

昭和 48 年 10 月

原 著

温泉沈殿物

東北大学教養部 一 国 雅 巳

(昭和 48 年 8 月 30 日受理)

Hot-spring Deposits

Masami ICHIKUNI

College of General Education, Tohoku University

ABSTRACT

The chemical characteristics of hot-spring deposits from different localities in Japan are reviewed, focusing attention on the incorporation of minor constituents into the deposits. The deposits considered include sulfur, sulfides, sulfates, hydrous ferric oxide, hydrous silica and carbonates.

1. 序 論

温泉沈殿物は、温泉水が湧出したときに起こる物理変化と化学変化に伴って、それまで温泉水に溶けていた物質が析出、沈殿したものである。地下で 100°C を越えていた高温の温泉水が湧出すれば、当然急激な温度の降下が起こる。そのために温泉水がある物質について過飽和になり、ついにはその物質が沈殿するに至る。珪華はそのような温泉沈殿物の代表例である。

また、温泉水が地下深所にあったときは、高圧のために多量の気体、とくに二酸化炭素を溶解しているが、湧出による圧の低下は二酸化炭素の放出とそれによる pH 上昇を惹き起こし、その結果、石灰華が析出することは周知の事実である。

このほか、温泉水が空気に触れて、それが溶存している鉄(II)イオンや硫化水素を酸化し、水和酸化鉄(III)や遊離硫黄を生じることもある。

わが国における温泉沈殿物の研究は地質学者によって着手された。Ohashi¹⁾ は秋田県波黒温泉(現在の玉川温泉)に産する北投石類似の鉱物について記載を行なっているが、それは今から 50 年以上も昔のことである。それよりやや遅れて Suganuma²⁾ もこの鉱物について化学的研究を行なった。南が玉川温泉の研究を始めたのも 1920 年代のことであって、それが南による北投石研究の集大成へと進んで行くのである。

温泉沈殿物の地球化学的研究は、それだけで閉じた学問分野ではなく、他のいろいろな分野と関連をもっている。温泉水を化学溶液とみれば、沈殿物の生成は天然における分析化学の実

験といえよう。分析化学的な沈殿生成と温泉沈殿物の生成との間には対比できる面が多い。また生成した沈殿物に着目すれば、それは鉱物学や無機化学の分野でもある。このような考え方をさらに拡大して行けば、化学堆積学や鉱床学にもつながって行くのである。

温泉沈殿物にはとくに決まった分類法があるわけではない。ここでは便宜上、硫黄華、硫化物、硫酸塩、鉄華、珪華、石灰華に分けて議論を進めることにする。

2. 硫 黄 華

硫黄華は硫化水素の酸化によって生じる遊離硫黄を主成分とした黄色沈殿であって、酸性泉だけにみられるものである。この酸化反応に対する微生物の寄与は重要である。遊離硫黄の大部分は二硫化炭素に可溶の斜方硫黄であるが、二硫化炭素に不溶性のものも少量は含まれるという⁹⁾。硫黄華は、ときとしてかなりの量の硫化物を含むことがある。

玉川温泉の硫黄華の分光分析は南⁴⁾と中川⁵⁾によって行なわれたが、検出された元素のほとんどは混在する異物、たとえば、珪化した岩石の粉末、重晶石の微晶、硫化物などに由来するもので、遊離硫黄独自の微量成分はないらしい。あるとすればセレンであろう。

3. 硫 化 物

温泉沈殿物として産出する硫化物のなかでは硫化砒素が重要である。これも遊離硫黄と同じく、酸性泉に特有の沈殿である。

このほか、黄鉄鉱 FeS_2 の生成も実験的には可能であるが、温泉についてその生成を確認した報告はない。また、鉄を含んだ酸性泉と硫化水素を含む中性泉が混合することによって黒色沈殿を生じることがある。これは酸可溶性の硫化鉄(II)であるが、生成量が少ないこと、かつ、酸化され易いために保存が困難なことからために全く研究されていない。

しかし、この化合物は化学堆積学の分野では還元環境の沈殿物として注目され、詳しく研究されている。

秋田県玉川温泉に雄黄 As_2S_3 と鶏冠石 AsS が産出することは以前から知られていた。¹⁾ところが上記のものとは組成が全く異なる化合物 AsS_2 が栃木県那須温泉に見出された⁶⁾。池田は那須温泉元湯の硫黄華が異常に黄色いことに気付き、これを分析した結果、 AsS_2 の組成をもつX線無定形の化合物であることを確認した。

近年になって Noguchi と Nakagawa⁷⁾ も、それまで鶏冠石と考えられていた玉川温泉産の赤色沈殿を分析し、この物質が少量の鉛を含む点で異なっているが、組成としてはほぼ AsS_2 に一致することを見出した。沈殿物の色は含まれる鉛の量に左右され、鉛が多くなるほど赤味が強くなる。赤色を帯びた含鉛硫化砒素は、鉛と砒素を含む強酸性の水と、硫化水素を含む弱酸性の水の混合によって生成するが、pH 2 付近が生成の最適 pH であるらしく、それより pH が小さくなると鉛の共沈量は減少し、黄色の硫化砒素の沈殿となる。¹⁾ 泉産硫化砒素沈殿物は以上の温泉のほか、青森県恐山温泉⁸⁾、群馬県万座温泉⁹⁾にも認められ、かなり広く分布するようである。とくに恐山産の沈殿物には雄黄の形のものがいくつか含まれている。

Noguchi と Nakagawa⁷⁾ は、砒素と硫化水素が反応するとき、最初に AsS_2 として沈殿し、それが風化されて As_2S_3 に変化すると考えたが、砒素と硫化水素を実験室で反応させる

と直接に As_2S_3 が生成したという報告¹⁰⁾もある。

4. 硫酸塩

温泉沈殿物として産出しうる硫酸塩は石こう $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、硬石こう CaSO_4 、重晶石 BaSO_4 、それに明ばん石 $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 、鉄明ばん石 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ である。

このうち、石こうと硬石こうは温度が高くなるほど溶解度が減少する特性をもっているのに、温泉水の冷却によって析出することはなく、温泉水が蒸発濃縮するときだけ沈殿可能である。従って温泉沈殿物としては重要ではない。

明ばん石と鉄明ばん石は 100°C 以下で容易に合成される化合物であって、温泉水からの沈殿する可能性が十分あるにもかかわらず、温泉水から生成したという証拠は、わが国の温泉に関する限りでは、まだ提示されていない。Imahashi¹¹⁾ は、酸性泉の湧出口にみられる泥のなかに明ばん石を認めたが、これが温泉水から析出したものか、温泉の周囲の変質岩中にある明ばん石の碎屑物か区別がつかない。

重晶石は秋田県玉川温泉に産するものが有名で、一般には北投石の名で知られている。しかし、厳密にいうならば、その名のもとになっている台湾北投溪産のものよりも鉛の含量が少なく、構造的にも異なっている。そこで玉川温泉産のものは北投石というよりも含鉛重晶石とよぶのが正しい¹²⁾。玉川温泉の重晶石については南¹³⁾の詳しい報告がある。玉川温泉産の重晶石に関しては多数の研究があるが、ここでは最近のものとして Takano と Watanuki¹⁴⁾ の論文をあげておく。玉川温泉以外では、秋田県川原毛鉱山の温泉からも重晶石が記録されている¹⁵⁾。

5. 鉄華

鉄華は水和酸化鉄(Ⅲ)を主成分とする温泉沈殿物で、その独特の褐色のために少量でも注意を惹きやすい。この沈殿物は酸性からアルカリ性に至る広い pH 範囲で安定である。鉄華が沸騰泉のような高温泉から析出することは稀である。

その生成機構はさまざまである。代表的なものは炭酸鉄泉で、湧出に伴う二酸化炭素の放出と pH 上昇の結果、鉄(Ⅱ)イオンの酸化が促進され、水和酸化鉄(Ⅲ)として沈殿する。また、硫酸酸性泉中の鉄(Ⅱ)イオンが徐々に空気酸化されて鉄(Ⅲ)イオンとなりこれが加水分解されて水和酸化鉄(Ⅲ)となる例もある。たとえば、南¹⁶⁾によって詳しく研究された長野県蓼科の明治湯の場合がそうである。このほか、鉄を含む温泉が海水と混合したために pH が上昇し、鉄質沈殿物を形成する例が薩摩硫黄島でみられている¹⁷⁾。

鉄華と沈殿型褐鉄鉱の成因には共通した点が多いため、褐鉄鉱と関係づけて温泉沈殿物を研究した例は非常に多い。

鉄華の研究例が多数ある割には、その全分析のデータは少ない。最近の報告でデータの揃っているものとしては、鈴木¹⁸⁾と神谷¹⁹⁾の論文があげられるが、それでも完全ではない。これらのデータによると、鉄華は決して純粋な水和酸化鉄(Ⅲ)ではなく、かなりの量のシリカを含んでいる。このことは大分県別府温泉産の鉄華についても指摘されている²⁰⁾。

シリカは水和酸化鉄(Ⅲ)の著しい吸着能によって温泉水中から除かれたものである。水和酸化鉄(Ⅲ)の表面がシリカで覆われているために鉄華が $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 、あるいは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のような結晶相にまで成長することは非常に困難で、仮に起こるとしても長年月を要するであらう。

う。水和酸化鉄(Ⅲ)はシリカ以外にも硫酸イオン,りん酸イオン,あるいは砒素などを相当量含んでいることがある。鉄華,あるいはそれに類縁の褐鉄鉱が製鉄原料に不適当なのはこれらの不純物のためである。

6. 珪 華

珪華は,化学的にいえば不純な水和シリカである。主成分は SiO_2 と H_2O であるが,ときには数%にも及ぶ Al_2O_3 が含まれている²¹⁾。

珪華の析出は高温泉,それも多くの場合沸騰泉が湧出後冷却する過程で起こる現象である。これはシリカが高温ほど,水によく溶ける性質によるものである。珪華のなかには温泉水の飛沫が湧出口の周囲で乾燥して析出したようなものもある²²⁾。

わが国で珪華が見られる温泉として著名であったのは長野県中房温泉と大分県別府温泉の白池地獄ぐらいのものであったが,最近では地熱発電に伴って湧出した高温泉が珪酸質沈殿物を生じる例が目立ってきた。大分県九重の大岳発電所の熱水は多量の珪華を析出することで有名である。この珪華の化学分析から Ichikuni²³⁾ はアルミニウムが水和した形で珪華の表面に吸着されていることを確かめた。珪華も鉄華と同様に著しい吸着能をもっている。そのため,珪華のなかには 0.1% のほう素を含むものさえ見出されている²⁴⁾。

珪華の全分析データは鉄華の場合よりも一層少ない。鉱物学的な研究も不十分である。

7. 石 灰 華

石灰華は最もありふれた温泉沈殿物であって,化学的にいえば炭酸カルシウム,鉱物学的にいえば方解石,あられ石,または両者の混合物が主成分である。沈殿が方解石になるか,それともあられ石になるかは多数の因子に支配され,それらの組合せは微妙な内容をもっている。大まかにいえば,温度, pH がともに低いときは方解石,その反対のときはあられ石といった傾向はあるが,例外もかなりある。

ここでは石灰華に含まれるストロンチウムについて議論する。この問題はかつて南と本田²⁵⁾ によって研究された。この他の多数の研究の結果をまとめてみると,石灰華のストロンチウム含量を支配する因子は次のようになる。

- (1) 石灰華を構成する鉱物の結晶形
- (2) 石灰華を沈殿した温泉水のもつ Sr/Ca 比
- (3) 石灰華の生成温度

あられ石が方解石よりもストロンチウムを取りこみ易いことはよく知られた事実である。さらに,石灰華のもつ Sr/Ca 比が温泉水の Sr/Ca 比に比例することも確かめられている。すなわち。

$$(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{石灰華}} = D(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{温泉水}}$$

である。ここで D は結晶形と温度によって決まる定数で,分配係数とよばれている。温度による D の変化は比較的小さい。温度変化を無視すれば,方解石では $D=0.06$, あられ石では $D=1.0$ となる。

温泉水の Sr/Ca 比はおよそ 0.01—0.02 (重量比) である。石灰華のカルシウム含量が約 40% であることから,方解石型石灰華の SrO 含量は 0.03—0.06%, あられ石型石灰華では

0.5—1.0% となることが予想される。

Ichikuni と Kikuchi²⁶⁾ が発表した石灰華の分析データによると、あられ石型石灰華については上述の予想がほぼあてはまるが、方解石型石灰華のなかには予想値を大きく越える SrO 含量を示すものがある。

Ichikuni²⁷⁾ はマンガンを 1% ばかり含む方解石型石灰華が分配係数から予測される以上のストロンチウムを含む現象を結晶化学的に説明した。イオン半径を調べてみると、マンガンはカルシウムよりも小さく、ストロンチウムはカルシウムよりも大きい。方解石中のカルシウムをマンガンが置換すると、結晶構造に歪を生じるが、その歪はマンガンと同時にストロンチウムもカルシウムを置換することによってある程度は打消すことができる。

マンガンがこのような効果をもつ以上、イオン半径が似た値をとり、マンガンと同様にカルシウムを置換できるマグネシウムについても方解石中のストロンチウム含量を増大させる効果が期待される。

岩手県国見温泉産の方解石型石灰華は 0.40% の SrO を含む。この高いストロンチウム含量は、この石灰華が高いマグネシウム含量 (MgO として 1.82%) をもつことによって説明される。このことは、マグネシウムを含む石灰華のなかに異常に高いストロンチウム含量を示すものがあることを示唆している。表 1 はそのような石灰華の例である。もちろん、マグネシウム、またはマンガンを含む石灰華の全部がストロンチウムを濃縮しているという保証はない。ストロンチウム含量の大小は温泉水中のカルシウム、ストロンチウム、およびマグネシウムの量比によって決定されることである。

表 1. マグネシウムを含む石灰華の化学組成 (wt. %)

化学成分	湯ノ峯 (方解石)	小 (あられ谷石)
H ₂ O—	0.03	0.20
灼熱減量	43.90	41.29
酸不溶分	0.09	3.47
MgO	1.03	1.32
CaO	51.86	52.24
SrO	1.61	2.05
MnO	0.15	0.033
合計	98.67	100.60

湯ノ峯温泉産石灰華は東邦大学 野口喜三雄教授、小谷温泉熱湯産石灰華は東農工大学 阿部修治教授から供与されたものである。

厳密にいうならば、マグネシウムを含む方解石がストロンチウムを取りこみ易いことを立証するのはマンガンを含む方解石の場合よりもはるかに困難である。それは石灰華の生成には常に速度論的な問題がからんでいるからである。

8. 結 語

以上述べてきたように、温泉沈殿物の研究は、これまでの化学で見過ごされていたいくつかの新しい事実の発見へ導いた。この研究成果が化学や地学の諸分野にフィードバックされると

同時に、関連分野における進歩が逆に温泉沈殿物の研究を促進させる可能性も十分に考えられる。

温泉の化学的研究は、温泉水だけに注目する限りでは限界に来た感じがしないでもないが、沈殿物に光をあててみると、そこには未開拓の分野が残されていることが判るであろう。

温泉沈殿物について講演する機会を与えて下さった東北大学医学部杉山尚教授に感謝する。

文 献

- 1) R. Ohashi: Mineral. Mag. **19**, 73 (1920).
- 2) I. Sukanuma: Bull. Chem. Soc. Japan **3**, 69 (1928).
- 3) 池田長生: 日本化学雑誌 **76**, 1071 (1955).
- 4) 南 英一, 阿部修治, 綿坂邦彦: 温泉科学 **9**, 76 (1958).
- 5) 中川良三: 日本化学雑誌 **86**, 46 (1965).
- 6) 池田長生: 日本化学雑誌 **76**, 1198 (1955).
- 7) K. Noguchi and R. Nakagawa: Proc. Japan Acad. **45**, 45 (1969).
- 8) 野口喜三雄, 中川良三: 日本化学雑誌 **91**, 127 (1970).
- 9) 野口喜三雄, 中川良三: 温泉科学 **20**, 1 (1969).
- 10) 中川良三: 日本化学雑誌 **92**, 154 (1971).
- 11) M. Imahashi: Gen. Educ. Rev., Toho Univ. No. 4, 88 (1972).
- 12) 高野幸雄: 鉱物学雑誌 **4**, 255 (1959).
- 13) 南 英一: 鉱物学雑誌 **2**, 1 (1954).
- 14) B. Takano and K. Watanuki: Geochem. J. **6**, 1 (1972).
- 15) 椎川 誠, 山口良二: 岩石礦物礦床学会誌 **40**, 137 (1956).
- 16) 南 英一, 吉野諭吉, 垣花秀武: “褐鉄鉱鉱床にともなうカリ, 燐及び砒素”. p. 108, 碩学書房 (1953).
- 17) 鎌田政明: 温泉科学 **23**, 49 (1972).
- 18) 鈴木励子: 日本化学雑誌 **92**, 792 (1971).
- 19) 神谷 宏, 尾崎敦子, 小林俊光, 功刀正仁, 下方敏蔵: 温泉科学 **23**, 13 (1972).
- 20) 吉川恭三, 由佐悠紀: 大分県温泉調査研究会報告 No. 19, 45 (1968).
- 21) M. Ichikuni and S. Kobayashi: Chem. Geol. **5**, 131 (1969/1970).
- 22) 一国雅巳: 温泉工学会誌 **5**, 48 (1968).
- 23) M. Ichikuni: Chem. Geol. **6**, 273 (1970).
- 24) M. Ichikuni: Geochem. J. **2**, 105 (1968).
- 25) 南 英一, 本田雅健: 日本化学雑誌 **71**, 266 (1950).
- 26) M. Ichikuni and K. Kikuchi: Chem. Geol. **9**, 13 (1972).
- 27) M. Ichikuni: Chem. Geol. **11**, 315 (1973).

00.001 50.00 11 合

東北大学理学部地質学研究室, 仙台市青葉区南六丁目, 東北大学理学部地質学研究室, 仙台市青葉区南六丁目, 東北大学理学部地質学研究室, 仙台市青葉区南六丁目

論文の要約は、本誌の巻末に掲載される。また、本誌の編集方針は、地質学に関する最新の研究成果を、広く読者に紹介することにある。本誌の発行は、地質学に関する最新の研究成果を、広く読者に紹介することにある。

本誌の発行は、地質学に関する最新の研究成果を、広く読者に紹介することにある。本誌の発行は、地質学に関する最新の研究成果を、広く読者に紹介することにある。