

# 鉄質沈殿物中のシリカ

九州大学理学部

横山拓史・樽谷俊和

(昭和54年2月26日受理)

## Silica in Ferruginous Sinters

Takushi YOKOYAMA and Toshikazu TARUTANI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

### Abstract

Si/Fe ratio in ferruginous sinters deposited from acid hot spring waters was low and the ratio increased with increasing pH.

The sinters deposited from acid sulfate waters showed low SiO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> ratio and high SO<sub>3</sub>/Fe ratio. On the other hand, the sinters deposited from nearly neutral waters showed high SiO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> ratio and low SO<sub>3</sub>/Fe ratio. In acid solution, the amount of silicic acid coprecipitated with iron (III) hydroxide decreased with increasing the concentration of sulfate ion. These facts suggest that the concentration of sulfate ion in acid waters as well as pH is one of the main factors controlling the content of silica in sinters.

Quartz was found in some sinters and the formation of quartz was discussed.

### 緒 言

温泉(冷鉱泉を含む)から析出した鉄質沈殿物は、沈殿物中への微量成分の濃縮という観点から研究されてきた<sup>1)~4)</sup>。我々は鉄質沈殿物中にかなりの量のシリカが含まれている事実より、ケイ素の地球化学的研究の一環として温泉に生成し続けている鉄質沈殿物中のシリカの挙動に注目した。鉄質沈殿物の性質や結晶状態に関しては詳細な報告<sup>5),6)</sup>があるが、沈殿物中の鉄につぐ主成分とも言えるシリカについては、報告の中に分析結果として記載されているだけで、総括的な報告は未だに為されていない。

本報告では、鉄質沈殿物及びそれが存在した温泉水の分析結果並びに若干の実験結果をもとに、鉄質沈殿物中へのケイ酸の沈殿に影響する因子について考察した。又、沈殿物中のシリカの結晶状態について粉末X線法で検討した。

### 結果と考察

表1に本報告に用いた温泉水と鉄質沈殿物の化学組成を掲げる。成分間の関係を原子、分子のモル比で表わした。添字のSとPは温泉水と沈殿物を意味する。

#### pHと(Si/Fe)<sub>p</sub>との関係

鉄質沈殿物は温泉の性質により沈殿するpHが異なる。この相違が溶存成分の共沈あるいは吸着

表1. 温泉水及び鉄質沈殿物の化学組成

泉名	温 泉 鉱 泉 水				沈 殿 物				文献
	温温(°C)	pH	Fe	SO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	
血ノ池地獄		2.4	5.17	570	7.86	19.55	51.91		14
温泉津温泉	49.4	6.2	2.89	1068	32.77	22.24	4.75	0.20	(23)
池田鉱泉	20.5	5.5		446.7	43.27		6.38	0.00	(24)
有馬温泉(1)	64.0	6.0	140.5	0.0	57.7	4.51	7.03	0.00	(25)
権現森鉱泉	13.0	6.3	2.70	5.8	64.25	2.43	15.14	<0.01	12
小屋原温泉	38.2	6.0	6.2	247	49.41	0.27	6.19	0.17	2
増富温泉	30.5	6.3	15	582	46.17	0.30	3.10	<0.01	"
有馬温泉(2)	97.0	7.0	142	1	57.24	0.57	13.68	<0.01	"
草津菅布の滝の鉱泉	28.1	3.5	126	1210	56.20	1.59	1.65	9.69	"
仁賀保湧水	9.8	7.5	0.97	62	48.93	5.33	15.78	0.69	"
澄川温泉	93.1	3.2	36.5	434	49.91		12.10	6.45	20
五色温泉	43.5	6.6	0.68	44.8	45.93		20.34	<0.01	4
新五色温泉	39.5	6.6	1.6	37.4	56.35		15.47	0.07	"
微温湯	31.4	2.8	66.5	505	58.38		0.82	8.82	"
明治湯(1)	24.5	3.6	14.5	193	53.50		1.51	7.25	"
"(2)	19.1	3.2	5.5	233	51.58		4.16	8.08	"
浅間山地獄谷鉄鉱泉(1)	17.4	5.4	56.3	12.3	60.24		6.00	0.14	"
"(2)	11.7	5.6	23.3	62.9	59.34		10.78	0.26	"
"(3)	2.0	5.2	45.5	49.0	40.85		30.60	0.52	"
"(4)	2.0	5.6	44.8	62.0	58.25		7.82	0.63	"
志学温泉	41.0	5.8	7.0	10.7	43.26		6.27	0.06	"
浅間山芦ノ平鉱泉		5.9	56.8		59.34		8.25	tr	13
浅間山荘付近(1)		5.6			57.5	0.06	15.09	0.073	3
"(2)		5.6			51.1	0.03	12.73	0.020	"
地獄谷		4.1			55.1	2.10	7.01	4.2	"

温泉, 鉱泉水: mg/l ( ) で示した文献より温泉水の分析値を引用した。

沈殿物 : %

に影響を及ぼすことはよく知られており, ケイ酸においても同様のことが考えられる。

図1に沈殿が生じた温泉水のpHと沈殿物の(Si/Fe)<sub>p</sub>との関係を示す。(Si/Fe)<sub>p</sub>はpHが高いほど大きい傾向を示す。pHと水酸化鉄(III)へのケイ酸の共沈量との関係が図2のように報告されている<sup>7)</sup>。水酸化鉄(III)へのケイ酸の吸着に及ぼすpHの効果については著者等が図3の結果<sup>8)</sup>を得ており, pH9付近で水酸化鉄(III)へのケイ酸の吸着の速さが最も速いことを意味している。これらの結果により, pH2~9の間ではpHが上昇するにつれてより多くのケイ酸が水酸化鉄(III)と共に沈殿し, pHが鉄質沈殿物の鉄とシリカの組成に影響する重要な因子であることがわかる。

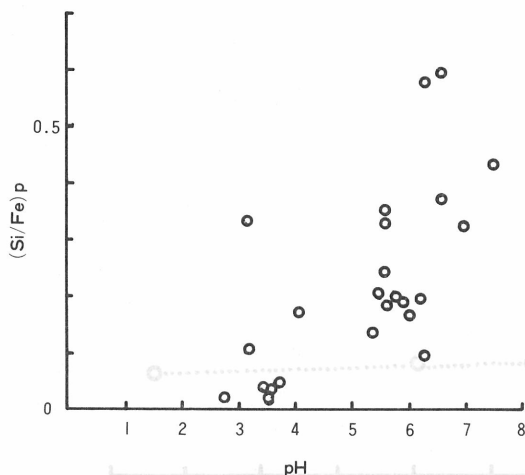


図1. 沈殿を生じた温泉水のpHと沈殿物の (Si/Fe)<sub>p</sub>との関係

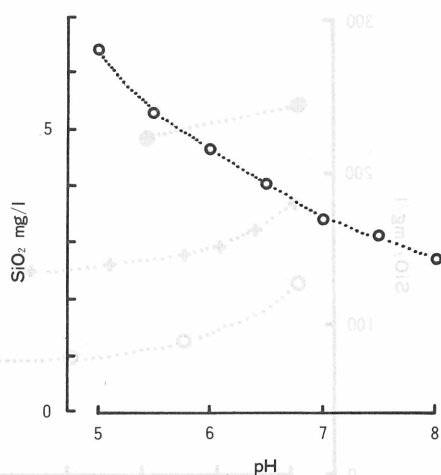


図2. 水酸化鉄(III)とケイ酸の共沈後のpHによる溶液中のケイ酸濃度の変化<sup>7)</sup>

沈殿生成前の濃度 [SiO<sub>2</sub>]=9.3mg/l [Fe]=11.4mg/l

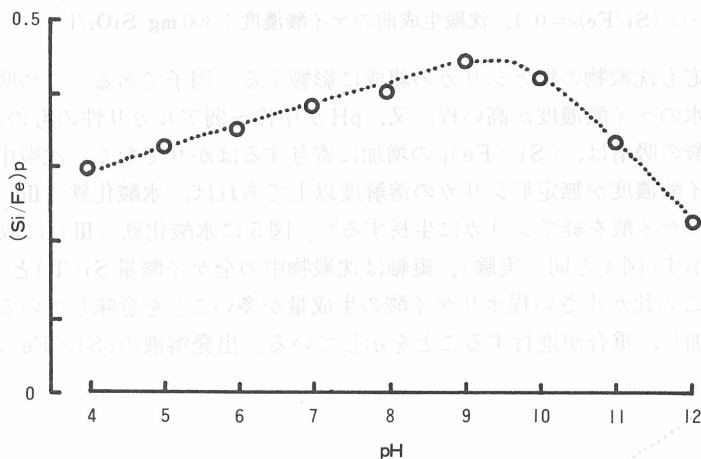


図3. pHによる水酸化鉄(III)へのケイ酸の吸着量の変化<sup>8)</sup>

反応時間：5時間，はじめのケイ酸濃度・300 mgSiO<sub>2</sub>/l，はじめの (Si/Fe)<sub>s</sub> = 0.63

### 共沈後のケイ酸の吸着による (Si/Fe)<sub>p</sub>の増加

水酸化鉄(III)の沈殿によってかなりの量のケイ酸が共沈されるが、沈殿物の鉄とシリカの組成は共沈時の組成ではない。何故なら沈殿物に溶液中からケイ酸が吸着されるからである。樽谷と加藤<sup>9)</sup>は、水酸化鉄(III)を入れた容器に連続的にケイ酸溶液(pH8, 150mg SiO<sub>2</sub>/l)を流してモノケイ酸を吸着させ、吸着したケイ酸の量と吸着したケイ酸の重合の程度の時間変化を測定した。ケイ酸の吸着量は時間と共に増加し、吸着したモノケイ酸の一部が重合して8日目くらいには0.1μ以上のシリカに生長し、ガラス状シリカが得られた。37日後に (Si/Fe)<sub>p</sub> ≒ 0.9であることから、共沈後のケイ酸の吸着反応は沈殿物のシリカ量をかなり左右するものと考えられる。図4に共沈後における溶液中のケイ酸濃度の時間変化を示す。出発溶液のケイ酸濃度は300mg/lで、沈殿生成のpHは7であった。図が示すように、沈殿生成後もケイ酸の吸着が続く。この様

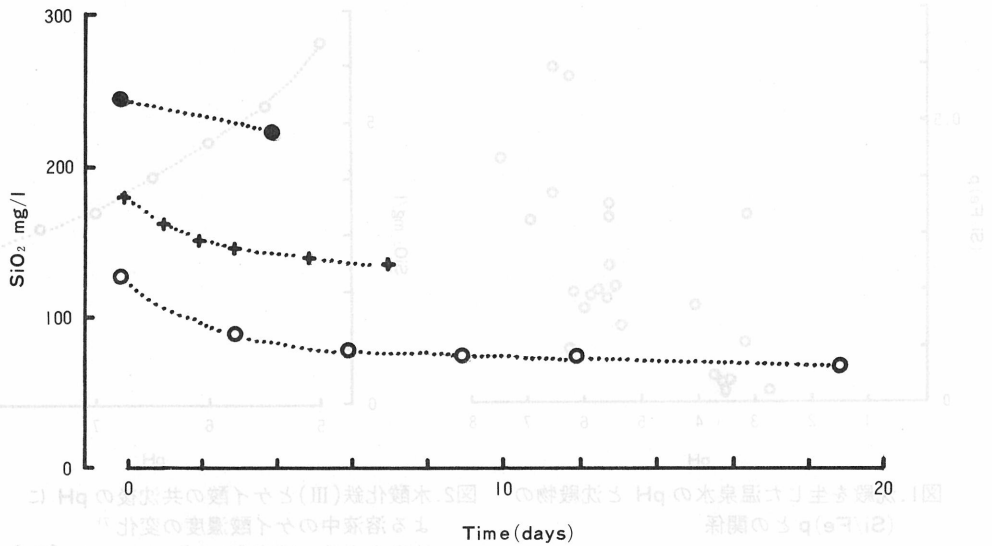


図4. ケイ酸と水酸化鉄(III)の共沈後の溶液中のケイ酸濃度の時間変化  
 沈殿生成前の溶液の組成 ●……● (Si/Fe)<sub>s</sub> = 10, +……+ (Si/Fe)<sub>s</sub> = 1,  
 ○……○ (Si/Fe)<sub>s</sub> = 0.1, 沈殿生成前のケイ酸濃度: 300 mg SiO<sub>2</sub>/l

に、共沈後の吸着反応も沈殿物の鉄とシリカの組成に影響する一因子である。この吸着の効果は、沈殿が析出する温泉水のケイ酸濃度が高い程、又、pHが中性～弱アルカリ性のものが大きい。

沈殿生成後のケイ酸の吸着は、(Si/Fe)<sub>p</sub>の増加に寄与するばかりでなく、沈殿中のケイ酸の重合に関与する。ケイ酸濃度が無定形シリカの溶解度以上であれば、水酸化鉄(III)に吸着したケイ酸は重合し、ポリケイ酸を経てシリカに生長する<sup>9)</sup>。図5に水酸化鉄(III)に取りこまれたケイ酸の重合の例を示す(図4と同一実験)。縦軸は沈殿物中の全ケイ酸量 Si(T)とモノケイ酸量 Si(M)の比であり、この比が小さい程ポリケイ酸の生成量が多いことを意味している。結果は時間と共に吸着量が増加し、重合が進行することを示している。出発溶液の(Si/Fe)<sub>s</sub>が10の時に

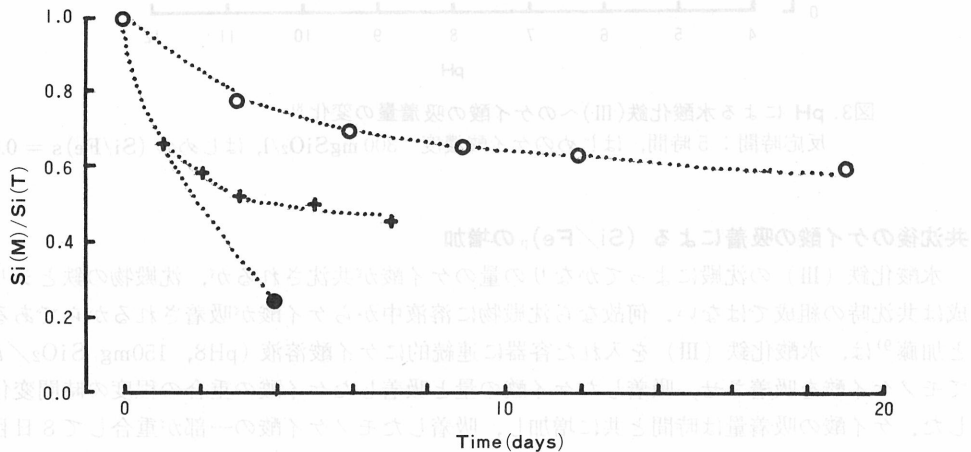


図5. 水酸化鉄(III)中のケイ酸の重合  
 Si(M) : 水酸化鉄(III)中のモノケイ酸量 Si(T) : 水酸化鉄(III)中の全ケイ酸量  
 沈殿生成前の溶液の組成 ●……● (Si/Fe)<sub>s</sub> = 10, +……+ (Si/Fe)<sub>s</sub> = 1,  
 ○……○ (Si/Fe)<sub>s</sub> = 0.1, 沈殿生成前のケイ酸濃度: 300 mg SiO<sub>2</sub>/l

は4日後にはすでに0.1 $\mu$ 以上のシリカが生成した。沈殿前の(Si/Fe)<sub>p</sub>が大きい程水酸化鉄(III)中のケイ酸の重合は速かった。急速な重合は、溶液からのケイ酸の吸着によって促進されるが、後で述べるように、それは沈殿物中のシリカの結晶化を妨げる。鉄質沈殿物中のシリカが非晶質なものが多いのは、ケイ酸が急速に重合し、非晶質のシリカが生成した為と考えられる。

**PHと(SiO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>)<sub>p</sub>との関係**

一般に酸性の強い溶液から生じた水酸化鉄(III)では共沈する陰イオン量が多いことが知られている<sup>10)</sup>。又、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は水酸化鉄(III)に特異吸着することが報告されている<sup>11)</sup>表1を眺めてみると温泉水のpHが低いものは沈殿のSO<sub>3</sub>量が多く、高いものは少ないのが特徴的である。これはpHと(Si/Fe)<sub>p</sub>との関係の逆の傾向を示すものである。水酸化鉄(III)への吸着実験によれば、ケイ酸については図3に示す通りであるが、硫酸イオンの吸着が起こるpH領域は4.5又はそれ以下であることが報告されている<sup>10)</sup>。これらの事実より酸性領域では硫酸イオンがケイ酸よりも優先的に水酸化鉄(III)に取りこまれ、ケイ酸の沈殿物中への移行を妨げ、pH 5以上の中性からアルカリ性領域ではケイ酸が優先的に取り込まれるのではないかと考えられる。

図6に沈殿を生じた温泉水のpHと沈殿の(SO<sub>3</sub>/Fe)<sub>p</sub>との関係を示す。これは明らかに酸性条件で沈殿したものが硫酸イオンを多く取りこみ、pH 5以上では硫酸イオンは沈殿物中へほとんど移行しないことを意味する。この傾向はすでに報告されている傾向と一致する。

温泉水のpHと硫酸イオン濃度との間には明瞭な関係はなかった(図7)。そこでpHが一定のものを選び、硫酸イオン濃度と(SO<sub>3</sub>/Fe)<sub>p</sub>との関係を検討したのが表2である。pH5~6のものでは(SO<sub>3</sub>/Fe)<sub>p</sub>はすべて小さな値を示し、pH2.5~3.5のものでは硫酸イオン濃度にかかわらず(SO<sub>3</sub>/Fe)<sub>p</sub>は0.12~0.16とほぼ一定値を示した。硫酸イオンの沈殿物への移行は硫酸イオン濃度ではなく主にpHに支配されていると結論でき、前記した解釈と一致する。さらにケイ酸と硫酸イオンの沈殿物への移行とpHとの関係を一層明らかにする為に図8を掲げる。前記した様に確かにpHが低いと(SiO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>)<sub>p</sub>は小さく、pHが高いと大きくなる。この結果は酸性領域で

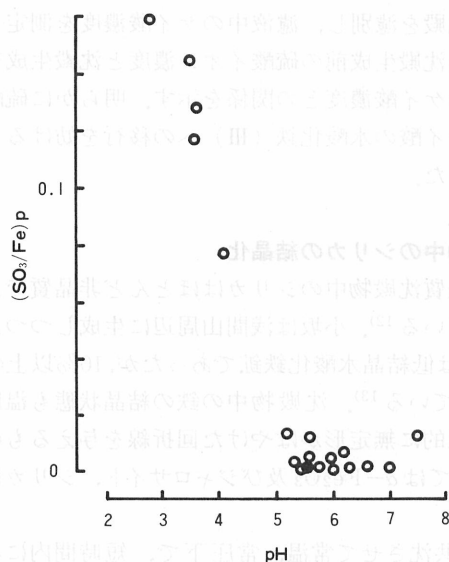


図6. 沈殿を生じた温泉水の pHと沈殿物の (SO<sub>3</sub>/Fe)<sub>p</sub>との関係

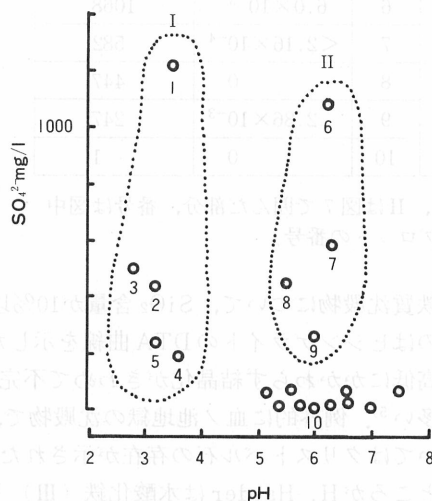


図7. 沈殿を生じた温泉水の pHと硫酸イオン濃度との関係

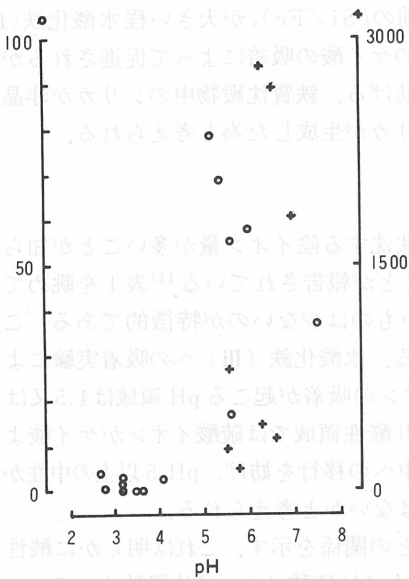


図8. 沈殿を生じた温泉水のpHと沈殿物の(SiO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>)<sub>p</sub>との関係

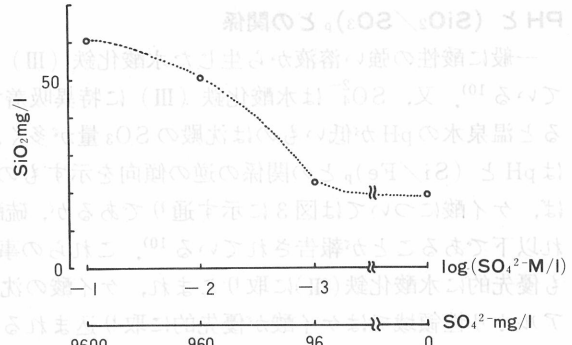


図9. 水酸化鉄(III)とケイ酸の共沈前の硫酸イオン濃度と共沈後の溶液中のケイ酸濃度との関係  
沈殿生成前のケイ酸濃度：90.9 mg SiO<sub>2</sub>/l

表2. 温泉水の硫酸イオン濃度と沈殿物の(SO<sub>3</sub>/Fe)<sub>p</sub>との関係

	番号	(SO <sub>3</sub> /Fe) <sub>p</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l
I	1	0.144	1210
	2	0.131	434
	3	0.151	505
	4	0.135	193
	5	0.157	233
II	6	6.0×10 <sup>-3</sup>	1068
	7	<2.16×10 <sup>-4</sup>	582
	8	0	447
	9	2.86×10 <sup>-3</sup>	247
	10	0	1

(I, IIは図7で囲んだ部分、番号は図中のプロットの番号)

る鉄質沈殿物について、SiO<sub>2</sub>含量が10%以下のものは低結晶水酸化鉄鉱であったが、10%以上のものはヒシゲライトのDTA曲線を示したと報告している<sup>13)</sup>。沈殿物中の鉄の結晶状態も温度の高低にかかわらず結晶化がきわめて不完全で、X線の無定形かぼやけた回折線を与えるものが多い<sup>5)</sup>。例外的に血ノ池地獄の沈殿物で、鉄についてはα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びジャロサイト、シリカについてはクリストバル石の存在が示された<sup>14),15)</sup>。

ところがH. Harderは水酸化鉄(III)とケイ酸を共沈させて常温、常圧下で、短時間内に石英を合成した<sup>16)</sup>。石英生成の条件は、ケイ酸濃度が低く温度が高いことである。これはケイ酸が重合しにくい条件である。ケイ酸の重合は石英の生成を妨げるとHarderは述べている。このこ

硫酸イオンとケイ酸が沈殿物中に移行する際競争反応する可能性を示唆している。

そこで次に示す実験を行った。はじめの溶液のケイ酸濃度：90.9mg/l, Fe:Si=15:1, 硫酸イオン濃度が0, 0.001, 0.01, 0.1モル/l, (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)の各々の溶液に水酸化ナトリウム溶液を滴下してpHを3に調整し、水酸化鉄(III)の沈殿を生成した。15分間攪拌した後沈殿を濾別し、濾液中のケイ酸濃度を測定した。図9に沈殿生成前の硫酸イオン濃度と沈殿生成後の溶液中のケイ酸濃度との関係を示す。明らかに硫酸イオンはケイ酸の水酸化鉄(III)への移行を妨げることがわかった。

### 鉄質沈殿物中のシリカの結晶化

鈴木は鉄質沈殿物中のシリカはほとんど非晶質であると述べている<sup>12)</sup>。小坂は浅間山周辺に生成しつつあ

とは水酸化鉄(Ⅲ)に共沈されたケイ酸が直接石英になる反応は速いが、急速な重合によって生成した非晶質シリカの石英への結晶化反応は遅い為と考えられる。ケイ酸が共沈や吸着によって急激に濃縮されると無秩序な構造のポリケイ酸が生成する。この重合反応は速い。しかし、非常にゆっくりと重合が起こる場合は、一定の配列をもった石英の微結晶が生成するのではなかろうか。この考えに基づいて一因は玉川温泉に存在する石英やクリストバル石が酸性泉から直接沈殿

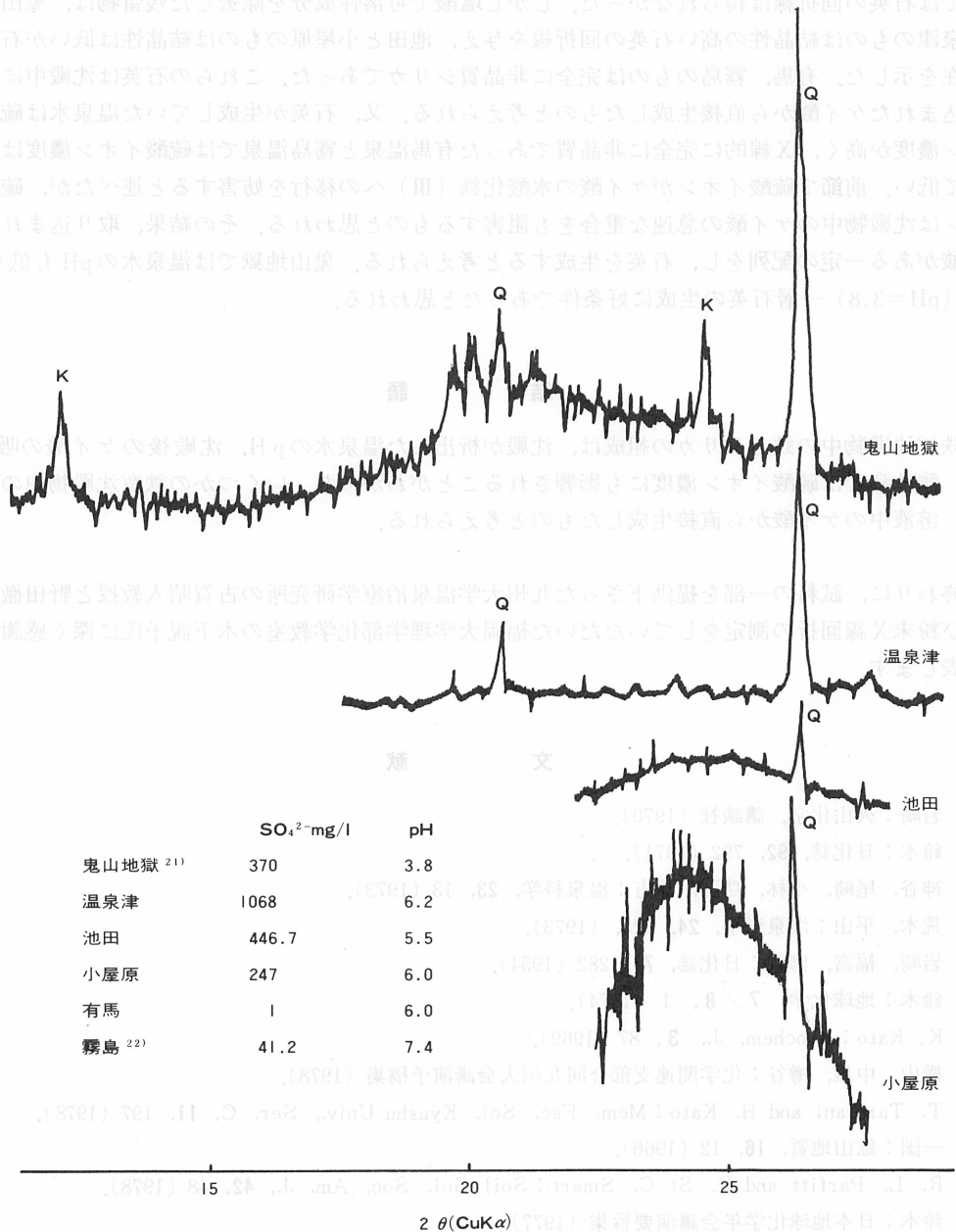


図10.鉄質沈殿物の可溶性成分を除去した残留物の粉末X線回折図

Q: α-石英, K: カオリナイト

したものと推定している<sup>17)</sup>。さて、鉄質沈殿物中のシリカが鉄の結晶化を妨げることはよく知られている<sup>18),19)</sup>。従って温泉沈殿物でも鉄については無定形のものが多いと思われるが、今までの議論より沈殿物中のシリカについては石英が生成していることが期待される。そこで温泉津、池田、小屋原、有馬、霧島温泉及び鬼山地獄の6試料について、沈殿物の風乾物そのものと、塩酸で可溶性成分を除去した残留物についてX線分析を行った。回折図を図10に示す。鬼山地獄以外のものでは、沈殿物そのものでは石英の回折線は得られなかった。しかし塩酸で可溶性成分を除去した残留物は、鬼山地獄、温泉津のものは結晶性の高い石英の回折線を与え、池田と小屋原のものは結晶性は低いが石英の存在を示した。有馬、霧島のものは完全に非晶質シリカであった。これらの石英は沈殿中に取り込まれたケイ酸から直接生成したものと考えられる。又、石英が生成していた温泉水は硫酸イオン濃度が高く、X線的に完全に非晶質であった有馬温泉と霧島温泉では硫酸イオン濃度はきわめて低い。前節で硫酸イオンがケイ酸の水酸化鉄(III)への移行を妨害すると述べたが、硫酸イオンは沈殿物中のケイ酸の急速な重合をも阻害するものと思われる。その結果、取り込まれるケイ酸がある一定の配列をし、石英を生成すると考えられる。鬼山地獄では温泉水のpHも低いので(pH=3.8)一層石英の生成に好条件であったと思われる。

## 結 語

鉄質沈殿物中の鉄とシリカの組成は、沈殿が析出した温泉水のpH、沈殿後のケイ酸の吸着、又、酸性泉では硫酸イオン濃度にも影響されることがわかった。いくつかの鉄質沈殿物中の石英は、溶液中のケイ酸から直接生成したものと考えられる。

終わりに、試料の一部を提供下さった九州大学温泉治療学研究所の古賀昭人教授と野田徹郎氏及び粉末X線回折の測定をしていただいた福岡大学理学部化学教室の木下説子氏に深く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 岩崎：火山化学，講談社（1970）。
- 2) 鈴木：日化誌，**92**，792（1971）。
- 3) 神谷，尾崎，小林，功刀，下方：温泉科学，**23**，13（1972）。
- 4) 荒木，平山：温泉科学，**24**，128，（1973）。
- 5) 岩崎，福富，樽谷：日化誌，**75**，282（1954）。
- 6) 鈴木：地球化学，**7**／**8**，1（1974）。
- 7) K. Kato：Geochem. J.，**3**，87（1969）。
- 8) 横山，中里，樽谷：化学関連支部合同九州大会講演予稿集（1978）。
- 9) T. Tarutani and H. Kato：Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.，Ser. C，**11**，197（1978）。
- 10) 一国：鉱山地質，**16**，12（1966）。
- 11) R. L. Parfitt and R. St C. Smart：Soil Sci. Soc. Am. J.，**42**，48（1978）。
- 12) 鈴木：日本地球化学年会講演要旨集（1977）。
- 13) 小坂：鉱物誌，**8**，特別号No 2，16（1969）。
- 14) 古賀：大分県温泉調査研究報告，**23**，72（1972）。



