

伊豆地方の温泉から析出する 石灰華の微量成分

東京都立大学理学部化学教室 荒木 匡

(昭和48年2月28日受理)

The Minor Components of Calcium Carbonate Sediments Precipitated from the Hydrothermal Well Waters in the Izu District, Shizuoka Prefecture

Tadashi ARAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

ABSTRACT

Ten samples of calcium carbonate sediments and 7 samples of thermal water were collected from the spouting hydrothermal wells of Mine, Yatsu, Shirata, Katase and Atakawa in Izu District, Shizuoka Prefecture in September, 1970 and were analyzed for sodium, potassium, magnesium and strontium.

The results obtained were as follows:

- 1) The sodium and potassium content in the calcium carbonate sediments was found to be 0.019 to 0.12 % and 0.0016 to 0.0056 % respectively, while in the thermal waters was 356 to 815 mg/l and 25.7 to 48.0 mg/l respectively.
- 2) As for the magnesium in the sediments and water samples, the content was found to be 0.015 to 0.043 % Mg in the calcite sediments and 0.0010 to 0.0065 % Mg in the aragonite sediments, while 0.095 to 2.90 mg/l Mg in the hydrothermal waters.
- 3) As for the strontium in the calcium carbonate sediments, the content was found to be 0.21 to 0.40 % Sr in the aragonite sediments and 0.040 to 0.62 % Sr in the calcite sediments. The aragonite sediments are clearly richer in the strontium than the calcite sediments.
- 4) The Na/Ca ratio in the calcium carbonate sediments increases in proportion to the sodium content in the coexisted thermal water.
- 5) The K/Ca ratio in the calcium carbonate sediments increases in proportion to the potassium content in the coexisted thermal water.
- 6) The K/Na ratio in the carbonate sediments is greater than the ratio in water.

1. 緒 言

わが国の中性温泉、弱アルカリ性温泉ではしばしば石灰華の生成が観察される。静岡県の伊豆半島は、わが国でも有数の温泉地帯であるが、その中の幾つかの温泉にもその例があって、特に南伊豆地方において顕著である。石灰華は、 HCO_3^- 及び遊離炭酸を含んだ水が地表附近で減圧、攪拌、沸騰などによって炭酸ガスが逸散して生ずるとされている。その生成機構については、最近では例えば野口ら¹⁾による長野県松代温泉における峰の巢状石灰華についての報

告などがある。石灰華の成分の大部分は炭酸カルシウムであるが、その他に各種成分が微量成分として含まれている。温泉から生じた石灰華中の微量成分を研究した例としては、北野^{2),3)}によるマンガンをはじめ各種の微量元素の研究や、最近では一國⁴⁾のホウ素の吸着の研究などがある。また以前著者ら⁵⁾も伊豆、箱根地方の温泉水中のストロンチウムを論じた際、石灰華中のストロンチウムについて少々触れた。

この報文は、南伊豆地方で産出する石灰華中のナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの微量成分の含量を測定し、更にそれらの行動を究めんとしたものである。

2. 試 料

分析に用いた石灰華の試料は、1970年9月下旬に南伊豆地方における温泉で採取したものである。同時に温泉水も1lポリエチレン瓶に採取し、水温、pHを現地で測定した。採取した地点は図1に示す通りである。

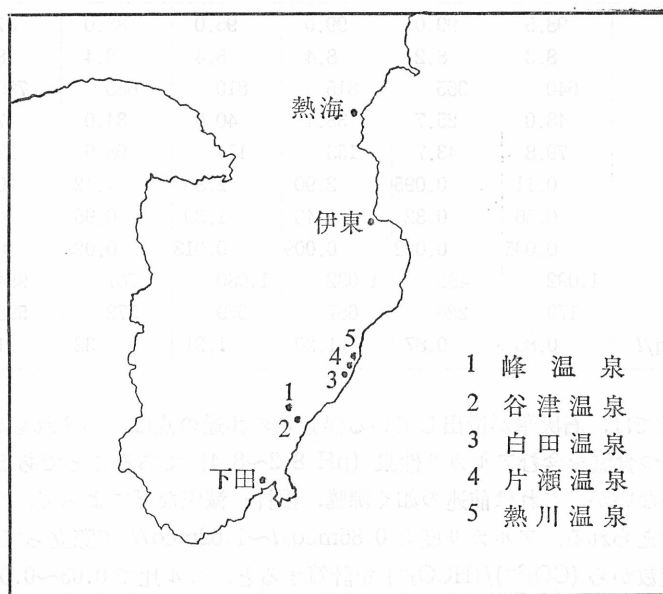


図1. 試料採取地点

3. 分 析 法

採取した石灰華は、風乾した後、粉碎した、粉末0.2gを1N-塩酸5mlに溶かし、50mlに希釈した。これを分析試料として次のような方法で分析を行なった。

Ca: EDTAによるキレート滴定法を採用した。

Mg, Sr, Na, K, Mn: Tectron AA-100を使用して原子吸光法で定量した。

CO₃: メチルオレンジを指示薬とし、炭酸ナトリウム溶液で中和滴定し、溶解に加えた塩酸との差から計算して求めた。

また温泉水中の各成分については、

Cl: モール法で定量した。

SO₄: 重量法で分析した。

アルカリ度: メチルオレンジを指示薬として 0.05 N- 塩酸溶液で滴定した。

上記以外の成分は石灰華の場合と同じ方法で分析した。

4. 結果および考察

4.1. 温泉水と石灰華の化学組成

表1に石灰華が析出する温泉水の分析結果を、表2に石灰華の分析結果を掲げる。

表1 温泉水の化学成分

	1 峰温泉 大噴湯	2 谷津温泉 元製塩所	3 白田温泉 I	4 白田温泉 II	5 片瀬温泉	6 熱川温泉 I	7 熱川温泉 II
Tw °C	98.5	99.0	99.0	95.0	88.0	87.0	81.3
pH	8.3	8.2	8.4	8.4	8.4	8.2	8.2
Na mg/l	640	365	815	810	685	799	795
K mg/l	48.0	25.7	38.4	40.0	34.0	47.4	47.8
Ca mg/l	79.8	43.7	153	154	98.6	27.7	85.2
Mg mg/l	0.11	0.095	2.90	2.80	1.42	0.96	1.07
Sr mg/l	0.56	0.32	1.43	1.39	0.96	0.73	0.70
Mn mg/l	0.035	0.022	0.009	0.013	0.023	0.091	0.097
Cl mg/l	1,092	489	1,032	1,080	761	984	950
SO ₄ mg/l	179	226	687	679	572	598	603
Alkalinity meq/l	0.86	0.87	1.20	1.21	1.32	1.62	1.54

伊豆地方の温泉では、石灰華が析出している温泉水の共通の点は、いずれも高温(Tw 81.3°C~99.0°C)でかつ食塩を含むアルカリ性泉(pH 8.2~8.4)であることである。炭酸ガスは殆んど含まれていないが、これは前述の如く沸騰、攪拌、減圧などによって、空气中に逃げてしまったものと考えられる。アルカリ度も0.86meq/l~1.62meq/lで際立って大きくはない。炭酸の第二解離定数から(CO₃²⁻)/(HCO₃⁻)を計算すると、モル比で0.03~0.04となり、これはCO₃²⁻濃度1.5mg/l~4mg/lに相当する。温泉水はまたマグネシウムを殆んど含まず、最高は白田温泉IIの2.90mg/lであった。またカルシウム含量は谷津温泉の43.7mg/lが最低値、白田温泉IIの154mg/lが最高値であった。

一方石灰華については、通常カルサイト、アラゴナイトおよびバテライトの3種の結晶が存在するが、この中でバテライトは不安定で天然には前二者のみ存在するといわれている。採取した伊豆地方の石灰華はカルサイトは少なく、峰温泉で1例、谷津温泉で2例のみであった。一般に高温、およびアルカリ金属の塩化物、マグネシウムイオン、硫酸イオンなどが母液中に存在するとアラゴナイトが出来やすいといわれている⁹⁾。表2に見る通り、石灰華は一般に95%以上は炭酸カルシウムであって、その他の成分は少ない。また石灰華は噴孔や引湯管に附着したものと、現在の温泉水と共存している状態のものとを分けて採取したが、組成上の違い

表 2 石灰華の化学組成

	1 a* ¹	1 b* ²	2 a* ¹	2 b* ²	3 * ¹	4 * ¹	5 * ¹	6 a* ¹	6 b* ²	7 * ¹
	峰温泉大噴湯		谷津温泉元製塩所		白田温泉 I	白田温泉 II	片瀬温泉	熱川温泉 I		熱川温泉 II
結晶形	C* ³	A* ⁴	C* ³	C* ³	A* ⁴	A* ⁴	A* ⁴	A* ⁴	A* ⁴	A* ⁴
Ca %	38.7	39.2	39.0	39.2	38.6	39.0	38.7	38.9	39.1	39.0
Mg %	0.015	0.0036	0.041	0.043	0.0010	0.0013	0.0029	0.0065	0.0010	0.0010
Sr %	0.062	0.21	0.051	0.040	0.40	0.40	0.35	0.39	0.35	0.34
Na %	0.059	0.042	0.039	0.019	0.10	0.12	0.083	0.057	0.072	0.10
K %	0.0051	0.0034	0.0024	0.0016	0.0031	0.0035	0.0040	0.0047	0.0032	0.0056
Mn %	0.20	0.044	0.16	0.17	0.013	0.012	0.020	0.018	0.017	0.014
CO ₃ %	58.2	58.5	58.6	58.7	58.4	58.7	58.2	58.7	58.8	58.4

- *1 噴孔, 引湯管に附着
- *2 温泉水中より直接採取
- *3 カルサイト
- *4 アラゴナイト

は顕著ではなかった。これら石灰華は白色が多かったが、片瀬温泉と熱川温泉の試料は引湯管に附着していたもので不純物によって僅か褐色を帯びていた。

以下に石灰華中の各種微量成分について論議する。

4.2. 石灰華中の微量成分

a. ナトリウム及びカリウム

石灰華中に含まれるナトリウム及びカリウムは表に見るように、それぞれ0.019%~0.12% および0.0016%~0.0056% できわめて低い。そしてカルサイトとアラゴナイトで結晶形による含量の違いは認められない。温泉水中のナトリウム含量は365 mg/l~815 mg/l, カリウム含量は25.7 mg/l~48.0 mg/l という値にもかかわらず石灰華中のナトリウム, カリウム含量はこのように低い値である。石灰華中のナトリウム及びカリウムの含量が温泉水中のそれらの含量との間にどのような関係にあるのかを表わしたのが図2, 3である。この中で石灰華のナトリウム, カリウム含量は、便宜上カルシウムとの比で示した。このように固体中の含量が結晶形に関係なく、溶液中の含量と対数関係で比例するという事は、これらナトリウム, カリウムが吸蔵の形で石灰華中に存在しているということを意味する。厳密には生成時の温度の違いや生成速度の違いを考慮する必要があるが、これらは一定とみなした。図2, 3における直線の傾斜からナトリウムよりカリウムの方が僅かながらよく石灰華中に吸蔵されることがわかる。これをわかり易くするため石灰華と温泉水についてそれぞれの K/Na 比をとって示したのが図4である。

b. マグネシウム

表2から見て、石灰華中のマグネシウム含量はきわめて小さい。この場合カルサイトは0.015%~0.043%, アラゴナイトは0.0010%~0.0065% で明らかにカルサイトの方が濃度が高い。温泉水中のマグネシウム含量は、前述の通り0.095 mg/l~2.90 mg/l でカルシウムに比しきわめて小さい。マグネシウムの存在は北野⁶⁾によるとアラゴナイトの生成を助けるが、通常では殆んど結晶中には入らないとされている。今回の温泉水のように溶液中のマグネシウム濃度が著しく低い状態では、その効果はあまり期待出来ないと思われる。マグネシウムが炭酸カルシ

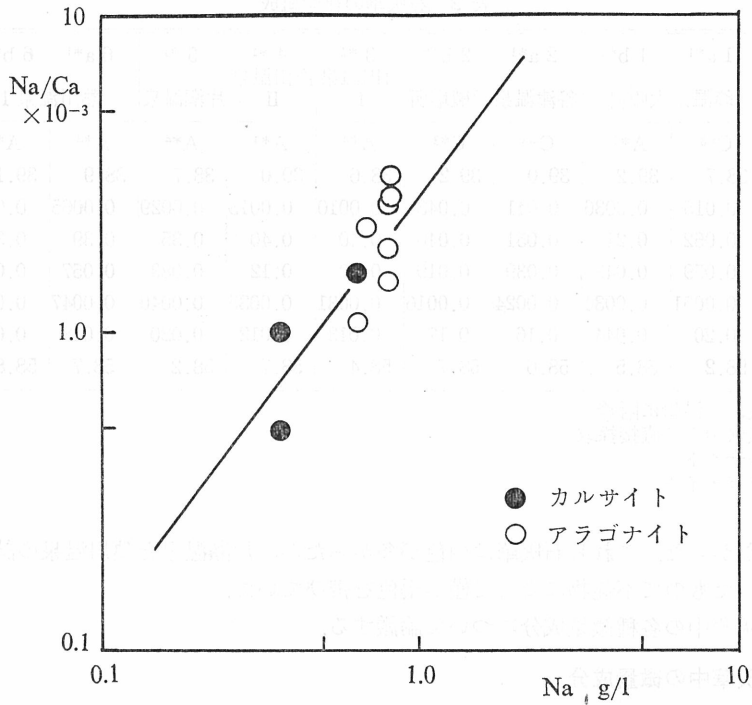


図 2. 石灰華中の Na 含量と温泉水中の Na 含量との関係

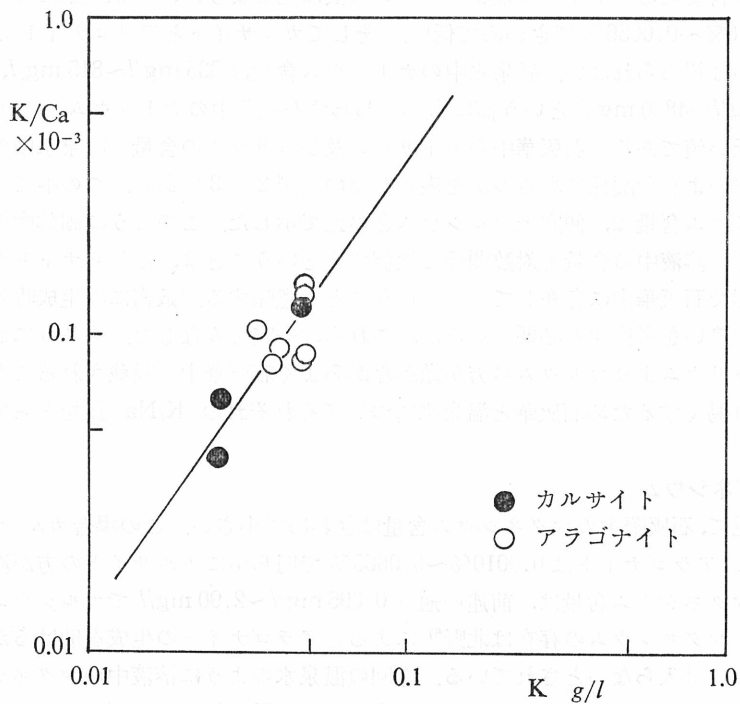


図 3. 石灰華中の K 含量と温泉水中の K 含量との関係

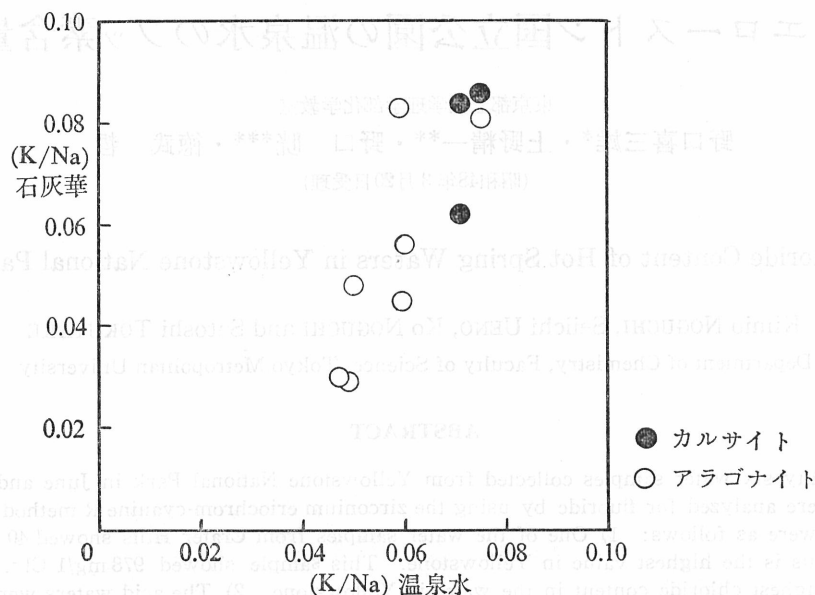


図 4. 石灰華の K/Na 比と温泉水の K/Na 比の関係

ウムの結晶中に入るためには、生物活動などによる有機物の存在が必要とされている⁷⁾。またクエン酸塩など有機酸の存在下での炭酸カルシウムとの炭酸マグネシウムの共沈の実験は北野⁸⁾によって行なわれ、マグネシウムが炭酸カルシウムの結晶中に入ることが認められている。

今回採取した温泉水は、マグネシウム含量が少なく、その上高温であるから生物の活動する余地は殆んどないので、結晶中にはごく僅かしかマグネシウムは入らない。石灰華の Mg/Ca 比と温泉水の Mg/Ca 比との間の関係を検討したが関係は見出せなかった。

c. ストロンチウム

表 2 に示すように、カルサイトのストロンチウム含量は 0.040%~0.062%、アラゴナイトのストロンチウム含量は 0.21%~0.40% で、明らかにアラゴナイトにストロンチウムが入りやすい。このことは前報⁹⁾ に述べた結果と一致する。

終りにのぞみ試料採取などでいろいろ協力下さった東邦大学教養部今橋正征氏に厚く御礼申し上げます。またこの報文は、第 25 回温泉科学学会大会 (1972 年 7 月、山梨県石和温泉にて開催) でその一部を報告した。

文 献

- 1) 野口, 相川: 温泉科学 23, 1 (1972)
- 2) Y. Kitano: J. Earth Sci. Nagoya Univ. 7, 65 (1959)
- 3) Y. Kitano: J. Earth Sci. Nagoya Univ. 11, 68 (1963)
- 4) M. Ichikuni and K. Kikuchi: Chem. Geol. 9, 13 (1972)
- 5) 野口, 荒木, 野村: 温泉科学 19, 61 (1968)
- 6) Y. Kitano: Bull. Chem. Soc. Japan. 35, 1973 (1962)
- 7) K.E. Chare: J. Geol. 62, 266 (1954)
- 8) Y. Kitano and N. Kawasaki: Geochem. J. 1, 1 (1966)