

温泉水中の微量成分について

(第11回日本温泉科学学会特別講演)

三 角 省 三

(九州大学理学部化学教室)

温泉水中の微量成分については最近その分析方法の顕著な進歩に伴ひ、実に超微量の元素に至る迄それ等元素の検出と正確な定量が可能と成り、その結果、地球化学、医療学等の各方面にわたつて、その解明に著しい発展をもたらしている。温泉水中の微量成分元素の地球化学としては、それ等の輪廻の間題に関連して、温泉水中への導入、溶存、移動或は沈積等の過程における各元素のイオン或はコロイド状粒子の挙動を観察する事が肝要である。最初元素の相対的存在量を決定する因子はその同位元素の安定度と考へられここに個々の元素の特性が反映して来る。微量成分元素が温泉水中へ導入して来る起源としては(1)岩漿にその起源があつて初生水の混入に依る場合及び(2)二次的に地殻表層において同化導入するもので地下水の混入に依る場合等が挙げられる。1912年にF. Bardetは温泉水中に26種の微量元素を発見して以来現在では実に50種類以上の微量成分元素が知られている。即ちHe, Ne, A, Rn(稀ガス元素)、Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Ra, B, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Po, F, Br, I, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg、(典型元素)、Sc, Y, La, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni、(遷移元素)、Ce, Th, U、(内遷移元素)等が検出或は定量されている。尙放射性元素の崩壊生成物例へばRaA, RaB, RaC, ThB, ThX, MsThI, RaTh, Tn等も検出定量が試みられている。岩漿の揮発性発散物中特に金属の塩化物は微量成分元素の分離運搬導入を助ける。例へばMを二価の微量金属とすれば、 $MO + 2HCl \rightleftharpoons MCl_2(g) + H_2O$; $MCl_2(g) + H_2S \rightleftharpoons MS(g) + 2HCl$ 、又二次的導入の場合の一例として $H_2SO_4 (H_2S \rightarrow S \rightarrow SO_3)$ に依る岩石からの可溶性微量元素の溶解流入等が考へられる。火山昇華物中の可溶性微量成分の温泉水への導入或は温泉ガスからの稀ガスの溶存等がある。温泉は岩漿からの揮発性物質が地殻外へ逃散する重要な通路であるとの見地に立脚し、微量成分元素のescape ratio (逃散量 g/cm^2 地殻中の量 g/cm^2)は意義が深い。(例、Ne, A (10~16)、As (0.03)、Cu, Zn (0.002)等)、温泉水中の $\Delta S (D^2, O^{18})$ の測定値は初生水の多い場合に高く、岩漿源の水に固有の性質のものである、従て ΔS の値は初生水と循環水との割合に依存し温度高く且pHが低い程高い値を示す傾向が見られる。(S: 鉱泉水 $= -2.1r \sim +1.3r$ 、温泉水 $= -2.8r \sim +3.7r$)、温泉水中に導入した微量成分が之に溶解溶存するためには、その因子として、温泉水の温度pH、そのイオンと水分子の双極子の効果、溶存時の化学構造上の水素結合の効果、水和並に加水分解の生起、酸塩基反応として不溶性性塩類から可溶性生成物の生成反応(例、 $ZnS \rightarrow Zn^{++}$)、酸化還元反応に基く安定可溶性イオンへの変化と溶解(例、 $MnO_2 \rightarrow Mn^{++}$)等がある。その溶存条件として微量成分元素の各含有量(蒸発残渣に対する%に依る表現も含む)を骨子として分布、含有頻度が重要であり、泉質(主成分)との関連性並にイオン状態が究明される。例へばAgは温泉水中の含有量の統計的数値(頻度)(例)から見ると酸性泉に多く、泉温が高いものに著量含まれ、その塩については Ag_2SO_4 として存在するが多い。又そのイオン状態はの場合 Ag^+ イオンである。(第一表参照)。Moは概してpHの稍高い重曹泉に多い傾向が見られ、そのイオン状態は主に MoO_4^{--} イオンであり、更に各種多価モリブデン酸の混合したものと推定され極めて複雑である。(第二表参照)

第一表. 銀

泉温と銀含有量との関係例

泉温 °C	頻度%	Ag 含有量 γ/l		
		0~10	10~20	20<
45~50	13.8(4)	13.8(4)	0	0
50~55	17.2(5)	※13.8(4)	3.4(1)	0
55~60	24.2(7)	20.8(6)	3.4(1)	0
60~65	24.2(7)	6.9(2)	3.4(1)	13.9(4)
65~80	0	0	0	0
80<	20.6(6)	0	10.3(3)	10.3(3)

※は頻度%, () は泉数を示す。

(泉数29ヶ所)

Ag 蒸 発 残 滓 %

酸性泉	平均	$16.8 \times 10^{-4}\%$
中性泉	平均	$3.9 \times 10^{-4}\%$

pH と 銀 含 有 量 と の 関 係 例

泉液性	pH	頻度%	Ag 含有量 γ/l			Ag γ/l 平均含有量
			0~10	10~20	20<	
酸性	<4	34.5(10)	0	10.3(3)	24.2(7)	26.0
中性	6.5~7.5	62.0(18)	※51.7(15)	10.3(3)	0	4.3
性アルカリ性	7.5<	3.5(1)	3.5(1)	0	0	1.5

※は頻度%, () は泉数を示す。

第二表. モリブデン

pHとモリブデン含量との関係例

泉液性	pH	頻度%	Mo 含有量 γ/l			Mo 平均含有量 γ/l
			0~10	10~20	20<	
酸性	<4	27.7(18)	22.2(8)	5.5(2)	0	4.47
中性	6.5~7.5	72.3(26)	※55.5(19)	13.9(5)	2.9(1)	10.46
アルカリ性	7.5<	0(0)	0	0	0	0

※は頻度%, () は泉数を示す。 (泉数36ヶ所)

Mo の 蒸 発 残 滓 %

酸性泉	平均	1.96×10^{-4}
中性泉	平均	6.49×10^{-4}

第三表. 微量成分元素含有量例

元素	別府十萬地獄温泉	酸性泉 平均含量	中性泉 平均含量	海水中 の含有量	火成岩中 の含有量	クラーク数
	pH=3.6 84°C 食塩泉	pH<4	pH6.5~7.5			
Mo	2.6×10^{-4}	1.9×10^{-4}	6.4×10^{-4}	1×10^{-6}	1.5×10^{-3}	1.3×10^{-3}
Ge	2.5×10^{-4}	6.8×10^{-4}	4.8×10^{-4}	—	7.0×10^{-4}	6.5×10^{-4}
Co	10^{-6} >	0.1×10^{-4}	10^{-6} >	—	2.3×10^{-3}	4×10^{-3}
Cu	2.7×10^{-4}	1.0×10^{-3} >	0.7×10^{-3}	6×10^{-7}	7×10^{-3}	0.01
Zn	3.7×10^{-2}	3.2×10^{-2} >	3.2×10^{-3}	1×10^{-5}	1.3×10^{-2}	4×10^{-3}
Ag	2.4×10^{-4}	1.6×10^{-3}	3.9×10^{-4}	$.9 \times 10^{-7}$	1×10^{-5}	1×10^{-5}
As	2.8×10^{-2}	1.3×10^{-2}	1.0×10^{-2}	4.3×10^{-5}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
B	0.43	0.18	0.66	0.01	3×10^{-4}	0.001
Ti	5.1×10^{-3}	9.1×10^{-3}	6.7×10^{-3}		0.44	0.46
V	1×10^{-4}	0.4×10^{-3}	0.3×10^{-3}	9×10^{-7}	1.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Mn	0.037	0.12	0.059	1×10^{-5}	0.10	0.09

イオン状態としてAsは $H_2AsO_4^-$ イオンが主体であると考へられ、 $HAsO_4^-$ イオンを伴ふ、Tiは

TiO⁺⁺イオンの形であると推定され、又GeはHGeO₃⁻イオンと考へられている、九州地方の代表的酸性泉(pH<4)並に中性泉(pH:6.5~7.5)に含有されている特定の微量成分元素の平均含量を比較した結果は親銅元素が酸性泉に多い事が認められた。(第三表参照)。その各々微量成分は、海水中よりもむしろ火成岩中の平均含有量に稍近い値を示している。

微量元素含有量の相関係数に依る比較は最近屢々行はれているが、分析方法の検討と統一を必要とするため現在の段階では之に依る相関性の結果から結論は導き難い。併しGeとAs或はZnとAgの様な特殊のものは著しい相関性の系列として考へ得る。温泉水中の微量成分はイオン或はコロイド状態で移送され、その相対的安定度に基き或は又吸着作用に基き沈積する。イオンポテンシャル(z (電荷)/ r (半径))の大きさに依り水和の度合を異にするため、温泉水の条件に依り溶存加水分解或は沈積等を生起するものを考へられる。酸化還元電位に基く溶存或は沈積は此の場合極めて重要である。(例、アルカリ性におけるHGeO₃⁻イオン、酸性におけるH₂AsO₄⁻イオンの生起等)、温泉水中の推積物(沈澱物が大部分)中の微量成分元素は温泉水中の溶存元素と関連して極めて重要であり沈殿したものは沈澱物中に入る。(例、硫黄華(S)の微量成分元素:Cu, Zn, Ti, V, Mn, Cr, Co, Ni等)。之等元素の沈殿する機構は結局イオンの安定度と溶解度とに關連し又吸着に依り左右されている。従て温泉水中に少い微量成分が沈澱物中に多い事が屢々ある。温泉水中には極めて多くの放射性元素が含有されている。特にRn及びRaはその最も著しいものである。Rnは一般に泉温の低い温泉水に多いが屢々Raとの平衡量より甚しく多い。Raは含有量が少いが泉温の高い、pH6~7の強食塩泉に多い。その起源については可成り問題もあるがウラニウムの産地の附近の場合或は放射性沈澱物のある場合が最も有力な起源として挙げられる。又沈澱物中にRaが濃縮される事が多い。以上は、その概畧の記述であるが結論として、温泉水中の微量成分の地球化学的研究考察には今後益々多くの分析値を心要とし之を基礎として系統的組織的な研究方法が切望される。最後に山形県蔵王温泉水に含有される微量成分につき結果を報告した。(Li, Mn, Sr, Sn, As, Cu, Zn, Ag, Ti, V, Ga, Ni, 等)