japan, **18**, 201 (1943).

b) A. Becker: Z. anorg. allgem. Chem., **131**, 209 (1923).

c) 池田長生: 日化, **76**, 1079 (1955).

温泉のできる可能性が実証された。その後、吾妻山一切経火山¹³⁾でも第5表で知られるように極めて濃厚なものが知られ、濃厚な温泉の生成機構としては海水を考えなくてもよいことがわかってきた。ことに酸性の強いものは海水からはそのままでは出てこないのので、どうしても火山性熱源の必要ことが証明された(玉川温泉)¹⁴⁾。その後九重大岳九電地熱蒸気用3号井¹⁵⁾や米国 California の Salton Sea 附近¹⁶⁾の地熱利用の蒸気井で第5表で見られるような濃厚な温泉が発見されてきた。大岳の蒸気井の熱水は火山ガスの蒸発によって生成したといわれ、Salton Sea の蒸気井の熱水は水成岩中に長い期間地下深所に貯えられて附近の岩石と十分に反応して生成したものとされている。しかしながら箱根大涌谷の仙郷楼7号泉¹⁷⁾は普通の人工温泉井である。その他噴気孔の凝縮水¹⁸⁾や火山昇華物¹⁹⁾中の水の例が第5表に示してある。このように非常に濃厚な熱水が天然に存在するのである。

2) 十勝岳新々噴火口温泉の生成機構 十勝岳新々噴火口温泉は一切経の温泉とともに本来の天然の温泉²⁰⁾であり、この点が大岳蒸気井¹⁶⁾、Salton Sea の蒸気井¹⁶⁾箱根大涌谷温泉井¹⁷⁾と異なるものである。これらは反応する時間が長く、上部の下透層のために地下に貯えられていたもので含塩量が増大する可能性がある。十勝岳の温泉は地表にあり、温度も 100°C 以上のため温泉池の表面では蒸発が起っている。他方著者らはこれらの火山性温泉の生成機構をマグマ発散物の分化現象から説明し、各種の温泉の性質をある程度まで説明することができるよう

になってきた^{21, 22)}。今まで考えられている濃厚な天然水のでき方とこのマグマ発散物，火山発散物の分化現象による温泉のでき方の説明とを比較しながら十勝岳のこの温泉の生成機構を考えてどちらがより合理的で考えやすいかを検討して見る。

i) 温泉の位置が火山の山頂の噴火口の近くでそのすぐわきに 第1表に示すような火山ガスを多量に噴出している勢力の大きな噴気孔がある。そしてこの温泉は 1957 年にはまだなく、全部が噴気孔だけであった。その位置に 1960 年以来温泉が出来ているので、位置および温泉のできるまでのその附近の火山学的性質から考えてこの温泉は、火山性温泉として考えてよいと思う。

ii) 海水が長期間水成岩中に、貯えられていて変質しているならば、有機物が相当入ってきていてよいと思われる。また海水だけでは強酸性や、Al, Fe の多いことなどが、有機物の少いことおよび Cl^- に比べて SO_4^{2-} の極めて多いことと共に説明は困難である。

iii) 強酸性のことは硫化物鉱床や硫化物などの酸化される鉱泉で見られる（第5表の三石鉱泉など²³⁾）が、ここではそのようなものは見られないし、 SO_4^{2-} が極端に多いことは地表の大気中の酸素だけの酸化現象では説明は困難である。火山性酸性泉中から湧出されている SO_4^{2-} は、硫化水素，硫化物，亜硫酸の空気酸化， Fe^{3+} が Fe^{2+} になる時の酸化だけではとても説明できないほど多量のもので¹⁴⁾、その大部分は火山ガス中の SO_2 が高温の水に溶けて H_2SO_3 となり、これが自己酸化還元反応を起して H_2SO_4 と S とになる反応でできたものであることを著者ら²⁴⁾は模型実験により証明し、最近、小穴進也博士ら²⁵⁾もイオウの同位体組成の研究からこれを支持する証明を与えている。

海水が変質した水では一般に SO_4^{2-} が還元されて除去され、 SO_4^{2-} は極めて少くなるのが普通であり²⁶⁾その結果 SO_4/Cl の比は1よりずっと小さくなる。それでこの温泉のように SO_4^{2-} の非常に大きな含有量は海水の普通の変質だけでは説明できない。米国、Utah, Parado の水²⁶⁾では含塩量 366.6 g/kg, $\text{Cl}^- = 241$ g/kg, $\text{SO}_4^{2-} = 4$ mg/l, また前記の南極の Don Juan 池の水の例などで知られる。また温泉中の SO_4^{2-} は CaSO_4 や $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のような鉱物が溶解してきたためともいわれているが⁸⁾、Ca が極めて少いことや SO_4^{2-} がこんなに濃いことからこれも考えられない。また附近の塩類鉱床も日本のように雨の多いところでは考えられないし、火山昇華物もこの温泉附近に特に多いことはなく、普通の温泉の見られる一般の火山地方の昇華物の生成量程度である。例えば玉川温泉¹⁴⁾でもこのような火山昇華物があるが、別にこんなに濃度の大きな温泉はなく、普通の $[\text{SO}_4]$ 型の温泉になっている（第6表）。

人工噴気孔中に地下水が混入したらしいといわれる箱根大涌谷¹⁷⁾の強酸性泉では SO_4^{2-} も Cl^- も極めて濃度が大きくなっている。このように火山性のものであれば、一切経¹³⁾の温泉と同様にその生成に無理はないのである。

またこの温泉では Cl^- も 100 g/l と濃厚であるが、Na はこれに比べ少く、11 g/l であり、F は 1.4 g/l と極めて多い。海水の F が約 1 mg/l に比べて如何に多量であるかがわかり、とても海水の濃縮だけでは $\text{Cl} : \text{F}$ が説明つかないのである。硫黄島の火山噴気孔の凝縮水²¹⁾中に $\text{Cl} = 42.2$ g/l, $\text{F} = 2.72$ g/l, 一切経の温泉¹⁴⁾では、 $\text{Cl} = 79.1$ g/l で $\text{F} = 3.05$ g/l があることを思えば火山性として説明すれば何等の無理はない。White²⁹⁾の温泉生成機構のように、高温、高圧の水蒸気中に NaCl が溶解してきてもこのような性質の温泉はできないのである。

このように海水起源も硫化物鉱床の酸化、塩類鉱床および火山昇華物などの溶解による温泉生成の考え方などいづれもこの高濃度の温泉の生成を説明するには多くの困難と無理がある。

第 6 表 温泉中の SO_4/Cl

温 泉	SO_4/Cl	温 泉	SO_4/Cl
Salton Sea 蒸気井* ¹⁶⁾	0	十勝岳新々噴火口温泉	3.70
九重大岳九電 3 号井 ¹⁵⁾	0.020	咆哮地獄間欠泉	43.1
一切経の温泉 ¹⁴⁾	0.101	玉川毒ガス沢温泉 ^{b)}	158
玉川温泉 ¹⁴⁾	0.410	登別地獄谷の温泉	194
別府竜巻地獄間欠泉 ³³⁾	0.499	三石鉱泉* ²³⁾	2776
北投温泉 ^{a)}	0.775	焼山温泉(秋田県)	7281
箱根大涌谷仙郷楼 7B ¹⁷⁾	1.17		

* 火山性温泉でないものも比較のために入れた。

a) R. Ishizu: "The Mineral Springs of Japan" p. 161 (1915)

b) 野口喜三雄, 上野精一, 一国雅己 (1956) の数値による。

第 7 表

凝 縮 水	火山ガス凝縮水と温泉の比較		
	Cl (g/l)	SO_4 (g/l)	F (mg/l)
新々噴 1957 年	13	① 31, ② 46	27
" 1964 年	3.5	① 22, ② 33	10
新 噴 1960 年	10	① 110, ② 160	78
温 泉			
新々噴 1960 年	34.5	29.3	140
" 1962 年	18.5	8.8	50
" 1964 年	100	370	1400
熊の沢 1960 年	2.2	7.74	15
(No. 3)			
" 1962 年	0.776	3.25	9
" 1964 年	0.053	3.77	2

① は SO_2 が水に溶け、自己酸化還元反応をしたと考えた時の計算値

② は SO_2 が全部 SO_4^{2-} まで酸化されたと考えた時の計算値

著者らのマグマ発散物火山発散物の分化現象²¹⁾の一過程として濃厚な温泉の生成を考えれば容易に説明することができる。

第 1 表および第 7 表に見られるように HCl, SO_2 , CO_2 などを含む、まだ多量の水と反応して HCl を完全に除去されていない、高温の火山ガスが附近の噴気孔から多量に噴出されているのである。それで HCl や SO_4^{2-} の高濃度の温泉の起源をこのような火山ガスに求める。火山ガス中では水と反応しない限り、 H_2S や SO_2 の酸化反応は速度が小さいため、大気中の酸素などで酸化されることは少いらしく、また酸化されたものはすぐ火山ガス中から除去されるらしく、火山ガス中には SO_3 は一般に極めて少い³⁰⁾。もし SO_3 が生成すれば H_2O と反応して H_2SO_4 となり、液体として残り、ガス中には行かないであろう。また SO_2 が地下で高圧のため高温の水に溶解すれば H_2SO_3 となり、自己酸化還元反応によって H_2SO_4 と S となり²⁴⁾、附近の水の中で H_2SO_4 が濃縮され、附近の岩石と活発に反応するであろう。もちろん火山ガス中の HCl, HF など熱水に溶解し、附近の岩石と反応することになる。ただ火山ガ

スは次々とマグマから断え間なく供給されてくるが、温度が高いため、熱水の量が限られ、火山ガスとの反応の時間も長くないならば HCl, SO₂, H₂S, CO₂ の相当量はそのまま水中に入りこむことなく、火山ガスとして噴気孔から逃げて行くであろう。ただ一度 H₂SO₄ が生成すると硫酸の揮発性が、他の成分に比較して最高沸点 338°C (98.3%) (1 気圧) 以下では極めて小さいので、次第に熱水中に硫酸がとられ、水の量があまり多くならなければ次第に濃縮されて行き、極めて高濃度になることができるのである。HCl は硫酸溶液中で火山ガスで蒸留されることになるのでそんなに濃くはならない。このような火山ガスの熱水中への分別溶解と H₂SO₄ の自己酸化還元と SO₂ などの酸化により熱水中の硫酸の濃度が極端に高くなることは考えられ、また HCl も多量に溶解することも容易に理解できる。強酸性の熱溶液であるため SO₂, H₂S, CO₂ などあまり多くは溶解できないで、火山ガスとして逃げるであろう。それで附近の HCl, SO₂, H₂S, CO₂ などを含む火山ガスの存在も理解できる (第 1 表)。熱水が極めて多量ならばおそらく HCl の大部分が吸収されて火山ガス中には極めて少くなるであろう。この点が H₂SO₄ や HCl の濃縮を可能にするのである。

他方この温泉中には陽イオン、Al³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ などが多量にあるが、これらの全体の量は SO₄²⁻ と Cl⁻ の量より少い。強酸性の温泉水で、H⁺ を多量に含むためであろう。火山ガス⁹⁾ 中や岩石を高熱した時に放出される火山発散物^{30), 31)} 中には金属元素化合物は非常に少く、主として H₂O, HCl, SO₂, H₂S, CO₂, などの火山ガスであることを考えると火山ガス、火山発散物から熱水へ導入される金属元素化合物の量は少ないと思われる。また、岩石や鉱物を硫酸などで煮沸して溶解した実験¹⁴⁾ によれば SiO₂, Fe, Al, Ca, Mg, Na, K などは相当量溶解してくる。これを繰返して酸と反応させると溶解する量の多さも次第に変化してくることもわかっている¹⁴⁾。実際に火山地方温泉地方で火山ガスおよび火山性温泉で各成分が多量に溶解し去られて変質した岩石の組成の変化の例も多数に知られている^{32), 35)}。それで温泉中の金属元素は一部は火山発散物、マグマ発散物から由来し、他の大部分は附近の岩石と火山ガスおよび熱水との反応で導入されたと、著者らは結論した¹⁴⁾。この考え方からは硫酸、塩酸が熱水中に濃縮されるならば附近の岩石との反応も活発になり、各金属元素の溶解も活発になるとと思われる。ただ温泉 (熱水) や火山ガスなどは比較的狭い部分を繰返して断え間なく通過するので、溶けやすい成分は早く溶け出して除去され、次第に H₂SO₄, HCl が濃くなれば今まで溶けないものまでも溶解することになり、Al や Fe, Mg などが、ちょうど、うまく濃縮される時期にこの温泉があたっているものと考えられる。それで前に述べた次第に濃厚になった H₂SO₄, HCl に多量のもので溶けて、また地表に出て下からの火山ガスのため 100°C 以上で蒸留され、蒸発も盛んに行なわれて遂にこのような極端な濃い温泉ができたものであろう。このように考えるとまだ、多くの説明しなければならぬ部分が残っていて、完全ではないが、他の考え方よりあまりひどい無理がなく、十勝岳新々噴火口温泉の特性を生成機構の上から説明できたと思う。

3) 十勝岳新々噴火口温泉の火山性温泉の生成の過程における位置 以上に述べたようにこの温泉が火山発散物、マグマ発散物の熱水中への分別溶解とこの熱水および火山発散物やマグマ発散物と附近の岩石との化学反応によって生成されたものとする、他の火山性温泉の性質と比較して、火山性温泉の性質の変化の進行、状態のどの位置にあるかを見る必要がある。火山ガス、マグマ発散物が熱水に溶ける時には [HCl] 型の温泉が最初に行ける筈である¹⁴⁾。この時には SO₂ のとけてできた H₂SO₄ はまだ自己酸化還元反応を起さないか、またはイオ

ウ化合物がまだひどく酸化されないため、 SO_4^{2-} は極めて少い時期である。これが SO_2 などと分離して附近の岩石などと反応をつづけるならば H^+ は中和され、 $[\text{HCl}]$ 型は $[\text{Cl}]$ 型となり、pH が上り CO_2 がとけこむと $[\text{Cl}, \text{HCO}_3^-]$ 型、 $[\text{HCO}_3^-, \text{Cl}]$ 型、 $[\text{Cl}, \text{CO}_3^{2-}]$ 型などのできることになる。本温泉はこの型ではない。 $[\text{HCl}]$ 型が更に火山ガスから SO_2 の供給を受け、上記の SO_4^{2-} 生成反応が進むと $[\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4]$ 型や、更には $[\text{H}_2\text{SO}_4\text{HCl}]$ 型の温泉ができるのである。これらが附近の物質と化学反応を起して H^+ が中和されて行き、更に CO_2 の供給を火山ガスから受けるならば、これに HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の入った混合型の温泉になる。第2表に見られるように本温泉は $[\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}]$ 型で、まだ H^+ は全部は中和されていない温泉である。 $[\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{HCO}_3^-]$ 型、 $[\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{CO}_3^{2-}]$ 型になる前の段階の火山性温泉の分化の時期にあるものである。ただ火山ガスを常に供給され、蒸発が行なわれているので、強酸性を示し、従って CO_3^{2-} や HCO_3^- は極めて少いことになる。この温泉は第6表で見られるように三原山の凝縮水、一切経の温泉のように $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ が極めて小さい初期のものとは異り、箱根大涌谷の温泉よりさらに SO_4/Cl の大きな、 SO_4^{2-} の生成反応の進んだ段階の温泉である。しかしながら焼山温泉¹⁴⁾や阿蘇咆哮地獄間欠泉³³⁾のように、 HCl が除去されてしまった火山ガスから出来る温泉の $[\text{SO}_4]$ 型、 Cl^- が極めて少いものよりは火山発散物の進化の段階のまだ進んでいない前の時期のものに属する温泉である。すなわち $[\text{HCl}]$ 型、 $[\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4]$ 型温泉より分化が進み $[\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}]$ 型の温泉であるが、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{HCl}}$ 型にはならない前の段階の温泉である。

5. 結 論

普通の温泉は不飽和の熱水溶液であるので、温泉試料は試料びんに入れておいても沈殿物ができることがあっても固化することはない。この温泉はほとんど飽和に近い高温度のもので、冷却されて少し温度が低下するとすぐ飽和に達し、硫酸と鉄、アルミニウム、マグネシウムが多いために、それらの硫酸塩として結晶するため、多量の結晶水が結晶中にとられ、水が少いため温泉が全部固化してしまうのである。それで固化生成物“温泉のかたまり”は主成分がハロトリカイト、ピケリンジャイト、アルノーゲンの X 線回析像を与えるものである。ただ純粋のハロトリカイトではないことは化学組成 (第3表) で知れるように、 60°C 以上になるととけはじめ、 80°C ぐらいで鉄が酸化されるため粘性の大きな黄色の液となり、 $100\sim 110^\circ\text{C}$ で完全にとける。これはアルノーゲンの 114° ぐらい、ハロトリカイトの $95\sim 105^\circ\text{C}$ の融点より低い温度でとけるのである。これは火山昇華物のアルノーゲン、ハロトリカイトの高温の酸性水溶液または Fe, Al の硫酸塩の酸性温泉中に蒸発濃縮されたものと考えることができる。塩化物が主成分ならばおそらく吸湿性が強いので温泉が全体として固化することは困難であろう。また火山ガス中の SO_2 や H_2S のために鉄は酸化されないで2価のままに存在しているであろう。またこの温泉が附近に流れてで固化、結晶すればいわゆる火山昇華物とも見なされることになる。それでこの温泉は火山性温泉といわゆる火山昇華物との連絡点ともなっているものであり、いわゆる火山昇華物の生成機構にも極めてよい例を示しているのである。

この温泉は火山発散物が凝縮して水ができるか、地下水と反応して HCl や SO_2 が水に溶けて、高温の水溶液中で生成した H_2SO_3 が自己酸化還元反応で H_2SO_4 と S とを生成し、火山発散物から次々と連続的に断え間なく HCl と SO_2 が供給され、 HCl と H_2SO_4 とが次第に濃縮されることになる。水が多くなければ火山発散物中の HCl の濃度と温度と圧力で HCl の濃度は決定されることになり、或る程度の濃度にしかならない。他方、 H_2SO_4 は他と異り、

揮発性が小さいので，極めて高濃度になることができる．そしてこの硫酸溶液中で火山ガスにより HCl は蒸留または蒸発されるので H₂SO₄ 程高濃度にはならないであろう．金属イオンとしては前に述べたように火山発散物からも一部分は導入されるであろうが，大部分は火山発散物，火山ガスおよび酸性の熱水溶液と附近の岩石，鉱物などが反応して熱水溶液中に抽出されてきたものであろう．岩石，鉱物と酸性熱水溶液との反応は前に述べたように，これら相互の量，濃度の関係や反応時間によって各金属イオンの抽出され方が異なるが，この温泉ではちょうど Al, Fe, Mg, Na などが抽出されるような条件になっている通路の岩石，鉱物との反応によってできた熱水溶液で地表に出て，さらに火山ガスの高温度により蒸留または蒸発されて遂にこのような極端に濃厚な温泉ができたものであろう．

このような火山発散物（マグマ発散物）の分化現象とその分化生成物と岩石，鉱物との反応によるこの温泉の生成機構の説明の方が，海水からの変質，濃縮，塩類鉱床や火山昇華物の溶解，硫化物鉱床の酸化，または岩石と水との高温，長時間の反応などで説明するより，まだ不明の点もあるが，非常に無理がなく，容易である．著者らはこの温泉はマグマ発散物の分化現象によって導かれた特殊な状態の結果できた温泉であると結論した．例えば降雨のためまたは谷川の水が流れこんだりすれば，すなわち途中から水が多量に供給されたり，蒸発がとまったり，雨水が混入したりすればすぐ普通の温泉になる特殊の条件の下にあるものと思われる．

文 献

- 1) 岩崎岩次：日化，**56**, 252 (1935).
- 2) 岩崎岩次：日化，**56**, 1427 (1935).
- 3) 岩崎岩次：科学，**7**, 151 (1937).
- 4) 岩崎岩次：温泉科学，**2**, 106 (1942).
- 5) 木村健二郎・岩崎岩次：化学綜報，**4**, 77 (1942).
- 6) 川上弘泰：化学の領域，**11**, 759 (1957).
- 7) 鎌田政明：火山，II，**10** (十周年特集号) 214 (1965).
- 8) G. A. WARING, R. R. BLANKENSHIP and R. BENTALL: "Thermal Springs of United States and Other Countries of the World—A Summary", *U. S. Geol. Survey, Prof. Paper*, No. 492 (1965).
- 9) I. IWASAKI, T. OZAWA, M. YOSHIDA, T. KATSURA, B. IWASAKI, M. KAMADA and M. HIRAYAMA: "Volcanic Gases in Japan", *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **47** 1-54 (1962).
- 10) F. W. CLARKE: "The Data of Geochemistry" (1924).
- 11) 小坂丈予：化学と工業，**19**, 210 (1966).
- 12) 岩崎岩次：地学，**60**, 140 (1951).
- 13) 中野正彦：日本化学会講演要旨集，p. 189 (1953).
- 14) I. IWASAKI, T. KATSURA, T. TARUTANI, T. OZAWA, M. YOSHIDA, B. IWASAKI, M. HIRAYAMA and M. KAMADA: "Geochemical Studies on Tamagawa Hot Springs" in E. Minami: "Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs", 7-72 (1963).
- 15) 湯原浩三・古賀昭人：大分県温泉調査研究会報告，No. 12, 15 (1961).
- 16) D. E. WHITE, E. T. ANDERSON and D. K. GRUBBS: *Science*, **139**, 919 (1963).
- 17) 綿抜邦彦：温泉科学，**17**, 22 (1966).
- 18) K. J. MURATA, W. V. AULT and D. E. WHITE: Abstracts of the Symposium of the International Volcanological Association. VII-43 (1963).
- 19) 吉田 稔・小沢竹二郎・小坂丈予：火山，II，**8**, 162 (1963); 岩鉱，**55**, 201-211, 262-271 (1966).
- 20) 岩崎岩次：温泉工学，**5**, 17 (1967).
- 21) I. IWASAKI, T. OZAWA, M. YOSHIDA, T. KATSURA, B. IWASAKI, and M. KAMADA: *Bull. Volcanologique*, **27**, 79 (1964) (Abstract); *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **74** 1-59 (1966).

- 22) 岩崎岩次: 地球化学会ニュース, No. 32, 10 (1965).
- 23) 日本鉱泉分析表 (衛生試験所) (昭和 15 年).
- 24) I. IWASAKI and T. OZAWA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1018 (1960).
- 25) S. OANA and H. ISHIKAWA: *Geochem. J.*, **1**, 45 (1966).
- 26) D. E. WHITE: "Saline Waters of Sedimentary rocks", *Am. Assoc. Petrol. Geologist*, A Symposium, Memoir No. 4, 342(1965).
- 27) 太秦康光・室住正世: 日化, **76**, 844, 848, 852 (1955); **77**, 267 (1956).
- 28) 岩崎岩次・鎌田政明・大西富雄: 地球化学討論会要旨, p. 37 (1959).
- 29) D. E. WHITE: *Bull. Geol. Soc. Am.*, **68**, 1637 (1957).
- 30) 岩崎岩次・吉田 稔・牧野一郎・米原範伸: 火山, II, **9**, 1 (1964).
- 31) M. YOSHIDA, I. MAKINO, N. YONEHARA and I. IWASAKI: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1436 (1965).
- 32) I. IWASAKI, M. HIRAYAMA, T. KATSURA, T. OZAWA, J. OSSAKA, M. KAMADA and H. MATSUMOTO: *Bull. Volcanologique*, **27**, 69 (1964).
- 33) I. IWASAKI: "Geochemical Investigations of Geysers in Japan", *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, No. 46, 1-54 (1962).
- 34) E. MINAMI and J. OSSAKA: "Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs", 207-219 (1963).
- 35) 南 英一・小坂知子・小坂文子: 温泉科学, **17**, 28 (1966).

編 文

- 1) 岩崎岩次: 日化, **56**, 322 (1955).
- 2) 岩崎岩次: 日化, **56**, 427 (1955).
- 3) 岩崎岩次: 科学, **7**, 151 (1957).
- 4) 岩崎岩次: 温泉科学, **2**, 109 (1956).
- 5) 小坂文子: 化学工業, **4**, 77 (1959).
- 6) 岩崎岩次: 化学工業, **11**, 759 (1957).
- 7) 鎌田政明: 火山, II, **10**, 10 (1964).
- 8) G. A. WALING, R. BLANKENSHIP and R. FENTLE: "Thermal Springs of United States and Other Countries of the World—A Summary", *U.S. Geological Survey*, Paper, No. 492 (1955).
- 9) I. IWASAKI, T. OZAWA, M. YOSHIDA, T. KATSURA, H. IWASAKI, M. KAMADA and M. HIRAYAMA: "Volcanic Gases in Japan", *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **47**, 1-54 (1962).
- 10) F. W. CLARKE: "The Data of Geochemistry", 1937.
- 11) 小坂文子: 化学工業, **19**, 210 (1964).
- 12) 岩崎岩次: 地学, **60**, 140 (1957).
- 13) 中野正彦: 日本化学会誌, **80**, 180 (1957).
- 14) I. IWASAKI, T. KATSURA, T. OZAWA, M. YOSHIDA, H. IWASAKI, M. HIRAYAMA and M. KAMADA: "Geochemical Studies on Tamagawa Hot Springs in Yamaguchi Prefecture", *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **47**, 1-12 (1962).
- 15) E. MINAMI: "Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs", *Science*, **137**, 15 (1961).
- 16) 岩崎岩次・吉田 稔: 大分県温泉調査報告, No. 12, 15 (1961).
- 17) D. E. WHITE, E. T. ANDERSON and D. K. GRUBBS: *Science*, **139**, 919 (1962).
- 18) 岩崎岩次: 温泉科学, **17**, 22 (1966).
- 19) K. J. MURRAY, W. V. ABEL and D. E. WHITE: Abstracts of the symposium of the International Volcanological Association, VII-13 (1963).
- 20) 吉田 稔・小坂文子: 火山, II, **8**, 102 (1963); 温泉科学, **17**, 207-211 (1966).
- 21) 岩崎岩次: 温泉科学, **5**, 17 (1967).
- 22) I. IWASAKI, T. OZAWA, M. YOSHIDA, T. KATSURA, B. IWASAKI, and M. KAMADA: *Bull. Volcanologique*, **27**, 79 (1964) (Abstract: *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **47**, 1-20 (1966).