

昭和 47 年 3 月

原 著

松代温泉産蜂の巣状石灰華について

東邦大学教養化学教室 野口喜三雄・相川嘉正

(昭和 46 年 9 月 30 日受理)

Calcium Carbonate Sediments of a Bee Hive Type Collected
from Matsushiro Hot SpringsKimio NOGUCHI and Kasho AIKAWA
Department of Chemistry, Toho University

ABSTRACT

In April, 1970, when a well was drilled as deep as 1870m in the yard of Matsushiroso Inn, Matsushiro, thermal water was emitted out of the well as high as 23m by the carbon dioxide pressure. The water was found to be rich in chloride, boric acid, free carbon dioxide, calcium, magnesium and iron, etc. Calcium carbonate sediments, looking like a bee hive, were created at the shallow place near the well, where the water remained without flowing away. By the X-ray examination, the sediments were found to be composed of calcite, containing aragonite in a small amount. By the chemical analysis, as much as 2.96% ferric oxide was found to be contained in the sediments. The formation process of those sediments were stated in this paper.

I. 緒 言

温泉水から炭酸カルシウムが析出した例は多数知られている。その中で北海道二股温泉や、岩手県夏油温泉の石灰華はその規模が非常に大きく古くから最も著名である。石川県白山温泉の噴泉塔もよく知られており、静岡県熱川、峰、谷津、片瀬温泉、新潟県瀬波温泉等には噴孔、並びに引湯管に石灰華が多量にみられる。長野市松代町加賀井温泉にても浴槽などに多量の石灰華が生長している。1970年4月22日松代町加賀井温泉松代荘構内に、国立防災科学技術センターが掘サクした深さ 1870 m の深井戸から噴出する水を調査した際、井戸から噴出した水が地表面に放流され、その水がやや停滞した個所に蜂の巣状に生長した石灰華を発見したのでこれについて報告する。

従来この種の石灰華については報告例はないようである。著者らはその生成機構を調べる目

的をもって加賀井温泉松代荘内の浴槽周辺にみられる。所謂波状石灰華との比較を試みた。調査に当っては化学分析のほか、X線回折図を作製し検した。

II. 蜂の巣状石灰華の群生状態

蜂の巣状石灰華が生成しつつあったときの温泉水の噴出状況については、堀サク深度 1870m の深井戸から地上約 20~23m の高さの不規則に脈動しながら湯が噴出していた。噴出する水の温度は噴孔口で、49.7°C、pH 6.6、水量 168 l/min、であり石灰華の生成がみられた場所での放流水の温度は 32°C を示した。

図1に示すような蜂の巣状石灰華は温泉水が急流をなして流れる処には生成しない。温泉水が平らな地表面や、地面に放置された板の上などに放流され、やや停滞気味で且水深の浅い場所によく生長した。

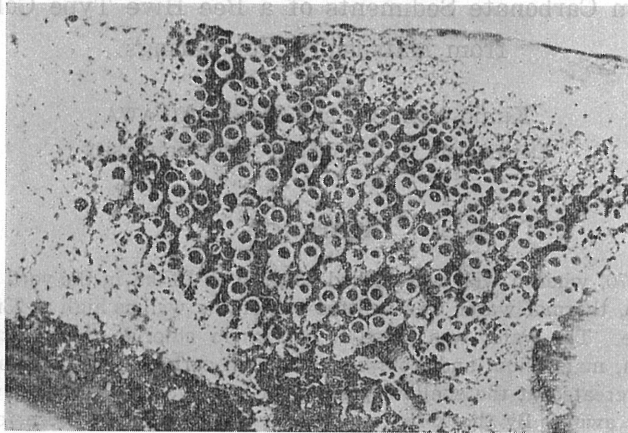


図 1A. 蜂の巣状石灰華の群生

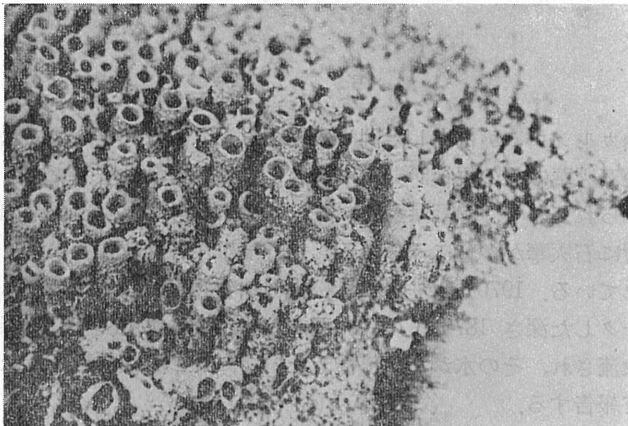


図 1B. 蜂の巣状石灰華の群生

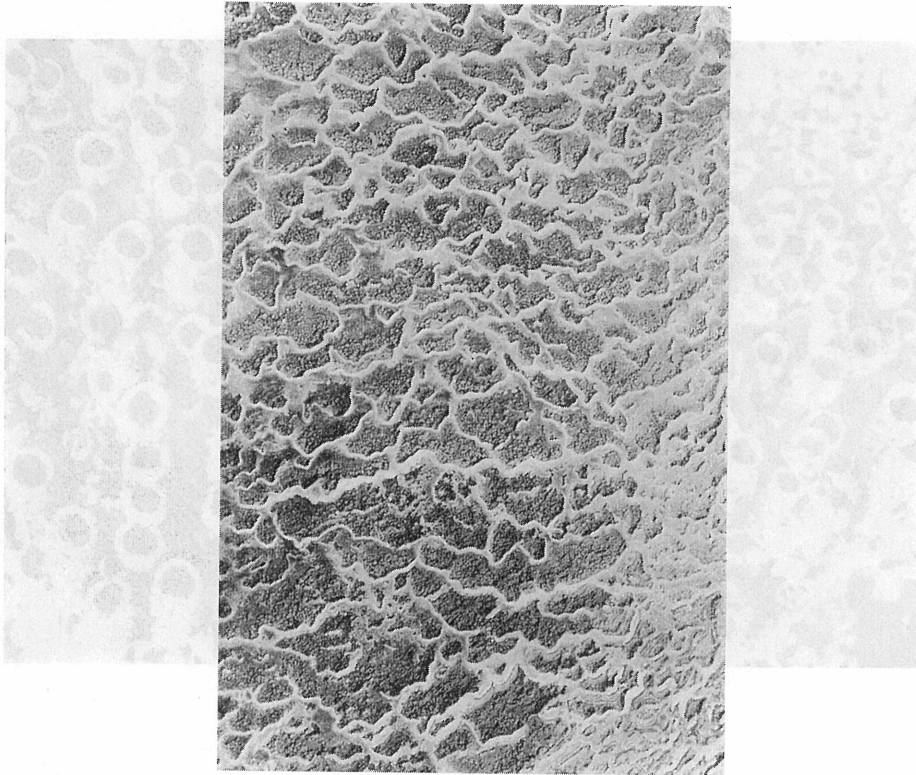


図 2. 波状石灰華

蜂の巣状石灰華は色は黄褐色を呈し、さほど硬くはない。直径約 0.6 cm、長さ約 4.5 cm の円筒状のものが群生し恰も蜂の巣のような外観を呈した。

III. 分 析 法

蜂の巣状石灰華の試料は 1970 年 4 月 22 日採取し、波状石灰華の試料は 1970 年 5 月 23 日に松代荘浴槽にて採取したものである。両試料ともまずはじめにメノウ製乳鉢で、すって十分粉末にした。これを理学電気 K. K. 製の X 線装置を用いて結晶形を検した。また蜂の巣状石灰華の化学分析法については、110°C で乾燥した試料の一定量を 200 cc のビーカーに入れ濃塩酸 10 cc を加えてこれを溶解した。この時 CO₂ ガスが多量に発生した。次にこれに濃硝酸 3 cc を加え水浴上で加熱後、200 cc メスフラスコに入れ蒸留水を加え全量を 200 cc としたものについて Ca, Mg, Fe を分析した。

Ca: この溶液 50 cc をとりシュウ酸アンモニウムによりシュウ酸カルシウムを沈殿させ、焼いてその重量を測定した。

Mg: 上記溶液 50 cc について EDTA による滴定法で Ca+Mg を定量し、次にこの値から前述の Ca 量を差引いて求めた。

Fe: 上記溶液 50 cc をとり 6 規定のアンモニア水でアルカリ性となし、水酸化第二鉄の沈殿をつくり、重量分析により定量した。

IV. 結 果

蜂の巣状石灰華と波状石灰華との、X線回折図は下の図の通りである。

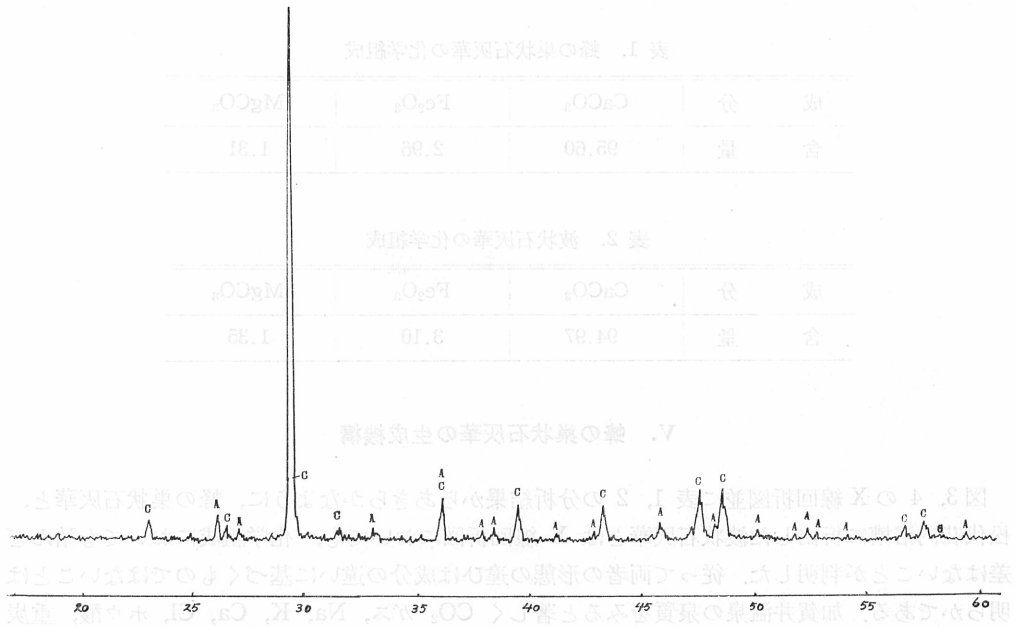


図 3. 蜂の巣状石灰華の X 線回折図
C: 方解石, A: 霰石

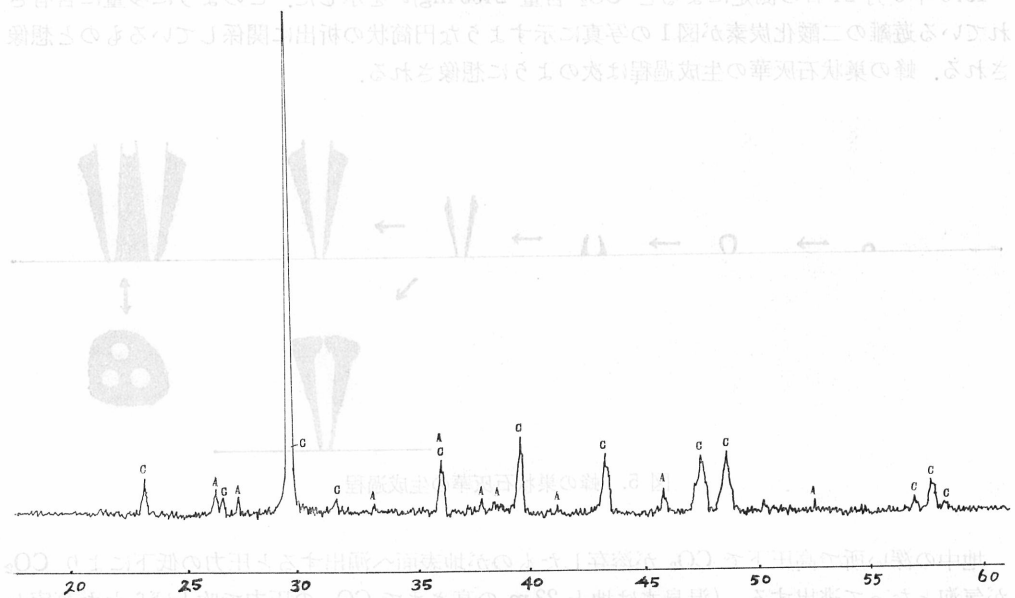


図 4. 波状石灰華の X 線回折図
C: 方解石, A: 霰石

図3に示したX線回折図から蜂の巣状石灰華は方解石が大部分を占め少量の霰石が含有されていることが判明した。図4のX線回折図から波状石灰華も同様に大部分が方解石で少量の霰石が含有されていることが判明した。前者の化学組成は表1に、後者の化学組成は表2に示す通りである。

表1. 蜂の巣状石灰華の化学組成

成分	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	MgCO ₃
含量	95.60	2.96	1.31

表2. 波状石灰華の化学組成

成分	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	MgCO ₃
含量	94.97	3.10	1.35

V. 蜂の巣状石灰華の生成機構

図3, 4のX線回折図並に表1, 2の分析結果からあきらかなように、蜂の巣状石灰華と、松代荘内浴槽に析出した波状石灰華とはX線回折図においても、化学組成においても殆んど差はないことが判明した。従って両者の形態の違いは成分の違いに基づくものではないことは明らかである。加賀井温泉の泉質をみると著しくCO₂ガス, Na, K, Ca, Cl, ホウ酸, 重炭酸を含み湧出孔には炭酸カルシウム, 水酸化第二鉄が多量に析出している。

1970年5月24日の測定によるとCO₂含量2405mg/lを示した。このように多量に含有されている遊離の二酸化炭素が図1の写真に示すような円筒状の析出に関係しているものと想像される。蜂の巣状石灰華の生成過程は次のように想像される。

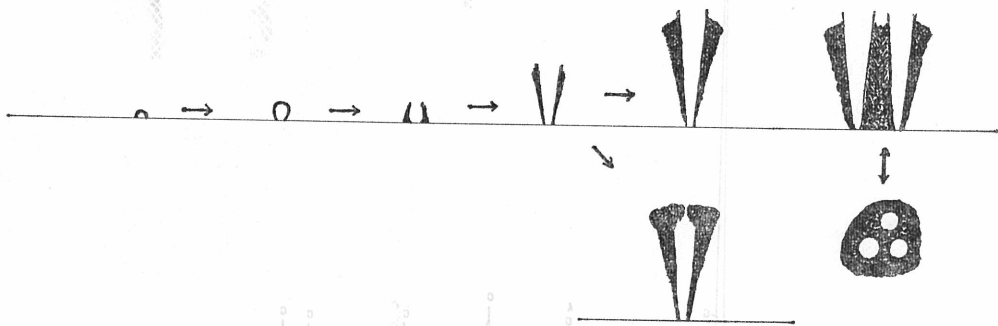


図5. 蜂の巣状石灰華の生成過程

地中の深い所で高圧下でCO₂が溶存したものが地表面へ湧出すると圧力の低下によりCO₂が気泡となって逃出す。(温泉水は地上23mの高さまでCO₂の圧力で吹上げられた事実からすれば非常に高いCO₂の圧力があつたことは明である) 図5に示すようにまず始めに水深

の浅い平らな地表面に温泉水から逃失した CO_2 の小さい気泡が生じ、それが核となり、気泡の周りに水酸化第二鉄と炭酸カルシウムとからなる殻が生じる。これが気泡の上昇により次第に円筒状に生長する即ち、ガスに富んだ水が円筒の内部を気泡の上昇に伴って昇り、その水が円筒の先から溢流するや CO_2 の逃失と空気による酸化により溶存する炭酸カルシウムや鉄分が、析出して、円筒はますます高く生長するのである。蜂の巣状石灰華は CO_2 ガスの多いところでは成長がはやく、少いところでは成長が遅くなり、しばしば円筒の上端の孔が小さくなったり、あるいは逆に塞がったりする。

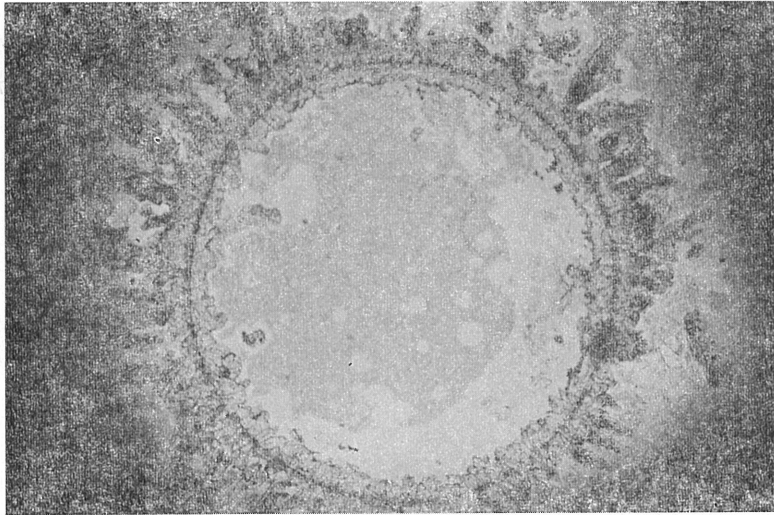


図 6. 蜂の巣状石灰華の円筒断面 (顕微鏡写真)

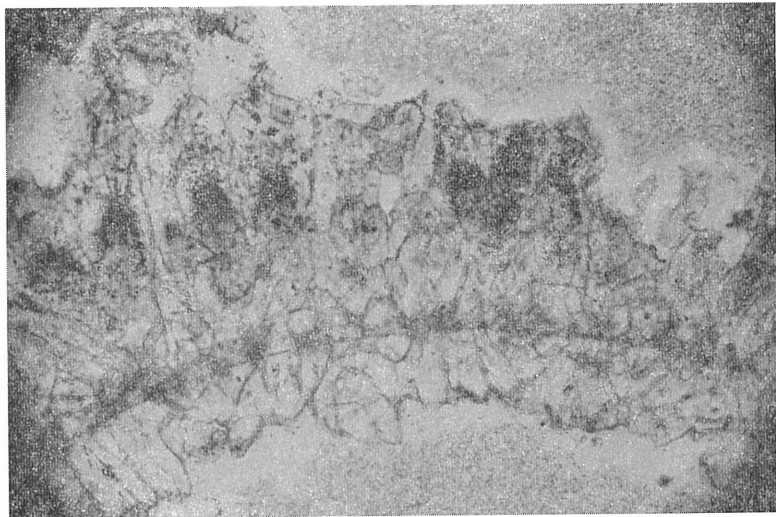


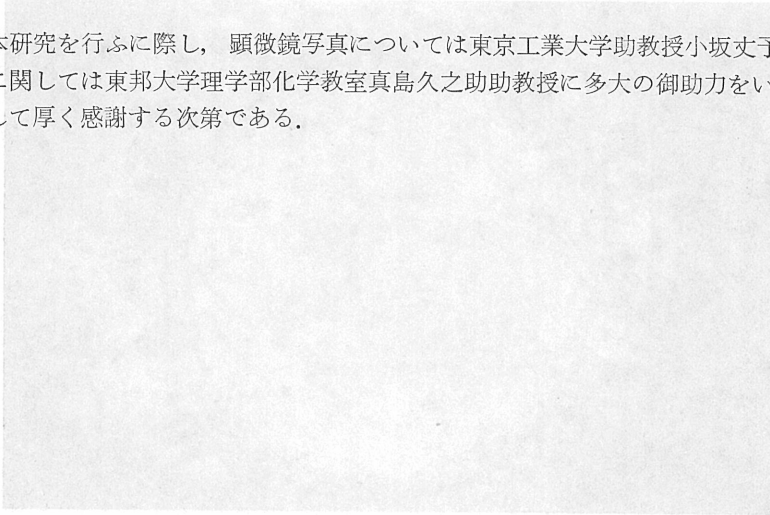
図 7. 蜂の巣状石灰華の円筒断面の一部 (顕微鏡写真)

IV. 結 語

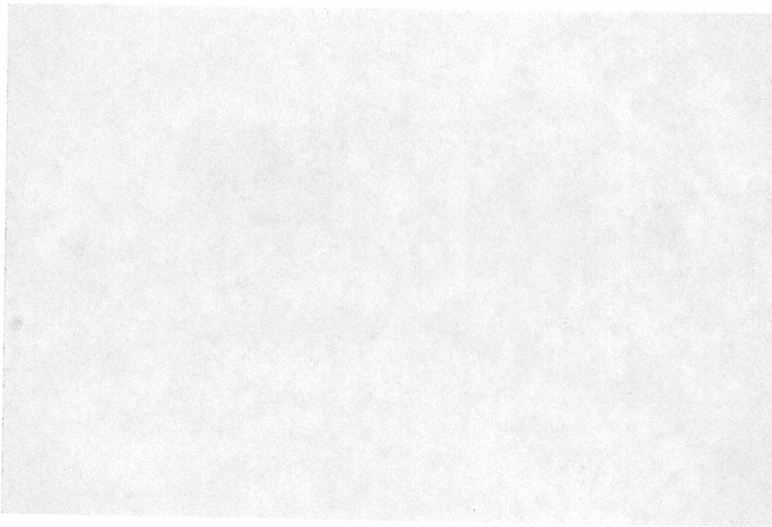
以上を要約すると今回得られた蜂の巣状石灰華はその主成分は炭酸カルシウムであり、少量の酸化第二鉄を含有している。またその X 線回折図を作製すると大部分は方解石で、少量の霰石が混在することが判明した。

蜂の巣状石灰華と松代荘内の浴槽に生長する波状石灰華とは類似の化学組成を示し、類似の X 線回折図を示すことが明らかになった。従って蜂の巣状石灰華の生成は多量の遊離炭酸並に炭酸塩を含む温泉水の放流の仕方によるようである。

最後に本研究を行ふに際し、顕微鏡写真については東京工業大学助教授小坂文子博士に、X 線回折図に関しては東邦大学理学部化学教室真島久之助助教授に多大の御助力をいただいた。ここに記して厚く感謝する次第である。



(真草蜂巣状) 曲輪浴槽の華(天行)井原の蜂 10 図



(真草蜂巣状) 唯一の正六角形の蜂巣 B 井原の蜂 11 図