

## (2) 酸性温泉の化学

東京大学教養学部化学教室 綿 拔 邦 彦

### 1. はじめに

第24回日本温泉科学会大会において、“日本の温泉について”と題するシンポジウムが開かれ、筆者に化学の面から述べるようにとの事であった。ひるがえってみると、日本温泉科学会30周年に当り、木村先生の“本邦温泉の化学的研究に関する回顧”という講演があり<sup>1)</sup>、また同23回大会においては岩崎先生の“温泉の化学”という講演があった<sup>2)</sup>。温泉の化学的研究のほとんど全てが、これらに要約されているので、筆者は日本における酸性泉について筆者らの研究を主体として論ずることとした。日本には種々のタイプの温泉があるが、飲泉、水浴用などに用いられるヨーロッパの温泉などと異なる様相を呈するのは、強酸性の高温泉であり、これは火山国の日本の特色といえるかもしれない。筆者は南先生のもとで仕事を始めて以来、十余年間特に酸性泉に焦点を合せて仕事を進めてきた。それは酸性泉は電解質溶液として、多くのイオンを含み、これは時として強電解質の濃厚溶液の行動をとり、また時として、酸性なるが故に含まれる遷移金属元素の錯体としての溶存状態を可能にするものである。この点化学の立場として興味は酸性泉にあったのである。

### 2. 酸性温泉のいくつかのタイプ

日本における酸性温泉については種々のものがあるが、ここでは日本の代表的な酸性泉のひとつとすることができる秋田県玉川温泉<sup>3)</sup>と群馬県草津温泉<sup>4)</sup>を中心にして議論を進めてみることにしよう。

酸性温泉中には種々のイオウの化合物が存在する。表1にイオウの酸化状態と酸化還元電位を示す。これらの値から、pH0 という強酸性の水溶液中で平衡が達せられているときには  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  だけが水溶液中に存在することのできる化学種である。従って酸性温泉中の主要な陰イオンは、 $\text{Cl}^-$  と共に  $\text{HSO}_4^-$  であることになる。表2に秋田県玉川温泉大沸系(A)、玉川温泉務沢系(B)、草津温泉、万座温泉の温泉水の一例と、箱根大湧谷の強酸性の水の例とを示した。また図1にこれらの温泉水における  $\text{Cl}^-$ — $\text{SO}_4^{2-}$  の関係を示した。

玉川温泉については野口<sup>3)</sup>が示したように、 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$  型(熱水型)と  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  型(噴気型)の二種のタイプが存在していることは明らかである。これらの温泉水、および草津温泉水における  $\text{Cl}^-$ — $\text{SO}_4^{2-}$  の相関関係は非常に高く、全て1%危険率の有意水準をはるかに超すものである。酸性温泉の主たる陽イオンのひとつ、水素イオンと  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  との関係を一国<sup>5)</sup>は玉川温泉熱水系に対して次のように与えた。

$$[\text{H}^+] = 0.865[\text{Cl}^-] + 0.198[\text{SO}_4^{2-}]$$

筆者もこれについて考察し、玉川温泉噴気型については

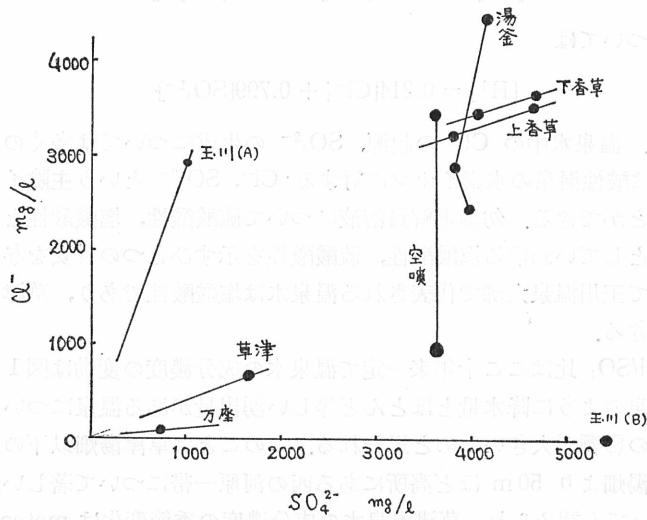


Fig. 1. Cl-SO<sub>4</sub> の関係

表 1. イオウの酸化状態と酸元還元系<sup>5)</sup>

| 酸化状態          | pH= における酸化還元系  | E <sub>0</sub> volt |
|---------------|--|---------------------|
| S(VI)/S(VI)   | $S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HSO_4^-$            | +2.05               |
| S(VI)/S(V)    | $2HSO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 2H_2O$    | +0.20               |
| S(V)/S(IV)    | $S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2SO_3$            | +0.20               |
| S(IV)/S(III)  | $2H_2SO_3 + H^+ + 2e \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O$       | -0.23               |
| S(III)/S(2.5) | $2HS_2O_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2H_2O$  | ~2                  |
| S(2.5)/S(II)  | $S_4O_6^{2-} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HS_2O_3^-$          | ~0.1                |
| S(II)/S(0)    | $HS_2O_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons 2S \downarrow + 3H_2O$ | +0.50               |
| S(0)/S(II-)   | $S \downarrow + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$               | +0.09               |

表 2. 酸性温泉の化学成分の一例 (mg/l)

| 温泉       | 水温   | pH  | H <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Fe(金) | Al <sup>3+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> |
|----------|------|-----|----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|------------------|-------|------------------|-----------------|----------------|
| 玉川 (A)*  | 98.0 | 1.2 | 83.0           | 3309            | 1367                          | 212              | 102              | 156   | 253              | 106             | 19.0           |
| 玉川 (B)** | 97.0 | 1.5 | 55.7           | 6.9             | 3630                          | 31.7             | 15.0             | 150   | 119              | n.d             | n.d            |
| 草津湯畑     | 66.0 | 1.5 | 35.1           | 634             | 1681                          | 75.0             | 30.5             | 24.5  | 101              | 35.7            | 16.4           |
| 湯釜       | 10.0 | 1.0 | 78.0           | 2883            | 4073                          | 533              | 106              | 228   | 494              | 63.8            | 27.0           |
| 万座湯畑     | 77.2 | 2.5 | 5.7            | 120             | 769                           | 49.4             | 47.2             | 3.2   | 8.6              | 115             | 30             |
| 上香草      | —    | —   | 89.5           | 3536            | 4880                          | 499              | 222              | 413   | 549              | 201             | 117            |
| 箱根7B     | —    | —   | 1590           | 66100           | 77100                         | 763              | 12890            | 195   | 604              | 5400            | 680            |
| 万座空噴     | 87.0 | 0.9 | 56.6           | 925             | 3843                          | 61.8             | 399              | 6.9   | 582              | 2450            | 205            |

\* 玉川(A) 玉川温泉大沸 Cl>SO<sub>4</sub>

\*\* 玉川(B) 玉川温泉稲沢 SO<sub>4</sub>>Cl

$$[H^+] = -8.44[Cl^-] + 0.759[SO_4^{2-}]$$

群馬県草津温泉については

$$[H^+] = 0.214[Cl^-] + 0.799[SO_4^{2-}]$$

という関係を得た。温泉水中の  $Cl^-$  の起源,  $SO_4^{2-}$  の生成については多くの報告がなされているが<sup>9)</sup>, この式は酸性温泉の水素イオンに対する  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  という主陰イオンの寄与を示すものと考えることができる。勿論電解質溶液について硫酸酸性, 塩酸酸性と論ずるのは問題があるが, 温泉水としていわゆる塩酸酸性, 硫酸酸性を示すひとつの目安を与えるものと考えられる。この意味で玉川温泉大沸で代表される温泉水は塩酸酸性であり, 草津温泉水は硫酸酸性といえることができる。

草津温泉では  $Cl^-/SO_4^{2-}$  比はここ十年来一定で温泉水の成分濃度の変動は図1の直線上で変化している。草津温泉のように降水量とほとんど等しい湧出量がある温泉については, いわゆる meteoric water の影響が大きいためと思われる。このことは草津湯畑以下の源泉については著しくなく, 草津湯畑より 50m ほど高所にある西の河原一帯について著しい。同様の傾向は  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  についても認められ, 草津温泉水の成分濃度の季節変化は meteoric water によるものと思われる。

また万座温泉の一部, 及び白根山湯釜については図1に示すように  $Cl^-$  濃度の変動が著しく, これは  $Cl^-$  の供給が  $SO_4^{2-}$  の供給と異なることを示すものと思われる。下香草, 上香草も草津温泉と異なる動きを示し, これは単なる meteoric water による dilution を考える訳にはいかないようである。

### 3. 酸性温泉の沈殿物

酸性温泉の沈殿物にはイオウ華を始めとして種々のものがあるが, これらについては以下二, 三について述べる事にしたい。

3・1 北投石: 一般には含鉛重晶石と呼ぶべきであろうが, 玉川温泉には現在もお放射性の北投石が生成している。Debye-Hückel の式を用いて  $Ba^{2+}$  濃度を試算すると, 玉川温泉大沸で約 1mg/l 程度となるが, 高野の測定によれば大沸で 0.82mg/l, 小沸で 0.96mg/l である<sup>7)</sup>。また玉川温泉では大沸から下流に降るに従って北投石中の Pb の含有量が多くなる傾向にある。このことは温泉水の流下に伴ない他の表面水の流入による温泉水の主成分  $Cl^-$  の変化に伴う鉛のクロロ錯体の減少により説明された<sup>8)</sup>。鉛イオンは  $Cl^-$  の存在下で  $Pb^{2+}$ ,  $PbCl^+$ ,  $PbCl_2^0$ ,  $PbCl_3^-$ ,  $PbCl_4^{2-}$  のいずれかの化学種をとるが, 大沸では  $Pb^{2+}$  は全鉛の 38% にすぎないが, 湯滝では 71% に達する。この  $Pb^{2+}$  の activity の増加が北投石中の鉛含有量の増大に寄与していることは確かである。

3・2 ヒ素沈殿物: 玉川温泉では温泉水の流下により下流で赤色の沈殿物を生成している。これは大沸で 1mg/l 程度の As を含む温泉水が硫化水素を多量に含む温泉水と出会い, そこで溶解度積に達して沈殿するもので, このヒ素硫化物が鉛を含むものであることなどが明らかにされた<sup>9)</sup>。また万座温泉においては pH 3.5, ヒ素含有量 7.5mg/l,  $H_2S$  含有量 856mg/l を示すものがあり, これは流下と共にイオウの沈殿物を生成するが, 同時に黄色のヒ素の硫化物を生成している。

3.3 鉄質沈殿物: 草津温泉常布の滝の近くの洞窟には鉄質の鐘乳石が生成している<sup>10)</sup>。これは白根山の溶岩と凝灰岩の境界に生成しているもので、pH 3.0, Cl<sup>-</sup> 1325, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1660, Ca<sup>2+</sup> 360, Mg<sup>2+</sup> 129, Al<sup>3+</sup> 254, Fe<sup>II</sup> 154, (mg/l) の 24°C 前後の水が母体である。天然に鉄質沈殿物が生成するには通常二つの方法があると考えられる。ひとつは炭酸水素イオンを含む水中に Fe(II) が存在し、これが CO<sub>2</sub> を失って、炭酸鉄 (II) の沈殿を生成し、ついで、これが酸化鉄に変化するものである。他のひとつは Fe(II) が酸性溶液中に存在し、酸化により Fe(III) となり水酸化物を生成する過程である。鉄 (II) は pH 7.7 くらいから沈殿し、鉄 (III) は pH 2.2 くらいから沈殿する。草津の例について試算してみると、鉄が全て Fe(II) とすると [Fe<sup>2+</sup>][OH<sup>-</sup>]<sup>2</sup> = 2.77 × 10<sup>-25</sup> となり Fe(III) とすると [Fe<sup>3+</sup>][OH<sup>-</sup>]<sup>3</sup> = 2.77 × 10<sup>-36</sup> となる。水酸化鉄の溶解度積は S<sub>Fe(OH)<sub>3</sub></sub> = 3.8 × 10<sup>-38</sup>, S<sub>Fe(OH)<sub>2</sub></sub> = 8 × 10<sup>-16</sup> である。従って草津の例は Fe(II) では溶存しうるが、Fe(III) に酸化されると水酸化鉄 (III) を生成することが可能となるのである。この鉄質鐘乳石の周囲に生成する石コウヤ、アルミニウム、鉄の硫酸塩についてはその水の蒸発の過程により生成されることが明らかとなった<sup>11)</sup>。

#### 4. 温泉水の利用と今後の問題

酸性温泉水はこれを医学的に用いる場合、多くの効用が期待されるが、これが河川水に流入するとき、多くの問題を生成する。玉川温泉水は田沢湖まで pH 3 にしているし、草津温泉水もまた酸性のために下流の工業、農業に支障をきたしている。玉川温泉については古くからその中和が考えられ<sup>12)</sup>、草津温泉では石灰乳による中和が行なわれている。この中和により、発電に利用できるようになったが、一面また河川の漁業の問題が提起されている。天然における温泉の中和をはじめるとき、その温泉水の湧出の寿命を考えねばならず、その中和は大変な仕事であり、下流での利用を考えるとき、この中止、あるいは故障による停止は極力さげなければならないことになるであろう。温泉水もまた河川水として海に最終的には注がれる。玉川温泉水も日本海に注がれて中和されている。そこで現在一般に信じられている海水中の物質濃度と河川水中の濃度を表 3 に示した。これによると海洋中における主な成分元素はおよそ 1 億年という平均滞留時間をもつことがわかる。温泉水の利用もこのような地球全体のスケールで考えて行くことが必要になってくるのではないだろうか。

酸性温泉の化学について、多少述べてみたが、ごく限られた一部の内容になってしまった。

表 3. 河川水の物質運搬量と海洋中の存在量

| 成分                            | 海水中の     | 海洋中の                    | 河川水中の     | 海洋中の存在量                  |
|-------------------------------|----------|-------------------------|-----------|--------------------------|
|                               | 濃度 (g/l) | 存在量 (g)                 | 濃度 (mg/l) | 河川水の年間運搬量                |
| Na <sup>+</sup>               | 10.56    | 14.5 × 10 <sup>21</sup> | 5.8       | 0.92 × 10 <sup>8</sup> y |
| K <sup>+</sup>                | 0.38     | 0.52 × 10 <sup>21</sup> | 2.3       | 0.083 × 10 <sup>8</sup>  |
| Mg <sup>2+</sup>              | 1.27     | 1.74 × 10 <sup>21</sup> | 3.4       | 0.19 × 10 <sup>8</sup>   |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0.40     | 0.55 × 10 <sup>21</sup> | 20.6      | 0.010 × 10 <sup>8</sup>  |
| Cl <sup>-</sup>               | 19.00    | 26.0 × 10 <sup>21</sup> | 5.8       | 1.66 × 10 <sup>8</sup>   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2.71     | 3.71 × 10 <sup>21</sup> | 12.2      | 0.11 × 10 <sup>8</sup>   |

海水の体積 1.37 × 10<sup>21</sup> l      河川水の年間流出量 2.7 × 10<sup>16</sup> l

特に気体の問題、熱源の問題などについてはほとんどふれることができなかった。これらのことについては、文献を引用しておいたので、これらについて御参照いただければ幸である。

最後に種々御指導いただいた諸先生に厚く御礼申しあげると共に、このような発言の場を与えていただいた会長はじめ会員の皆様に感謝する次第である。

なお現場の紹介のためにスライドを供覧した。その概要を次に示す。

1. 火山活動：噴煙（秋田駒ヶ丘）
2. 火山活動：火山弾夜景（同上）
3. 噴気活動：川原毛（秋田県）イオウ鉱山
4. 噴気活動：玉川温泉（秋田県）務沢
5. 噴気活動：イオウの結晶の生成
6. 火山湖：草津白根山湯釜
7. 温泉の噴出：玉川温泉大沸
8. 温泉沈殿物：玉川温泉イオウ華含ヒ素沈殿物（赤色）
9. 温泉沈殿物：万座温泉含ヒ素沈殿物（黄色）
10. 温泉沈殿物：玉川温泉北投石、岩石上に生成させたもの
11. 温泉沈殿物：川原毛含鉛重晶石
12. 温泉沈殿物：草津温泉鉄質沈殿物
13. 温泉の中和：草津温泉における酸性温泉水の中和
14. 温泉水の中和による沈殿物

#### 参 考 文 献

- 1) 木村健二郎：温泉科学 **20**, 135 (1969).
- 2) 岩崎岩次：温泉科学 **21**, 49 (1970).
- 3) Geochemistry of Tamagawa hot Spring (1963), (南先生記念論文集), K. Watanuki; Sci. pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo **11**, 205 (1961).
- 4) 綿抜邦彦・高野穆一郎：温泉工学会誌 **8**, 9 (1971).
- 5) G. シャルロー・曾根興三・田中元治訳：定性分析化学 II. p. 400 (共立出版) (1958).
- 6) M. Ichikuni: Geochim et Cosmochim Acta, **17**, 6 (1959).
- 7) B. Takano: Sci. pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo **19**, 81 (1969).
- 8) B. Takano: Geochem, J. **3**, 117 (1969).
- 9) K. Noguchi and R. Nakagawa: Proceeding of Japan Academy **45**, 45 (1965)., 中川良三; 日化, **92**, 154 (1971).
- 10) 綿抜邦彦：地球化学討論会要旨集 p. 124 (1969), 鈴木励子; 日化, **92**, 792 (1971).
- 11) 堀口 隆・野村昭之助・南 英一・小坂丈子・平林順一：地球化学討論会要旨集 p. 91 (1970).
- 12) 三浦彦次郎：温泉工学会誌 **2**, 69 (1964).