

昭和 42 年 7 月

原 著

## 本邦酸性泉のウラン含量

東京都立大学理学部 野口喜三雄・今橋正臣

(昭和 42 年 5 月 1 日受理)

## Uranium Content of Acid Hot Spring Waters in Japan

Kimio NOGUCHI and Masayuki IMAHASHI

(Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University)

Forty water samples collected from acid hot springs in Akita, Gumma and Toyama Prefectures were analyzed for uranium by colorimetric method. The analytical results of these samples were as follows:

- 1) Water temperature 11.9-98.0°C, pH 0.7-3.0, Cl<sup>-</sup> 1-12340 mg/l, Fe<sup>2+</sup> 0.9-323 mg/l and U 0.0-38μg/l.
- 2) Tateyamajigokudani hot springs in Toyama Prefecture showed 38 μg/l of uranium, the highest value in Japan.
- 3) Between uranium and iron, and between uranium and chloride there exist linear relationships. The uranium content increased with the increasing iron or chloride content. On the other hand, the uranium decreased quickly with the increasing pH-value.
- 4) It is supposed that the solution formed by cooling from magmatic volatile matters probably was very high in hydrochloric acid and reacted with the surrounding rocks during its ascent. Uranium in acid thermal water might be derived from rocks by such a reaction.

## 1. 緒 言

わが国の温泉及び鉱泉中のウラン含量についての報告は、放射能泉及びウラン鉱床などに関連してすでに、中西<sup>1)</sup>、坂上<sup>2)</sup>、村上<sup>3)</sup>、等によってなされている。しかし、これらの報告はいずれも、炭酸を多く含有する放射能泉に限られており、酸性泉中のウラン含量及びその地球化学的考察についての報告は非常に少なく、わずかに古賀<sup>4)</sup>による別府温泉のウラン含量の報告があるにすぎない。ウランの水溶液中の溶存状態の研究から、ウランは、酸性泉及び炭酸塩を含む温泉では比較的溶存しやすく、中性付近の温泉中では溶存しにくいことが予想される。著者らは、わが国の代表的酸性泉として、秋田県玉川温泉、ふけの湯、後生掛、赤川、川原毛、宮城県鳴子温泉滝の湯、群馬県万座、香草、草津、富山県立山地獄谷等の温泉合計 10 ヶ所並び

に白根山湯釜を選び、これらについてウラン含量を測定し、酸性泉におけるウランの分布、pH、Cl、Fe との関係、およびウランの地球化学的行動について考察した。

## 2. 分析方法

- 1) 水温の測定には留点温度計を使用した。
- 2) pH の測定は比色法で行なった。
- 3) 塩素イオンの測定にはホルハルト法を採用した。
- 4) 鉄イオンはオルトフェナントロリンによる比色法で定量した。
- 5) ウラン

温泉水に現地にて硝酸を加えて持ち帰り、50 ml~2l を適当に蒸発濃縮した後、鉄(III)イオンを加え、アンモニアで pH 5~6 まで中和し、水酸化第二鉄を沈殿させウランをこれに共沈させて捕集した。この沈殿を遠心分離でとりだし、硝酸に溶解後蒸発乾固してケイ酸を不溶物となし、次に硝酸酸性にてケイ酸をろ別し、ろ液について酢酸エチルでウランを抽出した。この抽出液を蒸発乾固して溶媒を除去した後、8 N 塩酸溶液となし、K. A. Kraus ら<sup>5)</sup>の方法に従い陰イオン交換樹脂 Dowex (1×8) を用いて、ウランを吸着させトリウムから分離し、次いで 0.1 N 塩酸でウランを溶離した。ウランを含む塩酸溶液は、蒸発して濃縮した後 6 N 塩酸溶液となし、アスコルビン酸を加えて鉄を還元、続いて亜鉛末を加えてウランを4価に還元し、アルセナゾ III 水溶液及びシュウ酸を加え、6 N 塩酸で 10 ml に希釈し、2 cm のセルを用い波長 660 m $\mu$  における吸光度を測定した<sup>6)</sup>。人工的に NaCl, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を混合して、温泉水類似液を作り、これに既知量のウランを硝酸塩で加え試料と同様の処理をして、ウラン含量と吸光度の関係を示す検量線をつくり、これを用いてウラン含量を決定した。

## 3. 結果と考察

ウラン含量を測定した源泉は、秋田県玉川温泉 4、ふけの湯 1、後生掛温泉 1、川原毛温泉 1、宮城県鳴子温泉 1、群馬県万座温泉 7、草津温泉 5、香草温泉 2、及び白根山湯釜 1、富山県立山地獄谷温泉 16 の合計 40 個であった。これらの温泉水中のウラン含量の測定結果を表 1 に示す。立山地獄谷温泉の採水地は図 1 に示した通りである。この立山地獄谷温泉の一部にウラン含量の非常に高いものが存在したが、これらのうち最も含量の高い源泉は、No. 25 の水温 59.0°C、pH 1.2、Cl 5230 mg/l、U 38  $\mu$ g/l、及び No. 26 の水温 38.0°C、pH 1.2、Cl 4420 mg/l、U 29  $\mu$ g/l であった。この源泉の湧水量は非常に少なく、また温度もやや低かった。次いで含量の高いものは香草温泉・玉川温泉などであった。一方万座温泉では、空噴は U 1.8  $\mu$ g/l を示したが、これ以外の源泉や、秋田県ふけの湯、後生掛、赤川、宮城県鳴子温泉滝の湯などの温泉では U 0.1  $\mu$ g/l 以下でウランは殆ど検出されなかった。

ウラン含量と塩素及び鉄含量との関係をそれぞれ図 2、図 3 に示す。比較的高いウラン含量を示す温泉では、ウランと鉄、ウランと塩素との間にほぼ正の相関が認められた。まず図 2 においては、白根火山に属する香草、草津、万座等の温泉はほぼ同一直線上に配列されている。すなわち、U/Fe 比がほぼ等しい。然るに白根山湯釜の U/Fe 比は明らかにこれらの温泉より

表 1

| 温 泉 名    | 採 水 個 所 | 採水年月日      | 水温 °C | pH  | Cl mg/l | Fe mg/l | U µg/l |
|----------|---------|------------|-------|-----|---------|---------|--------|
| 秋田県玉川温泉  | 大 噴     | 1966.11. 4 | 98.0  | 1.2 | 3074    | 89.6    | 2.1    |
| "        | 小 噴     | 1966.11. 4 | 97.5  | 1.2 | 3438    | 102     | 2.6    |
| "        | ヒソ川     | 1966.11. 4 | 96.0  | 1.2 | 2664    | 80.4    | 2.3    |
| "        | 露天風呂付近  | 1966.11. 5 | 82.8  | 2.0 | <1      | 17.4    | 0.0    |
| 秋田県ふけの湯  | No. 1   | 1966.11. 5 | 88.5  | 2.4 | <1      | 9.0     | 0.0    |
| " 後生掛    | No. 2   | 1966.11. 5 | 65.0  | 3.0 | <1      | 9.6     | 0.0    |
| " 赤川温泉   |         | 1966.11. 6 | 43.0  | 2.6 | 32      | 1.9     | <0.1   |
| " 川原毛温泉  | No. 1   | 1963. 7.24 | 92.0  | 1.6 | 1995    | 79.7    | 1.4    |
| 宮城県鳴子温泉  | 滝の湯 2   | 1966. 9. 3 | 44.6  | 2.3 | 49      | 18.7    | <0.1   |
| 群馬県万座温泉  | 奥万座     | 1966. 5.31 | 47.8  | 3.0 | 70      | 2.4     | 0.0    |
| "        | 大苦湯     | 1966. 5.31 | 63.3  | 2.0 | 136     | 16.0    | <0.1   |
| "        | 姥湯      | 1966. 5.31 | 85.9  | 2.6 | 177     | 2.0     | 0.0    |
| "        | 高鉢の湯    | 1966. 5.31 | 53.0  | 2.4 | 102     | 3.7     | 0.0    |
| "        | 空噴 1    | 1966. 5.31 | 95.5  | 1.6 | 1001    | 37.8    | 1.8    |
| "        | 地熱 1    | 1966. 5.31 | 89.8  | 2.0 | 116     | 8.1     | 0.1    |
| "        | 地熱 2    | 1966. 5.31 | 94.2  | 2.2 | 40      | 12.5    | 0.1    |
| " 白根山湯釜  |         | 1966. 6. 1 | 11.9  | 1.0 | 4135    | 165     | 1.3    |
| 群馬県草津温泉  | 湯畑      | 1966. 6. 1 | 66.2  | 1.7 | 582     | 22.0    | 0.72   |
| "        | 白旗の湯    | 1966. 6. 1 | 67.3  | 1.7 | 576     | 20.8    | 0.62   |
| "        | 西の河原 4  | 1966. 6. 1 | 58.3  | 1.7 | 548     | 18.8    | 0.58   |
| "        | " 36    | 1966. 6. 1 | 28.7  | 2.0 | 181     | 7.3     | 0.28   |
| "        | 地藏の湯    | 1966. 6. 1 | 61.2  | 1.7 | 558     | 22.2    | 0.66   |
| 群馬県香草温泉  | No. 1   | 1964. 8.11 | 52.0  | 1.6 | 3128    | 323     | 10     |
| "        | No. 2   | 1964. 8.11 | 64.0  | 1.6 | 2894    | 304     | 9.3    |
| 富山県立山地獄谷 | No. 5   | 1966.10.16 | 67.0  | 2.1 | <1      | 36.8    | <0.4   |
| "        | No. 6   | 1966.10.16 | 91.3  | 0.7 | 12340   | 68.6    | 12     |
| "        | No. 7   | 1966.10.16 | 85.7  | 0.7 | 10840   | 63.1    | 7.9    |
| "        | No. 8   | 1966.10.16 | 80.3  | 2.0 | 17      | 27.9    | <0.3   |
| "        | No. 9   | 1966.10.16 | 88.4  | 1.9 | 116     | 8.8     | 0.58   |
| "        | No. 10  | 1966.10.16 | 78.9  | 1.9 | 314     | 12.0    | 0.67   |
| "        | No. 11  | 1966.10.16 | 90.0  | 2.0 | 5       | 4.8     | <0.5   |
| "        | No. 12  | 1966.10.16 | 90.0  | 2.4 | 333     | 0.9     | <0.2   |
| "        | No. 20  | 1966.10.16 | 70.2  | 2.4 | 50      | 1.9     | 0.0    |
| "        | No. 23  | 1966.10.16 | 88.4  | 2.2 | 2       | 3.0     | <0.2   |
| "        | No. 25  | 1966.10.16 | 59.0  | 1.2 | 5273    | 241     | 38     |
| "        | No. 26  | 1966.10.16 | 38.0  | 1.2 | 4420    | 208     | 29     |
| "        | No. 27  | 1966.10.17 | 28.2  | 1.8 | 328     | 9.3     | 0.75   |
| "        | No. 28  | 1966.10.17 | 46.8  | 1.8 | 162     | 14.5    | 0.85   |
| "        | No. 29  | 1966.10.17 | 90.0  | 1.9 | 131     | 9.0     | <0.3   |
| "        | No. 31  | 1966.10.17 | 63.2  | 1.7 | 3581    | 33.5    | 2.8    |

小さい。このことについては湯釜は火口湖であり、その周辺には多数の噴気孔が存在する。そしてそれらの噴気孔の周囲には鉄分を含む硫酸塩が多量に生成され析出しているから、これら

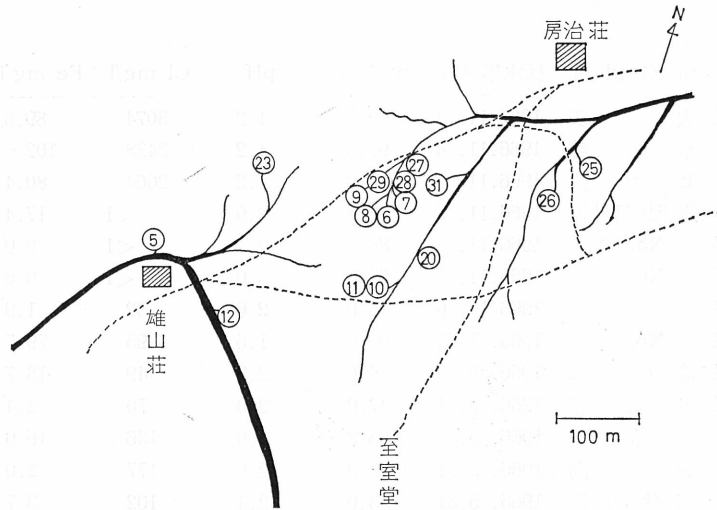


図1 立山地獄谷温泉採水地

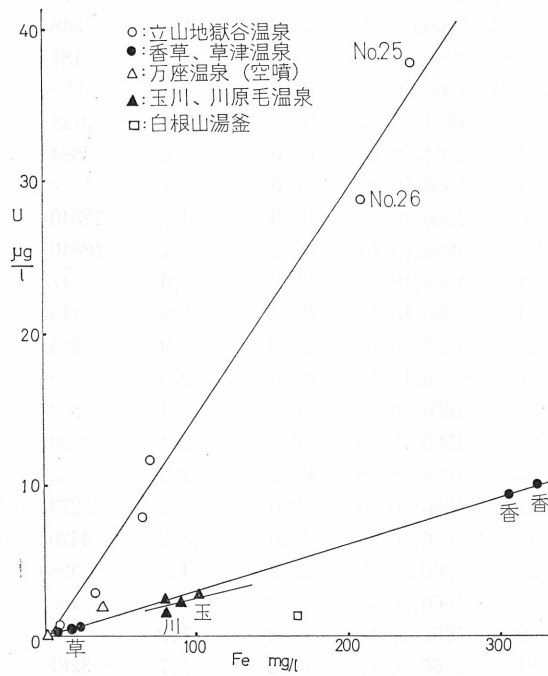


図2 Fe と U の関係

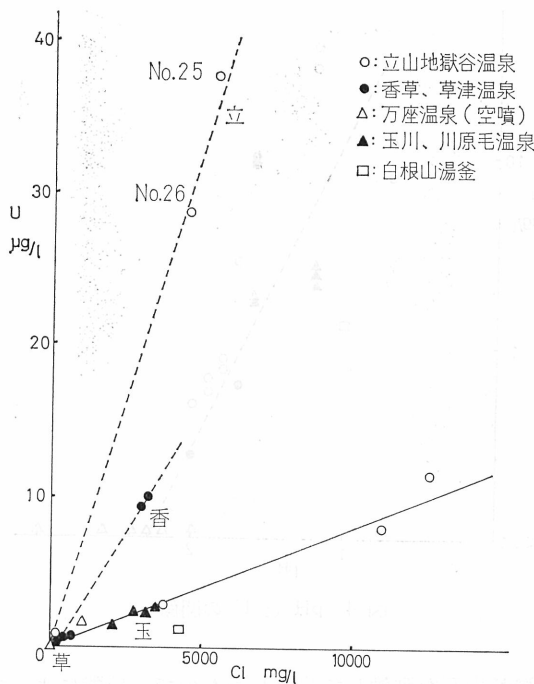


図3 Cl と U の関係

が雨水に溶解して湯釜の水に混入するとすれば、U/Fe 比の小さいことが説明されるであろう。玉川温泉の U/Fe は白根山付近の温泉の U/Fe 比に極めて近い。立山地獄谷温泉についていくつかの源泉を調査した結果、何れも 1 つの直線上に配列され、U/Fe 比がほぼ等しいことが明らかとなった。この比は、群馬県並びに秋田県下の酸性泉の U/Fe 比と比較すると、著るしく大きいことが注目される。図3を見ると、香草、草津、万座がほぼ同一直線上に配列される。これは図2と同様に、これらの温泉の U/Cl 比はほぼ同一である。白根山湯釜は U/Cl 比が明らかに小さい。このことも塩化物を含む噴気孔析出物が雨水に溶けて、湯釜の水に混入するとすれば U/Cl 比の小さいことが説明される。また湯釜の温水は水溶液中の塩酸が充分岩石と接触していないことも考えられる。また秋田県玉川温泉については、各源泉が直線上に配列され、U/Cl 比が一定しているが、この値は白根山の香草の値より著るしく小さい。尚又、立山地獄谷温泉については、No. 25, 26 を除くと明らかに直線上に配列され、U/Cl 比が一定している。No. 25, 26 は互いに U/Cl 比がほぼ等しいが、これらは地図上における位置が他の温泉群から若干離れて居り、U/Cl 比が著るしく大きい事が注目される。

図4を見ると U と pH との間には、負の相関関係が成立し、pH が大きくなると急激にウラン含量が減少する。図4より推定すれば pH 約 2.3 にてウラン含量はほぼ零となる。また U と  $SO_4^{2-}$  との関係を立山地獄谷温泉について見ると、No. 5 は pH 2.1,  $Cl^-$  1 mg/l 以下、 $SO_4^{2-}$  2402 mg/l, U 0.4 µg/l 以下、No. 8 は pH 2.0,  $Cl^-$  17 mg/l,  $SO_4^{2-}$  1960 mg/l, U 0.3 µg/l 以下であって、硫酸酸性の温泉のウラン含量は著るしく低いことがわかる。従って



## 4. 結 論

酸性泉中のウラン含量を測定した結果次の事が判明した。

- 1) 立山地獄谷温泉と香草温泉にウラン含量の高いものがあり、最高値は立山地獄谷の 38  $\mu\text{g/l}$  であった。
- 2) 比較的高いウラン含量を示す温泉では、ウラン含量と鉄および塩素含量との間に各温泉群についてほぼ正の相関が認められた。
- 3) pH の値が大きくなるに従いウラン含量は急激に減少し、pH 約 2.3 以上のものにはウランは殆ど含まれていない。

4) 酸性泉に含まれるウランの根源に関しては次のように考えられる。即ち岩漿の揮発物が上昇途中に冷却して凝集し液体を形成した場合、著るしく濃い塩酸溶液を生じ、この水溶液が岩石を大いに犯して、岩石中のウラン及び鉄を溶出したものと想像される。実際に酸性泉の U/Fe 比は香草、玉川で約  $3 \times 10^{-5}$ 、立山地獄谷では約  $15 \times 10^{-5}$  であって、前者は地殻を構成する岩石の平均 U/Fe 比  $4 \times 10^{-5}$  と、後者は花崗岩の平均 U/Fe 比  $14 \times 10^{-5}$  に近い。またこのような酸性溶液の U/Cl 比は pH が 2.3 以下では岩石と溶液がよく接触するほど U が溶出して大きくなるが、岩石中の U と Fe とはほぼ同じ割合で溶出し、溶液中の U/Fe は一定となるであろう。

最後に本研究に要した費用は文部省科学研究費によるものでここに記して厚く感謝する次第である。

## 文 献

- 1) 中西正城：日化，**69**，4 (1948)。
- 2) 阪上正信：日本化学会 14 年会 要旨集 2C，48 (1961)。
- 3) 鳥居・村上・村田：温泉科学 **9**，91 (1958)。
- 4) 古賀昭人：日化，**80**，369 (1959)。
- 5) K. A. Kraus, G. E. Moore and F. Nelson: J. Am. Chem. Soc., **78**, 2692 (1956)。
- 6) S. B. Savvin: Talanta **8**, 673 (1961)。
- 7) B. Mason: "Principles of Geochemistry", 2nd ed., p. 44, Wiley (1958)。
- 8) F. E. Senffle and N. B. Keevil: Trans. Am. Geophys. Union **28**, 732 (1948); R. A. Daly: "Igneous rocks and the depths of the Earth," McGraw-Hill Co. (1933)。