

## 総説

石灰華と温泉水の間の  
微量成分の分配

東京工業大学総合理工学研究科

一 國 雅 巳

(昭和55年2月18日受理)

Partition of Minor Constituents Between Calcareous  
Sinters and Hot-spring Waters

Masami Ichikuni

Tokyo Institute of Technology

## Abstract

The partition coefficient of divalent cations between calcium carbonate (calcite and aragonite) was calculated by using chemical analysis data of the calcareous sinters and the hot-spring waters from which the sinters were deposited. The coefficients obtained agreed with those determined experimentally. In some cases, however, a small discrepancy was found between the calculated and the measured coefficients. The cause of the discrepancy was partly accounted for by crystallochemical considerations of calcium carbonate solid solutions.

## 1. はじめに

わが国の温泉沈殿物には多くの種類があり、その研究では古い歴史をもっている<sup>1)</sup>。温泉沈殿物のなかで最もありふれたものといえば石灰華である。石灰華は多くの場合、かなり純度の高い炭酸カルシウムであるため、微量成分の研究対象としては興味もたれなかった。石灰華の微量成分としてのストロンチウムに関心をもったのは、浅利<sup>2)</sup>、南、本田<sup>3)</sup>が最初であろう。しかし、ここで分析された試料はいずれもストロンチウムに乏しかったこともあって、それ以上の展開にはつながらなかった。

この後は機器分析の発達によって石灰華の微量成分の研究は追々盛になってきた。Kitano、Kawasaki<sup>4)</sup>は石灰華中のストロンチウム、Kitano<sup>5)</sup>はマンガンについて詳細な研究を行った。

石灰華の分析データが蓄積されるにつれて、そのなかには%量のストロンチウムを含むものも存在することがわかってきた<sup>6)</sup>。海外の例では4.63%にもおよぶSrOを含む石灰華(アラレ石)が報告されている<sup>7)</sup>。表1に石灰華のストロンチウム含量を温泉水のストロンチウム濃度と対比して示した。温泉水のストロンチウム濃度が高ければ、ストロンチウムに富む石灰華を生じるように思われるが、これは正しくない。あとに述べるように石灰華中のストロンチウムの量は、それを生じた温泉水中のSr/Ca比に依存している。

また、同じ組成の温泉水から方解石とアラレ石の石灰華が析出することがあるが、この場合、

ストロンチウムは後者に濃縮する傾向がある。このために一般的にいえば、アラレ石の石灰華のほうがストロンチウムに富んでいることが多い。

表1 石灰華のSrO含量と温泉水のSr濃度との比較

産地	石灰華		温泉水	
	SrO (%)	CaO (%)	Sr (ppm)	Ca (ppm)
<b>アラレ石</b>				
小谷(長野)	2.35	52.16	1.04	24.5
国見(岩手)**	1.42	53.18	3.68	86.6
岩間(石川)	1.11	55.14	—	69
谷津(静岡)	0.26	54.13	0.30	45
<b>方解石</b>				
湯ノ峯(和歌山)	1.61	51.86	—	19
瀬波(新潟)	0.22	55.21	2.2	88
夏油(岩手)**	0.0806	52.68	3.1	366
鶴ノ湯(秋田)	0.07	51.17	1.43	177

\* 石神 工, 鈴木 勲子: 地球化学, 11, 9 (1977) による。岩手県国見温泉に関する記述もこの論文に詳しい。

\*\* 岩手県夏油温泉に関する一般的記述は, 佐藤彰, 斎藤憲光, 高橋悟: 温泉科学, 30, 65 (1979) を参照されたい。

## 2. 炭酸カルシウムと水溶液との間の元素の分配

石灰華のストロンチウム含量と温泉水のSr/Ca比との間には, 近似的には次の関係が成立する。

$$(Sr/Ca)_s = D_{Sr}(Sr/Ca)_L \tag{1}$$

ここで添字S, Lはそれぞれ固相(石灰華)と液相(温泉水)を表わす。D<sub>Sr</sub>は温度によって決まる定数であるが, 炭酸カルシウムが方解石であるか, アラレ石であるかによっても異なる。D<sub>Sr</sub>はストロンチウムの分配係数とよばれている。

式(1)は本来, 固相と溶液が平衡にあって, かつそれらの間でストロンチウムの分配平衡が成立している場合に適用されるものである。この式は, 固相と溶液との間でストロンチウムがどのように分配されるかを表わしている。分配と分配係数に関する説明は然るべき文献<sup>8)</sup>を参照されたい。

分配係数は多くの場合, 均質沈殿を利用した実験によって測定されているが, 厳密にいうならば, 式(1)のD<sub>Sr</sub>は固相が溶液と平衡にあるときの値であるから, 実験的に求められた値がいくら沈殿速度が小さいからといって, 無条件でD<sub>Sr</sub>に等しいとみなすわけにはいかない。事実, ある場合には正しい分配係数と均質沈殿から求めたみかけの分配係数との間にかなりの差がみられることもある。

著者は分配係数を求める方法の一つとして, 石灰華と温泉水の分析値から式(1)を用いて分配係数を算出することを提案するが, それは石灰華の生成速度は均質沈殿法による炭酸カルシウムの沈殿速度と同程度, あるいはそれよりも小さいことを予想するからである。このような天然物を利用すれば, 実験室的な方法によるよりも容易に, かつ正確に分配係数を求めることができる。

もちろん, この方法で分配係数を求めるためには試料の吟味が大切で, 温泉水の組成の時間的変動が小さいこと, 石灰華が生成している場所の温泉水が採取, 分析されていること(多くの温

泉水の分析値は湧出口で採取した試料のもので、その組成は石灰華が析出しつつある場所の温泉水の組成とはいくらかちがったものである。方解石またはアラレ石以外の相を含まないことなどの条件を満足しなければならない。実際はそのような理想的な試料を入手することはかなり難かしい。方解石の石灰華が徐々に沈殿する場合には、よく発達した結晶となるが、そのような試料は稀にしかみられなくなった。このような試料は分配係数を求めるのに最も適している。

### 3. 石灰華と温泉水の分析値から求められた分配係数

方解石は堆積環境に広くみられる鉱物であること、そのストロンチウム含量が堆積環境の Sr/Ca 比を反映することから、ストロンチウムの分配係数の決定は化学堆積学の分野における古典的テーマである。実験室的に求められた分配係数はいくつかあるが、その間の一致は必しも良好ではない。最も新しい値は Katz たち<sup>9)</sup> による 0.055(40°C) と 0.058(98°C) であろう。この結果からみると、分配係数の温度依存性は小さいように見える。表 2 に示すように、石灰華から求めた分配係数は 0.1-0.2 で、Katz たちの値よりもやや大きい。

これに対して、アラレ石の石灰華から求めたストロンチウムの分配係数と実験室において測定された分配係数は図 1 に示すように、かなりよい一致を示している。

ある速度で沈殿が生成しつつあるときでも、沈殿と溶液の組成が既知であれば、式(1)の関係を用いてみかけの分配係数を求めることができる。このような非平衡時におけるみかけの分配係数を  $D'$ 、正しい分配係数を  $D$  とすれば、これらの間には次のような関係がある。すなわち、 $D > 1$  であるような系(enrichment system)では  $D > D' > 1$ 、また  $D < 1$  であるような系(depletion system)では  $D < D' < 1$  となる。方解石と水溶液との間のストロンチウムの分配は後者の系に属するから、石灰華のほうが実験室における合成よりも生成速度が大きい、つまり非平衡の程度が

表 2 石灰華の化学分析値から求めた炭酸カルシウムと水溶液との間の Sr の分配係数  $D_{Sr}$

産 地	温 度 (°C)	$D_{Sr}$
<b>方 解 石</b>		
松 代 (長 野)	17	0.43
小 谷 (長 野)	45	0.17
鶴ノ湯 (秋 田)	61	0.20
湯 俣 (長 野)*	84	0.13
瀬 波 (新 潟)	95	0.20
峰 (静 岡)	98	0.16
<b>ア ラ レ 石</b>		
国 見 (岩 手)	37	1.08
夏 油 (岩 手)	46	1.21
鳴 子 (宮 城)	63	0.90
小 谷 (長 野)	70	1.10
片 瀬 (静 岡)	88	0.91
湯田中 (長 野)	98	0.80

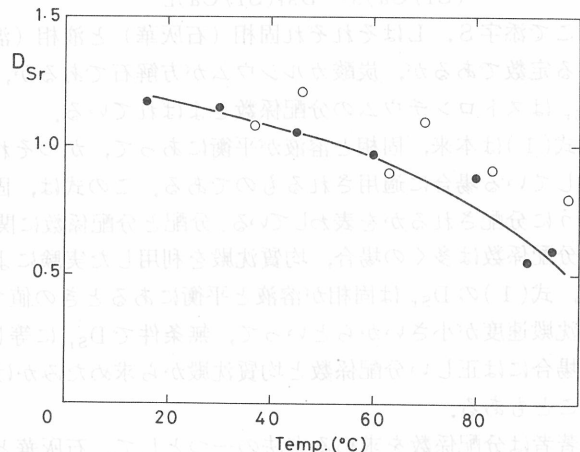


図 1. 石灰華から求めたアラレ石と水溶液との間の Sr の分配係数 (○) と実験的に求めた分配係数 (●) との比較。

\* 高野穆一郎, 綿抜邦彦, 皆川雅範: 温泉科学, 28, 18(1977)による。この報文は湯俣温泉に関する詳しい記述を含む。

大きいことになって、始めの期待に反する結果となる。

アラレ石の石灰華は多くの場合、高温の温泉水が急速に噴出したときに生成している。噴出と同時に二酸化炭素を放出してpHは上昇し、温泉水は炭酸カルシウムについて著しく過飽和になる。図1からわかるように、100°C付近ではアラレ石と水溶液との間のストロンチウムの分配はdepletion systemを形成するので、石灰華から求めた分配係数が実験室において求めた値よりもやや大きいことは当然かもしれない。

ここまで述べた結果はすべて石灰華の多くが平衡から著しくずれた条件下で生成したものであることを示唆しているが、そのように結論してよいものであろうか。この問題をさらに別の方向から探ってみよう。

ストロンチウムがそうであるように、マグネシウムも方解石と水溶液との間の分配においてはdepletion systemを形成する。もし、ストロンチウムの分配係数にみられたずれが非平衡に原因するものであれば、マグネシウムについても同じ現象がみられなければならない。表3は石灰華から求めた炭酸カルシウムと水溶液との間のマグネシウムの分配係数の例である。方解石と水溶液との間のマグネシウムの分配係数は、アラレ石の方解石への転移を利用して実験室的に求められている<sup>10)</sup>。図2に示すように、石灰華から求めた値のほうが実験室で求めた値よりも小さいのである。このことは、石灰華の沈殿過程がより平衡に近いことを意味している。これはストロンチウムの分配から引き出した推論と明らかに矛盾している。これらの元素の分配がそれぞれ独立した過程である限り、このようなことは考えにくい話である。

アラレ石の石灰華についても同じようなことがいえるのかもしれないが、アラレ石と水溶液との間のマグネシウムの分配係数が正確に求められていないので、これ以上の議論は不可能である。

方解石の石灰華にみられた矛盾を説明するためには、石灰華のあるものは平衡に近い条件のもとで沈殿したが、なんらかの理由で分配係数によって規定されるよりも多量のストロンチウムを取りこむことができたとしなければならない。

石灰華がストロンチウム以外の微量成分を含まないという例は事実上存在しない。表4に示し

表3 石灰華の化学分析値から求めた炭酸カルシウムと水溶液との間のMgの分配係数D<sub>Mg</sub>

産地	温度 (°C)	D <sub>Mg</sub>
<b>方解石</b>		
松代(長野)	17	0.027
夏油(岩手)	45	0.053
小谷(長野)	45	0.031
鶴ノ湯(秋田)	61	0.090
峰(静岡)	98	0.061
<b>アラレ石</b>		
国見(岩手)	40	0.0019
夏油(岩手)	46	0.0015
鳴子(宮城)	63	0.0012
片瀬(静岡)	88	0.0028
湯田中(長野)	98	0.0030

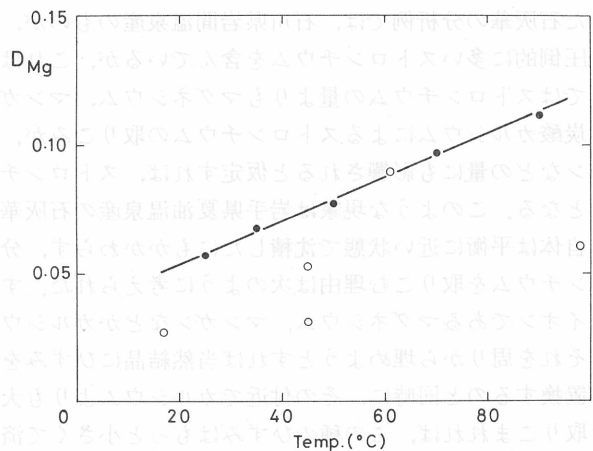


図2. 石灰華から求めた方解石と水溶液との間のMgの分配係数(O)とKatz<sup>10)</sup>の実験値(●)との比較。

表4 石灰華の化学組成 (単位%)

試料番号	1	2	3	試料番号	1	2	3
H <sub>2</sub> O	0.04	0.05	0.06	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11		0.10
灼熱減量	42.74	43.34	43.62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.005		0.003
不溶分	0.28	0.10	0.40	Na <sub>2</sub> O	0.07	0.050	0.10
MgO	0.0016	0.655	0.016	K <sub>2</sub> O	0.01		0.01
CaO	55.14	50.00	55.14	Cl	0.021		0.024
SrO	0.040	0.221	1.11	SO <sub>3</sub>	1.11		0.15
MnO	0.090	1.02	0.16	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.015		0.013
FeO	0.01	2.08	0.02	合 計	99.68		100.92

1：湯河原(神奈川県), 方解石; 2：羽根沢(山形), 方解石; 3：岩間(石川), アラレ石。

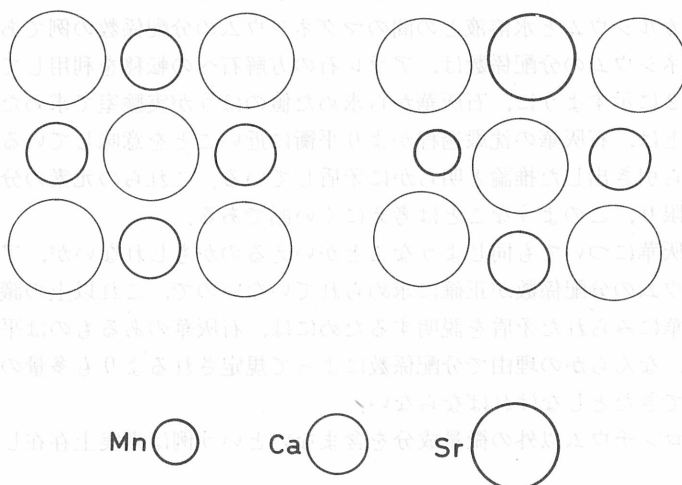


図3. 炭酸カルシウム中のCaをMnが置換したとき, Srが取りこまれ易くなることを示す模式図. 図中の一番大きい白丸はCO<sub>3</sub>を示す.

た石灰華の分析例では, 石川県岩間温泉産のものが, 微量成分としては他の2個陽イオンよりも圧倒的に多いストロンチウムを含んでいるが, これはむしろ珍しい例に属する. 多くの石灰華ではストロンチウムの量よりもマグネシウム, マンガンなどの量のほうが上回っている. そこで, 炭酸カルシウムによるストロンチウムの取りこみが, そのなかに共存するマグネシウム, マンガンなどの量にも影響されると仮定すれば, ストロンチウムにみられた分配係数の異常は説明可能となる. このような現象は岩手県夏油温泉産の石灰華について最初に認められた<sup>11)</sup>. その石灰華自体は平衡に近い状態で沈積したにもかかわらず, 分配係数から期待されるよりも多目にストロンチウムを取りこむ理由は次のように考えられた. すなわち, カルシウムよりも半径の小さい陽イオンであるマグネシウム, マンガンなどがカルシウムを置換すると構造中にすき間を生じるが, それを周りから埋めようとするれば当然結晶にひずみを生じる. しかし, これらの小さいイオンが置換すると同時に, その付近でカルシウムよりも大きなイオン, たとえば, ストロンチウムが取りこまれれば, この種のひずみはもっと小さくて済むことになる. 夏油温泉産の石灰華は%量のMnOを含んでいるが, そのなかにストロンチウムが入りやすいのはこのような効果によるものである. 図3はこの関係を模式的に表わしている.

このことは、石灰華と温泉水の化学分析値から分配係数を求めるためには、問題にしている 2 価陽イオンが微量成分のなかでは量的に多く、他のイオンの影響を受けにくいことが必要であることを示唆している。岩間温泉産の石灰華はストロンチウムの分配係数を求めるためには都合のよい試料である。しかしこの場合は温泉水中のストロンチウムの分析値がないので計算することはできない。

方解石の石灰華には%量のマンガンを含むものがあるが、このような試料は方解石と水溶液との間のマンガンの分配係数を決定するのに用いることができる。注意しなければならないことは、石灰華中のマンガンはすべて 2 価の状態にあるとは限らないことである。Kitano<sup>5)</sup> は水酸化鉄(III)を伴う石灰華中のマンガンは高酸化数をとっているものが含まれていることを指摘した。ところが硫化水素を含む温泉水は還元条件下にあるため水酸化鉄(III)の沈殿は生成せず、マンガンはすべて 2 価の形で温泉水中に含まれている。このような温泉水から生じた石灰華中のマンガンは 2 価イオンであって、カルシウムを置換して存在している。このような石灰華がマンガンの分配係数のデータ源として有用である。表 5 に数種の石灰華から求められたマンガンの分配係数を示す。方解石の場合、分配係数は非常に大きいので、温泉水から方解石を主成分とする石灰華が沈殿すると、温泉水中のマンガン濃度は急速に減少する。

表 6 に石灰華から求めた 2 価陽イオンの分配係数と実験室的に求められた値を示した。両者は概してよく一致している。ただし、アラレ石と水溶液との間のマンガンの分配係数は石灰華から求めた値のほうがかなり小さい。この系が depletion system であること、実験的測定においてはマンガンの酸化の問題があることなどを考えれば、石灰華から求めたデータのほうが信頼度が大きい。

表 5 石灰華の化学分析値から求めた炭酸カルシウムと水溶液との間の Mn の分配係数  $D_{Mn}$

産地	温度 (°C)	$D_{Mn}$
<b>方解石</b>		
夏油 (岩手)	40	18
夏油 (岩手)	45	10
国見 (岩手)	48	5.9
鶴ノ湯 (秋田)	61	6.4
湯俣 (長野)*	84	10-14
<b>アラレ石</b>		
国見 (岩手)**	32	0.13
夏油 (岩手)	46	0.37
鳴子 (宮城)	63	0.53
夏油 (岩手)	72	0.29

\* 高野穆一郎, 綿抜邦彦, 皆川雅範による。表 2 の注を参照のこと。

\*\* 石神工, 鈴木励子による。表 1 の注を参照のこと。

表 6 炭酸カルシウムと水溶液との間の 2 価陽イオンの分配係数

陽イオン	イオン半径 (Å)	分配係数	
		石灰華から求めた値	実験的に求めた値
<b>方解石</b>			
Sr	1.12	0.1-0.2	0.06
Ca	1.00	(1)	(1)
Mn	0.83	10-18	16
Fe	0.78	3	
Zn	0.75		3.2
Mg	0.72	0.03-0.1	0.06-0.1
<b>アラレ石</b>			
Sr	1.12	0.8-1.2	0.5-1.0
Ca	1.00	(1)	(1)
Mn	0.83	0.1-0.5	0.86
Mg	0.72	0.001-0.003	0.001-0.002

実験的に求めた値のうち、アラレ石と水溶液との間のマグネシウムの分配係数は著者の未発表データ、それ以外は文献値である。その文献の大部分は一国雅巳編“岩石・鉱物の生成に伴う元素の分配”研究資料集 No.2(1974)に収録されている。

方解石と水溶液との間の2価鉄イオンの分配係数を実験的に求める試みはまだなされていない。山形県羽根沢温泉産の石灰華(表4参照)は%量の2価鉄を含む非常に珍しいものである。石灰華と温泉水の分析結果から、この系が enrichment system に属することが確かめられた。

与えられた結晶と水溶液との間の分配係数は分配される元素のイオン半径とともに変化する。Onuma et al.<sup>15)</sup> は玄武岩中の輝石と石基との間の元素の分配比をイオン半径に対してプロットしたとき、放物線状の曲線となることを始めて指摘した。この図は Onuma 図、または、分配係数-イオン半径図とよばれている。著者<sup>8)</sup> は方解石と水溶液との間の2価陽イオンの分配係数を用いても同様な図が描けることを示した。また最近、Onuma et al.<sup>13)</sup> は二枚貝の貝殻と extrapallial fluid との間の種々のイオンの分配を示す Onuma 図を作成した。

表6のデータを用いて、炭酸カルシウムと水溶液との間の2価陽イオンの分配を Onuma 図として表わしたものが図4である。方解石がマンガン付近に分配係数の鋭い極大をもつことは、方解石の構造がカルシウムよりもマンガに適していることを示すもので、結晶化学的に興味がある。アラレ石はその主成分であるカルシウムのところに分配係数の極大をもっている。

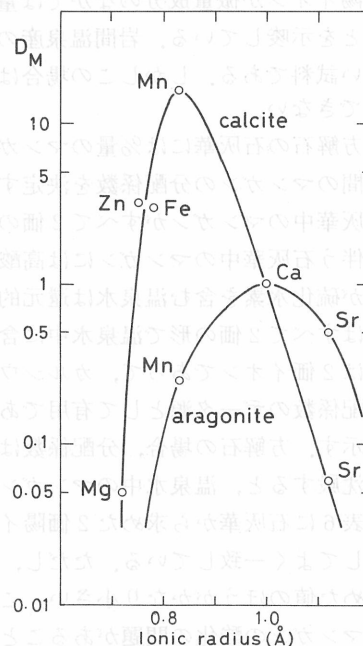


図4. Onuma 図に表現した炭酸カルシウムと水溶液との間の2価陽イオンの分配。

#### 4. おわりに

以上述べてきたように、石灰華と温泉水の分析値が与えられれば、炭酸カルシウムと水溶液との間の2価陽イオンの分配係数を推定することができる。天然物を使う関係でいろいろな制約はあるが、実験室的に測定が困難な系について分配係数のおよその見積りができるなど注目すべき点もある。ただし、石灰華がただ一種類だけの微量成分を含むことは稀で、何種類かの微量成分を伴うのが普通である。このことが分配係数を正確に決定することを妨げている。方解石中のマンガンがストロンチウムの取りこみを容易にし、その分配係数を増大させるのはその代表的な例である。

しかし、このような関係は炭酸カルシウムの結晶化学的特性を調べる上で重要な手掛りともなりうるので、むしろ積極的にこのような例を探索すべきである。石灰華がそのための材料として適当なものであることはいうまでもない。このような研究は陽イオンばかりでなく、陰イオンの分配にも拡張されなければならない。石灰華のなかに硫酸イオンは普通に含まれている<sup>14)</sup>。また0.1%にもおよぶフッ化物イオンを含むものもある<sup>15)</sup>。これらの陰イオンが陽イオンの分配に影響をおよぼす可能性は十分にある。このような微量成分の分配にみられる相互作用が、これからの石灰華の研究における魅力あるテーマとなることはほぼ間違いないと思われる。

この内容は日本温泉科学会創立40周年記念講演会において“温泉研究と沈でん物”という題目で講演した原稿に加筆訂正したものである。この講演の機会を与えて下さった東邦大学 岩崎岩次教授に感謝する。



