

鉄質温泉沈殿物中のマンガン

東京都立大学理学部 荒木 匡・平山順子

(昭和48年12月10日受理)

Manganese Content of Hydrrous Ferric Oxide Deposits

Tadashi ARAKI and Yoriko HIRAYAMA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

ABSTRACT

In this report, the geochemical behavior of manganese in hydrrous ferric oxide deposits from thermal waters is stated. The manganese in the deposits was measured by the colorimetric method or by the atomic absorption spectrometric method. The content of manganese in the sediments was found to be 0.00064–0.81% and the Mn/Fe ratio 0.018×10^{-3} – 2.29×10^{-3} . In the thermal water from which hydrrous ferric oxide is deposited the content of manganese was found to be 0.01–2.01mg/l and the Mn/Fe ratio 7.1×10^{-3} – 867×10^{-3} . The Mn/Fe ratio in the deposits increased with the increasing pH-value of the thermal water. It is reasonable to presume that manganese is deposited in the state of oxide with hydrrous ferric oxide from the thermal waters.

1. 緒 言

温泉沈殿物はいろいろな種類のものがあるが、その一つとして水酸化鉄(III)或は水和酸化鉄(III)のような鉄質沈殿物が存在する。この鉄質沈殿物は、 Fe^{2+} を含む溶液が地表へ出て、空气中の酸素によって Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化され、更に加水分解を受けて沈殿したものであるが、この時、溶液中の多くの成分が共沈することはよく知られていることである。鉄質沈殿物中に含まれる微量成分の研究も今までにいろいろと行なわれており、例えば最近では、ヒ素の共沈についての鈴木¹⁾の報文、浅間山地獄谷の沈殿物に含まれるトリウムについての神谷ら²⁾の報告などがあげられる。

著者らは鉄質沈殿物中にとり込まれるマンガンに着目した。マンガンは、温泉水をはじめとする天然水中にきわめて広く分布している元素であるが、鉄が堆積する過程では、溶液中に残存し、鉄、マンガンは相互に分離すると言われている³⁾。しかし、そのごく一部は僅かながら沈殿中にとり込まれている。

本報はわが国の各地の温泉で生成した鉄質沈殿物およびその母液となった温泉水を分析し、その中でマンガンの挙動を解明せんとするものである。

2. 試 料

分析に用いた鉄質沈殿物は、各地の温泉で溶液と共存している状態のものを採集した。採取地点を図1に示す。また同時に温泉水をポリエチレン製ビンに採取した。浅間山地獄谷の湧水も鉱泉としてこの中に加えた。水温、pHは現地測定した。



第1図 試料採取点図

3. 分 析 法

鉄質沈殿物は風乾し、その一定量を塩酸に溶解し、分析試料とした。各成分の分析法は下記の方法を採用した。

Fe: サリチル酸またはバリアミンブルー B を指示薬とする EDTA によるキレート滴定法。

Mn: テクトロン AA-100 を使用した原子吸光法⁴⁾、或は過ヨウ素酸カリウム酸化法による比色法。

Mg, Ca, Na, K: 原子吸光法⁵⁾

SO₃: 重量法または比濁法

他の成分の分析は常法に従った。

また温泉水については、

Fe: 1,10- フェナンスロリンを用いた比色法。

それ以外の成分は沈殿物の分析法と同じである。

4. 結果および考察

温泉水中のマンガンは、熱水起源によるものと、周囲の岩石からの溶出によるものが存在する⁶⁾とされている。後者については、krauskopf³⁾の研究によると、溶出液の Fe/Mn 比

表 1 鉄質沈殿物の化学組成

	澄川温泉 1 ^{a)} 秋 田	澄川温泉 2 ^{b)} 秋 田	澄川温泉 3 ^{c)} 秋 田	五色温泉 山 形	新五色温泉 山 形	湯 島	明治湯 A1 ^{d)} 長 野	明治湯 A2 ^{e)} 長 野	明治湯 A3 ^{f)} 長 野
吸着水分 %	12.16	10.35	9.33	11.33	12.68	13.44	18.43	17.65	15.78
灼熱減量 %	17.26	16.10	13.87	13.19	11.04	21.97	17.63	15.96	19.04
SiO ₂ %	12.10	5.44	8.12	20.34	15.47	0.82	1.51	1.98	1.16
Fe ₂ O ₃ %	49.91	62.03	59.02	45.93	56.35	58.38	53.50	54.60	52.98
MgO %	0.046	0.043	0.025	0.090	0.072	0.021	0.0046	0.034	0.13
CaO %	0.014	0.013	0.0043	2.96	1.96	0.0014	0.0039	<0.001	<0.001
Na ₂ O %	0.059	0.036	0.020	0.079	0.16	0.0020	0.014	0.023	0.013
K ₂ O %	0.19	0.026	0.023	0.063	0.054	0.0055	0.0070	0.0011	0.0047
SO ₃ %	6.45	5.18	4.02	<0.01	0.07	8.82	7.25	6.91	6.17
Mn %	0.0040	0.0026	0.0034	0.81	0.28	0.00091	0.00069	0.00064	0.00066

a) 湧出口附近で採取 b) 5m下流で採取 c) 10m下流で採取 d) 湧出口附近で採取 e) 3m下流で採取 f) 10m下流で採取

	明治湯 B1 ^{g)} 長 野	明治湯 B2 ^{h)} 野	浅間山 A 地獄谷 野	浅間山 B 地獄谷 野	浅間山 C 地獄谷 野	浅間山 D 野	有馬温泉 兵 庫	池田鉱泉 島 根	小屋原温泉 島 根	志学温泉 島 根
吸着水分 %	15.07	12.64	23.20	17.52	14.28	19.60	15.35	17.46	16.34	12.83
灼熱減量 %	20.88	23.32	6.50	8.48	11.24	9.65	14.35	12.94	14.74	17.51
SiO ₂ %	4.16	6.70	6.00	10.78	30.60	7.82	10.00	3.78	5.55	6.27
Fe ₂ O ₃ %	51.58	48.60	60.24	59.34	40.85	58.25	56.92	37.18	47.28	43.26
MgO %	0.050	0.055	0.048	0.022	0.059	0.025	0.023	0.45	0.39	0.55
CaO %	0.0011	<0.001	0.23	0.13	0.020	0.011	0.0018	4.14	4.24	1.67
Na ₂ O %	0.051	0.035	0.043	0.023	0.024	0.030	0.038	8.48	0.59	0.38
K ₂ O %	0.018	0.023	0.013	0.011	0.015	0.012	0.0077	0.29	0.19	0.13
SO ₃ %	8.08	7.63	0.14	0.26	0.52	0.63	0.66	0.09	0.40	0.06
Mn %	0.0026	0.0030	0.0067	0.014	0.0047	0.0022	0.0026	0.020	0.044	0.069

g) 湧出口附近で採取, h) 5m下流で採取

表 2 温泉水, 鉱泉水の化学成分

	Tw °C	pH	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	Mn mg/l
澄川温泉	93.1	3.2	7.8	24.5	21.0	77.6	36.5	6.3	434	2.01
五色温泉 ^{a)}	43.5	6.6	206	26.0	2.7	60.9	0.68	175	44.8	0.59
新五色温泉 ^{a)}	39.5	6.6	402	20.5	2.9	78.6	1.6	161	37.4	0.68
微温湯 ^{a)}	31.4	2.8	32.9	10.8	30.8	46.2	66.5	12.5	505	2.15
明治湯A	24.5	3.6	74.2	22.4	8.6	25.3	14.5	87.7	193	1.38
明治湯B	19.1	3.2	88.5	26.0	14.8	29.2	5.5	98.2	233	1.57
浅間山地獄谷鉄鉱泉A	17.4	5.4	5.5	3.1	4.1	35.9	56.3	2.1	12.3	0.90
浅間山地獄谷鉄鉱泉B	11.7	5.6	7.2	4.5	4.6	41.1	23.3	8.3	62.9	0.64
浅間山地獄谷鉄鉱泉C	2.0	5.2	6.5	3.4	3.7	30.9	45.5	6.3	49.0	0.80
浅間山地獄谷鉄鉱泉D	2.0	5.6	6.9	3.3	6.0	32.4	44.8	<2	62.0	0.82
有馬温泉 ^{b)}	17.5	4.6	9.6	1.3	2.3	7.7	3.8	8.6	20.5	0.27
池田鉄泉 ^{b)}	18.4	5.9	2220	206	112	378	4.9	3544	400	0.69
小屋原温泉 ^{b)}	38.2	6.0	1650	153	89.7	363	6.3	2649	247	0.59
志学温泉 ^{b)}	41.0	5.8	458	46.8	41.3	117	7.0	880	10.7	2.00

a) 主成分の分析値は坂田⁷⁾による。

b) 主成分の分析値は野口⁸⁾による。

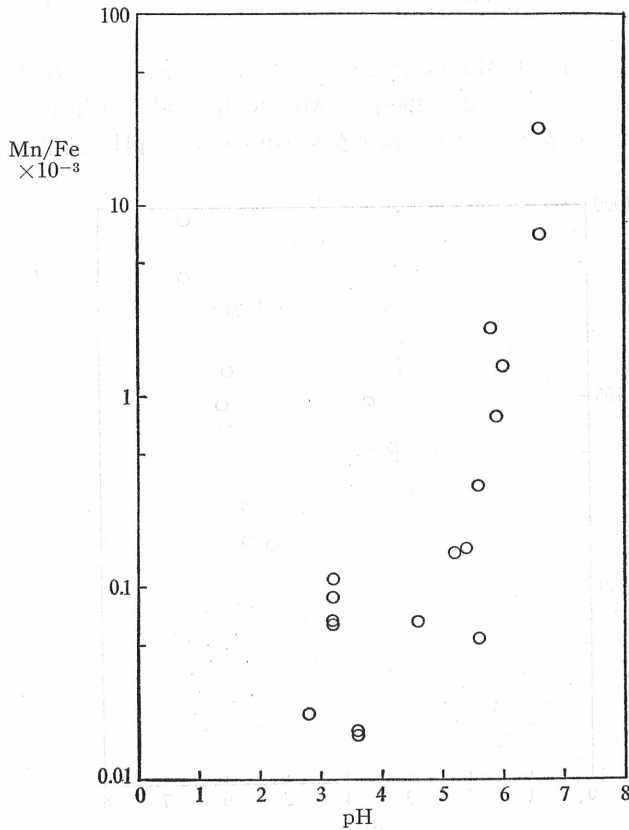


図 2 鉄質沈殿物を生じた温泉水の pH と, 沈殿物の Mn/Fe 比との関係

は、母岩の Fe/Mn 比とほぼ同じであるという。しかし地表で鉄とマンガンの分離が行なわれるため、溶液中の鉄の比率は低くなる傾向にある。

分析した鉄質沈殿物の化学組成を表 1 に、温泉水の成分を表 2 に掲げる。

温泉水の水温は、澄川温泉の 93.1°C が最高であるが、これはむしろ例外的で一般に低温である。pH については、微温湯の pH 2.8 が最低で、五色温泉、新五色温泉の pH 6.6 まで存在する。明治湯は塩素含量が比較的多いが、他は硫酸または炭酸々性である。マンガン含量は、微温湯の 2.15mg/l、澄川温泉の 2.01mg/l、志学温泉の 2.00mg/l などが高い値であるが、濃度からだけ見れば、pH の低い温泉水の方が高い傾向である。Mn/Fe 比は $7.1 \times 10^{-3} \sim 867 \times 10^{-3}$ で後述の沈殿物の Mn/Fe 比に比べ極めて大きい。

沈殿物は、鉄が主成分で、それにケイ酸が含まれている。池田鉱泉、小屋原温泉をはじめとする pH の比較的大きい温泉水から生成した沈殿物は、カルシウム含量が高い。これは、酸に溶かすと発泡するところから、炭酸塩の形で含まれているのであろう。また酸性の強い溶液から生じた沈殿物は SO_3 含量が高い⁹⁾。マンガン濃度は、五色温泉の 0.81%、新五色温泉 0.28% などが多い方であるが、一般的に $10^{-4} \sim 10^{-2}\%$ 程度のものが大部分である。従って Mn/Fe 比も $0.05 \times 10^{-3} \sim 0.78 \times 10^{-3}$ の間が大部分で、五色温泉、新五色温泉、小屋原温泉、志学温泉が $1.4 \times 10^{-3} \sim 26 \times 10^{-3}$ で、極めて大きい値となっている。また澄川温泉、明治湯においては、上流から下流にかけて数mの間隔で試料を採取したが、表 1 に見るように組成上の違いは殆んどなかった。

沈殿物のマンガン含量を便宜上 Mn/Fe 比であらわすと、この値は、その沈殿を生じた温泉水の pH と密接に関係している。図 2 に沈殿物の Mn/Fe 比と pH の関係を示したが、明らかにこの比は pH と共に上昇する。これは温泉水の Mn/Fe 比が pH と無関係であることと

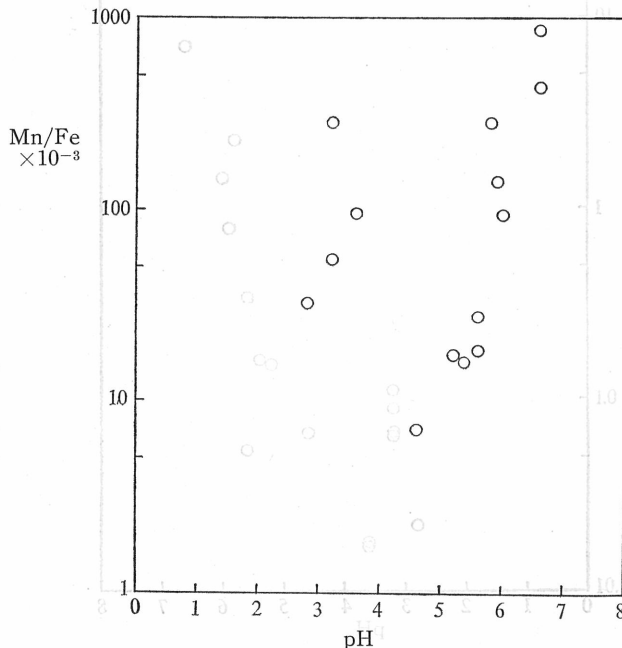


図 3 温泉水の pH と Mn/Fe 比との関係

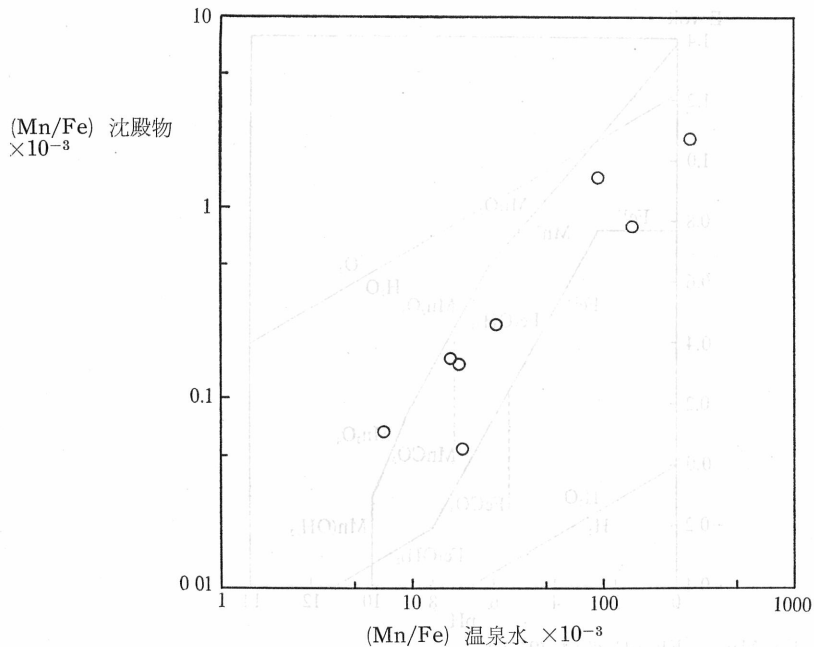


図4 弱酸性泉 (pH 4.6-6.0) の Mn/Fe 比とそこから生じた鉄質沈殿物の Mn/Fe との関係

表3 温泉水中の炭酸物質

	CO ₂ mg/l	アルカリ度 meq./l
微 温 湯	255	—
明 治 湯A	308	—
浅間山地獄谷鉄鉱泉C	233	1.04
浅間山地獄谷鉄鉱泉D	250	1.44
有 馬 温 泉*	1370	—
池 田 鉱 泉*	1890	12.83
小 屋 原 温 泉*	1090	9.74
志 学 温 泉*	731	5.15

* 野口ら⁸⁾の分析による。

よい対称である(図3)。従ってすべての pH 範囲で見ると、沈殿物の Mn/Fe 比と温泉水のそれは無関係となるわけであるが、ほぼ同じ位の pH の溶液から生じた沈殿物についてこの両者の関係をとってみると図4のようになる。これは pH 4.6~6.0 の弱酸性泉について調べたもので、明らかに沈殿物の Mn/Fe 比は、溶液の値の1/100程度に減少してしまうが、溶液中の Mn/Fe 比と同じ比率で増加することがわかる。このように沈殿物中にマンガンが入り難いことについては、菊地ら¹⁰⁾も海水における鉄とマンガンの共沈の実験で pH の小さい領域でマンガンの入り込む量は少ないと報告している。

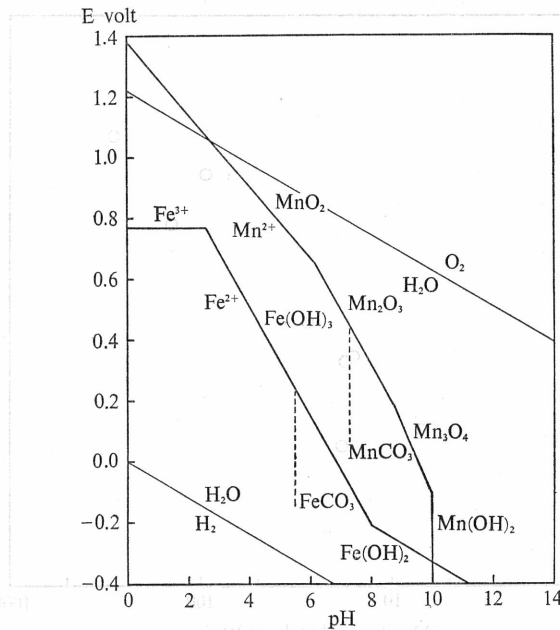


図 5 Fe, Mn の Eh-pH 曲線 (25°C)
 Fe^{2+} : 10^{-3} mole/l, Mn^{2+} : 10^{-5} mole/l, Total carbonate: 10^{-2} mole/l

次にマンガンがどのような形で沈殿にとり込まれるか考えてみたい。図 5 は鉄とマンガンの Eh-pH の関係を示したものである。これは Krauskopf¹¹⁾ および一國¹²⁾ の著書に示された図をもととして作成した。一國¹²⁾ も述べているように、マンガンの酸化物については、実際には $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のような含水酸化物を考える必要があるが、データを欠くため MnO_2 をはじめとする無水物の値を用いた。各成分の濃度は、温泉水の平均的な数値に近い Fe^{2+} : 10^{-3} mole/l, Mn^{2+} : 10^{-5} mole/l とした。またこの濃度のとき、それぞれの炭酸塩 siderite, rhodochrosite と平衡になる pH を点線で示した。これは温泉水の全炭酸を 10^{-2} mole/l、(この数値は表 3 に示した炭酸物質の測定値からこの程度が妥当と考えた。) 及び炭酸の解離定数 K_1, K_2 をそれぞれ 4.16×10^{-7} , 4.84×10^{-11} ¹³⁾, FeCO_3 , MnCO_3 の溶解積をそれぞれ 2.11×10^{-11} , 8.8×10^{-11} ¹³⁾ として計算したものである。

温泉水の Eh は比較的低いため、水中の鉄、マンガンはそれぞれ $\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ の状態で存在しており、それが空気中の酸素によって徐々に酸化されより高イオン価の核種となり、鉄が加水分解を受けて沈殿する際、それに伴ってマンガンも酸化物として沈殿したものであろう。図 5 によると、鉄とマンガンの間には非常に差があるが、このために、沈殿物の Mn/Fe 比が 1/100 以下になってしまうのであろう。また、pH の高い炭酸々性泉から生じた沈殿物については炭酸塩の存在も考慮する必要があるが、このことについては、北野¹⁴⁾ の炭酸カルシウム中のマンガンの存在状態を調べた研究がある。それによると、炭酸カルシウム中のマンガンの核種は、共存する鉄の量によって非常に異なり、Fe/Mn 比が小さいものでは $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$ のような炭酸塩として、また Fe/Mn 比が高いものでは $\text{MnO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ または MnO_2 のような化合物として含まれている。

また浅間山地獄谷で採取した沈殿物を水中で、 Mn^{2+} と共に攪拌を続けると、マンガンは徐々に沈殿物中にとり込まれてゆくが、このとき炭酸物質(炭酸水素ナトリウムまたは炭酸ガス)を共存させてもとり込まれる速度及びその量に殆んど変化はなかった。

以上の点からも、鉄質沈殿物中のマンガンは、酸化物のような形で含まれていると考えるのが妥当であろう。

この研究を行なうに当り、試料を御提供下さった東邦大学野口喜三雄教授、試料採取その他で多くの御協力をいただいた電気通信大学坂田朗氏、東邦大学教養部今橋正征氏並びに東京都立大学理学部化学科福島寿治氏、棧敷英子嬢に厚く御礼申し上げます。

またこの報文は、第26回日本温泉科学会大会(1973年7月、鳴子)でその一部を報告した。

文 献

- 1) 鈴木: 日化, **92**, 792 (1971).
- 2) 神谷, 尾崎, 小林, 功刀, 下方: 温泉科学, **23**, 13 (1972).
- 3) Krauskopf K. B.: Geochim. et Cosmochim. Acta, **12**, 61 (1957).
- 4) 中川, 大八木: 日化, **92**, 620 (1971).
- 5) Angino E. E., Billings G. K.: Atomic Absorption Spectrometry in Geology, Elsevier (1967)
- 6) Uzumasa Y.: Chemical Investigations of Hot Springs in Japan, Tsukiji Shokan (1965)
- 7) 坂田: 私信による.
- 8) 野口, 上野, 野口, 中川, 高野, 今橋: 温泉科学, **18**, 8 (1967).
- 9) 一国: 鉱山地質, **18**, 12 (1966).
- 10) 菊地, 岡部: 日本化学会第26年会講演 (1972).
- 11) Krauskopf K. B.: Introduction to Geochemistry, McGraw-Hill (1967).
- 12) 一国: 無機地球化学, 培風館 (1972).
- 13) Latimer W. M.: The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution, Prentice-Hall, Inc. (1952).
- 14) Kitano Y.: J. Earth Sci. Nagoya Univ., **1**, 65 (1958).