

温泉水の飽和指数に関する研究(第1報)

伊豆箱根地方の温泉の Saturation Index と Stability Index について

中央温泉研究所 甘 露 寺 泰 雄

(Hot Spring Research Center) Yasuo KANROJI

Saturation Index and Stability Index of Thermal Springs

I. Thermal Springs of Izu-Hakone District

Yasuo KANROJI

(Hot Spring Research Center)

Saturation index can be used to predict the formation of scale as well as the corrosive actions of various types of water, but few papers have been published on the saturation indices of thermal water. Some thermal waters precipitate calcareous sinter after flowing out on the ground surface. The sinter often plugs the conduit pipe of thermal waters.

In this report, Langelier's saturation index (Sat. Ind.) and Ryznar's stability index (Stab. Ind.) were calculated for many thermal waters in Izu-Hakone district and the relationship among these indices, the formation of calcareous sinter, and the S/Cl ratio were discussed.

(1) Calculation:

$$\text{Sat. Ind.} = \text{pH} - \text{pHs}, \quad \text{Stab. Ind.} = 2\text{pHs} - \text{pH}$$

$$\text{pHs} = \text{p}[\text{Ca}] + \text{p}[\text{Alk}] + C$$

where $[\text{Ca}]$ is the calcium ion concentration calculated as mole/l, $[\text{Alk}]$ is the total alkalinity calculated as equivalent per liter, which was determined by titration with acid, using methyl orange as an indicator, and C is a constant depending on the content of evaporated residue and temperature.

(2) Relationship between these indices and the formation of calcareous sinter.

Hot spring waters in Izu district:

Sat. Ind. < +1.4, Stab. Ind. > 5.22; no precipitation of sinter occurred.

Sat. Ind. > +1.4, Stab. Ind. < 4.84; precipitation of sinter occurred.

Those in Hakone district:

Sat. Ind. < +1.7, Stab. Ind. > 4.56; no precipitation of sinter occurred.

Sat. Ind. > +2.0, Stab. Ind. < 4.25; precipitation of sinter occurred.

(3) Relationship among the indices, the formation of calcareous sinter and the S/Cl ratio.

According to Sato's report, thermal springs of the Izu district were divided into three groups by the S/Cl ratio which might be closely related with the chemical properties of volcanisms. The relationships between the indices and the S/Cl are shown in the following Table.

		S/Cl ratio	Sat. Ind.	Stab. Ind.
(1)	(1) Central Izu, southern group	0.845~89.6	+0.41~+0.08	5.06~8.46
(2)	(2) Central Izu, northern group	0.141~ 1.07	+0.41~+2.16	3.08~6.94
(3)	(3) Eastern Izu group	0.047~ 0.65	+0.80~+0.8	2.7 ~5.54

Thermal springs of the group (1) do not precipitate the calcareous sinter, but a few springs of the group (2) and a large number of thermal springs of the group (3) precipitate the sinter.

まえがき

飽和指数 (Saturation Index, 略して Sat. Ind.) とは別名ランゲリヤー指数 (Langelier's Index) とも呼ばれ、たとえばボイラー用水の試験で、目的の水が腐食性かそれとも炭酸カルシウムを主成分とするスケールのつく水であるかを概略的に判定する際にしばしば用いられる。著者はいろいろな温泉水についてこの指数をしらべた結果、これが揚湯管や引湯管に対するスケール (石灰華) の付着度合の判定に有効であることをたしかめた¹⁾。

飽和指数の他に安定度指数 (Stability Index, 略して Stab. Ind.) というのがあって、これも同様な目的につかわれるが、温泉水については全く未検討であった。そこで今回は伊豆箱根地方の温泉について両指数と石灰華の付着状態、化学成分、特に S/Cl 比などの関係を検討した。

Saturation Index と Stability Index

Sta. Ind. は 1936 年 Langelier 氏²⁾によって提案されたもので、はじめは上水道などの給水管に対して水が腐食的に作用するか、それとも CaCO_3 を形成して一種の保護膜として作用するかを判定するのに利用された。Sat. Ind. は同氏によれば次式で表わされる。

$$\text{Sat. Ind.} = \text{pH} - \text{pHs} \quad (1)$$

ここで pH は対象となる水のその温度で測定された pH である。pHs (S は saturation の略) とは、対象となる水に含まれる Ca^{2+} と CO_3^{2-} が平衡状態 ($\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$) にあるとき、いいかえれば CaCO_3 が不飽和でもないし、析出沈殿している状態でもないときの pH である。

水が腐食性かスケール形成かの判定基準は

Sat. Ind. < 0 スケールが析出

Sat. Ind. = 0 平衡状態

Sat. Ind. > 0 腐食性

によってきめられる

また pHs は次式で表わされる

$$\text{pHs} = p[\text{Ca}^{2+}] + p[\text{Alk}] + C \quad (2)$$

ここで $[\text{Ca}^{2+}]$ はモル濃度 (mol/l), $[\text{Alk}]$ はメチルオレンジアルカリ度の当量濃度である。C は温度とイオン強度、便宜的には溶存固体物量 (あるいは蒸発残渣) できる定数である。

実際に pHs を計算するには Fig. 1 の図表を使用するのが便利である。ただし濃度は P.P.M. である。

(2) 式はつぎのようにして導かれた。

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_s \quad (3)$$

$$[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = K_2 \quad (4)$$

$$[\text{H}^+] = K_w \quad (5)$$

$$[\text{Alk}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

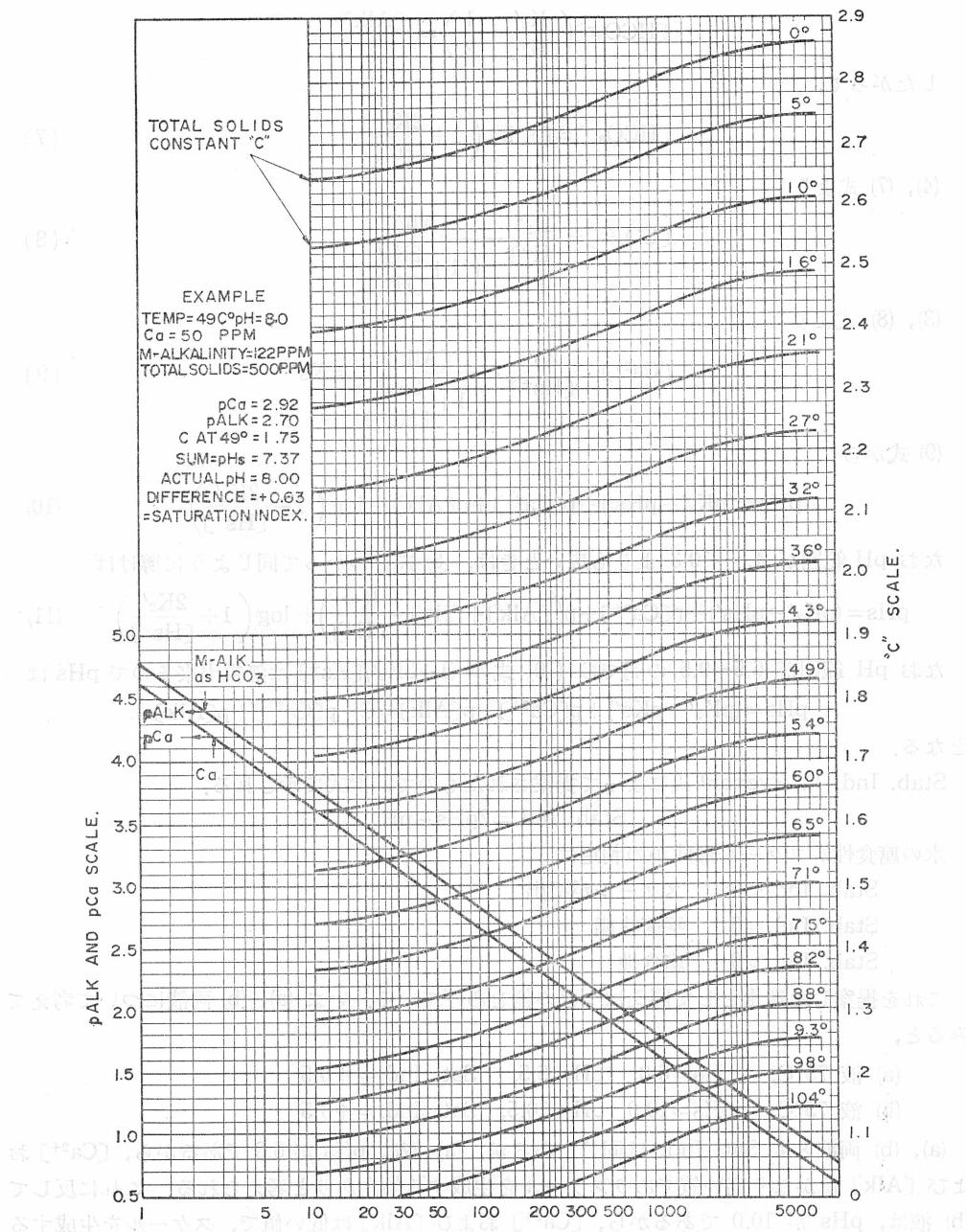


Fig. 1. Langelier saturation-index chart.

ただし pH が 4.5~10.3 では $[H^+]$, $[OH^-]$ は小さいので無視して差つかえない。
 したがって (6) 式より $b_{HCO_3} = [Alk] - [HCO_3]/2$ である。
 故に

$$[\text{HCO}_3^-] \left(\frac{K_2'}{[\text{H}^+]} + \frac{1}{2} \right) = \frac{[\text{Alk}]}{2}$$

したがって、

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{Alk}] / \left(1 + \frac{2K_2'}{[\text{H}^+]} \right) \quad (7)$$

(4), (7) 式より

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2'}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{Alk}]}{\left(1 + \frac{2K_2'}{[\text{H}^+]} \right)} \quad (8)$$

(3), (8) 式より

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{K_2'}{[\text{Hs}^+]} \cdot \frac{[\text{Alk}]}{\left(1 + \frac{2K_2'}{[\text{Hs}^+]} \right)} = \text{Ks}' \quad (9)$$

(9) 式から

$$\text{pHs} = (\text{pK}_2' - \text{pKs}') + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{Alk}] + \log \left(1 + \frac{2K_2'}{[\text{Hs}^+]} \right) \quad (10)$$

なお pH 範囲が 4.5~10.3 よりも広いときは、(6) 式をつかって同じように導けば

$$\text{pHs} = (\text{pK}_2' - \text{pKs}') + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p} \left([\text{Alk}] + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) + \log \left(1 + \frac{2K_2'}{[\text{Hs}^+]} \right) \quad (11)$$

なお pH 範囲が 6.5~9.5 の間では (10) 式の $(1+2K_2'/[\text{Hs}^+])$ は無視出来るので pHs は

$$\text{pHs} = (\text{pK}_2' - \text{pKs}') + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{Alk}] = C + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{Alk}]$$

となる。

Stab. Ind. は Ryznar³⁾氏によって提案されたもので、次式で示される。

$$\text{Stab. Ind.} = 2\text{pHs} - \text{pH}$$

水の腐食性かスケール形成かの判定は

Stab. Ind. < 6 スケールが析出

Stab. Ind. = 6 平衡状態

Stab. Ind. > 6 腐食性

これを提案した理由として同氏はつぎの例をあげている。いま (a), (b) 両液について考えてみると、

(a) 液 75°C, pHs=6.0 pH=6.5, Sat. Ind.=+0.5

(b) 液 75°C, pHs=10.0 pH=10.5, Sat. Ind.=+0.5

(a), (b) 両液とも Sat. Ind. は同じであるが、(a) 液は pHs が 6.0 であるから、 $[\text{Ca}^{2+}]$ および $[\text{Alk}]$ はかなり高い値でありスケールを生成する傾向ありと考えられる。これに反して (b) 液は、pHs が 10.0 であるから、 $[\text{Ca}^{2+}]$ および $[\text{Alk}]$ は低い値で、スケールを生成する傾向は弱いと想定される。にもかかはらず両液とも Sat. Ind. は +0.5 で同じ値であり、化学成分にもとづく差異が Ind. 値に現れてこない。これを、Stab. Ind. ($=2\text{pHs} - \text{pH}$) で示すと、(a) 液は 5.5, (b) 液は 9.5 となり、(a) 液と (b) 液の差、いいかえれば (a) 液はスケール生成、(b) 液はスケールが生成しない傾向であることが、Ind. の値からよみとれる。つまり、スケールが析出するかどうかを判定するには、Sat. Ind. では不充分な点があり、Stab. Ind. を用いた方がより合理的であるというのが Ryznar 氏の論拠である。

Table 1. Sat. Ind. and Stab. Ind. of the Thermal Springs in Izu District

No.	Name of Spring	Sat. Ind.	Stab. Ind.	N. S.*	Ref.
1	Izusan	-4.09~+0.8	5.54~12.8	9	8) 9)
2	Atami	-1.19~+2.16	3.08~8.6	23	8) 9)
3	Minami-atami	+1.51~+2.5	3.3 ~ 5.58	2	8)
4	Itō	-3.04~+0.88	5.28~13.0	35	8)
5	Akazawa	-0.44~+0.25	8.3 ~ 9.08	4	8) 10)
6	Ōkawa	+0.61~+1.55	4.6 ~ 6.38	2	10)
7	Hokkawa	+1.55	4.60	1	11)
8	Atakawa	0 ~+2.1	4.3 ~ 6.4	12	1) 9)
9	Katase	+0.2 ~+1.9	4.4 ~ 6.9	4	1) 8)
10	Shirata	+1.3 ~+1.7	4.2 ~ 4.9	2	1) 8)
11	Yatsu	-0.7 ~+1.4	4.6 ~ 8.6	9	11)
12	Mine	+0.31~+1.88	4.84~6.78	5	11)
13	Yugano	+1.47	5.06	1	9)
14	Konabe	-1.26	10.9	1	11)
15	Ōdaru	+0.59~+0.73	6.94~7.22	2	11) 12)
16	Yokokawa	0 ~+0.2	9.0 ~ 9.5	2	8)
17	Kita-yugano	-0.34	9.98	1	8)
18	Rendaiji	-0.05~+0.41	5.89~7.22	2	9)
19	Kōchi	-0.67~+0.82	6.36~8.44	4	11) 12)
20	Shimokamo	+1.4 ~+2.8	2.7 ~ 5.1	7	1)
21	Hatake	-0.15~+0.63	7.44~8.85	5	8)
22	Nakoya	+0.07	8.26	1	8)
23	Nirayama	-0.26~+1.42	6.16~8.72	8	13)
24	Kona	+0.33~+1.02	6.76~8.84	14	13)
25	Nagaoka	-0.53~+1.0	6.94~9.66	24	13)
26	Ōhito	-0.74~+1.04	5.22~8.18	3	10)
27	Syuzenji	-0.78~+2.03	4.54~8.86	21	14)
28	Funabara	-1.66~-0.17	7.16~12.8	5	9) 11)
29	Yoshina	-0.41	8.42	1	15)
30	Yaguma	-0.06~+0.36	8.38~9.12	3	15)
31	Tsukigase	-0.58~-0.11	8.46~9.08	3	15)
32	Sagasawa	-0.23	7.86	1	15)
33	Yugashima	-0.64~+0.80	6.6 ~ 8.42	15	15)
34	Toi	+0.16~+1.0	6.5 ~ 7.18	2	11)
35	Ugusu	+0.82	6.36	1	11)
36	Nishina	+0.85	7.5	1	11)
37	Ōsawa	-0.2 ~+0.77	6.49~7.25	4	10) 11)
38	Matsuzaki	+1.15	5.9	1	10) 11)

* N. S.: Number of Samples

Gothic: Thermal Springs forming Calcareous Sinter

現在、上水道⁴⁾、ボイラー用水⁵⁾、工業用水⁶⁾などで腐食性かスケール生成かを判定する場合には両者を合わせ用いるのが普通のようである。

温泉水の Sat. Ind. と Stab. Ind.

石灰華を析出沈殿する温泉としない温泉で Ind. がどのように違うかは大変重要な問題である。これを検討するために手近かな例として伊豆箱根地方の温泉をとりあげた。この地方には約 60 ケ所前後の温泉がある、著者もしばしば踏査をしており、分析資料⁸⁾⁻¹⁶⁾もよくととのっている。さらに佐藤⁷⁾によって温泉をもたらした火成活動と化学成分、地質構造なども明かにされているので、Index と石灰華の付着状況や Index の地球化学的意義を検討するのに大変適した地域である。

なお指數計算のもとになる分析値はいろいろな資料⁸⁾⁻¹⁶⁾を参考にしたが、一番重要な値である pH は、主として源泉において測定された値（おそらく温泉水を採取後冷却して比色法またはガラス電極法で測定したものと思われる）を使用した。したがって石灰華が生成するかどうかといった問題は源泉においての話であって、温泉水を引湯あるいはポンプ送湯した場合の変化については考慮していない。また温泉水の pH は伊豆箱根地方でかなりの範囲にわたっているが、計算の都合上、pH が 6.5~9.5 をはづれた場合でも (2) 式をつかって Ind. を計算した。

(1) 伊豆地方の温泉

38 ケ所の温泉地について Ind. を計算した結果を Table 1. に示す。温泉地に多数の源泉がある場合は、Ind. の最低値と最高値のみを記載した。Table に N. S. とあるのは計算の対象となった源泉の数である。

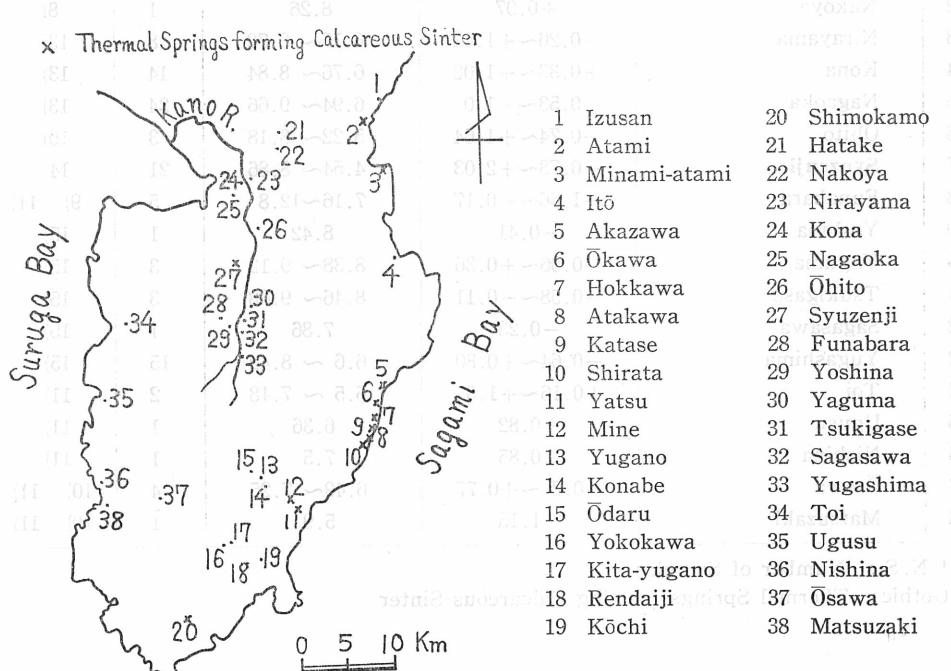


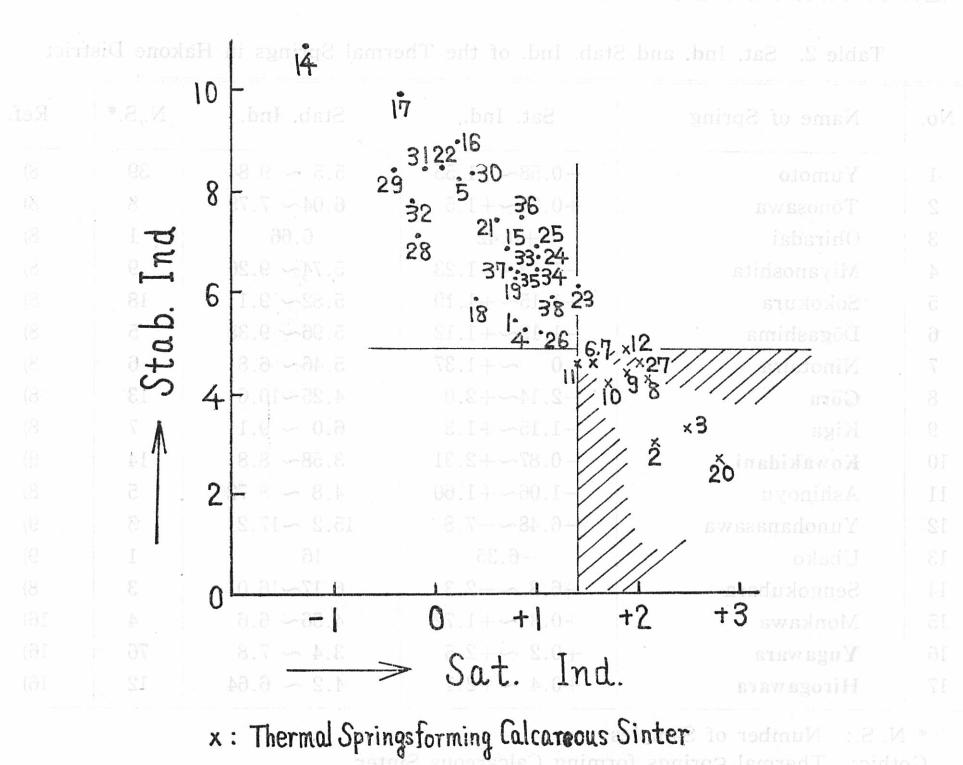
Fig. 2. Distribution of Thermal Springs in Izu District

伊豆地方で石灰華を生ずる源泉をもつ温泉地は、熱海、南熱海、大川、北川、熱川、片瀬、白田、峯、谷津、下賀茂、修善寺である（温泉地の分布を Fig. 2 に示す）。なお Table で石灰華を生ずる温泉地はゴヂックで示し、Fig. では×印を付してある。これらの温泉地の Sat. Ind. の最高値は +1.4 以上である。石灰華を生じない温泉地の Sat. Ind. の最高値は +1.42 である。すなわち、Sat. Ind. ではおよそ +1.4 を境としてこれより大きい値を示す温泉地では石灰華を生ずる源泉をもち、小さい値を示す温泉地では石灰華を生じない。

Stab. Ind. で同様のことをしらべてみると、石灰華を生ずる温泉地では Ind. の最小値が 4.84 以下であり、石灰華を生じない温泉地では Ind. の最小値が 5.22 以上である。すなわち、Stab. Ind. ではおよそ 5 前後に石灰華を形成するしないの境がある。

つぎに Sat. Ind. と Stab. Ind. の相関々係をしらべてみる。この場合、Sat. Ind. では値が正の方向へ大きいほど石灰華が生じ易く、Stab. Ind. では逆に値が小さいほど石灰華が生じ易い。したがって、両 Ind. の相関を見る場合は、Table 1 で、Sat. Ind. の最高値と Stab. Ind. の最低値が対応することになる。これを図示すると Fig. 3 に示すように両指標はおよそ逆の相関々係があることがわかる。また石灰華を生ずる温泉地では、Sat. Ind. が +1.4 以上、Stab. Ind. が 4.84 以下であるから、Fig. 3 で斜線を引いた領域がそれに該当することになる。

(1) 東京、横須賀、神奈川、静岡、山梨、長野、岐阜、三重、滋賀、京都、大阪、兵庫、奈良、和歌山



(2) 箱根地方の温泉*

石灰華を生成する源泉をもつ温泉地は、強羅、小涌谷、湯河原、広河原である。これらの温泉地の Sat. Ind. の最高値は +2.0 以上である。また Stab. Ind. の最低値は 4.25 以下である。

石灰華を生じない温泉地では、Sat. Ind. の最高値は +1.72 を越えない。また Stab. Ind. の最低値は 4.56 以上である。

すなわち、箱根地方では Sat. Ind. で 2.0, Stab. Ind. で 4.4 前後に石灰華を生成するしないの境がある。Table 2 に Ind., Fig. 4 に温泉の分布を示した。また両指標の相関々係を考えがくと Fig. 5 のようになり、斜線の領域内が石灰華を生ずる温泉となる。

伊豆地方の温泉の Ind. と S/Cl 比

佐藤⁷⁾によれば伊豆半島の温泉は S/Cl 比にもとづいて三つのグループに分けられるという (Table 3)。

(1) 中伊豆南部温泉群 (S/Cl 比 : 0.845~89.6)

大沢、大滝、土肥、湯ヶ野、船原、月ヶ瀬、吉奈、嵯峨沢、湯ヶ島、伊東 (I)

(2) 中伊豆北部温泉群 (S/Cl 比 : 0.141~1.07)

蓮台寺、河内、大仁、修善寺、伊豆長岡、蘿山、伊豆山 (I), 熱海 (I)

Table 2. Sat. Ind. and Stab. Ind. of the Thermal Springs in Hakone District

No.	Name of Spring	Sat. Ind.	Stab. Ind.	N. S.*	Ref.
1	Yumoto	-0.58~+1.55	5.5 ~ 9.84	39	8)
2	Tōnosawa	+0.35~+1.5	6.04~ 7.78	8	8)
3	Ōhiradai	+0.42	6.66	1	8)
4	Miyanoshita	-1.13~+1.23	5.74~ 9.26	9	8)
5	Sokokura	-1.15~+1.19	5.82~ 9.1	18	8)
6	Dōgashima	-1.19~+1.12	5.96~ 9.38	5	8)
7	Ninotaira	0 ~+1.37	5.46~ 6.8	6	8)
8	Gōra	-2.14~+2.0	4.25~10.6	13	8)
9	Kiga	-1.15~+1.3	6.0 ~ 9.1	7	8)
10	Kowakidani	-0.87~+2.31	3.58~ 8.8	14	9)
11	Ashinoyu	-1.06~+1.60	4.8 ~ 8.72	5	8)
12	Yunohanasawa	-6.48~ -7.8	15.2 ~17.2	3	9)
13	Ubako	-6.35	16	1	9)
14	Sengokubara	-6.8 ~ -2.3	6.17~16.0	3	8)
15	Monkawa	+0.3 ~+1.72	4.56~ 6.6	4	16)
16	Yugawara	+0.2 ~+2.5	3.4 ~ 7.8	76	16)
17	Hirogawara	+0.4 ~+2.1	4.2 ~ 6.64	12	16)

* N. S.: Number of Samples

Gothic: Thermal Springs forming Calcareous Sinter

* 湯の花沢や大涌谷のような酸性泉を除外した。

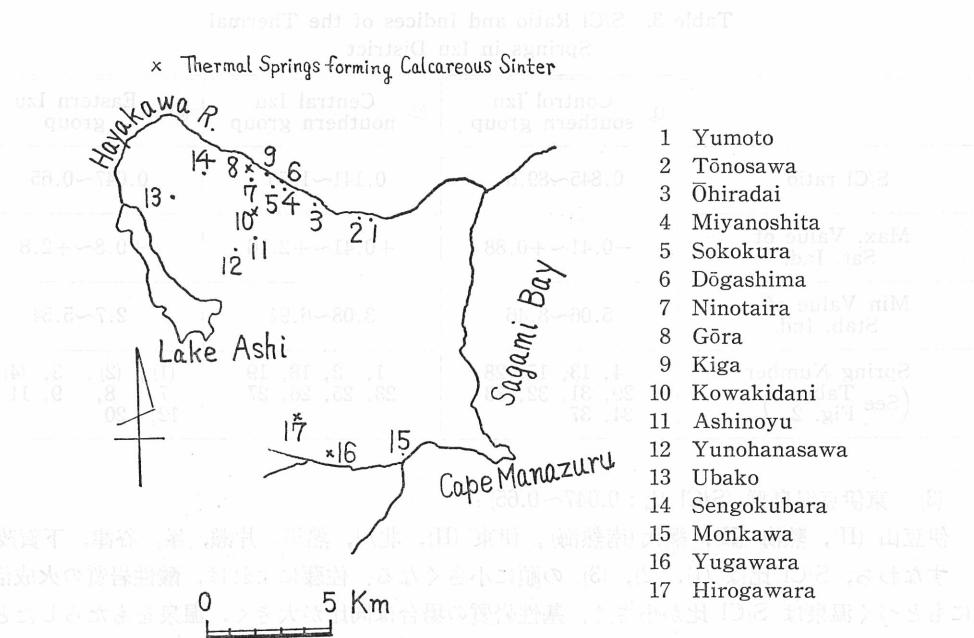


Fig. 4. Distribution of Thermal Springs in Hakone District

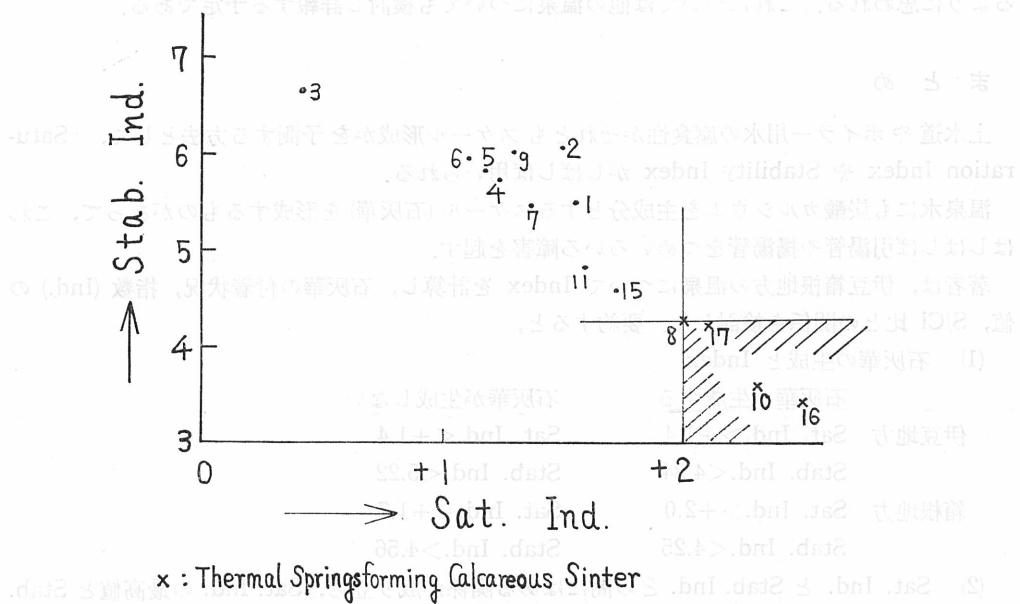


Fig. 5. Relationship between Sat. Ind. and Stab. Ind. of Thermal Springs in Hakone District (see Table 2)

Table 3. S/Cl Ratio and Indices of the Thermal Springs in Izu District

	① Control Izu southern group	② Central Izu northern group	③ Eastern Izu group
S/Cl ratio	0.845~89.6	0.141~1.70	0.047~0.65
Max. Value of Sat. Ind.	-0.41~+0.88	+0.41~+2.16	+0.8~+2.8
Min. Value of Stab. Ind.	5.06~8.46	3.08~6.94	2.7~5.54
Spring Number (See Table 1) Fig. 2	4, 13, 15, 28 29, 31, 32, 33 34, 37	1, 2, 18, 19 23, 25, 26, 27	(1), (2), 3, (4) 7, 8, 9, 11 12, 20

(3) 東伊豆温泉群 (S/Cl 比 : 0.047~0.65)

伊豆山 (II), 熱海 (II), 綱代(南熱海), 伊東 (II), 北川, 熱川, 片瀬, 峯, 谷津, 下賀茂すなわち, S/Cl 比は (1), (2), (3) の順に小さくなる。佐藤によれば, 酸性岩質の火成活動にもとづく温泉は S/Cl 比が小さく, 基性岩質の場合は同比が大きく, 温泉をもたらしたと思われる火成活動もおおむね (1) (2) (3) の順に酸性となるという。ここで興味あることは, Sat. Ind. および Stab. Ind. も (1) (2) (3) の順に段階的に変化してゆく。すなわち, Sat. Ind. は (1)→(3) の順に大きくなり, Stab. Ind. は (1)→(3) の順に小さくなってゆく。ただし, 佐藤の報告で, S/Cl 比の計算につかた温泉と, 著者が Ind. の計算につかた温泉とは必ずしも同じではないが, 伊豆地方では, Ind. と S/Cl 比および火成活動との間には何等かの関係があるように思われる。これについては他の温泉についても検討し詳報する予定である。

ま と め

上水道やボイラー用水の腐食性かそれともスケール形成かを予測する方法として, Saturation Index や Stability Index がしばしば用いられる。

温泉水にも炭酸カルシウムを主成分とするスケール(石灰華)を形成するものがあって, これはしばしば引湯管や揚湯管をつめいろいろ障害を起す。

著者は, 伊豆箱根地方の温泉について Index を計算し, 石灰華の付着状況, 指数(Ind.)の値, S/Cl 比との関係を検討した。要約すると,

(1) 石灰華の生成と Index

伊豆地方	Sat. Ind. > +1.4 Stab. Ind. < 4.84	Sat. Ind. < +1.4 Stab. Ind. < 5.22
箱根地方	Sat. Ind. > +2.0 Stab. Ind. < 4.25	Sat. Ind. < +1.7 Stab. Ind. > 4.56

(2) Sat. Ind. と Stab. Ind. との間にはある関係が成り立ち, Sat. Ind. の最高値と Stab. Ind. の最低値をとると逆の相関々係となる。

(3) 伊豆半島の温泉は佐藤によれば S/Cl 比により三つのグループに分けられるが, それぞ

のグループの Sat. Ind. および Stab. Ind. は S/Cl 比に応じて段階的に変化する。すなわち、S/Cl 比の大きいグループは Sat. Ind. が小さく Stab. Ind. が大きい。S/Cl 比が小さいグループは Ind. がいまの逆となる。S/Cl 比は温泉をもたらした火成活動と関係があるといわれているので、S/Cl 比と Index の関係は地球化学的に興味ある問題を含んでいる。

本研究に際し御指導をいただいた当研究所長益子安博士ならびに佐藤幸三博士に感謝する。

[Previews] Study on the Type of Spurious (文獻研究)

- 1) 益子, 甘露寺: 温泉工学会誌, 3, 67, 174 (1965).
 - 2) W. F. Langelier: J. Am. Water Works Assoc., 28, 1500 (1936).
 - 3) J. W. Ryznar: *ibid.*, 36, 472 (1944).
 - 4) 玉井: 水道協会雑誌, No. 337, 66 (昭 37).
 - 5) ボイラー協会編: ボイラーの水, 19, 共立出版 (1964).
 - 6) 工業用水協会編: 工業用水便覧, 産業図書 (1958).
 - 7) 佐藤: 温泉科学, 13, 41 (1962).
 - 8) 中央温泉研究所年報, 第 4 号, 温泉分析表 (1965).
 - 9) 厚生省国立公園部: 日本鉱泉誌 (1959).
 - 10) 中央温泉研究所: 温泉分析報告 (未公開).
 - 11) 静岡県衛生研究所: 温泉分析成績.
 - 12) 静岡県衛生部: 静岡県伊豆地方温泉調査報告 (1957).
 - 13) 坂本他: 温泉科学, 7, 111 (1956).
 - 14) 中央温泉研究所: 温泉科学調査報告 (湯ヶ島, 修善寺, 伊豆長岡温泉) (1962) 未公開
 - 15) 服部他: 温泉科学, 12, 12 (1961).
 - 16) 大木他: 神奈川県温泉研究所報告, 第 1 号, 湯河原温泉調査報告 (1963); 田島他: 同報告, 第 3 号, 分析集 (1966).