

# 本邦酸性泉のバナジウム含量 (第1報)

東京都立大学理学部化学教室 荒 木 匡

(昭和43年10月20日受理)

## Vanadium Content of the Acid Hot Springs in Japan. I.

Tadashi ARAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

An analysis of 68 samples of waters collected from the acid springs of Tamagawa in Akita Prefecture, Kusatsu, Kagusa and Manza in Gumma Prefecture, and Tateyama-jigokudani in Toyama Prefecture from 1955 to 1966, was carried out. Vanadium in the water samples was determined by the colorimetric method, after it was extracted by a *n*-benzoyl-*n*-phenyl-hydroxylamine— $\text{CHCl}_3$  solution. The vanadium contents of the hot spring waters were as follows: Tamagawa, 0.013–0.48 mg/l; Kusatsu 0.07–0.20 mg/l; Kagusa, 1.07–1.27 mg/l; Manza, 0.001–0.51 mg/l; Tateyama-jigokudani, 0.008–1.14 mg/l.

The vanadium content of Yugama, acid crater lake of Volcano Shirane which showed 0.7 pH, was 0.67 mg/l. It was found that the vanadium content of water remarkably increases as pH-value decreases below 2.0. Moreover, between vanadium and chloride contents, and between vanadium and sulfate contents exist linear relationships. Also linear relationships are between vanadium and iron contents, and between vanadium and aluminum contents. Therefore, it is reasonable to suppose that vanadium, iron and aluminum in the hot spring waters derived from rocks by the reaction between acid solution containing hydrochloric acid and sulfuric acid, and its surrounding rocks, during its ascent to the surface.

本邦における酸性泉中のバナジウムについて報告する。バナジウムは、クラーク数は 0.015, 地殻における多さの順位は第 23 番目に位する元素である。温泉水については、古くは黒田<sup>1)</sup>による草津温泉, 箱根湯の花沢温泉, 池田<sup>2)</sup>による有馬温泉及び那須湯本温泉, 古賀<sup>4)</sup>による別府温泉の分析値等が報告されている, 著者<sup>3)</sup>らはすでに白根火山附近の温泉について調査し, その結果を本誌に報告した。また長野県北部の温泉については野口<sup>6)</sup>の報告がある。しかし, バナジウムが比較的多く含まれている酸性泉についての総合的な研究はこれまでないようである。著者は, 本邦の酸性泉, すなわち秋田県焼山山麓の玉川温泉, 後生掛温泉, 蒸の湯, 群馬県白根山附近の草津温泉, 万座温泉, 及び富山県の立山地獄谷温泉中のバナジウムについて得られた結果を一括してここに報告する。たゞし白根山附近の温泉については, 既に著者らが本誌に報告したものを転載した。

### 分 析 法

秋田県玉川温泉をはじめとする焼山附近の温泉 19 箇所, 草津温泉 18 箇所, 万座温泉群 8 箇所, 及び立山地獄谷温泉 23 箇所の源泉について調査した。これらの温泉の多くは, 高温であり, その pH は 0.7~3 である。試料水はまず現地にて水温を測定した後ポリエチレン瓶に採

取し、pH は比色法で測定した。

バナジウムの分析法は、従来 Sandell<sup>7)</sup> によるリタングステン酸法による比色法が採用された。この方法を温泉水の場合に適用すると操作がかなり繁雑である。そこで著者は Priyadarshini および Tandon,<sup>8)</sup> 及び Ryan<sup>9)</sup> による、N-ベンゾイル N-フェニルヒドロキシルアミン (以下 BPA と略す) 法を採用した。

すなわち 100~200 ml の温泉水を蒸発皿にとり、少量の硫酸を加え、白煙が発生する迄蒸発して濃縮する。後水を加え、析出したケイ酸をろ別する。ろ液を分液漏斗にとり、過マンガン酸カリウム溶液を滴下して、鉄及びバナジウムをすべて Fe(III), V(V) に酸化する。更に塩酸を加えて、塩酸濃度が 3M になるように調節する。これに 0.1% BPA-クロロホルム溶液 10 ml を加えて、1分間よく振りまぜ、バナジウムをクロロホルム層に抽出する。水層は 5 ml のクロロホルムで 2 回洗浄し、先の抽出液に加える。抽出済みの全量を正確に 20 ml となし、比色を行なった。この時の抽出液は紫色を呈し、530 m $\mu$  に吸収極大を有する。比色には日立製 FPW-4 型光電光度計を用い、あらかじめ作成した検量線からバナジウム濃度を求めた。また Fe, Al, Cl, SO<sub>4</sub> については次のような方法で定量した。

Fe, 1,10-フェナンスロリンを使用する比色法を採用した。

Al, アルミニウムは温泉水を塩酸と蒸発乾固して析出したケイ酸を除いた後アンモニア水を加えて Fe<sup>3+</sup> と共に水酸化物の沈殿をつくり、重量法で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の和を求め、これより Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を差引いて求めた。

Cl, モール法により定量した。

SO<sub>4</sub>, 酸性溶液から塩化バリウムにより BaSO<sub>4</sub> の沈殿をつくり量の多いものは重量法、少ないものは比濁法を用いて定量した。

## 結果及び考察

得られた温泉水のバナジウム含量を一括して表 1~3 に示す。また草津温泉に比較的近い、吾妻川流域の中性及び弱アルカリ性の温泉の分析結果も表 2 に掲げた。

### 1. 玉川温泉およびその附近の温泉

玉川温泉は塩酸々性の典型的な温泉としてよく知られている。この温泉は、強酸性を呈し、著しく塩酸、硫酸に富んでいる。バナジウム含量は、ヒ素川源泉 0.48 mg/l, 大噴 0.40 mg/l, 小噴 0.45 mg/l, など何れも大きい値である。しかし玉川温泉においても大噴より上流の塩化物が含有されない、硫酸々性の水は pH 2.0, バナジウム含量 0.21 mg/l を示し、やゝ小さい。一方後生掛温泉は pH 3.0, 蒸の湯は pH 2.4~2.8 を示すが、何れも塩化物が 0 mg/l であり、硫酸々性の水であるが、バナジウム含量は、前者は 0.02~0.04 mg/l, 後者は 0.018~0.044 mg/l を示すに過ぎない。

### 2. 草津温泉及び香草温泉

香草温泉は、白根山周辺の温泉中では、pH が特に小さく、塩酸、硫酸にも著しく富んでいる点で知られている。バナジウム含量は、1.02~1.27 mg/l を示し、玉川温泉をしのぐ点が注目しに値する。草津温泉の代表的源泉、湯畑は pH 1.9, 塩酸、硫酸に富むが、バナジウム含量 0.20

表 1 玉川温泉及びその周辺の温泉の化学組成

試料	採水年月日	Tw °C	pH	Fe mg/l	Al mg/l	V mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l
玉川温泉	大噴	1966.11. 4	98.0	1.2	89.6	151	0.40	1158
	小噴	"	97.5	1.2	102	180	0.45	1312
	ヒ素川源泉	"	96.0	1.2	80.4	148	0.39	1135
	"	1957.11.24		1.2	101	130	0.48	1512
	柵の上	1955.11.13		1.2	96.4	147	0.41	1478
	東森西側	1961.10.17		1.3	20.1	86.5	0.12	3500
	東森北側	"	36.2	1.8	29.8	70.0	0.13	2300
	湯滝	1966.11. 4	33.2	1.6	37.5	62.8	0.15	1250 539
	露天風呂附近	"	82.8	2.0	17.4		0.21	~0 5271
	殺生窪	1961.10.17	50.8	2.1	1.0	6.3	0.020	516
後生掛温泉	No. 1	1966.11. 5	97.5	3.0	4.2	0.040	~0	592
	2 (大噴気)	"	65.0	3.0	9.6	0.013		
蒸の湯	No. 1	1961.10.18	90.8	2.5	8.5	0.018		220
	2	1966.11. 5	88.5	2.4	9.0	0.032		
	3	"	89.0	2.8	9.0	0.044	~0	
赤川温泉		1966.11. 6	43.0	2.6	1.9	0.007	32	
下トロコ温泉	ナナカマド山荘	"	98.0	8.4	<0.1	0.014	299	119
銭川温泉		"	98.2	8.5	<0.1	<0.001	306	
志張温泉		"	47.5	8.4	<0.1	<0.001	80	

表 2-1 草津温泉及びその周辺の温泉の化学成分

試料	採水年月日	Tw °C	pH	Fe mg/l	Al mg/l	V mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l
草津温泉	白旗の湯	1964. 8.12	67.0	1.9	20.8	131	0.16	640 1520
	湯畑	"	66.5	1.9	21.2	138	0.20	622 1442
	地蔵の湯	1964. 8.13	65.0	2.0	22.0	144	0.15	622 1470
	群大病院	1964. 8.12	50.0	2.0	21.9	149	0.17	508 1206
	西の河原36	"	31.2	2.1	15.5	74.4	0.070	231 579
	" 4	"	62.1	1.9	18.1	116	0.20	492 1412
白根山湯釜		1964. 8.14	27.2	0.7	166	421	0.67	4768 4297
香草温泉	1号	1964. 8.13	52.0	1.6	323	569	1.07	3128 3394
	2号	"	64.0	1.6	304	521	1.02	2894 3624
	10号	"	63.0	1.4	381	640	1.27	4005 2812
川原湯	源泉	1964. 8.11	72.0	7.5	0.037	tr.	0.004	322 616
	とら湯	"	66.0	7.5	0.030	"	0.002	322 612
川中湯	かど半旅館	"	35.1	8.3	0.045	"	0.001	13 1055
松の湯		"	33.0	8.3	0.022	"	0.002	47 1425
新花敷温泉	関晴館	1964. 8.12	54.0	7.4	0.030	"	0.002	249 690
花敷温泉	花敷ホテル	"	47.0	7.8	0.016	"	0.001	224 510
応徳温泉		"	51.0	7.3	0.045	"	0.002	121 402
湯の平温泉	松泉閣	"	71.4	8.2	0.052	"	0.001	247 518

表 2-2 万座温泉の化学成分

試料	採水年月日	Tw °C	pH	Fe mg/l	Al mg/l	V mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l
万座温泉 大 苦 湯 姥 湯 高 銓 の 湯 石 南 花 石 楠 花 噴 湯 空 噴 橘	1964. 8.14	67.0	2.3	17.3	39.3	0.065	156	1031
	"	87.0	2.6	1.90	21.0	0.026	197	780
	"	58.0	2.3	5.18	37.1	0.049	146	828
	"	85.0	7.3	1.10	tr.	<0.001		186
	"	93.5	2.6	175	162	0.51	35	3267
	"		1.4	14.5	220	0.40	1080	4386
	"		4.3	0.97	9.3	0.004	139	439
奥万座温泉	"	57.5	3.0	0.58	9.9	0.006	85	395

表 3 立山地獄谷の湧泉の化学組成

試料	番号	採水年月日	Tw °C	pH	Fe mg/l	Al mg/l	V mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l
立山地獄谷	3	1936.10.16	91.3	2.2	9.2	33	0.035	~0	784
"	5	"	67.0	2.1	36.8		0.11	~0	2402
"	6	"	91.3	0.7	68.6	840	0.57	12340	1314
"	7	"	85.7	0.7	63.1	697	0.65	10840	1192
"	8	"	80.3	2.0	27.9		0.11	17	1960
"	9	"	88.4	1.9	8.8		0.057	116	1315
"	10	"	78.9	1.9	12.0	80	0.033	314	1178
"	11	"	90.0	2.0	4.8		0.033	5.4	1248
"	12	"	90.0	2.4	0.9		0.051	333	382
"	13	"	82.0	2.5	1.6	24	0.027	37	148
"	14	"	90.7	2.4	4.1		0.008	79	488
"	15	"	48.2	2.4	2.0		0.009	7.3	340
"	16	"	91.0	2.4	6.4		0.054	8.0	508
"	19	"	72.0	2.1	8.0	251	0.032	7.5	900
"	22	"	58.0	3.3	0.3		0.028		150
"	23	"	88.4	2.2	3.0		0.021		812
"	25	1936.10.17	59.0	1.2	241	712	1.14	5273	2958
"	26	"	38.6	1.2	208	567	1.10	4420	2533
"	27	"	28.2	1.8	9.3	128	0.15	328	1600
"	28	"	46.8	1.8	14.6	115	0.099	162	1812
"	30	"	76.3	1.8	7.5		0.065	413	1351
"	31	"	63.2	1.7	33.5	821	0.066	3581	2021
"	32	"	29.0	2.1	22.3		0.11	440	560

mg/l を示し、草津温泉としては最も大きい値であるが、玉川温泉、香草温泉より小さい。また白根山頂の湯釜の水は、pH0.7 を示し、著しく塩酸、硫酸に富んでいるが、この水のバナジウム含量は 0.67 mg/l で、明らかに香草温泉より小さい。

### 3. 万座温泉

空噴は、pH 1.4, Cl 1083 mg/l, SO<sub>4</sub> 4386 mg/l を示し、著しく塩酸、硫酸に富んでいる。この源泉のバナジウム含量は 0.40 mg/l である。また石楠花噴湯は、噴騰泉で pH 2.6, Cl 35 mg/l, SO<sub>4</sub> 3267 mg/l を示す典型的な硫酸酸性の温泉であるが、そのバナジウム含量は 0.51 mg/l で、万座温泉中最高値を示した。しかしこれらの値は、草津温泉より大きく、玉川温泉とほぼ等しく、香草温泉より小さい。万座温泉の代表的源泉である姥湯は、pH 2.6, Cl 197 mg/l, SO<sub>4</sub> 780 mg/l で、塩酸、硫酸の含量は草津温泉よりはるかに少ない。奥万座温泉は、著しく硫化水素に富む (H<sub>2</sub>S 500 mg/l) 点でよく知られている。pH は 3.0 を示し、塩酸、硫酸含量少なく、バナジウム含量も 0.006 mg/l で極めて少ない。

なお草津温泉附近の吾妻川流域に幾つかの中性泉、弱アルカリ性泉が見られるが、これらのバナジウム含量は、0.001~0.004 mg/l で、酸性泉より著しく小さい点が明らかになった。

### 4. 立山地獄谷温泉

立山地獄谷温泉には、多数の源泉が存在する。これらは概して高温で、pH は 0.7~3.0 である。調査した中で、No. 6, 7, 25, 26 は塩酸、硫酸に富む強酸性泉で、バナジウム含量は、それぞれ 0.57 mg/l, 0.65 mg/l, 1.14 mg/l, 1.10 mg/l であって、他の温度に比べると著しく大きい。また塩酸濃度が著しく低い、硫酸酸性の温泉も幾つか見られる。それらは何れも pH は 2 より大きく、バナジウム含量もはるかに少ない。

バナジウムは、2価~5価の原子価をとり、典型的な両性元素としてよく知られている。バナジウムが両性の性質を持っていることから、中性附近よりも、酸性及びアルカリ性の温泉に

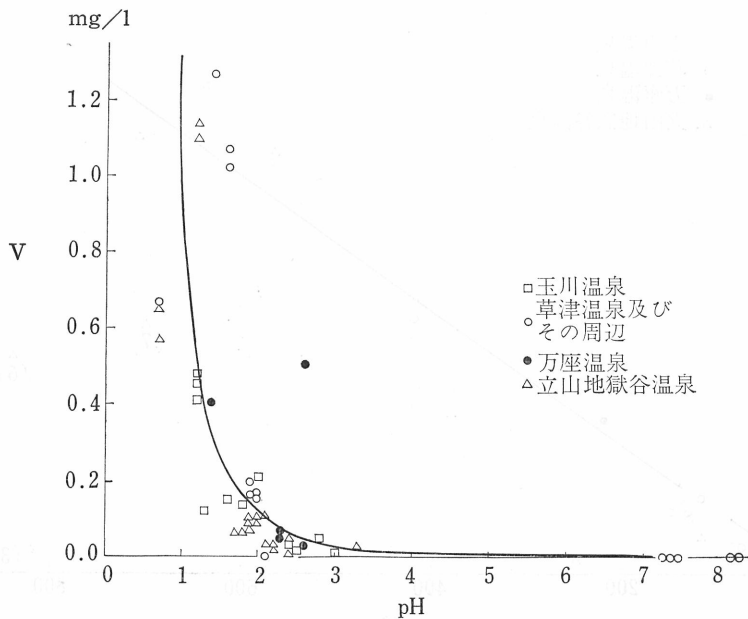


図 1. 温泉水の pH と V との関係

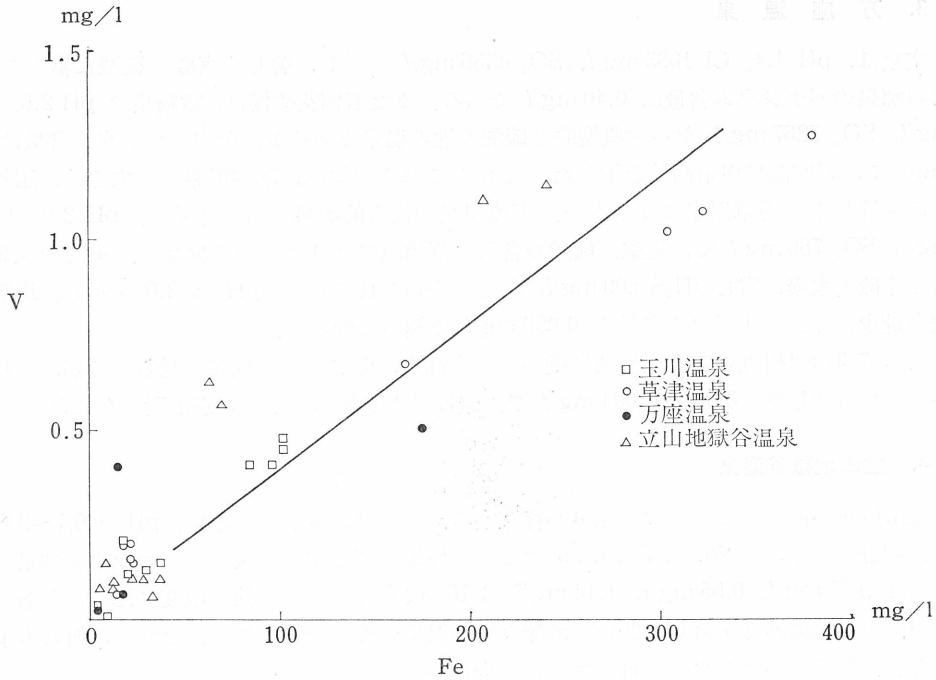


図 2. 酸性温泉水中の V と Fe との関係

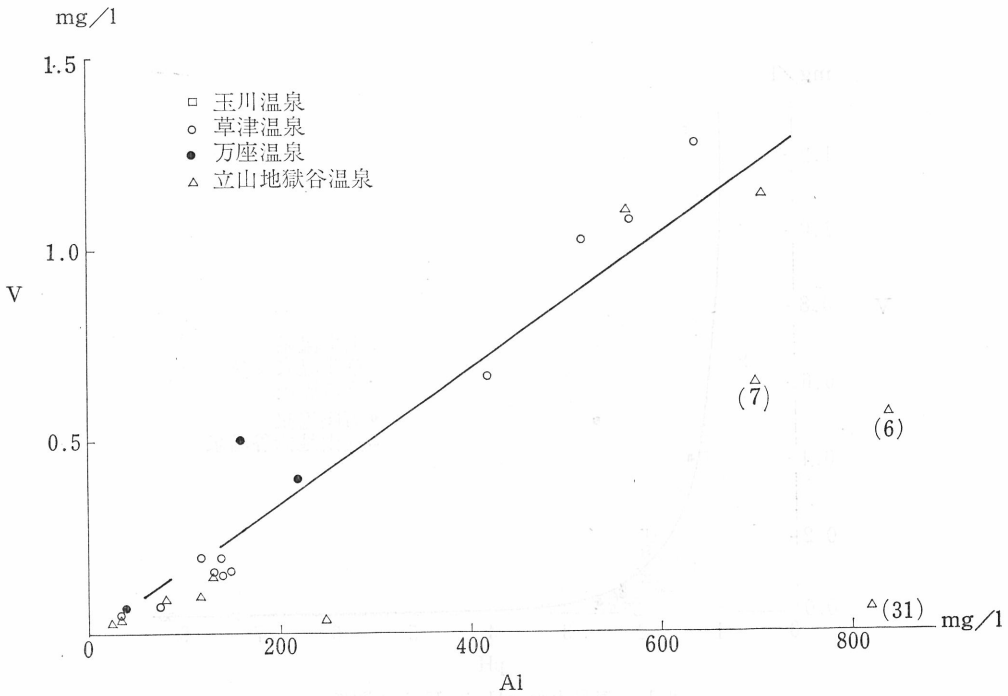


図 3. 酸性温泉水中の V と Al との関係

含量が大きいことが予想される。

今回調査した温泉の全体について考察すれば、まず表 2 および図 1 より、バナジウムの濃度は弱酸性、中性泉及び弱アルカリ性泉よりも、強酸性泉の方がはるかに大きいことが分る。殊に pH が 2 よりも小さくなるに従い、バナジウム含量は急激に増大することが明らかになった。

次に酸性泉におけるバナジウムと鉄との関係を図 2 に示した。バナジウムと鉄との間には、大体において正の直線関係が成立する。ただし pH が 2 より大きくなるに従いこの関係は崩

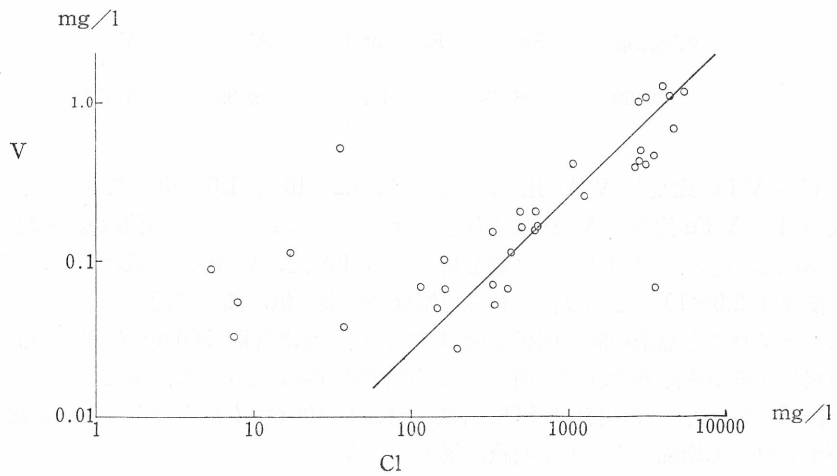


図 4. 酸性温泉水中の V と Cl との関係

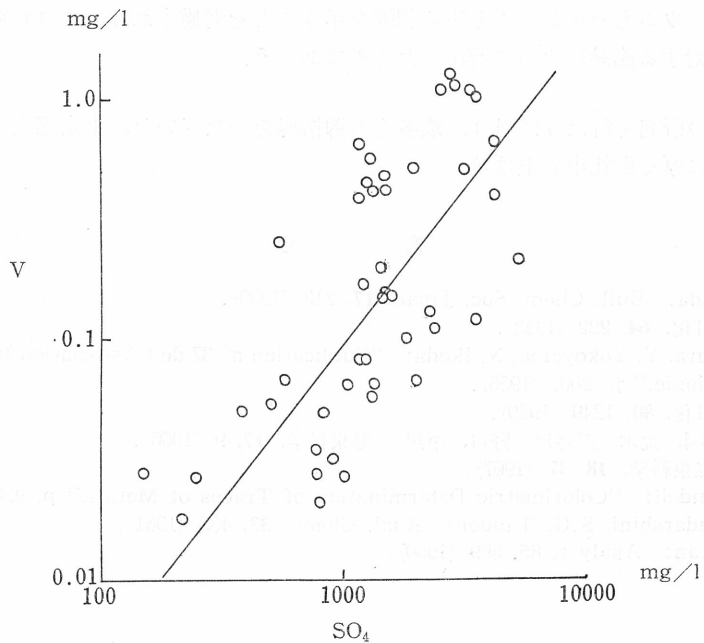


図 5. 酸性温泉水中の V と SO<sub>4</sub> との関係

れる。またバナジウムとアルミニウムとの間の関係を図 3 に示した。この場合も、立山地獄谷 No. 6, 7, 31 を例外とすれば、鉄の場合と同様 およそ正の直線関係が成立することが認められる。今 V/Fe 比及び V/Al 比の平均値を求めると、それぞれ  $3.5 \times 10^{-3}$ 、 $1.7 \times 10^{-3}$  であった。

今回調査した地域は、大体において安山岩地帯である。玉川温泉附近で採取した安山岩について、 $\text{SiO}_2$ 、Fe、V などを分析し、表 4 の結果が得られた。

表 4 玉川温泉附近の安山岩の分析値 (%)

灼熱減量	$\text{SiO}_2$	Fe (Total)	Al	V
0.08	58.99	4.70	9.32	0.015

この岩石の V/Fe 比及び V/Al 比は、それぞれ  $3.2 \times 10^{-3}$ 、 $1.6 \times 10^{-3}$  であった。今仮にこの値で安山岩の V/Fe 比及び V/Al 比を代表させるとすれば、これらの値は酸性温泉水の V/Fe 比、V/Al 比に近い。なおクラーク数を用いて V/Fe 比、V/Al 比を求めると、前者は  $3.2 \times 10^{-3}$ 、後者は  $2.0 \times 10^{-3}$  となり、これらの値は酸性泉の値に極めて近い。

次にバナジウムと塩素の関係を図 4 に示す。塩素含量 100 mg/l 以下の温泉は硫酸酸性の温泉であるから除外すれば、明らかに正の直線関係が成立する。またバナジウムと硫酸の関係を図 5 に示す。この場合は  $\text{SO}_4$  含量が何れも 100 mg/l 以上であるが、硫酸が増加すれば、バナジウムも増加することが明瞭に認められる。

このことは、塩酸及び硫酸によって強酸性を呈する熱水が、通路の岩石を腐蝕し、バナジウムはこれらの強酸の岩石に対する腐蝕によって岩石から溶出したものと解釈される。鉄及びアルミニウムもバナジウムと正の相関を示すことを考慮すれば、これらの元素も塩酸、硫酸の岩石に対する腐蝕によって溶出したものであろう。

最後に、この研究を行なうに当り、数多くの御指導をいただいた、東京都立大学理学部、野口喜三雄教授に厚く御礼申し上げる。

#### 文 献

- 1) K. Kuroda: Bull. Chem. Soc. Japan, **17**, 213 (1939).
- 2) 黒田: 日化, **64**, 222 (1943).
- 3) K. Kimura, Y. Yokoyama, N. Ikeda: "Publication n° 37 de l'Association Internationale d'Hydrologie," p. 200, (1955).
- 4) 古賀: 日化, **80**, 1249 (1959).
- 5) 野口, 一國, 荒木, 西井戸, 野口, 中川: 温泉科学, **17**, 9 (1966).
- 6) 野口: 温泉科学, **18**, 47 (1967).
- 7) E.B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals," p. 926, (1959).
- 8) U. Priyadarshini, S.G. Tandon: Anal. Chem., **33**, 435 (1961).
- 9) D.E. Ryan: Analyst, **85**, 569 (1960).