

瀬波温泉及び増富鑛泉産の石灰華中の フッ素について

南 英一・阿部修治・高木伸司

(東京大学理学部化学教室)

(昭32和年12月1日受理)

1. 緒 言

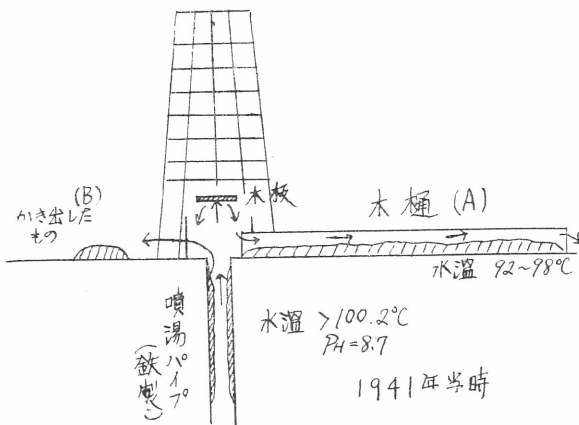
天然産炭酸カルシウムは、その殆んどが微量成分としてフッ素を含んでいる。例えば、ヨーロッパ産石灰岩の平均試料については、1934年に南が¹⁾ゴールドシュミット教授の指導によつて、白堊紀石灰岩についてF0.027%、デボン紀石灰岩についてF0.029%を、蒸溜分離後滴定法によつて定量している。一般に温泉に生ずる石灰華は、他の成因を有する石灰岩(接触変成を受けた石灰岩、苦灰岩を除く)よりもフッ素の含有量が多いようであり、又生成条件等についても、より容易に知見を得られること²⁾と思われる。そこで、対象としてまづ主に石灰華をとりあげることとした。分析方法は、かつて不破によつて案出された方法を多少改めたもので、CaF帯スペクトル(帯頭5291Å)による弧光分光分析法によつて半定量を行う。

2. 瀬波温泉の石灰華

新潟県村上市にある瀬波温泉の研究は、セシウム抽出を目的として、すでに戦前、南・野口等³⁾により着手されていた。又特に石灰華については、1940年平林康治⁴⁾のかなり詳細な研究がある。

泉質は、高温食塩泉であるが、特徴の一つとして、多量の石灰華^{5),6)}を差し、かつそれらが明瞭な同質二形(方解石形、アラレ石形)を示していることである。著者等は、その晶形と微量成分につ

第1図 瀬波温泉石灰華産出状況(模式図)



て研究してきたが、こゝでは特にフッ素について行つた結果を報告する。

a. 産出状況及び試料

用いた試料は、1941年に第一号泉(三嶋屋源泉)より採取したもので、この時の産出状況は第1図(模式図)に示す通りで、木樋に沈着したもの(A)及び噴湯パイプに沈着したもの(B)の二つに分けられる。

木樋沈着物(A)は、第2図(模式図)に示したように、表面は明瞭な方解石の結晶で蔽われ、側面も方解石の外観を呈している。用いた試料は、厚さ20~23mm、長さ5cm、短径3cmの結晶片である。これを厚さの方向に

1) 南英一;未発表

2) 不破;日化71、341-343、72、985-988

3) 東京帝国大学;天覧事項目録2頁(昭和15年10月)

4) 未発表(卒業論文;昭和16年東京帝大理学部化学科)

5) 南・本田;日化71、266~270(ストロンチウム)

6) 南;日化62、665-668「本邦の主として鉱泉中に含有せられる稀アルカリ金属元素に就て」

5等分し、それぞれ試料 No. 1 ~ No. 5とする。試料 No. 4、5は、それぞれ一部に褐色層を含んでいる。

パイプ沈着物 (B) は、パイプ (鉄製) からかき出した物であるため、大小の塊状をなすが、大別して三種類に分けられる。No. 1 は厚さ10mm内外、縦に明瞭に筋が入り塊状をなし、白色不透明、No. 2 は厚さ6~8mmのやや弯曲した板状で白色不透明、No. 3 は厚さ2~5mmで白色半透明板状である。量的には、No. 1及びNo. 2が圧倒的に多く、No. 3 は僅少である。

なお、比較試料として、満洲産方解石 (無色透明の結晶) 及び樺太ソーニ岬産アラレ石 (淡褐色を帯ぶ) 及び長野県大日向鉱山産アラレ石 (無色半透明) を使用した。

上記の試料は、何れもエリス乳鉢で打碎し、メノウ乳鉢で約一時間ずつて微粉末としてから、実験試料とした。

b. 結晶形の決定

各試料の結晶形は、マイゲン反応⁷⁾及びX線結晶粉末回折法により決定し、方解石とアラレ石の混合したものについては、X線結晶粉末回折法によつて定量分析を行つた。

①マイゲン反応の結果

各試料について行つた結果を要約すると、第1表の通りである。

第1表 マイゲン反応の結果

試料	発色状況	呈色	結晶の種類(判定)
満洲産方解石	沸とう後4~5分で帯色	微かに紫色を帯びた青色	方解石
瀬波木樋沈着物 No.1~No.5	同上	同上	同上
樺太ソーニ岬産及び長野大日向鉱山産アラレ石	沸とう後30秒~1分で帯色	紫色	アラレ石
瀬波噴湯パイプ沈着物 No.1、No.2	同上	同上	同上
同上 No.3	沸とう後約3分で帯色	微かに青色を帯びた紫色	方解石とアラレ石の混合物

りてマイゲン反応の結果と一致している。

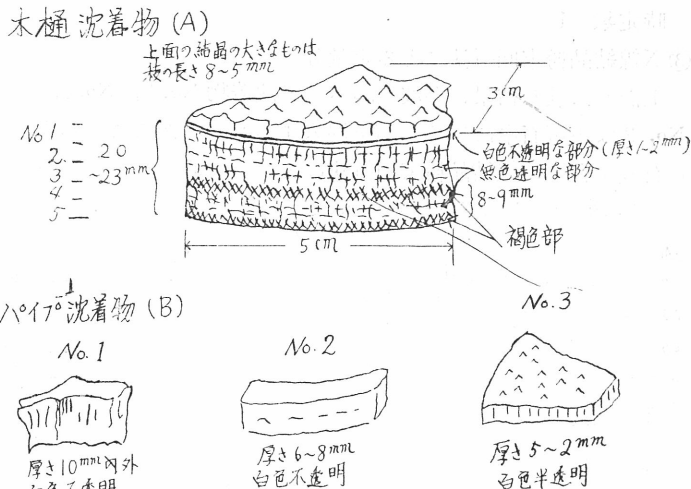
実験条件

装置; X線計数回折計 (North American Phillips Co. Dtd. 製)

X線; CuKα ニツケル箔フィルター使用 30KV、15mA

測定条件

第2図 瀬波温泉石灰華の種類 (模式図)



実験条件

粉末試料 約0.3g } 試験管にて加熱沸騰
 Co(NO₃)₂ 5%水溶液約3cc

②X線結晶粉末回折法

次に同じ試料について、X線結晶粉末回折法を試みた結果は、第2表の通り

第2表 X線結晶粉末回折法の結果

試料	結晶の種類
満洲産方解石	方解石
瀬波木樋沈着物 No.1~No.5	方解石
樺太ソーニ岬産及び長野大日向鉱山産アラレ石	アラレ石
瀬波噴湯パイプ沈着物 No.1、No.2	アラレ石中に少量の方解石を混入
同上 No.3	方解石中にかなりのアラレ石を混入

7) Doelter ; Handbuch der Mineral chemie (1912) BdI. S112

スリット; 発散 1° 受光 0.006° 散乱 1°

走査速度; 2θ $2^\circ/\text{分}$

計数率 (スチール・ファクター); 4

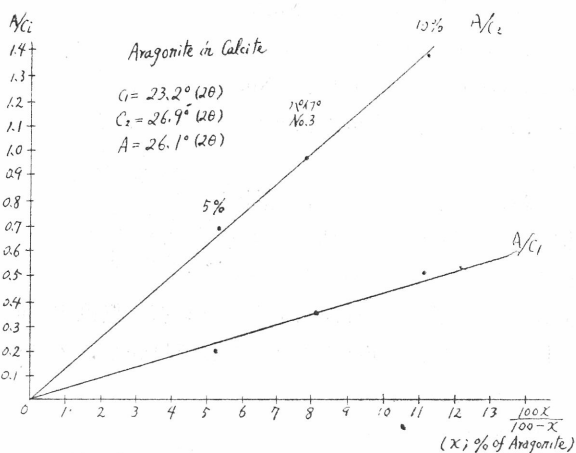
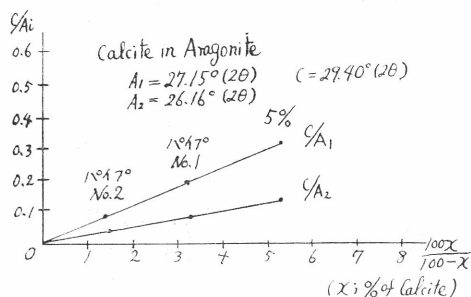
時定数 1

③ X線結晶粉末回折法による定量分析

上記の実験の結果、瀬波噴湯パイプ沈着物 No. 1、No. 2はアラレ石中に方解石を混入し、同じく No. 3は方解石中にアラレ石を混入するものであることが判つたので、各試料中の方解石及びアラレ石の割合をX線結晶粉末回折法によつて求めた。

第3図 アラレ石中の方解石定量曲線

第4図 方解石中のアラレ石の定量曲線



アラレ石中の方解石 (第3図参照)

噴湯パイプ沈着物 No. 1、No. 2

標準試料 5% { 方解石; 産地不明、無色透明結晶(鉱物学教室提供)
 { アラレ石; 樺太ソーニ岬産

定量に用いたピーク

アラレ石

$A_1 = 27.15^\circ (2\theta)$ 、 $A_2 = 26.16^\circ (2\theta)$

方解石

$C = 29.40^\circ (2\theta)$

定量曲線よりパイプ沈着物 No. 1、No. 2の方解石の含有量を求めると

パイプ沈着物 No. 1

	$\frac{100X}{100-X}$	X (%)
$C/A_1 = 0.193$	3.13	3.04
$C/A_2 = 0.109$	3.15	3.05
		平均3.0%

パイプ沈着物 No. 2

	$\frac{100X}{100-X}$	X (%)
$C/A_1 = 0.090$	1.40	1.38
$C/A_2 = 0.055$	1.55	1.52
		平均1.5%

方解石中のアラレ石 (第4図参照)

噴湯パイプ沈着物 No. 3

標準試料 5%及び10%アラレ石 (原試料の方解石とアラレ石は前記のもの)

定量に用いたピーク

方解石

$$C_1=23.2^\circ (2\theta) \quad C_2=26.9^\circ (2\theta)$$

アラレ石

$$A=26.1^\circ (2\theta)$$

定量曲線よりパイプ沈着物 No.3のアラレ石含有量を求めると

	$\frac{100X}{100-X}$	X (%)
A/C ₁ =0.349	8.06	7.46
A/C ₂ =0.958	7.63	7.09
		平均7.3%

X線回折の条件は、走査速度を2θ^{1/2}/分とした以外は、定性分析の場合と同じである。また、粉末の粒度は篩を通すことはしなかつたが、各試料共2~3時間メノウ乳鉢ですりつぶし、また三回反覆の測定毎にもすつた。定量法は、使用した各ピークのバックグラウンドを引いた面積の比による方法(ピーク・インテンシティ・メソッド)を採用した。

C. フッ素の定量

上記の石炭華の各試料のフッ素の定量は、さき²⁾に不佞によつて考案されたCaF₂帯スペクトル(帯頭5291A)を用いる発光分光分析法により、別に調節した標準試料系列(CaF₂/CaCO₃)と比較して行つた。試料極は陽極とし、塩化カルシウム飽和溶液に浸漬減圧後乾燥して用いた。分光器はアダム・ヒルガー社製定偏角型分光器で、励起源はD.C.110V、10A、電極間隙1mm、光学系はスリット結像で4倍大とし、アークの外炎部をスリットに投ずる。CaF₂帯の継続時間を肉眼で観測して半定量を行つた。この方法による検出限界は、標準試料について0.001%Fである。各試料についての分析結果は第3表の通りである。

第3表 瀬波産石灰華のフッ素含有量

試料	結晶の種類	フッ素含有量%F
瀬波木樋沈着物 No.1	方解石のみ	0.03
同上 No.2	同上	0.01~0.03
同上 No.3	同上	0.01~0.03
同上 No.4	同上	0.01~0.03
同上 No.5	同上	0.03
満州産方解石	同上	<0.001(n-d)
瀬波パイプ沈着物 No.1	方解石3.0%を含むアラレ石	0.3~1.0
同上 No.2	方解石1.5%を含むアラレ石	0.3~1.0
同上 No.3	アラレ石7.3%を含む方解石	0.1
樺太産アラレ石	アラレ石のみ	0.003~0.01
大日向産アラレ石	同上	≤0.001
瀬波温泉蒸発残渣※	—	0.2~0.6

※瀬波温泉蒸発残渣

計算値

木樋沈着物(方解石)のフッ素を0.03%とし、

1940年採水、残渣量0.4029g/100cc(124°C)メルクCaCO₃と1:1に混合したもの。従つて温泉水1l中のフッ素の量は8~24mg/lと推定される。

結晶形とフッ素含有量との間には関係がみとめられ、より高温である噴湯パイプに沈積したアラレ石の方にフッ素が濃縮している。

パイプ沈着物 No.3のフッ素含有量の実測値と計算値とを比較してみると

瀬波パイプ沈着物 No.3

{アラレ石 7.3%
{方解石 92.7%

フッ素含有量

実測値 0.1%

- a. No.1、No.2のフツ素を1%Fとすると……0.1%F
 - b. No.1、No.2のフツ素を0.3%とすると……0.05%F
- 従つて計算値は0.1~0.05%Fで、実測値と略一致している。

d. 微量成分の分光分析

石灰華中の微量金属元素を検出する目的で、紫外部の定性分光分析（永続弧光法）を行つた。結果は、第4表の通りである。

第4表 瀬波産石灰華及び比較試料中の微量金属元素

試料	瀨州産	瀬波	同	同	同	同	瀬波	同	同	樺太産	大産 日向
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3		
元素スペクトル線(Å)		方 解 石					アラレ石 97%	アラレ石 98.5%	アラレ石 7.3%	アラレ石	
Ca	3179.5 3159.0	S S	S S	S S	S S	S S	S S	S S	S S	S S	S S
Mg	2852.2 2796.6	2S S	S S	S S	M S	S S	W 2W	2W S	S S	M S	S S
		S S	S S	S S	M-S M-S	M-S M-S	3W <3W	S S	S S	M S	S S
Sr	4607.3 4215.5 4077.7 3464.7 3380.9	S S	S S	S S	S S	S S	2S 2S	2S 2S	2S 2S	2S S	S S
		>3S >3S	>3S >3S	>3S >3S	>3S >3S	>3S >3S	>3S >3S	>3S >3S	>3S >3S	>3S >3S	>3S >3S
		2S ~3S	2S ~3S	2S ~3S	2S ~3S	2S ~3S	3S 3S	3S 3S	3S 3S	>3S 3S	3S 3S
		<3W 3W	3W 3W	3W 3W	3W 3W	3W 3W	M W	W 2W	2W 3W	S 2W	2W 3W
		- <3W	<3W <3W	<3W <3W	- <3W	<3W <3W	W 2W	2W 3W	3W 3W	M 3W	3W 3W
Mn	2593.7 2576.2	- 3W	M M	M M	M M	M M	3W <3W	M M	M M	- -	- -
		- 3W	M M	M M	M M	M M	3W <3W	M M	M M	- -	- -
Na	3303.1 3302.5	- -	- -	- -	- -	- -	<3W <3W	<3W <3W	- -	3W 3W	- -
		- -	- -	- -	- -	- -	<3W <3W	<3W <3W	- -	3W 3W	- -
Ba	4554.0 3501.3	- 3W	3W 2W	3W 2W	3W 2W	3W 2W	2W W	2W 2W	2W 2W	S M	M M
		- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
K	4047.2 4044.1	<3W 2W	2W W	2W W	2W W	2W W	3W 3W	3W W	W W	- -	- -
		- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
Fe	3020.1	- M	M M	M M	M M	M M	3W 3W	3W M	M M	- -	- -
Si	2881.7	- 3W	3W 3W	3W <3W	<3W 3W	<3W 3W	- 3W	- -	- -	- -	- -

スペクトル強度記号の説明

3W（最強）、2S（中強）、S（強）、M（中等）、W（弱）、2W（中弱）、3W（最弱）、

実験条件

分光写真器 アダム・ヒルガーE-2型石英中型分光写真器

スリット幅 10/1000mm 紋り 最小 光学系 中間結像

乾板 フジ・プロセス乾板

現像液 フジFD-31、20°C 3分

定着液 コダックF-5

補助電極 島津分光分析用炭素電極、試料孔 直径2mm 深さ5mm pre-arcing 6~7A、30秒

撮影条件 露出 60秒、6~7A、40~50V

なお、平林康治は、ポーログラフによつて $8.7 \times 10^{-4}\%$ の亜鉛をパイプ附着物に検出し、化学分析によつて、硫酸根をパイプ附着物中に0.20s%、湯樋附着物中に1.64%と定量している。

3. 増富鉱泉の石灰華

山梨県増富鉱泉も多量の石灰質沈澱物を産する。著者等は、名古屋大・北野康氏の好意により供与された多数の試料及び著者等が現地で採集した試料について、フッ素の含有量を調べた。

a. 産出状況及び試料

採集地は、津金楼南で2種、円生沢で12種、金峰館附近で23種、津金楼附近で6種である。多くの沈積物は古く、またいづれもかなり多くの鉄を含み、黄褐色を呈している物が多い。また、最近採集した新たに沈澱したものあるものは、殆んど大分部褐色であり、色からみると更に鉄が多いように思われる。

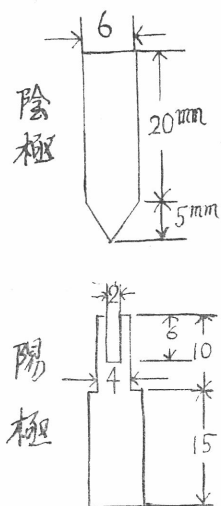
b. 結晶形の決定

結晶形については、瀬波の試料と同様マイゲン反応及びX線粉末結晶解析法を試みた。しかし、鉄が多いため、マイゲン反応では判きりした結果を得られなかつたので、X線結晶解析のみによつた。大体全部方解石形と推定されたので、※印をつけたものについてのみ行つた。その結果では、全部方解石形である。なお、使用装置は、理学電機製のガイガー・フレックス（計数回折計）である。

c. フッ素の定量

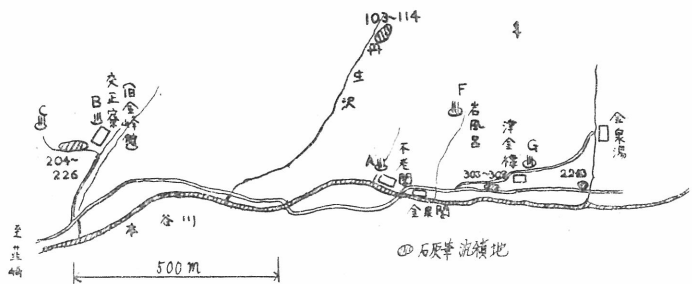
フッ素の定量は、瀬波の場合と同じく分光分析によつた。ただし条件は少し異なり、陰極の先を円錐形にとがらし、また陽極（試料極）の先を細く削つた。（第6図参照）放電に際しては、暫くしてから陽極を回転させた。又励起条件についても、電流を15Aとした。このようにした理由の一つは、アークの不安定さを除くためである。以上の分析の結果は第5表の通りである。

第6図 フッ素分光分析用炭素電極の形状



とがらし、また陽極（試料極）の先を細く削つた。（第6図参照）放電に際しては、暫くしてから陽極を回転させた。又励起条件についても、電流を15Aとした。このようにした理由の一つは、アークの不安定さを除くためである。以上の分析の結果は第5表の通りである。細かい変動はあるが、生成条件を考慮したとき、特に意義があると認められる程のものもない。瀬波とは生成条件が

第5図 増富ラジウム鉱泉略図



第5表 増富産石灰華中のフッ素含有量

試料番号	F含有量(%)	試料番号	F含有量(%)	
津金楼南 22	0.1~0.2	212	0.05~0.1	
23	0.2~0.3	213	0.1	
円生沢	103	0.1±0.05	214	0.05~0.1
	104	0.1±0.05	215	0.05~0.1
	105	n.d	216	0.05~0.1
	106	0.1~0.2	217	0.1
	107	0.05~0.1	218	0.03~0.05
	108	0.1~0.2	219	0.05~0.1
	109	同上	220	0.03~0.05
	110	0.05~0.1	221-A	0.05~0.1
	111	0.03~0.05	221-B	0.05±0.02
	112	0.1±0.05	222	0.05~0.1
	113	0.2	224	0.05~0.1
	114	0.1±0.05	225	0.05<
226	0.1~0.2	226	0.1~0.2	
金峰館	204	0.05~0.1	303	0.05~0.2
	205	0.05~0.1	304	0.05~0.1
	206	0.05±0.02	305	0.05~0.1
	207	0.1±0.05	306	0.05~0.1
	208	0.1±0.05	307	0.05~0.1
	209	0.1~0.2	308	n.d
	210	0.1~0.2		
	211	0.05~0.1		
	津金楼			

異なり、そのまま比較出来ないが、数字上の比較では瀬波のアラレ石形のものよりはフッ素の含有量は低い。フッ素の供給源については、瀬波の場合、蒸発残渣についてフッ素の量を求め、これから逆算して原液について8~24mg/lという値を得た。増富鉱泉の場合は、新しく採集した水及びそこに沈澱しているものについて分析した結果を第6表に示す。

第6表 増富鉱泉水中のフッ素存在量

採水及び採集地	温泉水中のF(mg/l)	沈澱物中のF(%)
A 不老閣浴槽	5	0.1
B 交止齋お山(旧金峰館)	4	0.06~0.08
C ドーム	4	—
F 岩風呂	1	0.05
G 津金楼1号泉	2	0.06~0.08

水についてはいづれも1~5mg/l程度で、また沈澱物中には~0.1%程度のフッ素が含まれているものと思われ、古い沈積物と大体同程度である。

4. 考 察

瀬波温泉三嶋屋源泉(1号泉)の1941年当時の状況では、大別して噴湯パイプ(高温)中にはアラレ石形の石灰華が生成し、木樋(低温)中には方解石形の石灰華が生成している。アラレ石形石灰華中には、多少とも方解石形石灰華が混入

している。増富鉱泉産の石灰華は、殆んど方解石形のみと推定される。

フッ素は、瀬波温泉産石灰華では、方解石形に比しアラレ石形により多く含まれており(約10倍量)、増富鉱泉産の方解石形石灰華中にもかなりの量が認められる。

フッ素が、どのような形で石灰華の中に入っているかは未だ不明である。仮にフッ化カルシウムとすると、これは等軸晶系であるから、方解石の三方晶系、アラレ石の斜方晶系と異なり、イオン格子の中に入り込むことは不可能であり、極端にいえば、単なる共沈であつて結晶形との関係を云々することは無意味であることもいえる。

しかしながら一方次のような結果も得られている。すなわち、強酸性で多量のフッ素を含む玉川温泉水に過剰の方解石形及びアラレ石形の炭酸カルシウムを加えてよく攪拌し、後濾過してそこについているフッ素を定量してみた。この場合、方解石形に比して、アラレ石形により多くのフッ素のついてることが判明した。(第7表参照)

- 1) $P_H=1.2$ F; 120~130mg/l 蒸発残渣の分光分析
- 2) $P_H=1.2$ F; 120~130mg/l によつて定量

浸漬条件 1.1g $CaCO_3$ /250cc. 温泉水浸漬後の温泉水の P_H は約6

また実験室で、フッ化ナトリウムのみを含む水中に、塩化カルシウムと炭酸カリウムの水溶液を滴下して、方解石及びアラレ石形の炭酸カルシウムを合成したところ方解石形の方が、アラレ石形よりも、フッ素の含有量が高いという結果も得た。

上記の結果により、フッ素の含有量と結晶形との関係については、現在決定的なことは何もいえない。このため、更に実験を続ける予定である。

以上の実験を行うにあたり、多くの試料を提供された北野康氏(名古屋大学)、及びX線回折による結晶形の決定と定量のために多大の援助と指導を与えられた飯高洋一氏(東京大学理学部鉱物教室)、黒田晴雄氏(東京大学理学部化学教室)に厚く感謝をさしげる。

第7表 玉川温泉水についての炭酸カルシウム浸漬実験の結果

温 泉 水	方解石形F含有量(%)	アラレ石形F含有量(%)
大沸 ¹⁾ 熱水	0.2~0.3	0.3
(d ₁) 冷水	0.03~0.1	0.1~0.2
流量堰 ²⁾ 熱水	0.03~0.1	—
冷水	0.03	—

The Fluorine Contents of the Calcareous Sinters in the Senami and Masutomi Spas.

By

Eiiti MINAMI, Shuji ABE & Shinji TAKAGI

(Department of Chemistry, Faculty
of Science, Tokyo University)

Limestones and calcareous sinters often contain small amounts of fluorine, and its contents sometimes exceed 0.1%. In general, calcareous sinters contain more fluorine than other calcareous rocks and sediments in nature (e. g., limestone) .

In this investigation the fluorine contents of some calcareous sinters are determined and their dependence on the crystal forms of calcium carbonate are briefly discussed. To determine the fluorine contents, visual spectrochemical analysis is applied, which uses the band spectrum of CaF (band head 5291 Å). The samples used here are the various sinters which occur in Senami Spa (Niigata prefecture) and in Masutomi Spa (Yamanashi Prefecture) .

In the Senami Spa large amounts of calcareous sinters are deposited, which consist mainly of calcite, aragonite or the mixtures of the both. The results of our investigations show that in these deposits fluorine is more concentrated in aragonite (0.1-1%) than in calcite (0.01-0.03%) . Almost all the calcareous deposits of the Masutomi Spa are that of calcite and contain considerable amounts of iron, which colour the samples brown or brownish grey. In this cases, the contents of fluorine are 0.03-0.1% and are also always less than those of the aragonites of the Senami Spa, though direct comparison of these results is difficult and further investigations are needed, since the conditions in the both Spa are different from each other under which both calcareous sediments are formed. For instance, the spectrochemical analysis of the evaporation residues of the waters shows that the water of the Senami Spa contains as much as 8 to 24 mg fluorine per litre, while that of the Masutomi Spa only trace amounts of fluorine.