

本邦酸性泉のバナジウム含量

(第二報)

箱根火山大涌谷における噴気に付随した強酸性熱水中のバナジウム

東京都立大学理学部化学教室 荒木 匡

(昭和47年4月20日受理)

Vanadium Content of the Acid Hot Springs in Japan II.

Vanadium in the Strong Acid Waters Emitted from the Bored Wells, Accompanied with Volcanic Gases, Volcano Hakone.

Tadashi ARAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

ABSTRACT

In Autumn, 1968, four wells were drilled by the Kanagawa Prefectural Government at Owakudani, for the purpose of preventing a land slide. When the wells were drilled as deep as 65, 68, 68 and 75 m respectively, volcanic gases were emitted out of the wells, accompanied with a strong-acid water. The author made an analysis for vanadium and other components in those acid waters. The results are as follows:

Acidity 0.362-1.83 N, Cl 13150-67900 mg/l, SO₄ 664-4136 mg/l, SiO₂ 72-790 mg/l, Fe 0.30-8500 mg/l, Al 5.0-1502 mg/l, V 0.010-8.34 mg/l.

Between V and SO₄ content, between V and Al content, and between V and Fe content in the strong-acid waters, there exist linear relationships. Vanadium increases with an increasing SO₄, Al and Fe content.

The contents in the unaltered rock sample from Owakudani were found to be SiO₂ 55.5%, Fe 5.30%, Al 10.50% and V 0.023%. It is presumed that vanadium, iron and aluminium in the rocks dissolved into the acid water, by the reaction of sulphuric acid with its surrounding rocks. The V/Fe ratio in the strong acid waters was three times as large as that in the unaltered rock at Owakudani.

補 文

1. 緒 言

箱根温泉群はわが国における代表的な温泉湧出地帯の一つであり、その化学的研究もこれまでに多数行なわれて来た。例えば、総合的に温泉と地質との関係を論じた室住^{1), 2)}、佐藤³⁾の報文などがそれである。大涌谷の噴気は、箱根火山の残余活動とされており、そこには規模は小さいが、熱水も湧出している。従来から大涌谷の噴気を冷水に導入して、人工的にいわゆる“温泉水”をつくっている。1960年4月大涌谷で、仙境楼6号井が掘さくされた際、深さ33.4 m

にて噴気に付随して著しく酸性の強い熱水が噴出した。この熱水の起源、成分などについては、既に綿拔⁴⁾によって報告されている。それによると、熱水は Cl^- : 9.05~66.10 g/l, SO_4^{2-} : 13.80~77.10 g/l をはじめとして、種々の成分を大量に含み、極めて強酸性 (H^+ : 0.262~1.59 g/l) であった。

1968年秋、神奈川県では、地すべり対策の一つとして、深さ 65, 68, 68, 75 m の4本のボーリングを行なった。その際、噴気に伴って極めて高温、かつ強酸性の熱水が噴出した。この熱水 (以下噴気付随水とする) の成分は、野口ら^{5), 6)}によって詳細に報告されている。また凝縮水との関係については上野⁷⁾によって報告されている。

著者は大涌谷一帯における天然水中の微量成分の行動について研究しているが、本報では、この噴気に付随する熱水中のバナジウムの行動を検討し、あわせてその起源について論ずることとした。

2. 試料

分析に用いた試料は、1968年10月~12月に著者ならびに野口らが大涌谷のボーリング孔4箇所 (No. 1~4 と名づける) から採取した。この熱水の噴出量は、始めは多かったが、後に減少し、精々 10~100 ml/min, であった。採取した地点の略図を図1に示した。採取法としては、噴出する熱水を直接 2l ポリエチレン瓶に受けた。この熱水の水温は、共存する噴気の温度と等しいと考え、現地にて測定した噴気の温度で示してある。

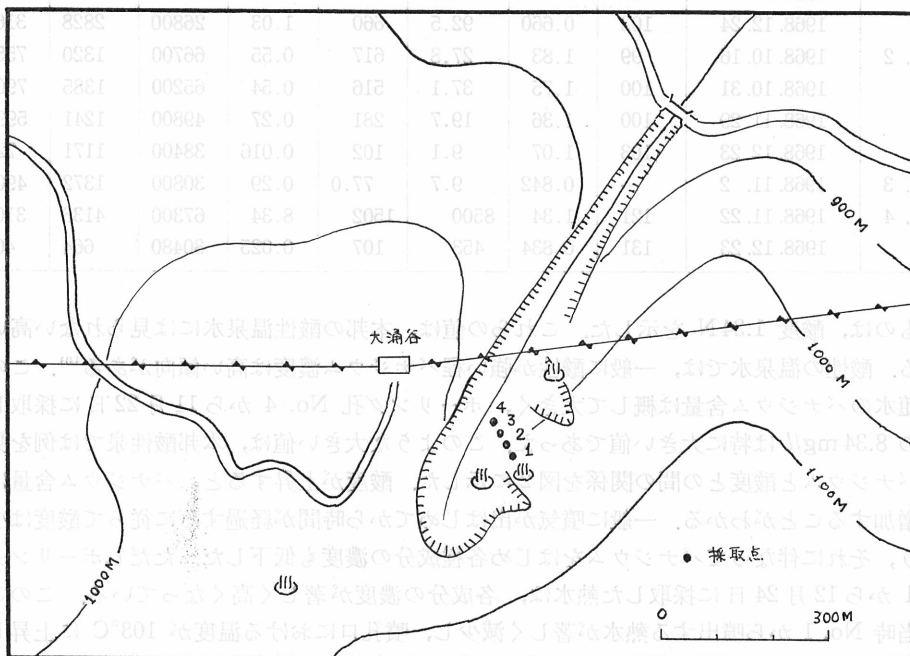


図1. 箱根大涌谷における噴気付随水採取位置 (数字はボーリングで得られた噴孔の番号を表わす)

3. 分 析 法

バナジウムの分析法は Priyadarshini ら⁸⁾および Ryan⁹⁾による方法に若干の修正を加えた方法を採用した。分析法の詳細は、別報¹⁰⁾に記載した。また岩石中のバナジウムの分析法については粉碎した試料をフッ化水素酸と硫酸で分解した後、上述の方法で行なった。鉄、アルミニウム、ケイ酸の分析法は常法に従った。また酸度、硫酸イオン、塩素イオンの分析値は野口ら⁵⁾による値を借用した。

4. 結果および考察

4.1. 噴気付随水中のバナジウム

噴気付随水を分析した結果を表1に示す。この表に示したバナジウム含量について若干考察すると、これら噴気付随水は、前述の如く極めて酸性が高く、特にボーリング孔 No. 2 より採取したものは、酸度 1.07N~1.83N を示し、ボーリング孔 No. 4 から11月22日に採取

表 1. 箱根大涌谷噴気付随水の化学成分

| 噴孔の番号 | 採水年月日 | Tw °C | 酸 度 N | Fe mg/l | Al mg/l | V mg/l | Cl mg/l | SO ₄ mg/l | SiO ₂ mg/l |
|-------|--------------|----------|----------|------------|------------|-----------|------------|-------------------------|--------------------------|
| No. 1 | 1968. 10. 16 | — | 0.496 | 0.30 | 15.0 | 0.020 | 16930 | 925 | 364 |
| " | 1968. 10. 31 | — | 0.373 | 0.60 | 5.0 | 0.010 | 13500 | 896 | 310 |
| " | 1968. 11. 29 | 98 | 0.362 | 2.80 | 11.0 | 0.034 | 13150 | 776 | 342 |
| " | 1968. 12. 24 | 103 | 0.660 | 92.5 | 660 | 1.03 | 26800 | 2828 | 316 |
| No. 2 | 1968. 10. 16 | 99 | 1.83 | 27.8 | 617 | 0.55 | 66700 | 1320 | 755 |
| " | 1968. 10. 31 | 100 | 1.75 | 37.1 | 516 | 0.54 | 65200 | 1385 | 790 |
| " | 1968. 11. 29 | 100 | 1.36 | 19.7 | 281 | 0.27 | 49800 | 1241 | 599 |
| " | 1968. 12. 23 | 103 | 1.07 | 9.1 | 102 | 0.016 | 38400 | 1171 | 72.3 |
| No. 3 | 1968. 11. 2 | — | 0.842 | 9.7 | 77.0 | 0.29 | 30800 | 1372 | 490 |
| No. 4 | 1968. 11. 22 | 121 | 1.34 | 8500 | 1502 | 8.34 | 67300 | 4136 | 310 |
| " | 1968. 12. 23 | 131 | 0.834 | 453 | 107 | 0.025 | 30480 | 664 | 40.0 |

したものは、酸度 1.34N を示した。これらの値は、本邦の酸性温泉水には見られない高い値である。酸性の温泉水では、一般に酸性が強い程バナジウム濃度は高い傾向がある¹⁰⁾。この噴気付随水のバナジウム含量は概して大きく、ボーリング孔 No. 4 から11月22日に採取した試料の 8.34 mg/l は特に大きい値であった。このような大きい値は、本邦酸性泉では例を見ない。バナジウムと酸度との間の関係を図2に示した。酸度が上昇すると、バナジウム含量は急激に増加することがわかる。一般に噴気が出はじめてから時間が経過するに従って酸度は小さくなり、それに伴ってバナジウムをはじめ各種成分の濃度も低下した。ただしボーリング孔 No. 1 から12月24日に採取した熱水は、各成分の濃度が著しく高くなっている。このことは、当時 No. 1 から噴出する熱水が著しく減少し、噴孔口における温度が 103°C に上昇したことを考慮すれば、地下における水量が極めて減少したため、各成分の濃度が増大したのであろう。

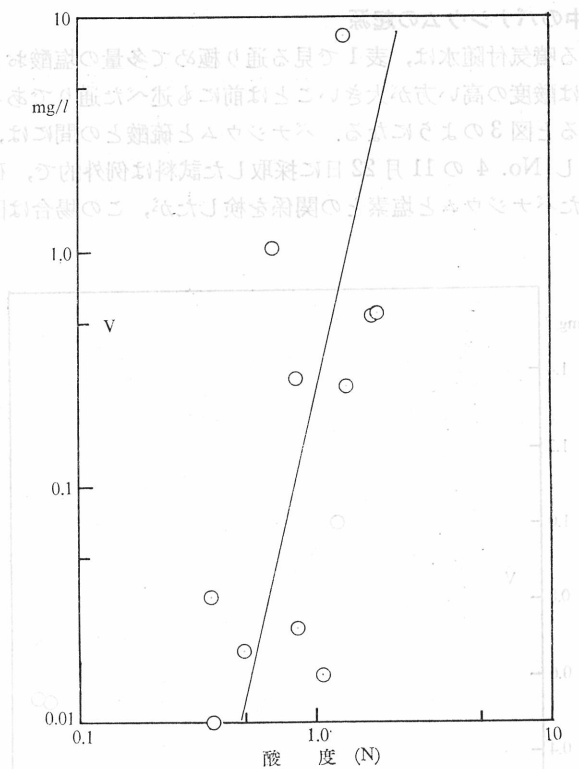


図 2. 噴気付随水中の V と酸度との関係

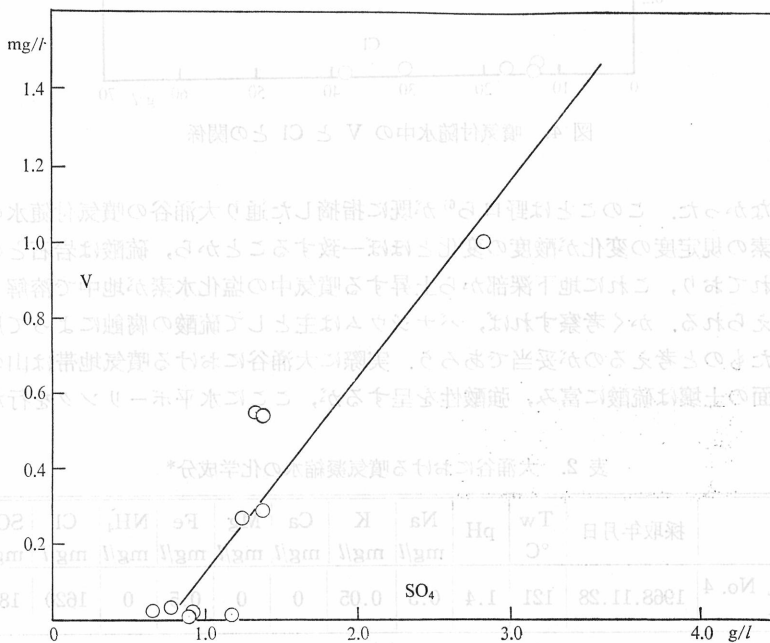


図 3. 噴気付随水中の V と SO₄ との関係

4.2. 噴気付随水中のバナジウム の起源

箱根大涌谷における噴気付随水は、表1で見ると通り極めて多量の塩酸および硫酸を含んでいる。バナジウム含量は酸度の高い方が大きいことは前にも述べた通りであるが、バナジウムと硫酸との関連性を見ると図3のようになる。バナジウムと硫酸との間には、明らかに正の相関が認められる。ただし No. 4 の11月22日に採取した試料は例外的で、硫酸に比しバナジウムが著しく多い。またバナジウムと塩素との関係を検したが、この場合は図4に示すように関

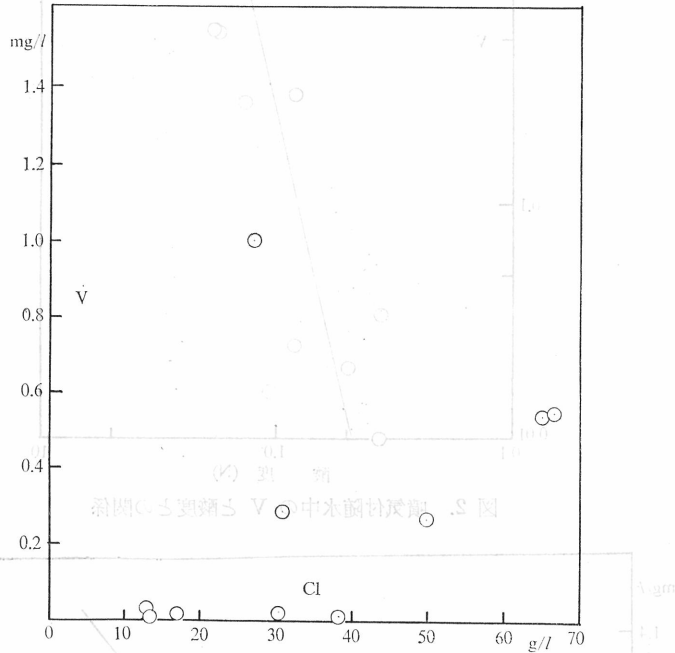


図4. 噴気付随水中の V と Cl との関係

係は明瞭でなかった。このことは野口ら⁶⁾が既に指摘した通り大涌谷の噴気付随水の日変化を見ると、塩素の規定度の変化が酸度の変化とほぼ一致することから、硫酸は岩石との反応で殆んど中和されており、これに地下深部から上昇する噴気中の塩化水素が地中で溶解して噴出したものと考えられる。かく考察すれば、バナジウムは主として硫酸の腐蝕によって周囲の岩石から溶出したものと考えるのが妥当であろう。実際に大涌谷における噴気地帯は山の傾斜面にあり、地表面の土壌は硫酸に富み、強酸性を呈するが、ここに水平ボーリングを行なって得ら

表 2. 大涌谷における噴気凝縮水の化学成分*

| | 採取年月日 | Tw °C | pH | Na mg/l | K mg/l | Ca mg/l | Mg mg/l | Fe mg/l | NH ₄ mg/l | Cl mg/l | SO ₄ mg/l | V mg/l |
|------------------------|------------|----------|-----|------------|-----------|------------|------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|-----------|
| ボーリング孔 No. 4 からの凝縮水 | 1968.11.28 | 121 | 1.4 | 0.3 | 0.05 | 0 | 0 | 0.5 | 0 | 1620 | 185 | <0.001 |

* V 以外の分析値は上野⁷⁾による。

れる熱水は非常に高温ではあるがいずれもほぼ中性であることが、相川¹¹⁾及び野口ら¹²⁾によって報告されている。

次に大涌谷における噴気の凝縮水の組成を表2に示した。この表を見ると、凝縮水にはバナジウムをはじめ、鉄、ナトリウム、カリウムなど極く僅かしか含まれないので、噴気付随水中のこれらの元素は主として周囲の岩石から酸性溶液によって溶出したものと考えられる。

熱水中のバナジウムと鉄との関係を図5に示す。一般に酸性泉中の V/Fe 比は、pH 1.4~2

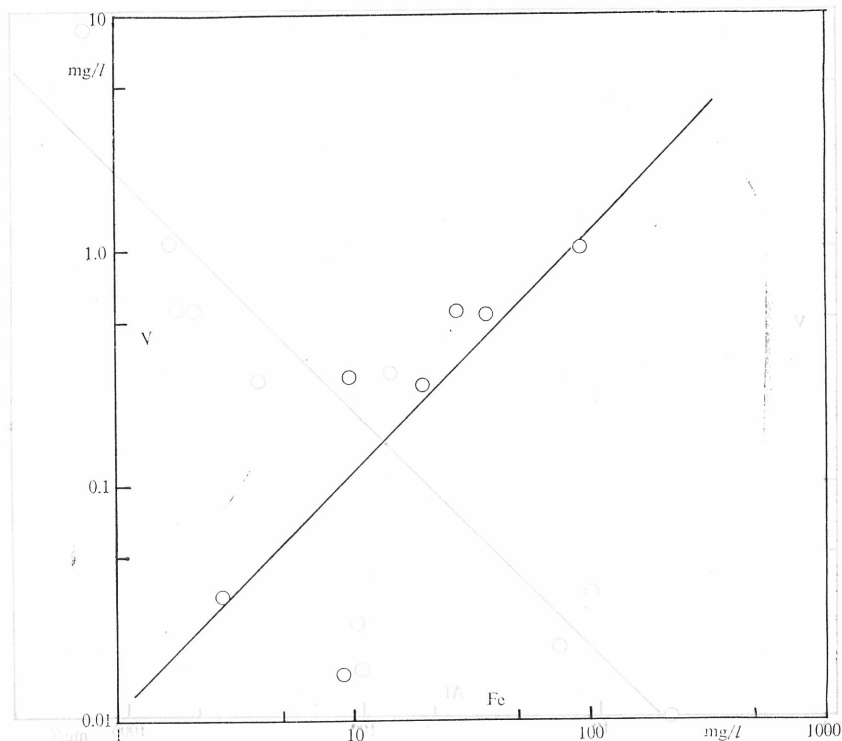


図 5. 噴気付随水中の V と Fe との関係

附近では周囲の岩石のそれに近い¹⁰⁾とされている。この噴気付随水中の V/Fe 比を表1の数値から求めると約 12×10^{-3} となる。次にこのボーリング地点におけるボーリングコア (安山岩質) の化学組成を表3に掲げる。表3において A は比較的変質を受けていない岩石試料であ

表 3. 箱根大涌谷における岩石 (安山岩質) の化学組成

| | 灼熱減量 % | SiO ₂ % | Fe (total) % | Al % | V % | V/Fe | V/Al |
|---|-----------|-----------------------|-----------------|---------|--------|----------------------|----------------------|
| A | 1.45 | 55.5 | 5.30 | 10.50 | 0.023 | 4.3×10^{-3} | 2.2×10^{-3} |
| B | 23.6 | 42.6 | 3.22 | 9.05 | 0.015 | 4.5×10^{-3} | 1.7×10^{-3} |
| C | 18.9 | 50.1 | 3.62 | 9.30 | 0.012 | 3.3×10^{-3} | 1.3×10^{-3} |

り、B、C は熱水、噴気などによって変質の進んだ岩石試料である。

この岩石の V/Fe 比は $3.3 \times 10^{-3} \sim 4.5 \times 10^{-3}$ であり、変質が進むにつれてこの値は小さくなる傾向がある。また噴気付随水の V/Fe 比は、変質を受けていない岩石の V/Fe 比の約3倍である。このことはまた岩石が酸の腐蝕を受けた場合の試料 C において V/Fe 比が減少している事実とも対応している。次にバナジウムと岩石中の主成分の一つであるアルミニウムとの関係を考えてみたい。図6に熱水中のバナジウムとアルミニウムとの関係を示す。このグラ

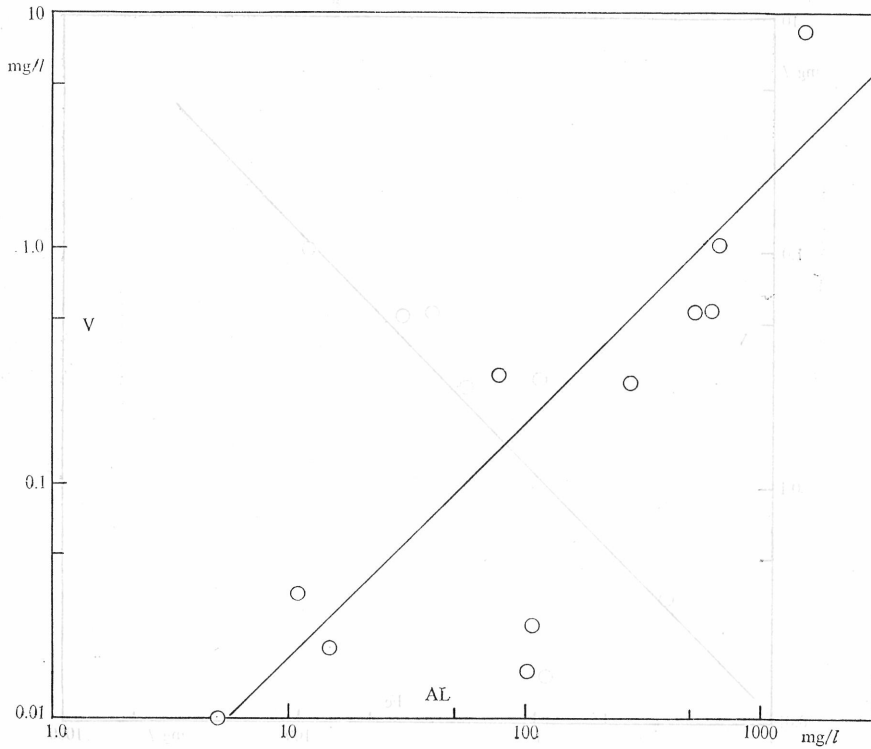


図6. 噴気付随水中の V と Al との関係

フから V/Al 比は 1.8×10^{-3} 程度となり、この場合は岩石の V/Al 比 $1.3 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-3}$ とほぼ一致している。またこの噴気付随水の V/Al 比は、本邦における酸性泉 (pH 1.4~2.0) の V/Al 比 1.7×10^{-3} (10) とも類似しているので、バナジウムとアルミニウムは酸によって岩石からほぼ同じ速度で溶出するものと考えられる。

5. 結 語

以上の結果を要約すると

- (1) 箱根大涌谷における噴気付随水は、強酸性を呈するが、その化学成分については、酸度 $0.362 \sim 1.83$ N, Cl, $13,150 \sim 67,900$ mg/l, SO_4 , $664 \sim 4,136$ mg/l, SiO_2 , $72 \sim 790$ mg/l, F, e $0.30 \sim 8,500$ mg/l, Al, $5.0 \sim 1,502$ mg/l, V, $0.010 \sim 8.34$ mg/l 等の値が得られた。

