

三朝温泉の化学的研究 (第16報)

温泉沈澱物について

岡山大学温泉研究所化学部

芦 沢 峻

緒 言

三朝温泉は弱食塩泉乃至は単純泉であるために、温泉沈澱物も極めて少ない。沈澱物の一例については第7報に報告した。¹⁾ 其後に採取されたマンガン土、酸化鉄、石灰華、珪華について行われた実験を報告する。

採 取 場 処

研究所泉、月見の湯、田の中、通信寮の湯は山田区に、河原の湯は三朝區に湧出している。月見の湯は既に第5報で報告した松原の湯と同一泉のものであるが、源泉の状態が全く人工的に變えられた後に試料が採取されたもので、前報の沈澱物の色が橙褐色であるのに対して、今回は褐色であり、又放射能も前報のものより極めて弱い。田の中の湯は小學校前の田の中から湧出し、沈澱物は多量であるが湧出口には鉄管が用いられ、それは非常に腐蝕されているし、沈澱物の組成からするも相当量はこの鉄管の鉄に由来すると考えられる。通信寮の湯は枕湯の底に砂粒に混ざつて産するので充分に砂粒と分別する事が困難であつた。O. T. Rはトリウム泉で湧出量は少く、泉温も40°C以下であるが、極めて特長ある事は強放射性のモナズ石に匹敵する黒色のマンガン土を産する事である。この源泉に關係した研究は多数報告されている。²⁾³⁾

冷泉では鉄の沈澱物中に鉄バクテリアが存在する事がある。このマンガン土の沈澱機構

が生物学的のものであるかどうかを検討してみた。培用液としては1l中にペプトン0.1g, 結晶塩化マンガン0.35g, 重曹0.35gを含むものに炭酸ガスを通してPH5~6に調節したものをを用いた。温泉沈澱物の少量を接種し約30°Cで1ヶ月培用したがマンガンバクテリアの繁殖は見られなかつた。河原の湯の石灰華は泉水に常に接触して土管に附着して産出する。研究所泉の珪華は僅かに10mg採取されたに過ぎない。

分 析 法

insolは塩酸と過酸化水素に不溶のものである。石灰華の場合は約1N塩酸に不溶のものである。アルミナは鉄を苛性ソーダで分離後、オキシソで沈澱させて、臭素酸カリで滴定した。鉄はアマルガム法又はチンメルマン・ラインハルト法によつた。水はペンフィールド法によつたが、灼熱減量を換算したのももある。カルシウムは蓆酸塩を過マンガン酸カリで滴定した。マンガンは過沃素酸カリ法で比色した。O. T. Rの際は二酸化マンガンとして表はした。マグネシウムはパラニトロベンゾールアゾアルファナフトール法によつた。銅、亜鉛、ニッケル、コバルトはデチゾンクロマトグラフ法により、砒素はグツアイト法により、チタンはチモール法によつた。弗素はイオン交換樹脂アンブライト IR120を用いてみたが高い値が出るので、硫酸蒸溜法とア

ルカリ熔融法を用い、ジルコニウムアリザリ
ン法で比色した。

分析結果は第一表の様である。試料は100°
Cで乾燥したものである。

第 1 表

泉名	月見の湯	田の中の湯	遞信寮	O. T. R	河原湯	研究所
色	暗 褐	褐	黄 橙	黒	白	白
Fe ₂ O ₃	49.5	6.59	13.2	7.3	1.2	—
Al ₂ O ₃	7.7	0.5	5.6	0.85	2.5	—
Mn	0.15	0.14	—	—	—	—
(MnO ₂)	—	—	—	41.8	—	—
CaO	1.8	0.8	0.5	0.0	—	—
(CaCO ₃)	—	—	—	—	54.2	—
H ₂ O	9.0	20.2	16.5	24.3	—	—
As	0.3±0.1	0.2±0.1	0.05±0.02	—	—	—
Ti	0.2±0.1	0.1±0.05	0.1±0.05	—	—	—
F	—	0.2±0.1	0.2±0.1	—	—	—
CuO	—	—	—	0.01	—	—
ZnO	—	—	—	0.12	—	—
NiO	—	—	—	0.001	—	—
CoO	—	—	—	0.002	—	—
insol (SiO ₂)	32.5	12.8	63.6*	25.3*	29.5	—
			*この中の2.26 %はFe ₂ O ₃ で ある。	*この組成は SiO ₂ 13.1% Fe ₂ O ₃ 1.8% Al ₂ O ₃ 等10.4 %である。		85

色と鉄、マンガン、放射能について

温泉沈澱物の色に関しては別個に研究する
予定であるが、沈澱物の色を報告したものを見
ないのでここに報告する。鉄を主成分とする
沈澱物の色を左右する化学的因子は水、
(OH)、炭酸カルシウム、アルミナ、珪酸、
マンガン等である。鉄の塩基性塩は水酸化物
よりも浅色的である。³⁾ 併し三朝温泉の二ヶ
所の沈澱物中の硫酸根は極めて少く 0.0%以
下であつた。湯抱及び池田両鉱泉では沈澱物

の色の浅色的で明るいものの方が、却つてマ
ンガンの含有量が多い。O. T. Rの彩度2は
マンガンによるものである。湯抱にてはマン
ガンの多い浅色的なものに放射能が強い。放
射能測定は、ガイガーミューラー計数器によ
り、試料0.1g用いて測定した。対照にはモナ
ズ石を用いた、その1分間の計数値は900で
あつた。O. T. Rのもの放射能は別に報告
された。³⁾⁴⁾ 第2表はそれらを示した。

第 2 表

	産 地	色相-明度-彩度	Fe%	Mn%	β-Radioactivity	Color Name	実用名
1	三朝温泉田の中	4.5—14.5—5	29.5	0.085	20	moderate brown	褐
2	全上 O. T. R	6—11—2	5.1	26.5	900	brownish black	黒
3	全上 桶 屋	6—17—5	15.4	0.035	50	dark yellowish orange	橙

4	全上月見	4—12.5—4	6.4	0.027	50	moderate brown	褐
5	池田鉱泉 4号	6.5—18—5	36.2	0.13	80	moderate yellowish orange	橙
6	全上 —	5.5—17—5	22.0	0.038	120	dark yellowish orange	橙
7	有馬新温泉	4—14.5—5	21.8	0.10	15	moderate brown	褐
8	湯抱鑛泉 4号	5.5—17—5	18.4	0.084	70	dark yellowish orange	橙
9	全上 2号	5.5—18—5	21.8	0.17	160	moderate yellowish orange	橙
10	全上 対岸	4—13.5—5	35.5	0.012	16	moderate brown	褐

珪酸の挙動に関する研究

珪酸を含む泉水からは珪華が沈澱する。それは主としてアルカリ性の泉水からであつて、硬い珪華を生成する。珪華の生成機構は未解決の点が多い。三朝温泉の沈澱物中にも珪酸が多量に含まれるのでその挙動を検討した。

(1) 鉄、アルミニウムを加えて煮沸

放置した時

試料水は研究所泉水を使用した。それらの概略の成分は第3表の如くであつて、昭和24年¹⁾の時と変化してないと考えられる。泉

第 3 表

	昭26年10月	昭24年11月
	g/l	
Cl	0.650	0.64
HCO ₃	0.305	0.270
SiO ₂	0.063	0.063
K	—	0.0128
Na	—	0.495
Mg	—	0.0055
Ca	0.061	0.0558

水 100cc に鉄

は鉄明礬の形で、アルミニウムはカリ明礬の形で、加えて約3分間煮沸後、20時間放置し、濾液についてP

HとSiO₂を比色した。

泉水のPHはN. PH 6.7, R. PH 8.0, B. PH 8.5~8.8である¹⁾。B. PHがアルカリ性であるから鉄、アルミニウムは沈澱する。珪酸比色法の誤差は塩類含有量の濃くない時は±5%以下である。実験結果は第4表の如くであつてアルミニウムは鉄よりも吸着力が強い。

第 4 表

No.	加えた Fe	PH	Fe又はAlへのSiO ₂ の吸着率 %
1	0.5 mg	8.6	0
2	1.0	8.5	4
3	2.0	8.5	4
4	5.0	8.0	11
	Al		
5	0.5 mg	8.3	9
6	1.0	8.7	4
7	2.0	8.2	16
8	5.0	6.8	29

第 5 表

No.	Fe	吸着率 %
9	0.5 mg	16
10	1.0	16
11	2.0	24
12	5.0	25

第 6 表

No.	Fe	PH	吸着率 %
13	1.0 mg	7.5	5
14	2.0	7.3	5
15	3.0	7.0	5
16	4.0	7.2	5
	Al		
17	1.0 mg	7.5	5
18	2.0	6.9	5
19	3.0	6.6	7
20	4.0	6.5	5

(2) 苛性ソーダを加え常温で放置した時

鉄の塩基性塩が銅、亜鉛、ニッケル、コバルトを共沈しないのに對して、水酸化物はよく共沈する事が綠礬泉に於いて見出された。⁵⁾
前実験において鉄は珪酸を共沈しないが、塩基性塩を含まないアルカリ過剰の水酸化鉄はどうであるかを検討した。

泉水 100cc に 6N-NaOH 0.1cc 加え常温で 20 時間放置した。その結果は第 7 表に示した。これから水酸化鉄はこの条件ではよく珪酸を共沈する事がわかる。

(3) 鉄アルミニウムを加えて常温で放置した時

泉水 100cc に鉄、アルミニウムを加えて 20 時間放置後測定した。この結果は第 6 表に示した。その結果によると常温で析出したものは殆ど珪酸を共沈しないので、温泉沈澱物の効果は少ないと考えられる。放置時間は 3 時間と 40 時間とでも変化は見出されない。又 PH によつて吸着力の變化する事はこの場合には無い。

(4) 温泉水がマグネシウムを含有する時

工業用高圧気街水の脱珪の目的に塩化マグネシウムとアルミン酸ソーダの混合物が金属水酸化物のみより有効である事が報告されている。⁶⁾ 温泉中に含まれるマグネシウムイオンがアルミニウムが沈澱する時に珪酸を吸着する事に対して効果を及ぼすかどうかは興味ある問題である。

泉水 100cc に常温にてマグネシウムを硫酸マグネシウムとして加えて 40 時間放置した。それらの結果については第 7 表に示した。この実験から、温泉水でも適当な或る条件においては、マグネシウムイオンが効果を及ぼす事が No. 31, 32, 35, 36 に見出される。この

様な条件にあるならば鑛泉でも珪酸がアルミニウムと共沈する事になる。アルミニウムが鉄よりもよく共沈させる事は明らかであるが、沈澱物には鉄が極めて多いので、珪酸に對する効果はアルミニウムと個々の温泉によつて異つてくる。

第 7 表

No.	Fe	Mg	PH	吸着率 %
21	1.0	0.5	8.2	4
22	2.0	0.5	8.2	4
23	3.0	0.5	8.2	6
24	4.0	0.5	8.2	10
25	1.0	2.0	8.7	0
26	2.0	2.0	8.5	4
27	3.0	2.0	8.4	2
28	4.0	2.0	8.2	2

No.	Al	Mg	PH	吸着率 %
29	1.0	0.5	8.2	8
30	2.0	0.5	8.2	10
31	3.0	0.5	8.1	20
32	4.0	0.5	8.0	32
33	1.0	2.0	8.7	2
34	2.0	2.0	7.6	6
35	3.0	2.0	7.7	28
36	4.0	2.0	7.2	36

(5) 七時雨鑛泉におけるマグネシウムイオンの効果

岩手県七時雨鑛泉は土類、硼酸並に硫化水

第 8 表

	g/l	素含有食塩泉に屬し、 硼酸を極めて多量に含有する。それらについては別に報告した。 ^{7,8)} この鑛泉の概略の成分は第 8 表に示した。泉水 100cc 中マグネシウムを約 20mg 含有する。これにアルミニウムを 5mg 加えて 1 時
Ca	0.6	
Mg	0.2	
Cl	4.7	
SO ₄	0.1	
HCO ₃	2.9	
HBO ₂	3.0	
Na	2.8	
K	0.5	

間放置後遠心分離し、測定した。泉水はSiO₂を72mg/l含有した。使用時のPHは7.4である。実験結果は第9表に示す如くに珪酸の約

第 9 表

No.	Al	PH	吸着率%
37	5.0	7.1	17
38	5.0	6.8	21
39	5.0	7.3	21

20%が吸着されるのでマグネシウムの効果は温泉水にても存在すると云える。

(6) 温度による影響

鉄及びアルミニウムが温泉から沈澱する際に温度はどの様に影響するかを検討した。試水100ccに鉄又はアルミニウムを4.0mgづつ加え、70°Cに3時間放置したものと常温に放置したものを比較した。その結果を第10表に示す。鉄及びアルミニウムが常温で吸着しないのに高温ではアルミニウムがよく吸着する様になる事を示している。

第 10 表

Al 常温			Fe 常温		
No.	PH	吸着率%	No.	PH	吸着率%
40	6.1	4	46	7.0	2
41	6.1	6	47	7.0	2
42	6.0	10	48	7.3	2
70°~80°C			70°~80°C		
43	6.3	26	49	8.9	8
44	6.2	26	50	8.7	4
45	6.2	30	51	8.9	0

(7) 泉水を加温濃縮した時の珪酸の変化

温泉熱による泉水の蒸発の際に珪酸は沈澱するかを検討した。使用した研究所の泉水からは珪華が生成する。個々の温泉で当然異なるが、この泉水にては次の様な結果を得た。試水200ccを恒温乾燥器中で70°Cで蒸発した。失はれる珪酸の量は初めから限定されてい

て、それは3/5乃至1/5に濃縮される間に約20%が最初に全部沈澱してしまい、残る溶性のものは濃縮しても沈澱しない。しかし1/50に濃縮すると殆ど沈澱する事は前報に報告した。¹⁾又温泉を濃縮して、礬砂を結晶させる時には、常に多量の珪酸が随伴した。蒸発すると炭酸カルシウムを沈澱し、濃縮に従つて、アルカリ

第 11 表

No.	200ccから	PH	残留率%
52	158	8.5	74
53	143	8.7	76
54	108	8.9	93
55	94	9.0	81
56	71	9.1	85
57	58	9.2	92
58	42	9.2	67

性が強くなる。珪華の生成は微妙であるが、僅かな蒸発も或る際は影響すると考えられる。実験結果は第11表に示した。

(8) コロイド珪酸について

研究所泉水から得られた珪華の85%はSiO₂であり、硬い皮殻状を示す。コロイド珪酸はモリブデン酸によつて呈色しないので、それを含む時は珪酸の比色測定値は正しくない。若しコロイド珪酸が存在するならば、鉄、アルミニウムによつて、溶性珪酸よりよく沈澱するであろう。それで実験に使用した試料水で測定を試みた。この泉水は常温に3日間放置しても珪酸は変化しない。試水100ccに重曹0.4g加えて煮沸し、硫酸⁺性にして濾過後比色した。重曹を加えると炭酸カルシウムが析出するその結果は第12表に示す。それによる

第 12 表

処	mg/lSiO ₂	平均
処理前	63.5	63
	61.0	
	65.5	
処理後	55.5	56
	56.0	
	56.5	

とかえつて約10%が減少している。この事は温泉水のコロイド珪酸を測定する際注意する必要がある。研究所の泉水にはコロイド珪酸は含有しないだろう。

(9) アルカリ可溶珪酸について

沈澱物中の珪酸が若しコロイド的な性質を帯びているならば、種々な物質の吸着力もありペロイド療法に關与しているかもしれないし、又それらはアルカリに可溶なはずである。それで酸性白土中の可溶性珪酸定量法⁹⁾にならつて測定を試みた。試料約0.1gに20ccの2N-NaOHを加え、白金ルツボ中にて4時間70°Cで処理し、遠心分離後硫酸で中和し比色した。その結果によると3ヶの試料で可溶性珪酸はいづれも0.1%以下であり、その事実からすると、沈澱物中の珪酸は吸着に対して余り活性でないだらう事が推察される。

(10) 石灰華の生成機構に関する研究

石灰華の生成機構は簡単な様であるが充分解決されていない。¹⁰⁾ 泉水から炭酸ガスの放出に対して酸化鉄の表面は触媒になるらしいが、これについては別に研究する予定であ

る。河原の湯には白色の石灰華が析出している。その約半分が炭酸カルシウムであるが、他のものも試料採取の時の母岩等が大部分と考えられる。1N塩酸溶解物中には鉄は極めて少く又アルミニウムが鉄よりも多い。

研究所の温泉水に重曹を加えると、カルシウムイオンは平衡がづれて、炭酸カルシウムとして沈澱する。これはPH及び炭酸ガスの放出の影響でなく、重炭酸イオンの影響と考えたのでそれについて実験を試みた。泉水は1l中にカルシウムを61mg含有する。この泉水100ccをとつて固体の重曹を一定量づつ加えて、常温と70°Cとに1時間放置し、析出した炭酸カルシウムを濾別し、塩酸に溶解し蓚酸カルシウムとして沈澱後、過マンガン酸カリ滴定法でカルシウムを測定し、沈澱した割合を求めた、それらの結果を第13表に示した。

第 1 3 表

常 温				7 0 ° C			
No.	NaHCO ₃ 添加量 g	沈澱 mg	沈澱率%	No.	NaHCO ₃ 添加量 g	沈澱 mg	沈澱率%
1	0.05	2	3	8	0.05	44	72
2	0.1	29	47	9	0.1	47	77
3	0.2	49	80	10	0.2	51	83
4	0.5	50	82	11	0.5	54	89
5	1.0	48	79	12	1.0	57	93
6	2.0	52	85	13	2.0	61	100
7	3.0	55	90	14	3.0	61	100

その結果によると泉水はそのまま放置しても炭酸カルシウムを沈澱しないが、常温では泉水100ccに対して重曹0.1g以上加えると強く白濁し、70°Cの時は0.05gでも白濁する。又重曹の添加によつて完全に炭酸カルシウムを沈澱させる事が出来る。

重曹添加液はPH約9.0であるし、又アンモ

ニア水を加えて強くアルカリ性にしても沈澱の析出は僅かであるので重曹の添加は炭酸カルシウムの析出に対して極めて効果的であると云える。この事実は石灰華の生成機構に対して或る場合には關係しているだらう。

温泉水にNa⁺, Ca⁺⁺, HCO₃⁻, CO₂が平衡にあつて溶液を保っている時に、CO₂が失

われるならば HCO_3^- と CO_3^{--} の平衡はづれて炭酸カルシウムが沈澱する。その際に同一量の CO_2 が失われても、溶液に含有する HCO_3^- 濃度によつて析出する炭酸カルシウム量は異なつてくる。アルカリ金属イオンが存在する時と、単に重炭酸カルシウムのみが溶液に存在する時とでは、重炭酸アルカリとして結合すべき余分の重炭酸イオンが存在する方が炭酸カルシウムをよく沈澱させる。研究所の温泉水にては、溶解しているカルシウムの量は、重炭酸イオンに対して飽和に近い量である事がわかる。これらの事から食塩泉に於ては、殊に温泉では單純なる炭酸泉の時よりもカルシウムは石灰華として沈澱しやすくなる事が考えられる。

沈澱物中の弗素及び砒素について

沈澱物中には弗素が0.1~0.3%の多量が見出される。三朝温泉の弗素含有量は別報に記載したが1l中に2~15mgで平均5mgである。この様な泉水中の弗素はどの程度鉄及びアルミニウムと弗化物として水酸化物と共沈するかを検討してみた。試料としては最も弗素を多量に含む厚生省の河原の湯を使用した。泉水は1l中 SO_4^{--} 95.2mg, HCO_3^- 340mg, Ca^{++}

第 14 表

No.	Fe mg	PH	mgF/l \pm 0.5mg	残留率%
1	1	8.7	12.0	100
2	2	8.6	11.3	94
3	3	8.6	11.6	97
4	4	8.6	11.0	92
	Al mg			
5	1	8.7	11.3	94
6	2	8.4	10.6	88
7	3	8.0	9.3	77
8	4	7.7	8.6	72

16.0mg, Cl^- 168mgを含有し、弗素は使用時12.0 \pm 0.5mg含有した。試水100ccに鉄及びアルミニウムを加えて40時間常温で放置した。この温泉の温度は約40°Cである。採水直後PH7.4であるが、放置後は8.5を示した。これらの結果は第14表に示した。

この結果からアルミニウムの方が鉄よりもよく弗素を共沈する事がわかる。若し泉水にアルミニウムが1l中に10mg以上含まれるならば、10%以上も弗素は沈澱物中に含まれる事になる。これらの事実からして温泉沈澱物に多量の弗素が見出されるのは当然である。砒素は水酸化鉄によつて完全に沈澱するが温泉水の条件でも殆ど共沈している。泉水の砒素含有量は、第10報³⁾の様に1l中約20 γ 位であるから、沈澱前はこれより泉水中には当然多かつたわけである。泉水の鉄、アルミニウムは數mgを越える事は少くないから、沈澱物中に砒素が0.3%の多量に見出される事も当然であるといえる。

チタニウム含有量について

チタンは0.3%以下である。沈澱物中の酸化チタンと酸化鉄の比率は1:100~300であるが、附近の花崗岩のそれは1:10~10である。泉水中に初め鉄が1mg含まれていてそれが完全にチタンと共沈したと考えると、チタンは1l中約10ガンマー程度含まれた事になる。

総 括

(1) 三朝温泉にはマンガンを主成分とする日本最強の放射性沈澱物を産する。それは生物的な生成ではない。(2) 温泉沈澱物の色を色相、明度、彩度で現わした。色と鉄、マンガン、放射能との間に單純な関係は見出されなかつた。(3) 温泉水中の溶性珪酸は鉄、アルミニウムと常温では共沈しないが、高温に

なるとアルミニウムと共沈する。又アルミニウムの共沈に対して泉水中のマグネシウムイオンは効果的である。(4) コロイド珪酸は三朝温泉水には存在しない。沈澱物中にはアルカリ可溶のコロイド珪酸は0.1%以下である。

(5) 石灰華の生成に對して共存する重炭酸イオンは効果的である。(6) 沈澱物には弗素、ヒ素が濃縮して存在する。(7) 三朝温泉には温泉沈澱物として石灰華、珪華、硫黄華、マンガン土、酸化鉄等が見出される。

文 献

- 1) 芦澤峻: 本誌 (3) (1950). 2) 黒田和夫: 日本温泉気候学会雑誌, 14, (1) 20, 昭24
大島良雄: 本誌 (3) (1950). 3) 芦澤峻: 本誌 (4) (1951). 4) 齊藤信房, 池田長生,
芦澤峻, 日本化学会地球化討論会, 昭25年10月. 5) 芦澤峻: 温泉科学会, 昭25年4月,
6) L. G. Farb, Ind, A. G; N. P. 150, 053, (APR. 15. 1942). 7) 芦澤峻: 鉱物と地質
4, 1, (1951). 8) 黒田和夫, 多賀谷健夫: 理研彙報 21, 2, (1942). 9) 山本研一: 工化
36, 1143, (1933). 10) 岩崎岩次: 温泉 (白水社).

CHEMICAL STUDIES ON MISASA HOT SPRING (16) ON SINTER DEPOSITS.

BY

Takashi ASHIZAWA.

(Chemical Division, Balneological Laboratory)

A calcareous sinter, siliceous sinter, flowers of sulfur, mangan wad, and ferric oxide were found as thermal deposits in Misasa.

And the most strongly radioactive sinter deposit in Japan, mangan as its chief constituent, occurred in Misasa. A mechanism of its biological production was investigated, but proved negligible.

The color of deposits was described with the degree of hue, luminosity and saturation. No simple relationship was recognized between the color, content of iron or mangan, and radioactivity.

The soluble silica in thermal waters does not coprecipitate with iron and aluminum at room temperature, but it coprecipitates with aluminum at high temperature.

Magnesium ion in spring waters is effective on the coprecipitation of aluminum.

A colloidal silica does not exist in the thermal waters of Misasa, but in the thermal sinter deposit an alkaline soluble colloidal silica was contained less than 0.1 per cent.

Coexisting bicarbonate ion is proved to be effective on the production of calcareous sinter.

Fluorine and arsenic were found concentrated in the sinter deposit.