

温泉の老化に関する研究 (第3報)

温泉水中の珪酸塩の溶存状態

岡山大学温泉研究所 化学部

杉 原 健

温泉水中の珪酸塩量が湧出後、変動する事は既に報告したが¹⁾、その変動の原因として、比色的に定量される珪酸は、イオン状或は分子状のものであろうと²⁾考えられて居り、温泉湧出後は、このイオン或は分子状の珪酸が、コロイド状或は沈澱状珪酸に変化するためであらうと推定されている。そこで若し珪酸塩が前述の如く変化するものであれば、これに共沈剤或は沈澱促進剤を添加すれば、イオン状珪酸は別として、コロイド並びに沈澱状珪酸は共沈剤と共沈し、溶液中に残存しなくなることが推察される。著者はかゝる見地にもとづいて以下次の様な実験を行ったのでこれらの結果について報告する。

測定方法

測定法は比色法によつた。即ち試料20ccに濃硫酸2滴を滴下してpHを1附近にした後、10%モリブデン酸アンモニウム溶液を加え10~30分の間にプルフリツヒ比色計にて、フィルターS43を使い、キュベットは30mmのものをを用いて測定した。

なお共沈剤或は沈澱剤として使用した、アルミニウム及び鉄の溶液は、夫々カリ明礬並びにモール塩を蒸溜水に溶解したものであるが、カリ明礬は飽和溶液を、モール塩は、1cc=5mg Feの溶液を使用した。

結果並びに考察

使用した温泉水は、三朝温泉 三朝館の湯、桶屋の湯、三朝館別館の湯であつて、其の他に

蒸溜水並びに珪酸ソーダの溶液を使用した。

硝子製三角フラスコで蒸溜水を炭酸ソーダと共に煮沸すると著しく多量に珪酸が溶出する事が知られる。白金坩堝を使用すると僅かであり、炭酸ソーダ其の他に含まれているものと考えられる。

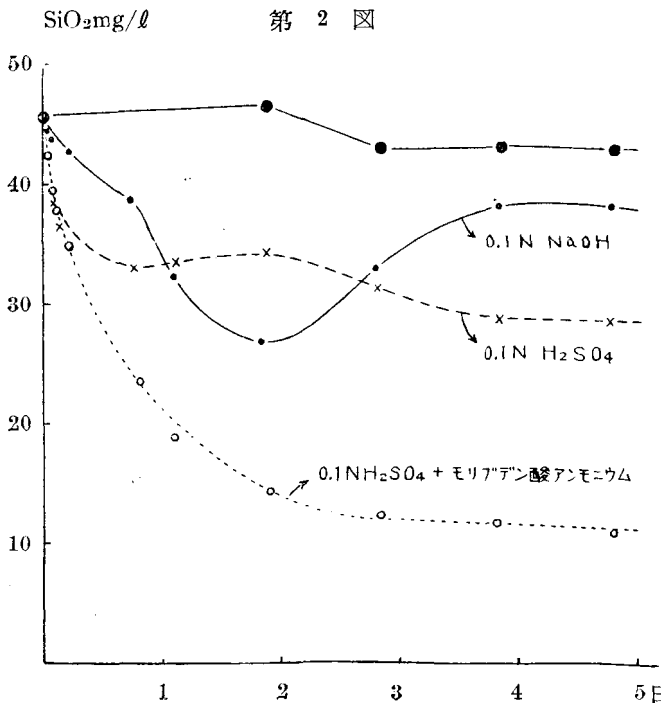
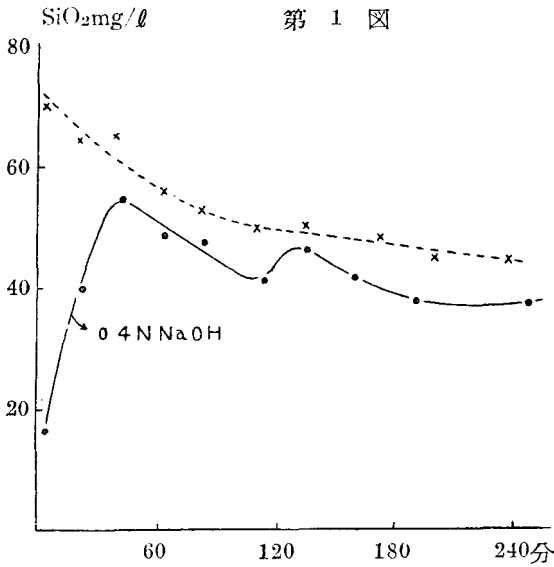
次に温泉水に炭酸ソーダを加えて煮沸すればかえつてもとの温泉水よりも珪酸含量が減少する事がある。同様にアンモニヤでアルカリ性にしてもやゝ低い結果が出る傾向がある。この原因としては、炭酸ソーダを加えて10分程度煮沸しても、そのアルカリ性のため、イオン状珪酸は一部凝固を起すと考えられる。

次に飽和カリ明礬の溶液5ccを添加し、アンモニヤ水にてアルカリ性になると水酸化アルミニウムの沈澱を生ずるから、これを1分間に3800~4000回轉の遠心分離器にて沈澱と液とを分離し、液について珪酸塩を比色定量すれば殆ど珪酸は見出されないほどであつた。更にこの液に炭酸ソーダを加えて熔融或は1時間近く煮沸した後、一定量の蒸溜水に溶解し、pHを調節した後發色を行つたが僅かな珪酸含量であつた。これは恐らく炭酸ソーダ、其の他の物質中に不純物として含まれていたものから出たものである事、蒸溜水に炭酸ソーダを加えて同様に行つた空試験の値からも推察される。

以上の実験の如く、アルミニウムの沈澱を

分離した際、凝固した珪酸塩がアルミニウムと共沈しないならば、次の操作に於て炭酸ソーダと熔融或は長時間煮沸するため当然溶液中に入り、イオン状態となつて発色するはずであるが、実際には殆ど発色しなかつた。この事實は明らかに珪酸塩はアルミニウムと完全に共沈したと考えるのが妥当と思われる。

珪酸のコロイド及び沈澱物を含む液を遠心分離した溶液の珪酸含量は、78mg/ℓ SiO₂（2回平均）であつたが、これを炭酸ソーダと共に蒸発熔融した結果は約120mg/ℓ SiO₂となりやゝ増加した事は遠心分離によつて完全に沈澱しなかつたコロイド状珪酸等が溶解し反応したためと考えられる。



次に珪酸ソーダの溶液に5ccの飽和カリ明礬液を加えると、珪酸ソーダの溶液はアルカリ性のため直ちに沈澱が生ずる。その際pHは6.4~6.6附近に下り、極めて弱い酸性を示した。これを遊心分離した液について同様に珪酸含量を測定するとやゝ高い値を得る。これは完全にアルミニウム並びに珪酸が沈澱分離せずに残つたために生ずる結果と思われる。

以上の結果から温泉水中の珪酸は、アンモニヤ水又は炭酸ソーダにてアルカリ性にすれば発色する珪酸は減少し、更にアルミニウムを加えて沈澱分離を行えば殆ど完全に発色する珪酸を除去する事が出来るのを知る。

珪酸ソーダ溶液はアルカリ性で安定³⁾であるが、温泉水中の珪酸は前述の如くアルカリ性に於て必ずしも安定でなく、実際に温泉湧出後、採水し、これを約0.1N、酸性、0.1及び0.4N、アルカリにした後、時間的に珪酸含量の変化を測定した結果が第1図

No.	試料	Fe添加液 cc	Al添加液 cc	NH ₄ OH 滴	Na ₂ CO ₃	煮 沸	遠 沈 (3800~4000) 回転分
1	三朝館の湯						
2	蒸溜水						
3	桶屋の湯						
4	三朝館別館の湯						
5	蒸溜水				約0.5g	約10分	
6	"				0.2	10	
7	"				"	約10	
8	桶屋の湯				約0.5	約10	
9	"				"	"	
10	"				"	"	
11	"				約0.5	"	
12	"				"	"	
13	"				1.0	蒸発乾涸熔融	
14	"					約10	
15	"			15滴			5分
16	"			"			"
17	珪酸ソーダ溶液						
18	"						
19	"			15滴			5
20	桶屋の湯			"			"
21	三朝館の湯	1.0cc					
22	"	"					5
23	珪酸ソーダ溶液		5cc				5
24	"		"				"
25	"		"				"
26	桶屋の湯		"	15			5
27	"		"	"			"
28	"		"	"			"
29	三朝館別館の湯		"	"			"
30	蒸溜水				約0.5	約10分	
31	桶屋の湯			中和	0.2	10	
32	"				1~2	約10	
33	珪酸溶液			中和	0.2	約10	
34	"						
35	珪酸ソーダ溶液			中和	0.2	約10	
36	"				1~2	蒸発乾涸熔融	
37	"				1.0g	1時間	
38	"				0.2	"(ろか)	
39	桶屋の湯				0.2	"	
40	三朝館別館の湯				2.0	1時間	
41	珪酸溶液						5分
42	"						"
43	珪酸ソーダ溶液		5cc	30滴			"

H ₂ SO ₄	Mo溶液 cc	SiO ₂ mg/ℓ	備	考
2滴	0.6	64	試料は20cc採る	
〃	1.0	0		
〃	〃	108	(2回の平均)	
〃	〃	161		
pH 1~2	〃	49	硝子製三角フラスコにて煮沸	
〃	〃	50	〃	
〃	〃	10	白金坩堝にて煮沸	
〃	〃	80	三角フラスコにて煮沸	
〃	〃	84	〃	
〃	〃	90	〃	
〃	〃	66	〃	
〃	〃	69	〃	
〃	〃	96	白金坩堝試料10cc採る	
〃	〃	175	三角フラスコ使用 3回の平均	
〃	〃	74		
〃	〃	63	アンモニヤ水添加後3時間後遠沈	
〃	〃	103		
〃	〃	110		
〃	〃	68		
〃	〃	63		
3滴	0.6	154		
〃	〃	78	2回平均	
pH 1~	1.0	138	2回平均	
〃	〃	160	Al液添加後4日間放置	
〃	〃	152		
〃	〃	1	Al液添加後10時間以上放置	
〃	〃	0	Al液添加後1時間以内に遠沈	
〃	〃	2	〃	
〃	〃	2	〃	
〃	〃	46	無処理ではSiO ₂ 0mg/ℓのもの 硝子製三角フラスコ使用	
〃	〃	10	Alを添加遠沈しSiO ₂ 1~2mg/ℓのもの	
〃	〃	14	Al液を添加遠沈しSiO ₂ 0mg/ℓのもの	
〃	〃	白濁	コロイド状並びに沈澱状珪酸を含む液をpH1附近にて遠沈	
〃	〃	120	No. 33の液を濾過したもの	SiO ₂ 76mg/ℓを示すもの
〃	〃	22	珪酸ソーダ液にAl液を添加遠沈し160mg/ℓSiO ₂ となしたるもの	
〃	〃	50	No. 35の液を白金坩堝にて蒸発したもの	
〃	〃	156	珪酸ソーダ溶液10ccを採りNa ₂ CO ₃ を煮沸、濾過したもの	
〃	〃	100	珪酸ソーダ液をAl添加遠沈した152mg/ℓSiO ₂ のもの	
〃	〃	12	Al添加遠沈し2mg/ℓSiO ₂ のもの	
〃	〃	24	Al添加遠沈し2mg/ℓSiO ₂ のもの	
〃	〃	82		
〃	〃	76		
〃	〃	6	SiO ₂ 102mg/ℓの酸性液	

並びに第2図である。これらの図からも知られる様にアルカリ性に於ては、特色ある変化が見られ一時極少値を示す傾向が見られた。苛性ソーダにてアルカリ性にする事より一時珪酸が凝固するため、第1図では珪酸含量が少いのであろう。然しまもなくこれは解離されるが、その後アルカリに不安定な成分と共に沈澱或は凝固が起きるが、それから後は長時間煮沸する時と稍似た現象によつて解離するため、一時極少値を示すのではないかと考えられる。

更に珪酸ソーダの溶液を一度酸性にしてから5ccのアルミニウム溶液を加え、然る後、アンモニア水にてアルカリ性にしてアルミニウ

ムを沈澱せしめ遠心分離して液中の珪酸含量を求めると僅かな値を示した。

本実験に於て、アルカリ性に於てアルミニウムと共に沈澱せしめることによつて、殆ど完全に珪酸を沈澱分離出来ることを明らかにしたが、コロイド及び沈澱状の珪酸のみでなく、イオン状であつたと思われる珪酸についても沈澱するため珪酸の溶存状態はまだ十分に明らかにする事は出来ないが、コロイド珪酸との共沈剤を追求し、珪酸の溶存状態を更に明らかにする所存である。

終りに臨み謹んで本研究部長大島博士に感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) 杉原健：岡大温研報，**11**，14 (1953)
- 2) 大藏武：日化，**72**，929 (1951).
I. Iwasaki, T. Katsura and T. Tarutani, Bull. Chem. Soc. Japan, **24** 226 (1951).
- 3) 大藏武：日化，**72**，928 (1951).

STUDIES ON THE AGING OF THE MINERAL WATERS (III) VARIATION OF SILICATE IN THE MINERAL WATERS

Takeshi SUGIHARA

(DIVISION OF CHEMISTRY, BALNEOLOGICAL LABORATORY,
OKAYAMA UNIVERSITY)

When silicate content is determined by the colorimetric method, the silicate content in the mineral waters and sodium silicate solution decreases in addition of ammonium hydroxide and sodium carbonate respectively, and moreover after addition of aluminium ion in the samples, when aluminium hydroxide is precipitated from ammonium hydroxide solution, total silicates in various forms are coprecipitated with it. The silicate content in the mineral waters that are kept in concentrations of 0.1~0.4 normality of sodium hydroxide showed special variations with times.
