

## トムラウシ温泉における石灰華のX線回折による 鉱物学的・地球化学的研究

三浦 裕行<sup>1)</sup>・金井 豊<sup>2)</sup>・青木 正博<sup>2)</sup>・岡崎 智鶴子<sup>2),3)</sup>・三田 直樹<sup>2)</sup>

Mineralogical and geochemical studies on travertines  
at Tomuraushi hot spring by X-ray diffraction analysis

Hiroyuki MIURA<sup>1)</sup>, Yutaka KANAI<sup>2)</sup>, Masahiro AOKI<sup>2)</sup>,  
Chizuko OKAZAKI<sup>2),3)</sup>, and Naoki MITA<sup>2)</sup>

### はじめに

北海道上川郡新得町にあるトムラウシ温泉は、標高約700 mの大雪山国立公園内にあり、十勝支庁の北西部、帯広市から車で約2時間の所に位置している(図1参照)。北海道の中央部には大雪山、石狩岳、十勝岳などがあり、このため東大雪の山々や十勝岳連邦の登山口となっている。また、すぐ近くには全国で5ヶ所しかない保全地域の一つである十勝川源流部原生自然環境保全地域がある。

このトムラウシ温泉には国民宿舎「東大雪荘」があるが、その公園内には源泉貯湯槽、神社、高さ1.4 mほどの噴泉塔や2つの小さな噴泉塔もあって、観光名所となっている(図2)。筆者らはこの地熱地帯を調査する中で、かつての熱水活動と思われる痕跡や犬牙状・魚卵状の石灰華を見出し、これを初めて報告した(岡崎ほか 2011, 2012)。本研究では、これらの石灰華に関して更に鉱物学的・地球化学的な検討を加えたので、その結果について報告する。

### 調査地域の概要

調査地域の地質に関しては、既に岡崎ほか(2012)などで報告しているので、ここでは概要を述べるにとどめる。トムラウシ温泉はユートムラウシ川の上流に位置し、周辺には十勝火砕流堆積物の溶結凝灰岩などが分布している。一部に柱状節理も見られ、溶結凝灰

岩層にはN40°E方向にいくつかの断層があるとされる(十勝の自然史研究会編 2000; p.232-233)。調査地域では、これらの断層が関係するのかわからないが、小さな割れ目から湧水が出ている様子も観察されている。道路沿いには岡崎ほか(2011, 2012)などで報告した柵状になった犬牙状や魚卵状の石灰華が見られている。

東大雪荘の温泉水の水質に関しては、(榊岸本医科学研究所が調査した温泉分析書(平成20年9月30日)によると、泉温91.2℃(気温16℃)、自然湧出量 毎分140ℓ、無色透明、無味、微弱硫化水素臭、pH 8.1、

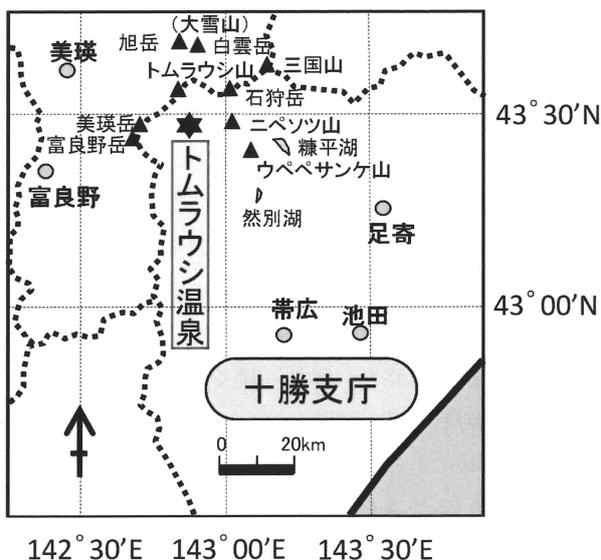


図1. トムラウシ温泉の位置図  
Fig.1. Location map of the Tomuraushi hot spring

1) 北海道大学大学院理学研究院 〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西8丁目  
Graduate School of Science, Hokkaido University, N10 W8, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan  
2) 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 〒305-8567 つくば市東1-1-1 つくば中央第7  
Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Central 7,  
Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan  
3) 十勝の自然史研究会  
Tokachi Society for Study and Education of Natural History

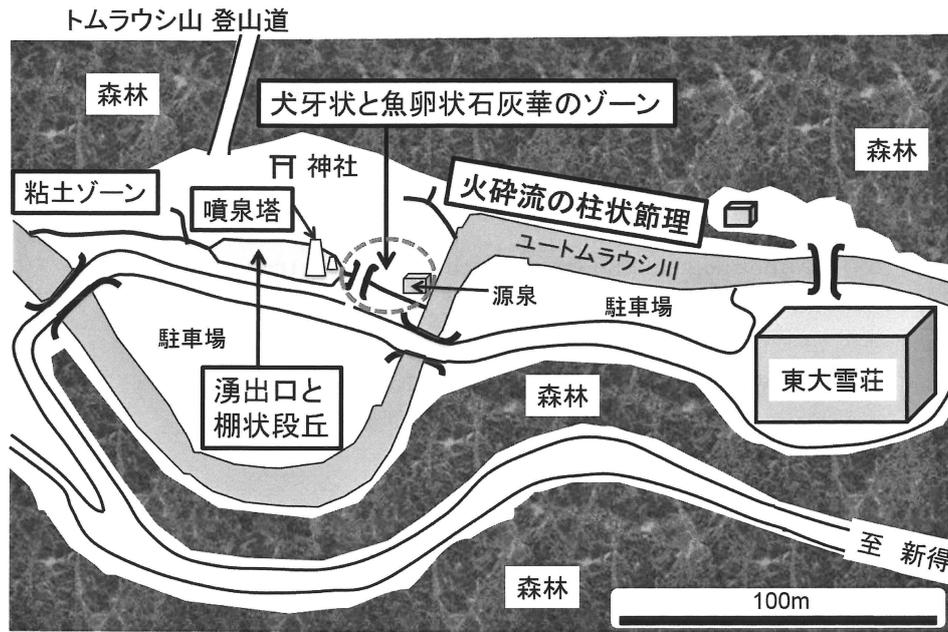


図2. トムラウシ温泉の公園内の概略図  
Fig.1. Outline of the garden in the Tomuraushi hot spring

密度0.9994 (20°C/4°C), 蒸発残留物1.271 g/kg (110°C) とされ, 陽イオンでは $\text{Na}^+$  363.5 ppm,  $\text{K}^+$  14.2 ppm,  $\text{Mg}^{2+}$  3.9 ppm,  $\text{Ca}^{2+}$  8.1 ppm, 陰イオンでは $\text{F}^-$  2.1 ppm,  $\text{Cl}^-$  319.3 ppm,  $\text{SO}_4^{2-}$  37.6 ppm,  $\text{HCO}_3^-$  375.5 ppm,  $\text{HS}^-$  0.9 ppm などを含み, ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉と報告されている.

### 試料と分析装置

当該地域は大雪山国立公園内であるために, 試料採取は規制されている. このため, 本研究では環境省自然保護官ならびに町の職員などの立ち会いの下で, 指導・確認を受けつつ試料採取を行った. 国民宿舎「東大雪荘」に行く道路から神社へ続く道路に, 柵状になった犬牙状の石灰華が見られている. この石灰華は多層のテラス状にもなっており, 2 m程の小高いマウンドとなっている. さらにマウンド下部には魚卵状石灰華が見られる (図2を参照). これらの犬牙状ならびに魚卵状の石灰華のかげらを拾って, 研究試料とした. 採取試料の一部の写真を図3に示した. (A) は犬牙状石灰華で, (B) は魚卵状石灰華である.

X線回折は, 試料をめのう乳鉢で微粉碎した後, マックサイエンス社製粉末X線回折装置 MX-Laboを用いて分析を行った. 分析には $\text{Cu-K}\alpha$ のX線を用い, 管球電圧を40 kV, 電流を30 mAに設定し, 連続ス

キャンで測定範囲を $10^\circ \sim 70^\circ$  ( $2\theta$ ), スキャン速度を $0.5^\circ/\text{分}$ , 測定間隔を $0.02^\circ$ で行った. また, スリット幅はDS-SS-RSをそれぞれ $1^\circ$ - $1^\circ$ - $0.15$  mmとして行った.

### 結果と考察

石灰華というのは炭酸塩沈殿物であるが, 主として炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) とカルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) とが結合した炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) が想定される. 両者の溶解度積 ( $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]$ ;  $[\ ]$  は活動度もしくはイオン濃度) は比較的小さく,  $25^\circ\text{C}$  で  $(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-9} (\text{M/L})^2$  や  $(4-5) \times 10^{-9} (\text{M/L})^2$  (Nancollas and Reddy 1971) 程度で, 水に不溶で固体として容易に沈殿する. 大気中の二酸化炭素や, 地中の植物体の呼吸や有機物分解反応で発生した二酸化炭素によって, 降雨が地下に浸透する間に重炭酸イオンや炭酸イオン濃度が増大し ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ), 一方で地下の間隙水では岩石溶解等でカルシウムイオンが生じるので重炭酸カルシウム溶液が, また, 石灰岩が炭酸などで再溶解しても重炭酸カルシウム溶液になるので ( $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$ ), 重炭酸カルシウム溶液で条件が整えば, 岩石中の空隙などに容易に微細な炭酸カルシウムの沈殿が形成されるであろう. 一方, 熱水でも重炭

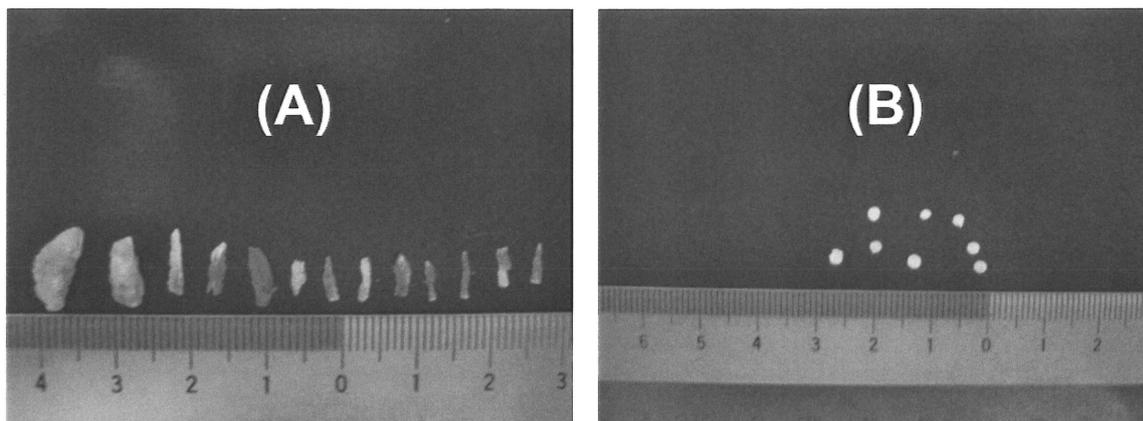
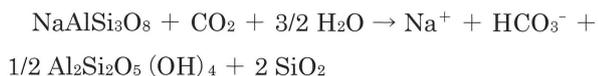


図3. 採取した研究試料の一部 (A) 犬牙状石灰華 (B) 魚卵状石灰華  
 Fig.3. Examples of samples in this study (A) Dog-tooth travertine and (B) oolitic travertine

酸カルシウム溶液から上昇移動に伴って炭酸塩（炭酸カルシウム）が析出し、緻密な構造のトラバーチン（travertine）や柔らかいトゥファ（tufa）などと呼び分けられているものの、同じ石灰華が形成される（ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ）。炭酸塩にはこの他に、珊瑚や貝殻に代表されるような生物起源のものも存在するが、当地域での石灰華は熱水系の絡んだ無機化学的な沈殿物と考えられる。大きな石灰華は、我が国においては北海道の長万部町の二股ラジウム温泉（青木・目代 2008, p.82-83）や長野県の湯俣噴泉丘の湯（高野ほか 1977）などが知られている。

化学反応としては、地下で二酸化炭素を含む熱水において、岩石-水反応、例えば岩石として広く分布し反応しやすい曹長石を例にとって示すと、二酸化炭素との反応で、



により、重炭酸イオンと粘土鉱物の一つカオリナイトが生成する。カルシウムイオンと結合した重炭酸カルシウム溶液が炭酸カルシウムを沈殿するためには、一般に溶液は炭酸カルシウムに関して溶解度以上の過飽和状態であることが必要で（酒井ほか 1983, 金井 1989, 佐々木ほか 2009）、移動して圧力や温度などの条件が変化すると、



などの反応によって、二酸化炭素の脱気、pHの上昇などを伴いながら炭酸カルシウムの沈殿が起こる。

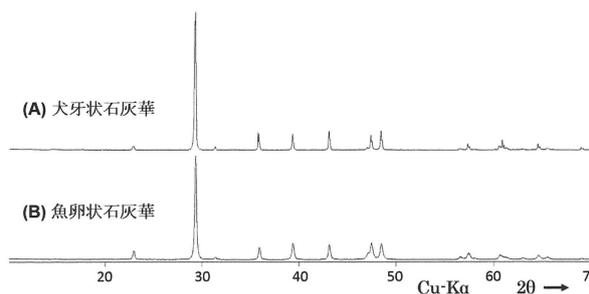


図4. X線回折パターン (A) 犬牙状石灰華 (B) 魚卵状石灰華  
 分析条件は本文を参照のこと  
 Fig.4. X-ray diffraction patterns for (A) dog-tooth and (B) oolitic travertines. Analytical conditions are shown in the text.

本研究で得られた石灰華の粉末X線回折のパターンを図4に示した。(A)は犬牙状石灰華の試料であり、(B)は魚卵状石灰華の試料である。粉末X線回折パターンから得られたd値、強度などのパラメータを結晶のミラー指数と共に表1に示した。いずれのパターンでも、方解石の特徴である $d=3.04 \text{ \AA}$ （図4では $2\theta=29.3^\circ$ ）の強いピークが見られており、これの結果は、これらが方解石であることを示している。また、結晶性の物質および材料の同定に用いられる粉末回折データを収集したICDDの方解石のデータベースの結果と比較的良好一致を見せた。これらにおける格子定数を表2に示したが、犬牙状石灰華と魚卵状石灰華とは、ほぼ一致していることがわかる。

更に詳しく見ると、(A)犬牙状石灰華では回折線の切れ込みが深く、高角領域で $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ による回折ピークがはっきりと識別できており、水溶液中でのびのび育った結晶らしい結果となっている。一方、

表1. トムラウシ温泉における石灰華のX線回折結果  
Table 2. Results of X-ray diffraction analysis for travertines taken from the Tomuraushi hot spring

ミラー指数			(A) 犬牙状石灰華			(B) 魚卵状石灰華		
h	k	l	d(obs)/Å	d(calc)*/Å	I/Io	d(obs)/Å	d(calc)**/Å	I/Io
1	0	2	3.878	3.859	3	3.867	3.856	9
1	0	4	3.047	3.038	100	3.043	3.037	100
0	0	6	2.850	2.846	2	2.849	2.845	3
1	1	0	2.505	2.498	11	2.498	2.496	13
1	1	3	2.289	2.287	10	2.287	2.286	17
2	0	2	2.097	2.097	15	2.097	2.095	16
2	0	4	1.930	1.929	2	1.928	1.928	7
1	0	8	1.915	1.914	9	1.914	1.913	17
1	1	6	1.878	1.877	14	1.877	1.876	16
2	1	1	1.627	1.628	1	1.626	1.626	3
2	1	2	1.606	1.606	4	1.605	1.605	7
1	0	10	1.588	1.588	1	1.589	1.587	1
2	1	4	1.527	1.527	3	1.526	1.526	5
2	0	8	1.520	1.519	6	1.518	1.518	3
1	1	9	1.511	1.511	2	1.510	1.510	2
2	1	5	1.474	1.475	1	1.473	1.474	2
3	0	0	1.441	1.442	4	1.441	1.441	5
0	0	12	1.422	1.423	2	1.422	1.423	3
2	1	7	1.358	1.358	2	1.357	1.357	2

\* (A)犬牙状方解石のd値はa=4.995(1), c=17.074(5)Åにより計算

\*\* (B)魚卵状方解石のd値はa=4.9914(8), c=17.071(4)Åにより計算

表2. 石灰華の格子定数  
Table 2. Lattice constants of travertines

試料 格子定数*	(A) 犬牙状石灰華	(B) 魚卵状石灰華
	a軸 / Å	4.995(1)
c軸 / Å	17.074(5)	17.071(4)

\*: 三方晶系の格子定数を六方格子で表示

魚卵状石灰華では回折線の切れ込みが悪くピークの鮮鋭さを欠いており、結晶格子に歪みが残留しているためと考えられる。

一般に炭酸カルシウムには、天然では方解石(カルサイト: calcite)、あられ石(アラゴナイト: aragonite)の2種がある。カルシウムの代わりに同族のマグネシウムが入ることもあり、Ca:Mg=1:1の複塩はドロマイト(dolomite)と呼ばれ、規則的な結晶構造ではないものはプロトドロマイト(protodolomite)と呼ばれる(Ohde and Kitano 1981, 北野 1990)。マンガンを含む石灰華もあり、湯俣温泉での石灰華でMnCO<sub>3</sub>を20%(モル比率)のものも報告されている(高野ほか 1977)。結晶系は、方解石が三方晶系(trigonal)、あられ石が斜方晶系(9配位)であり、六方晶系のファーテライト(バテライト: vaterite)という結晶もあるが、天然では見いだされない。方解



図5. 塊状の魚卵状石灰華の拡大写真

Fig.5. Close-up view of massive oolitic travertine

石とあられ石とではこのように結晶系が異なるので、X線回折によって両者の区別が可能である。すなわち、先に述べたように方解石では、 $d=3.04\text{Å}$ のほかに $d=2.29, 2.10\text{Å}$ などのピークパターンが認められるが、あられ石では $d=3.40\text{Å}$ が一番大きく、ほかに $d=2.70, 1.98\text{Å}$ などのピークパターンとなるために方解石とは区別される。図4を見てわかるように、あられ石に該当するピークは明らかに測定されず、方解石であることは明らかである。

本研究試料の方解石は三方晶系であり、マッチ箱を押しつぶしたような細長い平行四辺形の結晶がよく見られる。犬牙状の石灰華は無色透明で、細長い平行四辺形の結晶が集合して柵状の塊となっており、その形状からも方解石と推察できる。結晶の大きさは幅1~4 mm、長さは4 mm~12 mm程度で、細かい方解石の柱状結晶が犬牙状に集合して成長したものであろう(図3(A)参照)。

一方、トムラウシ温泉で新たに著者らが報告した魚卵状石灰華(岡崎ほか 2011, 2012)は、マウンド下部に見られており、その組成は犬牙状石灰華と同じ炭酸カルシウムである。ここの魚卵状石は白くて真円に近く、図5の塊状魚卵状石灰華の拡大写真で確認できるような層状構造が認められており、径は2 mmから4 mm程で、最大8 mmのものもあった(図3(B)参照)。

魚卵状石灰華では丸いながらも層状構造が認められていることから、このような魚卵状石灰華が生成するためには単純な細長い平行四辺形の方解石の沈殿生成だけでは説明できない。結晶格子に歪みが残留している可能性も推察された。従って、結晶が同心円状に成

長するためには、地表直下から上昇した沸騰泉の中で結晶核がよく転がされ、この間に同心円状に成長が進んだと考えることが妥当であろう (岡崎ほか 2012). 魚卵状石灰華の生成モデルの一例として、図6にそれを模式的に示した.

日本各地の石灰華には、方解石のみ、あられ石のみ、両者が共存、の3グループがあり、通常、地表や地下浅所のような常温常圧の条件下ではあられ石より方解石の方が安定とされているため方解石の例が多い. 佐々木ほか (2009) は青森県平川市の古遠部温泉ではあられ石のみであることを指摘しており、平野ほか (2009) は秋田県奥八郎温泉の炭酸塩センターでは方解石とあられ石とが共生していることを報告している. 化学組成が同じでも、このような異なる形態 (多形) となるのは興味深い. こうした炭酸塩については、既に北野 (1990) が様々な観点から詳細にまとめており、炭酸塩の産状や性状、生物サンゴについても多くの研究報告がある (例えば、松本 2001, 川幡・鈴木 2004, 大出・吉村 2006等).

これまでの研究から、炭酸塩において方解石とあられ石の多形を支配する要因として、温度、飽和度、pH、共存成分のイオン半径等が挙げられている (北野 1990). 特にあられ石を形成しやすい共存成分としては、硫酸イオンやマグネシウムイオン、マンガンイオン等が指摘されている (北野 1990, 佐々木ほか

2009). どのような結晶形となるかは、母液の化学組成 (無機・有機を含む共存不純物の種類や濃度)、温度、生成速度などが影響するとされ (北野 1990, 2004), マグネシウム, 銅, 亜鉛イオンなどが少量共存するとあられ石形の, 多量だと方解石形の沈澱を形成しやすく, 逆にバリウム, 鉛イオンやアルカリ金属イオン等は少量だと方解石形の, 多量だとあられ石形の炭酸カルシウムを形成しやすいという. 硫酸根はあられ石形の, フッ化物, 塩化物, 臭化物, リン酸, ホウ酸, ケイ酸イオン等は方解石形の沈澱を形成しやすくする. また, 生成速度が大きいとあられ石形を形成しやすい傾向にある. 本地域では方解石の石灰華であったが, 当時の温泉水の水質や生成環境は不明であるものの, 現在の水質は, 陽イオンでは  $\text{Na}^+$  363.5 ppm, 陰イオンでは  $\text{Cl}^-$  319.3 ppm,  $\text{SO}_4^{2-}$  37.6 ppm,  $\text{HCO}_3^-$  375.5 ppm のナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉とされているので, 硫酸根が塩化物イオンや炭酸イオンの1/10程度しかないことも関係しているのかも知れない.

また, 石灰華を形成するとき他の微量元素を取り込む性質を有するため, それらの微量元素組成や同位体組成から過去の形成環境や水温, 水質などを推測できることが指摘されている (金井 2007). 炭酸塩結晶でのアクチニドの取り込みについての研究例 (Balboni et al. 2015) があり, 地下では岩石の割れ

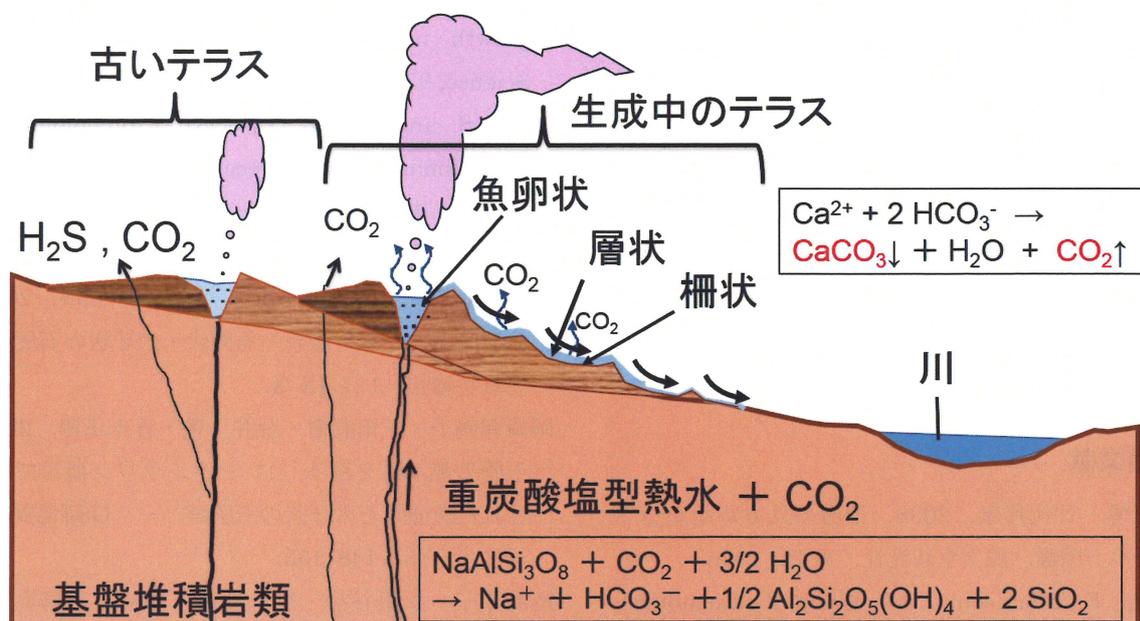


図6. 魚卵状石灰華の生成モデルの一例  
Fig.1. An example of formation model of oolitic travertine

目を地下水等が通過する際に形成された方解石中のウラン系列核種の非平衡研究から充填物の生成年代を明らかにした研究例もある (Suksi et al. 2001, Blyth et al. 2004). このようなことから、今後、微量元素組成やウラン系列核種組成の研究を進める機会があれば、当地域の熱水系に関する更なる情報が得られることが期待される。

### まとめ

トムラウシ温泉における犬牙状と魚卵状の炭酸塩の産出について、岡崎ほか (2011, 2012) など初めて報告したが、その鉱物学的・地球化学的な検討を行った。

柵状になった犬牙状や魚卵状の炭酸塩をX線回折装置によって結晶学的に解析したところ、方解石であることが判明した。方解石は地表面ではあられ石よりもより安定なために、結晶学的に方解石として存在しているものと見られる。魚卵状石灰華は層状構造が認められており、地表直下から上昇した沸騰泉の中で、よく転がされたために同心円状に成長が進んで形成されたと考えられた。

柵状になった犬牙状や魚卵状の石灰華は、長い年月をかけて生成したものと考えられ、貴重な財産である。また、当地域はトムラウシ山の登山道があり、宿が近いこともあって多くの登山者や観光客が訪れている。既に多くの方々が訴えており繰り返しとなるかも知れないが、石灰華の重要性の啓蒙と同時に、保護の重要性も訴えていくことが大切と考えている。

### 謝辞

本研究を行うに当たり、試料採取において環境省上士幌自然保護官事務所自然保護官の山北育実氏、新得町産業課商工観光係の野崎敬太氏、国民宿舎東大雪荘フロントの津島明司氏、十勝の自然史研究会の大石由樹子氏らのお世話になった。ここに記して、感謝申し上げる。

### 引用文献

青木正博・目代邦康, 2008. 地層の見方がわかるフィールド図鑑. 誠文堂新光社, 東京, 183p.  
Balboni, E., Morrison, J. M., Wang, Z., Engelhard, M. H. and Burns, P. C., 2015. Incorporation of Np (V) and U (VI) in carbonate and sulfate

minerals crystallized from aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151: 133-149.  
Blyth, A., Frapé, S., Ruskeeniemi, T. and Blomqvist, R., 2004. Origins, closed system formation and preservation of calcites in glaciated crystalline bedrock: evidence from the Palmottu natural analogue site, Finland. *Appl. Geochem.*, 19: 675-686.

平野伸夫・竹之下愛・土屋範芳, 2009. 秋田県奥奥八九郎温泉における炭酸塩シンター —アアラレ石・方解石共生堆積物—. *岩石鉱物科学*, 38:198-207.

金井 豊, 1989. 山梨県増富温泉における温泉沈殿物の化学組成. *地球化学*, 23:77-83.

金井 豊, 2007. 炭酸塩による放射性核種の収着に関する研究—研究の現状と課題—. *地球化学*, 41: 1-16.

川幡穂高, 鈴木 淳, 2004. 「サンゴ年輪と低緯度の海洋環境」によせて. *地球化学*, 38:223-224.

北野 康, 1990. 炭酸塩堆積物の地球化学 生物の生存環境の形成と発展. 東海大学出版会, 東京, 391p.

北野 康, 2004. 炭酸塩の化学—サンゴ年輪ワークショップに出席して. *地球化学*, 38:225-239.

松本 良, 2001. 「炭酸塩コロキウム」の組織と活動. *堆積学研究*, 50:57-58.

Nancollas, G. H. and Reddy, M. M., 1971. The crystallization of calcium carbonate II. Calcite growth mechanism. *J. Colloid and Interface Science*, 37: 824-830.

Ohde, S. and Kitano, Y., 1981. Protodolomite in Daito-jima, Okinawa. *Geochem. J.*, 15: 199-207.

大出 茂, 吉村和久, 2006. 「炭酸塩の地球化学」によせて. *地球化学*, 40: 177-178.

岡崎智鶴子・三田直樹・金井 豊・青木正博, 2011. 北海道トムラウシ温泉の魚卵状・犬牙状の石灰華. *地質学雑誌*, 117:IX-X.

岡崎智鶴子・三田直樹・金井 豊・青木正博, 2012. 十勝の熱水系を巡る (1) —トムラウシ温泉で発見された魚卵状と犬牙状の石灰華—. *GSJ地質ニュース*, 1 (5):148-153.

酒井幸子・松葉谷治・鈴木励子, 1983. 群馬県星尾鉱泉の流下による組成変化と石灰華の形成について. *地球化学*, 17:127-135.

佐々木宗健・徂来正夫・奥山康子・村岡洋文, 2009.  
CO<sub>2</sub>地中貯留に対するナチュラルアナログの可能性.  
岩石鉱物科学, 38:175-197.

Suksi, J., Rasilainen, K., Casanova, J., Ruskeeniemi,  
T., Blomqvist, R. and Smellie, J. A. T., 2001.  
U-series disequilibria in a groundwater flow route  
as an indicator of uranium migration processes.

Jour. Contam. Hydrol., 47:187-196.

十勝の自然史研究会編, 2000. 十勝の自然を歩く〔改  
訂版〕—地質あんない. 北海道大学図書刊行会, 札  
幌, 269p.

高野穆一郎・綿抜邦彦・皆川雅範, 1977. 高濃度のマ  
ンガンを含む石灰華. 温泉科学, 28:18-27.

### Summary

Oolitic and dog-tooth travertines found at Tomuraushi hot spring were studied from mineralogical and geochemical viewpoints. X-ray diffraction analysis showed that they were calcite minerals. Calcite is formed in this hot spring because it is more stable than aragonite under normal temperature and pressure conditions. Oolitic travertine shows layered structure, which suggests that it rolled in the boiling water pool from underground and grew like a concentric circle. An example of formation model is proposed.