

イエローストン国立公園の温泉水のフッ素含量

東京都立大学理学部化学教室

野口喜三雄*・上野精一**・野口 眺***・徳武 哲

(昭和48年3月20日受理)

Fluoride Content of Hot Spring Waters in Yellowstone National Park

Kimio NOGUCHI, Seiichi UENO, Ko NOGUCHI and Satoshi TOKUTAKE

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

ABSTRACT

Eighty six water samples collected from Yellowstone National Park in June and July, 1965, were analyzed for fluoride by using the zirconium eriochrom-cyanine R method. The results were as follows: 1) One of the water samples from Crater Hills showed 40.8 mg/l F^- . This is the highest value in Yellowstone. This sample showed 978 mg/l Cl^- . This is the highest chloride content in the water in Yellowstone. 2) The acid waters were generally poor in fluoride. As for the waters which showd pH-value higher than 7.0, the fluoride content increased distinctly with the increase of the pH-value. 3) The highest values of fluoride content in the waters at each place were measured in mg/l as follows: Lone Star 17.2, Upper Geyser Basin 28.2, Midway Geyser Basin 25.3, Lower Geyser Basin 30.6, Norris Geyser Basin 13.3, Mammoth Hot Springs 2.14, Calcite Springs 6.73, Washburn Springs 0, Crater Hills 40.8, West Thumb Geyser Basin 27.4. 4) The hot spring in Yellowstone are classified into two groups by the F^-/Cl^- ratio. That is: One is the group in which the fluoride content increases generally with the increasing chloride. The other is the group in which the fluoride content is small and slightly increases with the increasing chloride content.

イエローストン国立公園は米国ワイオミング州の西北部に位し、標高約2,300 m、面積約84 km²平方の広大な公園で吾が国の四国の半分位と云われている。ここは百数十の間歇泉があり、莫大な量の石灰華や珪華が見られる点で世界的に著名な温泉地である。この公園の温泉のフッ素含量については、1935年 Allen 及び Day¹⁾ は17種の温泉水について分析し0.9~24 ppmを報告した。また Data of Geochemistry²⁾ にも4例報告されている。然しフッ素と他の化学成分との関係やフッ素の地球化学的行動等については今日も明でない。著者の1人野口³⁾ はイエローストンの間歇泉について報告し、また上野、野口(眺)と共同でイエローストンの温泉の主成分並に微量成分について太平洋学術会議で報告した⁴⁾。尚温泉水中のバナジウム及びモリブデンについては荒木と共同で本誌に報告した⁵⁾。

今回は主としてフッ素に着目し、1965年6~7月に採取した試料86種についてフッ素を分析しフッ素含量を明にすると共にフッ素と他の化学成分との関係並にフッ素の地球化学的行動を究明せんとして本研究を行った。

* 現在東邦大学勤務

** 現在無機材質研究所(科学技術庁)勤務

*** 現在日本原子力研究所勤務

今回分析した温泉水の試料は Lone Star Geyser Area 2種, Upper Geyser Basin 27種, Midway Geyser Basin 4種, Lower Geyser Basin 14種, Norris Geyser Basin 14種, Mammoth Hot Springs 3種, Calcite Springs 2種, Washburn Hot Springs 4種, Crater Hills の温泉3種, West Thumb Geyser Basin 3種 その他8種である. これらの温泉の位置は図1に示す通りである.

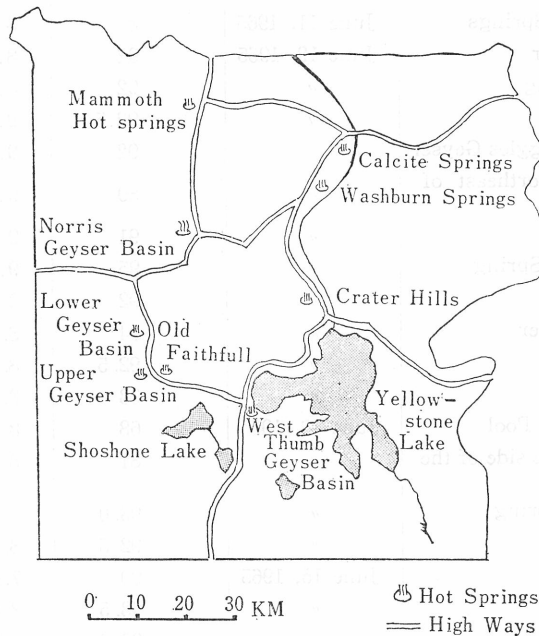


図1. イエローストン公園における温泉の分布

分析 方 法

(1) 水温は留点温度計を用いて測定した。(2) pHは現地で比色法で測定した。(3) 塩素はモール法により定量した。(4) フッ素の定量分析には Zirconium Eriochrom Cyanine R 法⁶⁾を採用した。即ちまず、試料 10 ml をとり、これに Cl^- 量に応じて稍過剰に硫酸銀溶液 (Ag_2SO_4 0.54 g を水 100 ml に溶す), シリカゲル, 濃硫酸 30 ml を加え, $130\sim 140^\circ\text{C}$ で 100 ml/22 分の速度で水蒸気蒸留し, 留出液 400 ml を捕集した。この時のフッ素の回収率は 97~98% であった。留出液 400 ml を 1000 ml に薄めた後, その 10 ml をとり, これに ZrOCl_2 の水溶液 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.265 g を少量の水に溶し, これに濃塩酸 700 ml を加え, 蒸留水で 1 l としたもの) 1 ml と Eriochrome Cyanine R 溶液 (Eriochrome Cyanine R 1.900 g を蒸留水 1 l に溶したもの) 1 ml とを加え, 波長 $527.5\text{ m}\mu$ における退色度を比色定量した。この場合蒸留水 10 ml に F^- の既知量を加え, 更に ZrOCl_2 溶液 1 ml 及び Eriochrome Cyanine R 溶液 1 ml を加えた溶液で検量線を作った。Cell blank としては蒸留水 10 ml に 70% 塩酸 1 ml, 発色試薬 1 ml を加えた混液の吸光度を用いた。

表 1 温 泉 水 の フ ッ 素 (つづく)

	Date	Temperature (°C)	pH	Cl (mg/l)	F (mg/l)
Lone Star Geyser Area					
(151) Lone Star Spring	July 5, 1965	92.2	8.8	443	16.6
(153) Lone Star Geyser	"	boiling	9.3	478	17.2
Upper Geyser Basin					
(1) Three Sisters Springs	June 11, 1965	89	8.9	410	24.9
(6) Giantess Geyser	June 12, 1965	92	8.8	441	25.7
(7) Teakettle Spring	"	92	8.3	402	25.7
(8) Beach Spring	"	92.5	9.1	427	26.2
(9) Spring near Goggles Geyser	"	92	9.0	433	24.9
(10) Spring (35 m northeast of Ear Spring)	"	89	9.1	433	25.3
(11) Crested Pool	"	91	9.2	390	26.3
(12) Tortoise Shell Spring	"	95	9.0	390	28.2
(13) Turban Geyser	"	92	9.2	378	25.7
(14) Economic Geyser	"	74	8.1	354	23.7
(15) Inkwell Spring	"	92.5	8.6	266	20.0
(16) Giant Geyser	"	93	8.6	291	24.9
(17) Morning Glory Pool	June 13, 1965	68	8.3	298	28.2
(18) Spring (opposite side of the river)	"	81	8.2	288	26.5
(20) Punch Bowl Spring	"	93.0	8.2	302	28.2
(21) Spouter Geyser	"	92.5	8.9	313	28.2
(26) Spring	June 15, 1965	90	7.4	404	24.2
(28) Avoca Spring	"	93.5	8.8	309	27.7
(29) Sapphire Pool	"	93.0	8.7	296	26.5
(30) Mirror Pool	"	77.5	8.4	279	24.5
(154) Solitary Geyser	"	93.0	9.3	394	25.3
(155) Old Faithful Geyser	July 7, 1965	—	9.1	446	26.1
(156) Chinaman Geyser	July 6, 1965	94.4	7.4	380	23.3
(85) Hillside Spring 3	June 22, 1965	72	6.9	68	10.7
(86) Hillside Spring 4	"	82	7.2	71	11.4
(87) Hillside Spring 5	"	83.6	6.7	75	11.6
(88) Hillside Spring 6	"	84	6.9	74	10.8
Midway Geyser Basin					
(33) Spring in Midway Basin	June 16, 1965	94	8.8	261	25.3
(34) Spring "	"	94	8.7	270	24.9
(35) Spring "	"	93	8.3	274	19.2
(36) Excelsier Geyser Crater	"	74	8.3	277	24.1
Lower Geyser Basin					
(38) Great Fountain Geyser	"	94	8.7	338	20.4
(39) Spring (east of Surprise Pool)	"	88.5	9.0	291	19.6
(40) Shell Spring	"	94.5	8.6	358	18.4
(41) Spray Geyser	June 17, 1965	94.0	8.9	187	18.0

(つづく)

	Date	Temperature (C°)	pH	Cl (mg/l)	F (mg/l)
(43) Imperial Geyser	"	94	8.8	196	18.4
(45) Spring (radioactive black sediments were found)	"	92	7.9	210	23.7
(47) Geyser	"	93	8.5	184	30.6
(48) Spring in Lower Basin	"	82	8.5	280	25.3
(49) Spring "	"	94.5	8.4	299	25.7
(50) Fountain Geyser	June 18, 1965	93	8.9	319	18.8
(51) Spring	"	75.0	9.2	330	30.6
(137) Sentinel Cone	July 3, 1965	93.5	8.3	265	24.9
(138) Queen's Laundry	"	89.5	8.3	228	22.4
(146) Ojo Caliente Spring	"	94.6	8.0	330	27.3
(55) Terrace Spring	"	60.0	6.6	61	7.55
(56) Beryl Spring	"	92.5	6.9	537	18.8
(57) Paint Pot Spring	"	94.0	9.0	496	15.1
Norris Geyser Basin					
(62) Spring in Norris Basin	June 19, 1965	93.5	4.1	725	4.7
(67) Flotsam Geyser	"	92.5	4.4	308	4.9
(69) Bathtub Spring 2	June 19, 1965	90.6	5.2	702	4.5
(70) Bathtub Spring	June 21, 1965	93	4.0	683	5.72
(74) Emerald Spring	"	88	3.9	494	4.99
(75) Vixen Geyser	"	90.0	3.0	134	2.2
(76) Pearl Geyser	"	—	6.5	759	6.95
(77) Green Dragon Spring	"	91.5	3.0	267	4.8
(78) Black Hermit Caldron	"	93	3.5	76	5.1
(79) Spring	"	92	4.5	146	2.3
(80) Echinus Geyser	"	84	3.5	106	5.5
(82) Steamboat Geyser	"	94	7.3	184	3.4
(109) Spring in Realgar Creek	June 28, 1965	88	3.2	546	13.3
(147) Realgar Creek I	July 3, 1965	69.9	—	537	4.49
(99) Bijah Spring	June 26, 1965	81	7.6	97	7.55
(102) Semi-Centennial Geyser	"	95.5	7.2	344	3.67
Mammoth Hot Springs					
(104) Cavern Spring	"	66.4	6.5	172	2.14
(105) Minerva Spring	"	71.5	6.6	170	1.84
(106) Spring	"	74	6.6	168	2.14
(114) Opal Spring	"	70.0	6.5	166	2.14
(112) Hot River Spring	June 28, 1965	46	6.5	119	2.4
Calcite Springs					
(135) Calcite Spring 2	July 1, 1965	92.5	7.9	252	5.41
(136) Calcite Spring 3	"	88.0	3~4	211	6.73
Washburn Hot Springs					
(116) Washburn Spring 1	June 29, 1965	81.5	6.7	<1	0
(117) Washburn Spring 2	"	85	6.4	<1	0
(118) Washburn Spring 3	"	91.0	6.9	<1	0

	Date	Temperature (°C)	pH	Cl (mg/l)	F (mg/l)
(119) Washburn Spring 4	"	80.7	2.2	<1	0
(128) Sour Lake	July 1, 1965	34.1	1.9	6	1.16
(129) Mud Geyser	"	—	2.0	12	2.65
Hot Springs in Crater Hills					
(130) Geyser in Crater Hills	"	92	3~4	888	37.5
(131) Spring 1 in Crater Hills	"	70.6	3~4	946	36.5
(132) Spring 2 in Crater Hills	"	87.5	3~4	978	40.8
West Thumb Geyser Basin					
(121) Abyss Pool	June 30, 1965	90.0	8.5	296	27.4
(122) Black Pool	"	78.5	8.3	290	27.4
(124) Ephedra Spring	"	89	7.9	298	27.4
(125) Potts Hot Spring	"	95	8.7	264	26.5

表2 各温泉地域の pH 並に Cl, F 含量の比較

	pH	Cl (mg/l)	F (mg/l)	実測値の個数
Lone Star Geyser Area	8.8~9.3	443~478	16.6~17.2	2
Upper Geyser Basin	6.7~9.3	68~446	10.7~28.2	27
Midway Geyser Basin	8.3~8.8	261~277	19.2~25.3	4
Lower Geyser Basin	7.9~9.2	187~358	18.0~30.6	14
Norris Geyser Basin	3.0~7.3	76~759	2.2~13.3	14
Mammoth Hot Springs	6.5~6.6	168~172	1.84~2.14	3
Calcite Springs	3.5~7.9	211~252	5.41~6.73	2
Washburn Hot Springs	2.2~6.9	< 1	0	4
Hot Springs in Crater Hills	約 3.5	888~978	36.5~40.8	3
West Thumb Geyser Basin	7.9~8.5	290~298	27.4	3
Potts Hot Spring	8.7	264	26.5	1
Sour Lake	1.9	6	1.16	1
Mud Geyser	2.0	12	2.65	1
Terrace Spring	6.6	61	7.55	1
Beryl Spring	6.9	537	18.8	1
Paint Pot Spring	9.0	496	15.1	1
Bijah Spring	7.6	97	7.55	1
Semi-Centennial Geyser	7.2	344	3.67	1

分析結果

分析結果は表1に示す通りである。またこの数値を地域別で一括すると表2になる。イエローストーン公園の温泉については Crater Hills の温泉が最も塩分に富んでおり、Cl 978 mg/l を示した。この温泉水は F の最高値 40.8 mg/l を示した。これについて Upper Geyser Basin, Lower Geyser Basin, West Thumb Geyser Basin の温泉がフッ素含量大きい、これらは概してアルカリ性の塩化物に富む温泉である。Norris Geyser Basin の温泉は概してフッ素含量が小さい。

表 3 Allen 及び Day の値と著者の値の比較

	pH	Temp °C	Cl (mg/l)	F (m/g/l)	Name of the analyst
Sapphire Pool	—	94.5	307	21.5	Allen and Day (1935)
"	8.7	93.0	296	26.5	K. Noguchi, Ueno, Ko Noguchi and Tokutake (1965)
Solitary Geysers	—	92.5	377	21.5	Allen and Day (1935)
"	9.3	93.0	394	25.3	K. Noguchi, Ueno, Ko Noguchi and Tokutake (1965)
Gaintes Geysers	—	94.1	429	20	Allen and Day (1935)
"	8.8	92.	441	25.7	K. Noguchi, Ueno, Ko Noguchi and Tokutake
Punch Bowl Spring	—	92.8	297	20	Allen and Day (1935)
"	8.2	93.0	302	28.2	K. Noguchi, Ueno, Ko Noguchi and Tokutake (1965)
Old Faithful Geysers	—	—	435	22	Allen and Day (1935)
"	9.1	—	446	26.1	K. Noguchi, Ueno, Ko Noguchi and Tokutake (1965)
Great Fountain Geysers	—	—	343	16	Allen and Day (1935)
"	8.7	94	338	20.4	K. Noguchi, Ueno, Ko Noguchi and Tokutake (1965)
Ojo Caliente Springs	—	—	324	24	Allen and Day (1935)
"	8.0	94.6	330	27.3	K. Noguchi, Ueno, Ko Noguchi and Tokutake (1965)
Imperial Geysers	—	—	206	15	Allen and Day (1935)
"	8.8	94	196	18.4	K. Noguchi, Ueno, Ko Noguchi and Tokutake (1965)

Sour Lake は pH 1.9 を示すが、Cl 含量 6 mg/l, F 1.16 mg/l を示すに過ぎない。Washburn Springs は酸性泉ではあるが著しく Cl, F に乏しい。Mammoth Hot Springs には莫大な量の石灰華が見られるが、この温泉の F 含量は 1.84~2.14 mg/l であった。

次に今回の値を 1935 年 Allen 及び Day が得た値と比較すると、表 3 に示す通り同一源泉に着目した場合、水温、Cl, F 共に大きい差は認め難いが F については些細に見ると今回の値の方が稍大きい。この原因は不明である。pH と F との関係を図 2 に示した。pH が小さい酸性泉は F 含量が小さく、pH が 7 を越えてアルカリ性になるに従って F 含量は急激に増大する。Crater Hills の温泉は pH 約 3.5 を示すが著しく F に富んでいる。このことはこの温泉が著しく Cl に富んでいることと関連している。

Cl と F の関係を検すると図 3 に示す通り凡そ I, II の直線関係が成立する。I の場合は Cl に富む熱水は F に富んでいる。これに属する温泉水は概してアルカリ性が多い。II の場合は Cl が増加しても F は稍増加するに過ぎない。II の温泉は概して酸性泉で Norris Basin その他に見られる。

結 語

1965 年 6~7 月 Yellowstone National Park において温泉水を採取した試料 86 種についてフッ素含量を分析し次の結果が得られた。

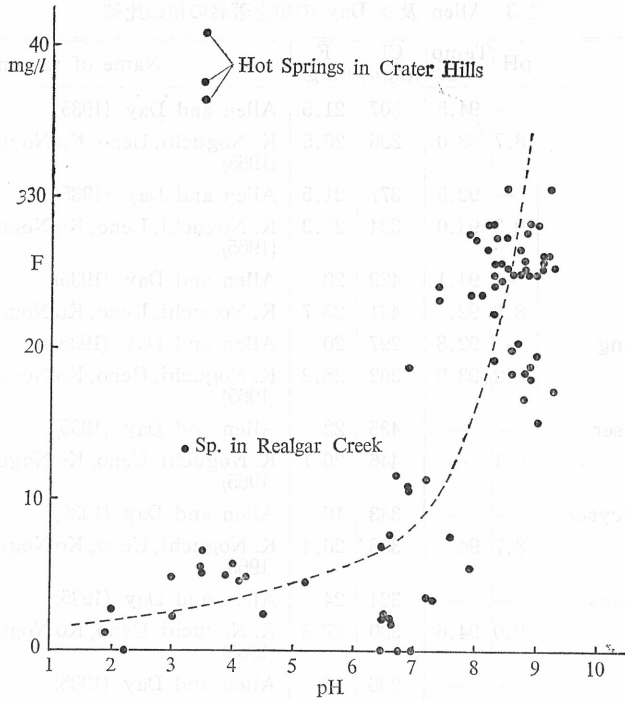


図 2. pH と F 含量との関係

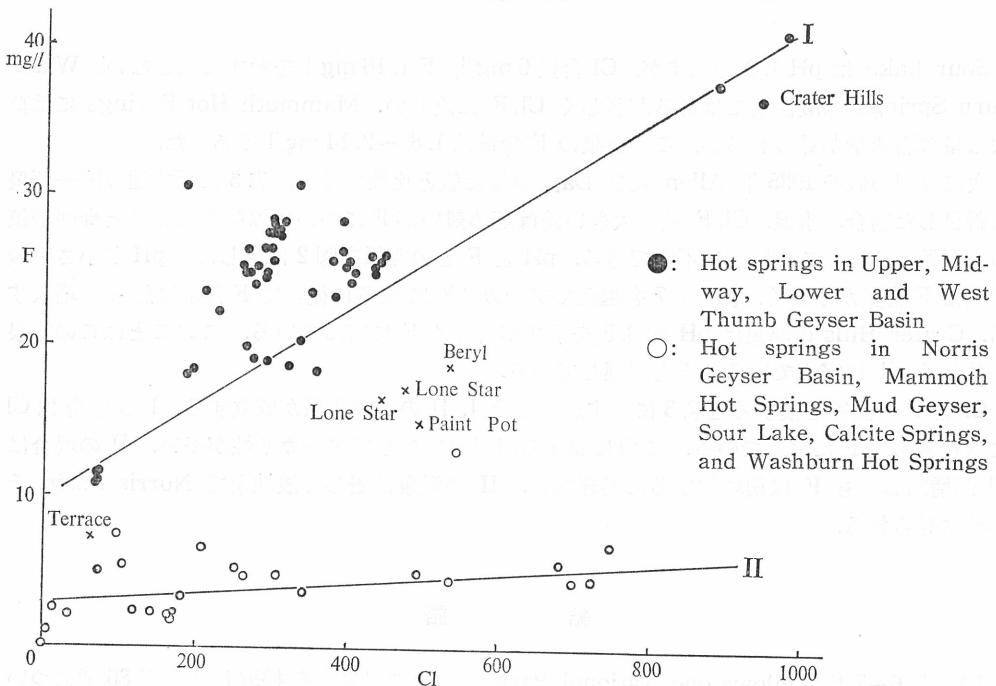


図 3. F 含量と Cl 含量との関係

1) Crater Hills の温泉水の F 40.8 mg/l が最高値であった。この温泉水の Cl 含量は 978 mg/l である。

2) 一般に酸性泉のフッ素含量は小さく、pH が 7.0 より大きくなるに従い F 含量が急激に増大する。

3) 各地域の最大フッ素含量 (mg/l) は次の如くである。

Lone Star 17.2; Upper Geyser Basin 28.2; Midway Geyser Basin 25.3; Lower Geyser Basin 30.6; Norris Geyser Basin 13.3; Mammoth Hot Springs 2.14; Calcite Spring 6.73; Washburn Springs 0; Crater Hills 40.8; West thumb Geyser Basin 27.4

4) F/Cl 比によって凡そ 2 つの温泉群に分類される。I の群では Cl の増加に従って F が著しく増大するが、II の群では一般に含量が少く、Cl が増大しても F はあまり増加しない。後者は Norris Geyser Basin 及びその附近に多く見られる。

文 献

- 1) E. T. Allen and Arthur L. Day; Hot Springs of the Yellowstone National Park 1935
- 2) Data of Geochemistry, Sixth Edition 1964
- 3) Kimio Noguchi and Joe Nix; Geochemical Studies of Some Geysers in Yellowstone National Park, Proceeding of the Japan Academy, **39**, 370 (1963)
- 4) Kimio Noguchi, Seiichi Ueno and Ko Noguchi; Geochemical Studies of Hot Springs in Yellowstone National Park The Eleventh Pacific Science Congress, Tokyo, 1966
- 5) 荒木 匡・野口喜三雄; 温泉科学, **20**, 109 (1969)
- 6) H. E. Bumspead; Analytical Chemistry Vol. **24**, 1595 (1952)

行發日 06 月 十 年 84 時開

会 学 株 泉 温 学 日 高 石 学

1-8 丸籠町石田町鎌倉東

学 務 学 小 館 学 振 堂 大 立 橋 京 東

5 2 2 8 + 1 年 東 替 須

社 二 一 業 口 一 研 香 風 外

社 一 隆 文 二 社 会 人 研 西 崎 中

52-1 西崎町田崎町田外千京京東