

## 走査電子顕微鏡による湯河原温泉の温泉スケールの観察

杉山茂夫，栗屋 徹 ，平野富雄 ，大木靖衛

神奈川県温泉地学研究所\*

Scanning Electron Microscope Observation of  
CaCO<sub>3</sub> Deposits, Yugawara Geothermal Area

by

Shigeo SUGIYAMA, Toru AWAYA, Tomio HIRANO and Yasue OKI

Hot Springs Research Institute of Kanagawa Prefecture  
Hakone, Kanagawa

(Abstract)

In the Yugawara geothermal area, calcium carbonate precipitates on the wall of air pipes and delivery pipes. The calcium carbonate deposits are mostly aragonite. Calcite is very rare. The crystal forms of aragonite observed by SEM are classified into two groups, prismatic and acicular shape along c axis, respectively. Orthogonal diameter (c axis) of the crystals range from 1 to 50  $\mu\text{m}$ . The acicular crystals (1–5  $\mu\text{m}$ ) predominate at shallow depth. The prismatic crystals (5–50  $\mu\text{m}$ ) predominate at deep place. The crystal sizes tend to increase at lower temperature of thermal waters less than 80°C and also increase at deeper place more than 100m deep.

### 1. はじめに

湯河原温泉では全ての源泉がエアリフトポンプで温泉を揚湯している。図1は源泉の分布図である。それらの源泉のうち、高温の源泉には揚湯管・エア管にCaCO<sub>3</sub>の温泉沈積物（温泉スケール）が付着する。この温泉スケールの生成機構については、以下のように報告されている（北野1964，鈴木ら1971，栗屋ら1974，Oki et al.1974）。ここでは走査電子顕微鏡による温泉スケールの形態の紹介と

\*神奈川県足柄下郡箱根町湯本997，〒250-03

神奈川県温泉地学研究所報告 第16巻，第4号，63–76，1985

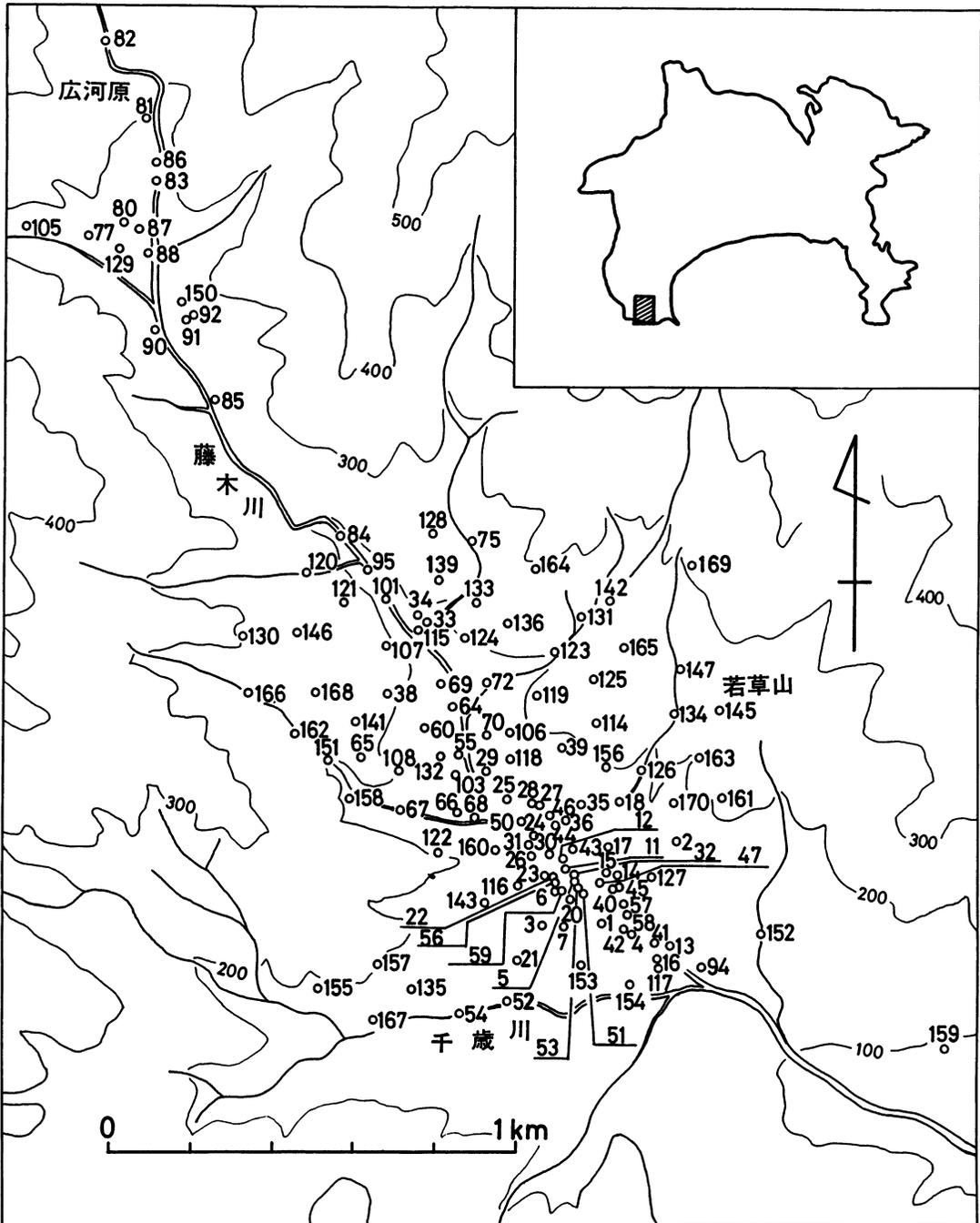


図1 湯河原温泉の源泉分布図

若干の考察を試みた。

なお、使用した走査電子顕微鏡は日本電子製 JSM-T20である。

## 2. 温泉スケールの生成機構

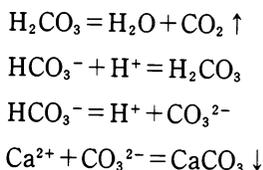
CaCO<sub>3</sub>の温泉沈積物について北野(1964a)はCaCO<sub>3</sub>を含む溶液からCO<sub>2</sub>が逸失すると、CaCO<sub>3</sub>の溶解度が低下して、CaCO<sub>3</sub>が沈殿すると指摘した。さらに北野(1964b)はCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液からCaCO<sub>3</sub>を沈殿させ、60℃以上の溶液で、Mg<sup>2+</sup>が多い場合は、aragoniteが生じ易く、それ以下でMg<sup>2+</sup>が少ない場合は、calciteが生じ易いこと等を報告した。石神ら(1977)は石灰華について研究し、Mg/Caの大きい場合、aragoniteが生じ易いこと等を報告した。

鈴木ら(1971)は、深部熱水とCaCO<sub>3</sub>(calcite)とは地下で平衡であるとして、Ca-CaCO<sub>3</sub>系の平衡定数を測定し、箱根のCaCO<sub>3</sub>が沈積する源泉について、CaCO<sub>3</sub>の生成機構を論じた。栗屋ら(1974)は湯河原温泉の温泉スケールについて鈴木らと同様の手法により、その生成機構を報告した。

Oki et al.(1974)は、湯河原温泉において、深部熱水と炭酸塩・硫酸塩の平衡定数を計算し、熱水変質作用の詳細な研究を行った。

その後、栗屋ら(1983)は、エアリフトポンプから水中モーターポンプに変更した源泉の温泉水を分析して、鈴木ら、Oki et al.の計算した深部熱水のpH、Pco<sub>2</sub>の値が正しかったことを証明した。

これらの報告から温泉スケールの生成は次の式で説明される。



CO<sub>2</sub>が低下するとH<sup>+</sup>が減少し、pHが大きくなる。そうするとHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が解離しH<sup>+</sup>を補うため、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が増加する。そのCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とCa<sup>2+</sup>が結びつき、CaCO<sub>3</sub>が沈殿する。

## 3. 温泉スケールの結晶形(鉱物)

湯河原温泉で採取した温泉スケールの状況を表1に示した。エア管・揚湯管に付着した温泉スケールの化学成分は主にCaCO<sub>3</sub>である。鉱物としては、70℃以上の源泉でほとんどがaragoniteである。calciteは60℃前後の源泉又は付着深度が深い所に生じる場合がある。

特殊な例として、YG126源泉(写真1)は温度58.5℃で、揚湯初期にaragoniteが付着し、その後calciteが付着している。北野(1964a)によると、温泉を引湯している状態からCaCO<sub>3</sub>が沈殿する場合、整流部分でcalcite、乱流部分でaragoniteが沈殿するという。YG126源泉の場合、揚湯初期はエア管と揚湯管の空隙が大きいため断続的な揚湯が続き、温泉の流れが乱流状態となりaragoniteが

表1 湯河原温泉の温泉スケールの詳細

| 源泉番号  | スケール採取深度 (m) | 泉温 (℃) | スケールの鉱物名  | 肉眼による性状 | 結晶の大きさ (直径×長さ) (μm) | 結晶の形  | 結晶間の隙 | 結晶の大きさのばらつき | 源泉への注水の有無 | 備考      |
|-------|--------------|--------|-----------|---------|---------------------|-------|-------|-------------|-----------|---------|
| YG17  | 0~6          | 78.0   | aragonite | 白色, 軟質  | (1~3)×(10~20)       | 針状    | 大     | 小           | 無         |         |
| "     | 50~55        | "      | calcite   | 褐色, 硬質  | (100×100)           | 菱面体状  | 小     | 大           | "         |         |
| YG25  | 6~11         | 86.0   | aragonite | 白色, 軟質  | (1~3)×(2~10)        | 短柱状   | 中     | 中           | "         |         |
| YG26  | 160~165      | 76.5   | "         | 褐色, 硬質  | (10~20)×(50~100)    | 柱状    | "     | 大           | "         |         |
| YG28  | 22~28        | 83.0   | "         | 白色, 軟質  | (5×10)              | "     | 大     | 小           | "         |         |
| YG31  | 0~6          | 86.5   | "         | 白色, 中軟質 | (2~4)×(5×10)        | 短柱状   | 中     | "           | "         |         |
| YG33  | 0~6          | 83.0   | "         | 白色, 中軟質 | (1~3)×(5~10)        | 針状    | 大     | "           | "         |         |
| YG36  | 0~6          | 68.3   | "         | 褐色, 硬質  | (5~20)×(10~50)      | 柱状    | 中     | 大           | "         |         |
| YG60  | 0~6          | 81.0   | "         | 白色, 軟質  | (1~3)×(5~10)        | 針状    | 大     | 小           | 有         |         |
| YG64  | 6~11         | 73.5   | "         | " , "   | (2~4)×(10~20)       | 柱状    | "     | "           | 無         |         |
| YG75  | 0~6          | 81.5   | "         | " , "   | (1~2)×(5~10)        | 針状    | "     | "           | 有         |         |
| "     | 160~165      | "      | "         | 褐色, 硬質  | (20~30)×(50~100)    | 短柱状   | 中     | 大           | "         |         |
| YG91  | -            | 76.5   | "         | 白色, 中軟質 | (2~5)×(5~10)        | 柱状    | 小     | 中           | 無         | 採取深度不明  |
| YG101 | 0~6          | 83.5   | "         | 白色, 軟質  | (2~4)×(5~10)        | 短柱状   | 大     | "           | 有         |         |
| YG107 | 6~11         | 81.9   | "         | 白色, 中軟質 | (1~3)×(5~10)        | 針状    | 中     | 小           | "         |         |
| YG115 | 0~6          | 71.0   | "         | " , "   | (2~5)×(5~20)        | 柱状    | 大     | "           | 無         |         |
| YG119 | -            | 80.0   | "         | " , "   | (3~10)×(20~30)      | "     | 中     | 中           | 有         | 採取深度不明  |
| YG120 | 28~33        | 85.5   | "         | " , "   | (2~4)×(10~20)       | "     | 大     | "           | "         |         |
| "     | 160~165      | "      | "         | 褐色, 硬質  | (30×50)             | 短柱状   | 小     | 大           | "         |         |
| YG125 | 0~6          | 88.0   | "         | 白色, 中軟質 | (1~3)×(10~20)       | 針状    | 大     | 小           | "         |         |
| "     | 165~171      | "      | "         | 褐色, 硬質  | (50×100)            | 短柱状   | 小     | 大           | "         |         |
| YG126 | 0~0          | 58.5   | "         | 白色, 軟質  | (1~3)×(5~10)        | 針状    | 大     | 小           | 無         | 湯初期(内側) |
| "     | "            | "      | calcite   | 黄色, 硬質  | (100~200)×(100×200) | 菱面体状  | 小     | "           | "         | 湯後期(外側) |
| YG128 | -            | 87.0   | aragonite | 褐色, 硬質  | (2~3)×(10~20)       | 柱状    | 中     | 中           | 有         | 採取深度不明  |
| YG132 | 0~6          | 64     | "         | 褐色, 中硬質 | (2~10)×(20~50)      | "     | "     | "           | 無         |         |
| YG133 | 28~33        | 74.2   | "         | 白色, 中軟質 | (2~5)×(20~30)       | "     | 大     | 小           | 有         |         |
| YG141 | 17~22        | 81.2   | "         | 白色, 軟質  | (2~5)×(10~20)       | "     | "     | 中           | "         |         |
| YG151 | 0~6          | 86.8   | "         | 白色, 中軟質 | (2~3)×(5~10)        | 短柱状   | 中     | "           | 無         |         |
| YG164 | 17~22        | 78.0   | "         | 白色, 軟質  | (2~5)×(10~20)       | 柱状    | 大     | "           | "         |         |
| YG166 | -            | 76.2   | "         | 白色, 中軟質 | (2~3)×(10~20)       | "     | "     | "           | "         | 採取深度不明  |
| YG168 | 6~11         | 88.0   | "         | " , "   | (2~5)×(5~20)        | "     | "     | "           | 有         |         |
| YG32  | 分湯槽          | 63.0   | calcite   | 褐色, 硬質  | (50~100)×(100~200)  | 菱面体柱状 | 中     | 小           | 無         |         |
| YG86  | "            | 49.0   | gypsum    | 白色, 硬質  | (30~50)×(50~100)    | 短柱状   | 小     | "           | "         |         |

生じる。

その後、ある程度スケールが付着すると、整流状態に変わるため calcite が付着するものと考えられる。

北野 (1964b) は  $Mg^{2+}$  が多く、高温の温泉から aragonite が生じ易いと報告している。湯河原温泉では温泉中の  $Mg^{2+}$  が少ないので、aragonite を生じ易い原因は主に温泉の温度と沈殿速度であると考えられる。

#### 4. 温泉スケールの形態

結晶学的に aragonite と calcite は同質多形で、aragonite は斜方晶系に属し、calcite は六方晶系に属している。その他に  $CaCO_3$  の同質多形として vaterite があるが天然に産しない (Winchell 1956, 北野1964a)。aragonite は C 軸方向に沿った柱状又は針状の結晶体形を示し、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$  面の発達が目立つ (写真 2～5)。calcite は菱面体状 (写真 6, 7) 又は  $\{1010\}$  面の短柱状 (写真 8) の結晶体形を示している。aragonite の結晶の大きさは、針状結晶が最も小さく  $\{001\}$  面 (C 軸に直径方向) の直径は  $1 \sim 3 \mu m$ 、ついで柱状結晶の  $\{001\}$  面の直径は  $2 \sim 5 \mu m$ 、柱状～短柱状結晶の  $\{001\}$  面の直径は  $5 \sim 50 \mu m$  である。

菱面体状の calcite の結晶は最も大きく、 $\{0001\}$  面の直径は  $50 \sim 200 \mu m$  である。

温度が高く aragonite が短期間に厚く付着する源泉のスケールの表面 (源泉が流れている面) は滑らかである (写真 9, 10)。これは揚湯を停止した時、急速に冷却され、しかも高度の過飽和状態のため非晶質の  $CaCO_3$  が aragonite の隙間を充填したものと考えられる。それらの内部は写真 11, 12 のとおり柱状又は針状の結晶が発達し、空隙が多く軟らかい。

#### 5. 温泉スケールの硬さ

スケールの硬さは結晶の大きさと空隙の大小によって決まる。写

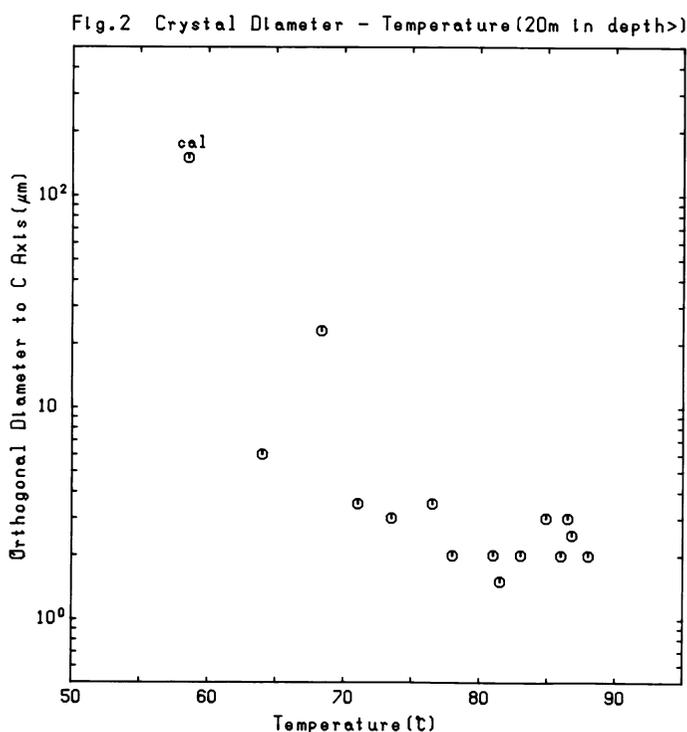


図2 温泉スケールの結晶の大きさと温泉の温度 (深度20m以浅)

真13, 14, 15, 16は結晶が大きく硬い。写真9, 10は表面のため、空隙がないので硬いが内部は軟かい。硬質のスケールは、温度が高い源泉では深い部分に付着し、温度が低い源泉では地表付近に付着するが多い。

肉眼で見ると軟質のスケールは白色で、硬質のスケールは茶褐色である。粟屋ら（1983）の分析値によると、褐色のスケールは白色のスケールよりFeが非常に多い。北野（1984a）によると、CaCO<sub>3</sub>を沈殿させる温泉は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oも沈殿させる。CO<sub>2</sub>の逸散が急激であれば、先にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oが沈殿し、遅れてCaCO<sub>3</sub>が沈殿する。そのためFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oと混合せず、白色のCaCO<sub>3</sub>の沈殿物が生じるといふ。軟質のスケールは地表付近で急激に晶出するため、白色になり、硬質のスケールは徐々に晶出するため、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>Oと混合し、茶褐色になるものと考えられる。

## 6. 考 察

結晶の大きさと沈殿速度は密接な関係があり、一般に沈殿速度が大きい（過飽和の程度が大）ほど結晶が小さく、沈殿速度が小さい（過飽和の程度が小）ほど結晶が大きく生長する。

そこで結晶の大きさと泉温、スケール付着深度の関係をみることにする。結晶はほとんどがaragoniteでC軸方向の柱状又は針状の形をしているため、大きさの基準はC軸と直角方向{001}面の直径とする。電顕による粒子の測定は標準物質を使用することが望ましいが、通常の走査電顕の場合、真の値に対し±5%の誤差（日本電顕学会、1983）であるので、μm単位の測定では標準物質を使用しなくても差し支えない。

図2は深度20mより浅い部分に付着したスケールの結晶の大きさと泉温の関係を示したものである。地表付近で付着したスケールでは泉温が低い程、大きい結晶（短柱状、菱面体状）が生じ易い。これは過飽和の程度が小さいため、沈殿速度が遅いことによる。図3は75℃以上の源泉について、結晶の大きさ

Fig.3 Crystal Diameter - Depth (75t<)

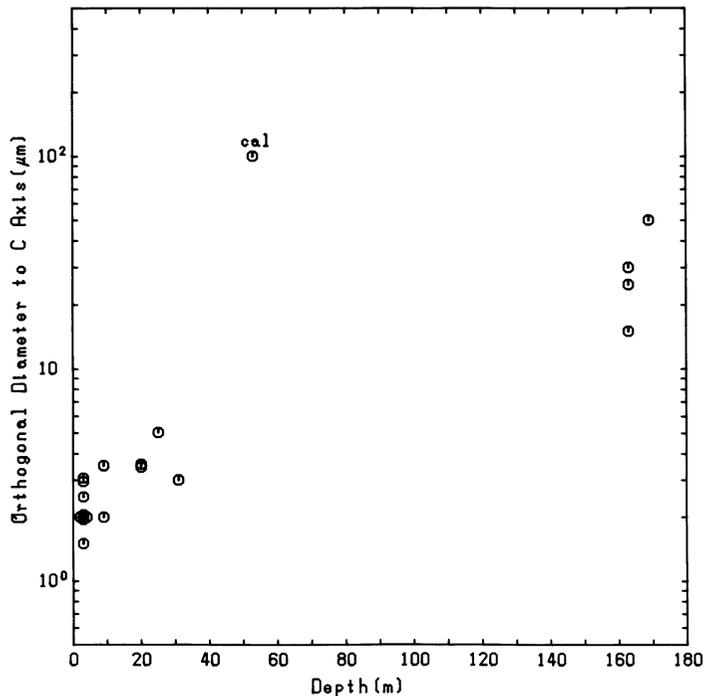


図3 温泉スケールの結晶の大きさと付着深度（泉温75℃以上）

と付着深度との関係を示したものである。ほとんどの源泉で地表付近に小さい結晶(針状, 柱状)のスケールが付着する。源泉によっては深部に大きい結晶のスケールが付着する。図2, 図3中の calcite は菱面体状しているため厳密な比較はできないが, aragonite より大きい結晶を生じ易いと思われる。

図4は湯河原温泉の深度別のスケール付着状況の概念図である。

図5は湯河原温泉の地下熱水が地表に揚湯された場合の pH,  $\log P_{CO_2}$  の変化を示す(栗屋ら, 1974)。

図5からスケールが付着するためには pH で1以上上昇し,  $\log P_{CO_2}$  が1.5~2以上低下する必要がある。さらに, 図3の付着深度と結晶の関係から, 深部では結晶が大きく, 過飽和の程度が小さく, 浅部では結晶が小さく過飽和の程度が大きいと考えられる。それらをもとに図4の源泉のスケール付着の特徴を説明できる。

図4左側の源泉は湯河原温泉で最も多く, 一般に高温(80℃以上)である。これらの源泉では, 深部で  $P_{CO_2}$  があまり低下せず(pHが上昇), 地表付近で急激に  $P_{CO_2}$  が低下し(pHが上昇), 高度の過飽和になり, 結晶の小さい(針状又は柱状)白色の aragonite が付着するものと考えられる。

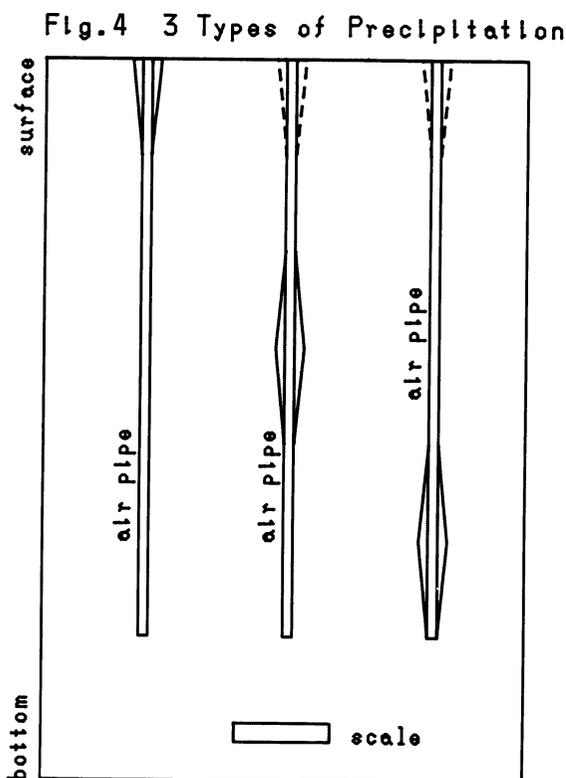


図4 温泉スケールの深度別付着状況の概念図

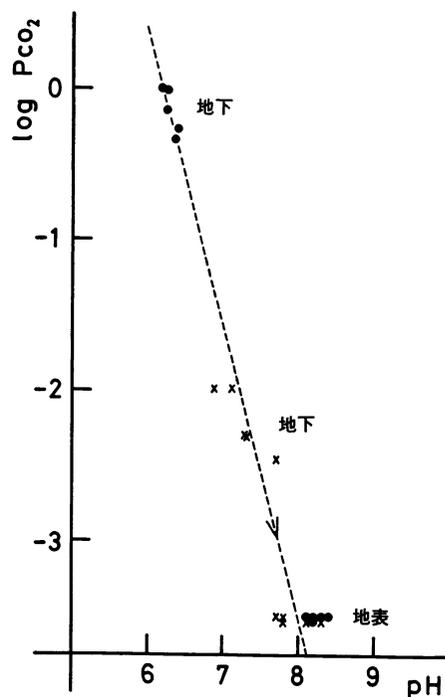


図5 湯河原温泉の地下熱水と地表熱水の pH- $\log P_{CO_2}$  図(栗屋ら, 1974)

- スケールの付着する源泉
- ×スケールの付着しない源泉

図4中央の源泉は左側と同様高温の源泉に多いが、井孔に冷水を注入している。これらの源泉では注水により深部で $P_{CO_2}$ がある程度低下しており、空気が入り込まれるため、揚湯途中で $CaCO_3$ が沈殿できる $P_{CO_2}$ に達し、徐々に付着するため、結晶の大きい（柱状、短柱状）茶褐色の aragonite（calcite は少ない）が付着する。

図4右側の源泉はやや温度が低い（70～80℃）。これらの源泉では孔井自体に地下水が混入しており、エア管から空気が入り込まれる所（末端）で $CaCO_3$ が沈殿できる $P_{CO_2}$ に達し、図4中央と同様のスケールが付着する。

表2 湯河原温泉の温泉スケールの状況

| 泉 温     | 注水の有無 | 付着深度 | 鉱 物                  | 結晶の<br>大きさ | 結晶の<br>形     | 肉眼による性状           | 源泉数 |
|---------|-------|------|----------------------|------------|--------------|-------------------|-----|
| 80℃以上   | 無     | 浅    | aragonite            | 小          | 針 状<br>柱 状   | 白色、軟質             | 多   |
| 80℃以上   | 有     | (浅)  | aragonite            | 小          | 針 状<br>柱 状   | 白色、軟質             | 中   |
|         |       | 中 深  | aragonite<br>calcite | 大          | 短柱状<br>菱面体状  | 褐色、硬質             |     |
| 70℃～80℃ | 無     | (浅)  | aragonite            | 小、大        | 柱 状<br>短 柱 状 | 白色軟質、褐色硬質         | 少   |
|         |       | 深    | aragonite<br>calcite | 大          | 短柱状<br>菱面体状  | 褐色、硬質             |     |
| 70℃以下   | 無     | 浅    | aragonite<br>calcite | 大、小        | 柱 状<br>菱面体状  | 褐色硬質、白色軟質<br>褐色硬質 | 少   |

付着深度の（ ）は付着しない場合もあることを示す

## 7. まとめ

湯河原温泉の温泉スケールを電顕により、その結晶の大きさと形態について観察した。その結果、結晶の大きさと形態は温泉の温度と付着深度に密接な関係があり、次のとおりである。

温度が80℃以上の源泉は、結晶が小さく（1～5 μm）、針状又は柱状の aragonite が地表付近に付着する。これらの源泉のうち、温泉揚湯中注水されている場合は、結晶が大きく（5～50 μm）、柱状又は短柱状の aragonite がエア管の途中に付着する。

温度70～80℃の源泉では、結晶が大きく、柱状又は短柱状の aragonite がエア管の先端付近に付着する。

温度が70℃以下の源泉ではスケールが付着しない場合が多い。スケールが付着する場合は、結晶が大きく、菱面体状の calcite（又は短柱状の aragonite）が地表付近（分湯槽も含む）に付着する。表2はこれらをまとめたものである。

## 8. 謝 辞

小田原保健所 迫 茂樹主任技師、石井義明技師には同所温泉課に蓄積された貴重な湯河原温泉の源

泉資料を提出して頂いた。足柄上保健所の久保寺公正主査には源泉の状況について教えて頂いた。

温泉地学研究所平賀士郎研究部長，小鷹滋郎専門研究員には調査及び報告書作成が円滑に進むよう御配慮して頂いた。同所大山正雄主任研究員には温泉揚湯について教えて頂いた。以上の方々に厚くお礼申し上げます。なお，この調査は神奈川県温泉地学研究所温泉等研究調査費によった。

### 参考文献

- 栗屋 徹，平野富雄，鈴木孝雄（1974）湯河原温泉の温泉沈積物，神奈川温研報告，Vol.5，No.2，67-87.
- 栗屋 徹，平野富雄，大木靖衛（1984）深部熱水のpHと炭酸ガス分圧，神奈川温地研報告，Vol.15，No.5，65-72.
- Berr,L.G. and Mason,B (1961) Mineralogy, Modern Asia Editions.
- Deer,W.A. ,Howie,D.A. and Zussman,J.(1962) Rock Forming Minerals, Vol.5, Non-Silicates, Longman.
- 石神 工，鈴木勸子（1977）石灰華の結晶形に関する因子，地球化学，Vol.11，No.1，9-13.
- 北野 康（1964a）温泉に産出する炭酸カルシウム沈積物の化学（その1），温泉工学会誌，Vol.2，No.1，44-49.
- 北野 康（1964b）温泉に産出する炭酸カルシウム沈積物の化学（その2），温泉工学会誌，Vol.2，No.2，99-103.
- 日本電子顕微鏡学会関東支部（1983）走査電子顕微鏡の基礎とその応用，共立出版.
- Oki,Y. ,Hirano,T. and Suzuki,T.(1974) Hydrothermal metamorphism and vein minerals of the Yugawara geothermal area, Japan, Water-Rock interaction, Proceeding of international symposium on water-rock interaction at Prague, Czechoslovakia, 1974, 209-222.
- 鈴木孝雄，平野富雄，田嶋綾子，大木靖衛（1971）箱根温泉沈殿物の生成条件について，神奈川温研報告，Vol.2，No.3，121-132.
- Winchell,A.N. (1955) Elements of Optical Minereralogy Part II, Wilery,J&Sons, Inc.

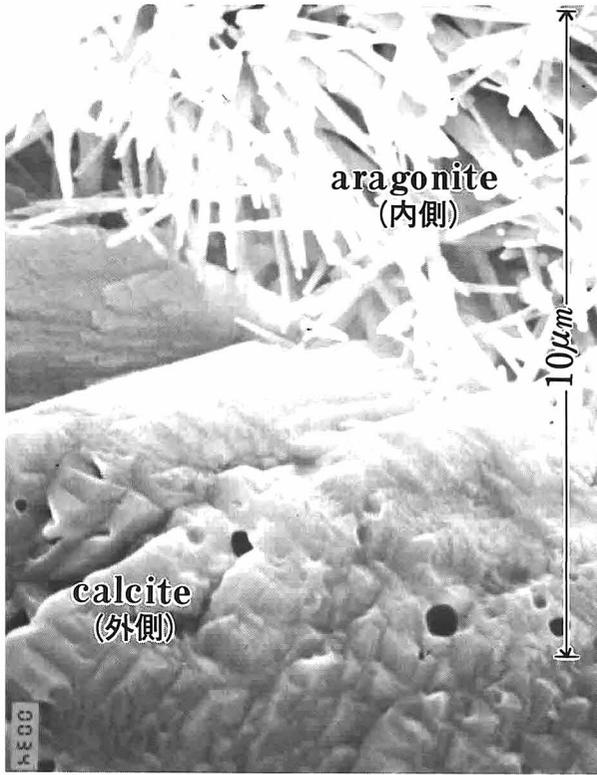


写真1 YG126号源泉 (0-6 m) のスケール



写真2 YG17号源泉 (0-6 m) のスケール (aragonite)

写真3 YG25号源泉 (6-11m) のスケール (aragonite)

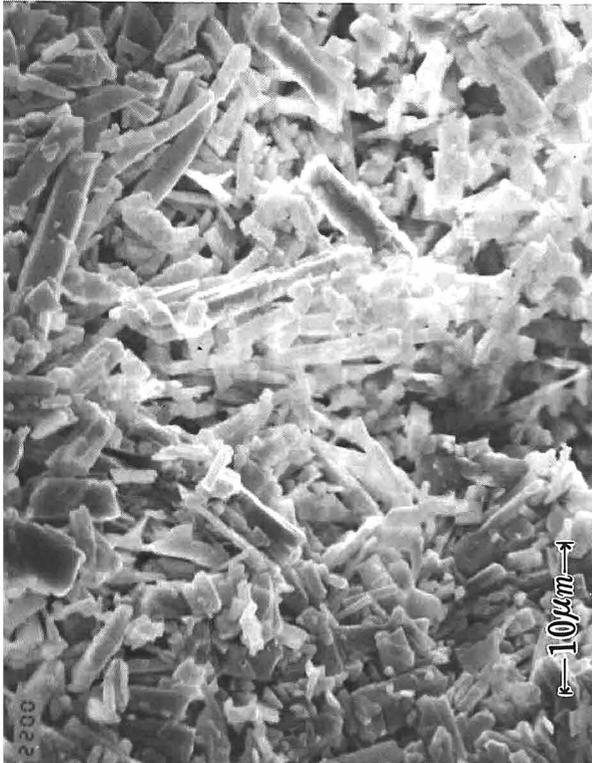
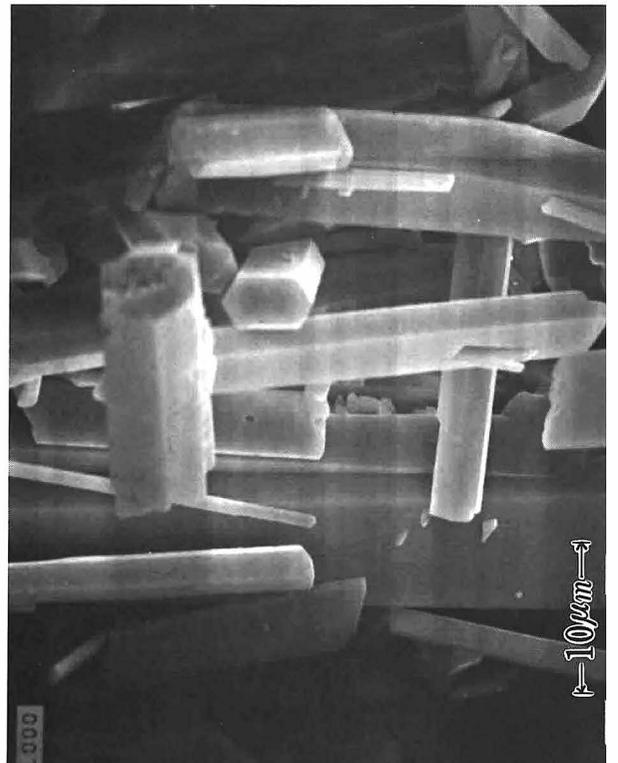


写真4 YG28号源泉 (22-28m) のスケール (aragonite)



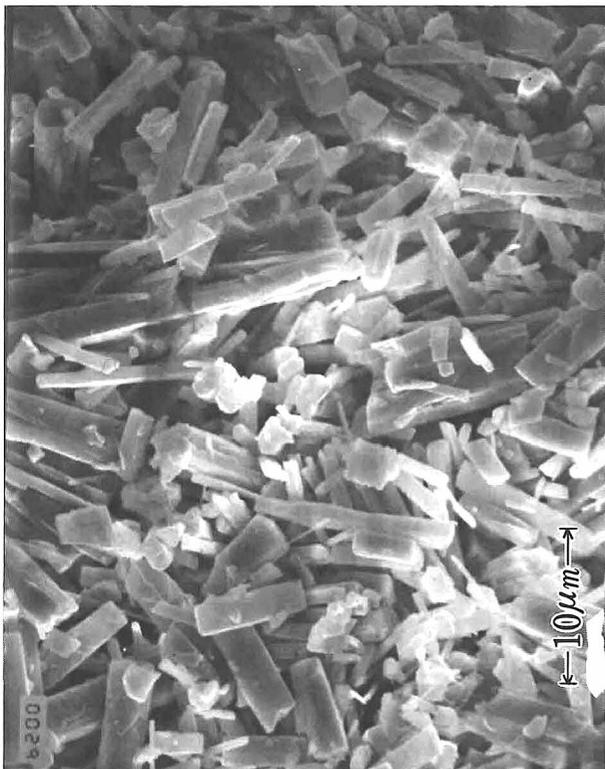


写真5 YG168号源泉（6-11m）のスケール（aragonite）

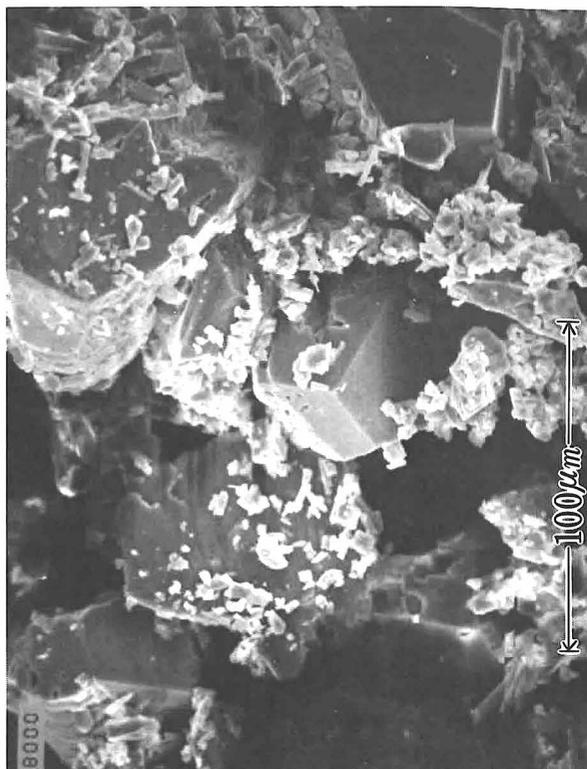


写真6 YG17号源泉（50-55m）のスケール（calcite）

写真7 YG32号源泉（分湯槽）のスケール（calcite）



写真8 YG126号源泉（0-6 m）のスケール（calcite）

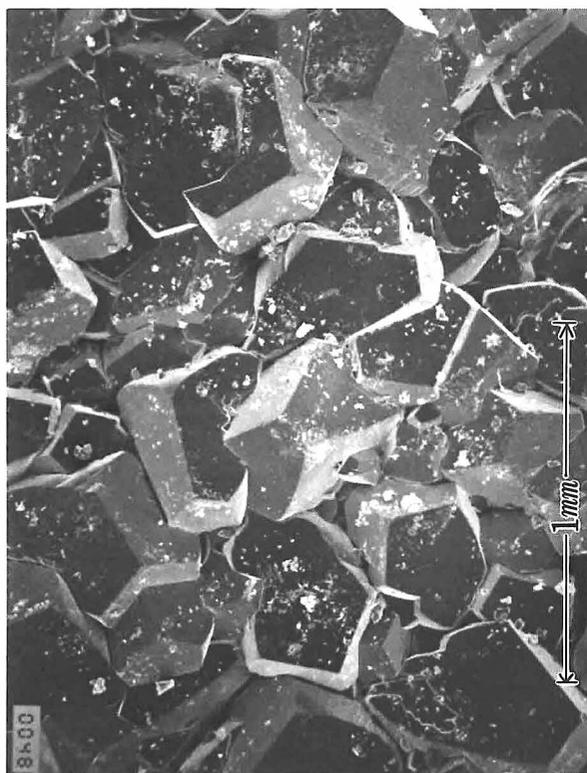




写真9 YG107号源泉 (6-11m) のスケールの表面 (aragonite)

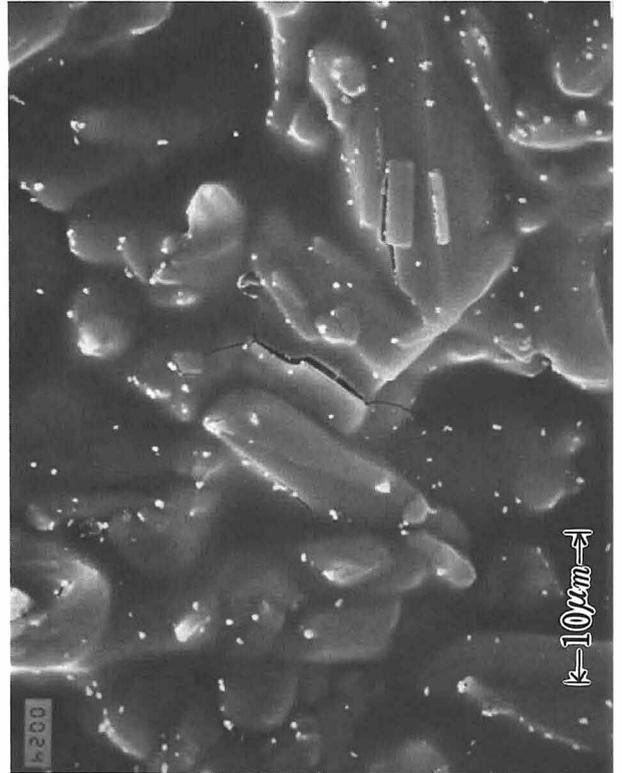


写真10 YG141号源泉 (17-22m) のスケールの表面 (aragonite)

写真11 YG107号源泉 (6-11m) のスケールの内部 (aragonite)

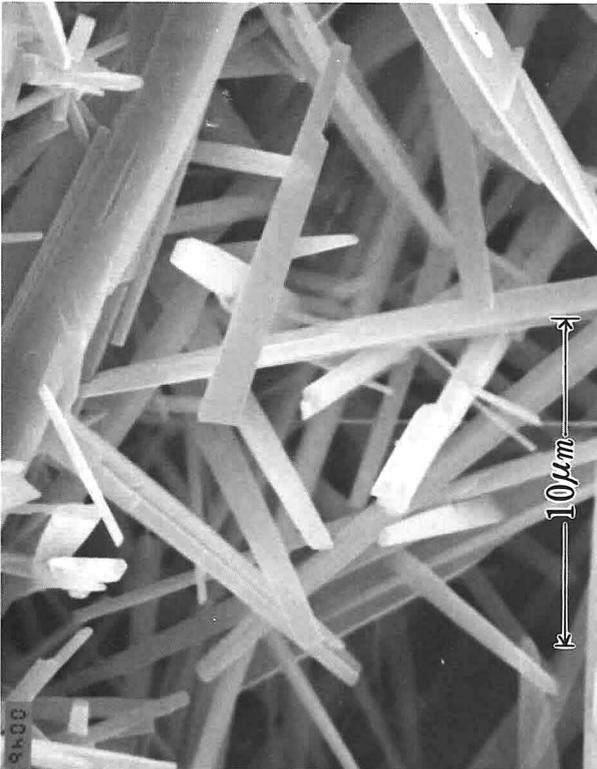


写真12 YG141号源泉 (17-22m) のスケールの内部 (aragonite)

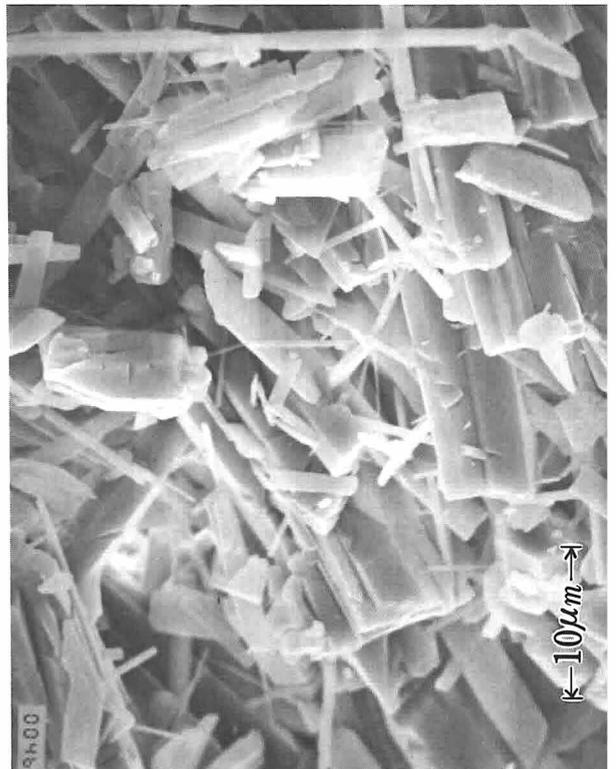




写真13 YG26号源泉 (160-165m) のスケール (aragonite)



写真14 YG136号源泉 (0-6m) のスケール (aragonite)

写真15 YG75号源泉 (160-165m) のスケール (aragonite)

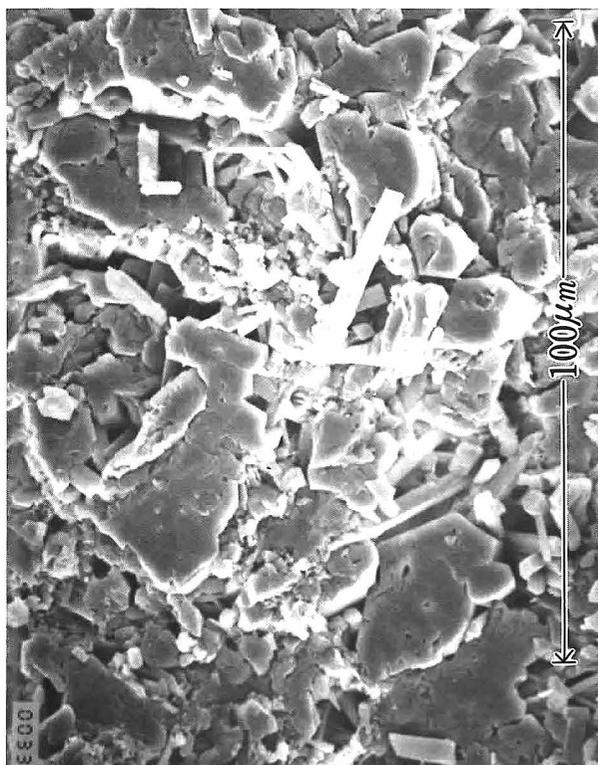


写真16 YG120号源泉 (160-165m) のスケール (aragonite)

