

# 八幡平周辺の温泉のモリブデン含量

東邦大学教養化学教室 高松信樹・今橋正征

東京都立大学理学部化学教室 荒木 匡

(昭和50年2月2日受理)

## Molybdenum Content of the Hot Springs in Mt. Hachimantai Region

Nobuki TAKAMATSU and Masayuki IMAHASHI

Department of Chemistry, Toho University

Tadashi ARAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

### ABSTRACT

Twenty-four water samples collected from the hot springs in Hachimantai region were analyzed for molybdenum by the colorimetric method. The analytical results of these samples were as follows;

- 1) Water temperature 41.5-97.0 °C, pH 1.2-8.2, Cl<sup>-</sup> 4-2980 mg/l, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 18-2970 mg/l and Mo 0.4-7.6 μg/l.
- 2) Zenikawa hot spring in Akita prefecture showed 7.6 μg/l of Molybdenum, the highest value in Hachimantai region.
- 3) From the relationship between Molybdenum and sulfuric acid content, it is supposed that the molybdenum in the acid hot spring waters might be derived by the reaction of the acid water solution containing sulfuric acid with its surrounding rocks.
- 4) The molybdenum in the neutral and weak alkaline spring waters containing chloride ion might be derived from the original thermal water in this district.

### 1. 緒 言

モリブデンは、クラーク数  $1.3 \times 10^{-8}$  (第37位) で、天然には遊離して存在することはなく、主として輝水鉛鉱  $\text{MoS}_2$  や、各種金属のモリブデン酸塩として、比較的広範囲に存在しているといわれている。

温泉水中にも広く分布し、本邦の温泉水のモリブデン含量については、すでに黒田<sup>1)</sup>、池田<sup>2)</sup>、古賀<sup>3)</sup> らによって報告がなされている。最高値は、池田によって測定された有馬温泉天満宮の湯の 61 μg/l で、その他黒田測定の新潟県村杉鉱泉の 16 μg/l、草津(千代)温泉の 8 μg/l、箱根湯の花沢の 0.7 μg/l、池田測定的那須温泉元湯の 0.9 μg/l、古賀測定 of 別府温泉 36 泉の最高 40.8 μg/l、平均 6.3 μg/l などがある。これらの値は、先に著者らが報告したイエローストーン国立公園 70 泉の最高 133 μg/l、平均 44.5 μg/l と比べるとかなり少ないといえる。

八幡平付近には、秋田県側に、志張、銭川、トロコ、赤川、澄川、大沼、後生掛、大深、蒸の湯、玉川の諸温泉、岩手県側に、藤七、安比、松川の温泉がある。このうち、後生掛、蒸の

湯、玉川の酸性泉のモリブデン含量については、先年発表<sup>5)</sup>したが、この度、銭川、トロコ、澄川、大沼、大深、藤七などの、強酸性泉以外の温泉のモリブデン含量を測定し、pH、Cl、SO<sub>4</sub>との関係や、若干の室内実験によって、モリブデンの地球化学的挙動について考察を行った。

## 2. 分析方法

- 1) 水温の測定は、留点水銀温度計を用いた。
- 2) pHの測定は、実験室にてガラス電極 pH メーターによって行った。
- 3) 塩素イオンの測定は、モール法を採用した。
- 4) 硫酸イオンの測定は、重量法を採用した。
- 5) 鉄イオンは、1,10-フェナントロリンによる比色法で定量した。
- 6) アルミニウムイオンは、Cu-PAN を指示薬とするキレート滴定法にて、鉄とアルミニウムイオンの含量を求めて、その値から、鉄イオンの値を差し引いた値より、アルミニウムイオンの含量を求めた。
- 7) モリブデン

分析法は、Sandell<sup>6)</sup>のチオシアン酸法を用いた。まず試水 200 ml を、20~25 ml まで濃縮し、分液漏斗へ移した後、4 ml の濃塩酸、2 ml の硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (1 g の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を 100 ml の 0.2 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に溶かしたもの) を加え、よく攪拌しながら、6 ml の 10% チオシアン酸カリウム溶液を加え攪拌した。次に 6 ml 以上の塩化第一スズ溶液 (10 g の SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O を 100 ml の 1NHCl に溶かしたもの) を加え、攪拌後、水を加えて全量を 50 ml とした。10 ml のイソプロピルエーテルを正確に取り、これに加えて 1 分間振とうした。エーテル層を定量用ろ紙でろ過して水分を取り、波長 470 nm における吸光度を測定した。あらかじめ作成した検量線よりモリブデン含量を決定した。又岩石および Mud のモリブデン含量は、岩石および Mud をフッ化水素で処理した後、残渣を炭酸ナトリウムで融解し、冷却後、水で加熱浸出し、遠心分離器にかけて不溶物を落とし、上澄みを取り中和後、以下温泉水と同様の方法で分析した。

## 3. 結果および考察

モリブデン含量を測定した温泉は、秋田県玉川温泉 3、蒸の湯 4、後生掛温泉 5、銭川温泉 3、トロコ温泉 1、澄川温泉 4、大沼温泉 1、大深温泉 1、岩手県藤七温泉 2 の合計 24 個であった。これらの温泉水のモリブデン含量の分析結果を表 1 に示す。これらのうち最も含量の高い源泉は、秋田県銭川温泉の No. 2 の水温 91.5°C、pH 8.1、Cl 260 mg/l、SO<sub>4</sub> 140 mg/l、Mo 7.6 μg/l であった。

次いで高いものは、玉川温泉大噴、後生掛温泉紺屋地獄などで、平均 2.9 μg/l で、24 試料のうち 2/3 が 3 μg/l 以下であった。モリブデン含量と pH の関係を図 1 に示す。モリブデンは強酸性泉及びアルカリ性泉に多く、pH 3~6 の温泉に少ない事がわかる。これは、1) pH 3~6 付近では、モリブデン自身が溶存しにくい、2) Fe、Al などの水酸化物と共沈して除かれるか、3) 硫化物として溶液から除かれるかなどが考えられる。

そこでまずモリブデンの pH による影響を調べる為、モリブデンを含む溶液 (モリブデン酸アンモニウム溶液) を、酸やアルカリ溶液で pH を変化させ、定容にし、1 週間放置後、その

表 1. 八幡平周辺の温泉水のモリブデン含量

| 温 泉 名    | 採水箇所     | 採水年月日       | T <sub>w</sub><br>°C | pH  | Fe<br>mg/l | Al<br>mg/l | Cl<br>mg/l | SO <sub>4</sub><br>mg/l | Mo<br>μg/l |
|----------|----------|-------------|----------------------|-----|------------|------------|------------|-------------------------|------------|
| 秋田県蒸の湯温泉 | 蒸の湯 B    | 1972. 9. 28 | 89.0                 | 2.3 | 11.1       | 15.1       | <4         | 333                     | 2.6        |
| "        | " C      | 1972. 9. 28 | 88.3                 | 1.8 | 76.5       | 103.0      | 4          | 1418                    | 3.9        |
| "        | " D      | 1972. 9. 28 | 94.7                 | 2.2 | 17.3       | 14.6       | 4          | 502                     | 0.4        |
| "        | 熊の湯      | 1974. 9. 7  | 64.0                 | 7.5 | tr         | —          | <5         | 102                     | 0.9        |
| 秋田県後生掛温泉 | 中坊主地獄    | 1972. 9. 28 | 95.2                 | 2.2 | 73.8       | 14.6       | 9          | 1439                    | 1.0        |
| "        | 大湯沼      | 1972. 9. 28 | 73.5                 | 3.6 | 0.70       | 1.3        | 5          | 220                     | 0.6        |
| "        | 紺屋地獄     | 1972. 9. 28 | 86.0                 | 2.0 | 41.8       | 103.0      | 7          | 1478                    | 7.0        |
| "        | オナメトメ    | 1972. 9. 28 | 87.5                 | 2.1 | 116.0      | 62.6       | 4          | 1567                    | 0.4        |
| "        | 中坊主地獄    | 1974. 9. 6  | 92.0                 | 2.4 | 48.9       | 25.9       | <5         | 881                     | 0.7        |
| 秋田県玉川温泉  | 東森 No. 1 | 1972. 9. 29 | 92.0                 | 1.3 | 46.2       | 77.8       | <4         | 2970                    | 6.7        |
| "        | " No. 2  | 1973. 10. 2 | 91.7                 | 1.6 | 90.4       | 119.0      | <5         | 2850                    | 1.3        |
| "        | 大 噴      | 1973. 10. 2 | 97.0                 | 1.2 | 106.0      | 162.0      | 2980       | 1192                    | 7.0        |
| 秋田県銭川温泉  | No. 1    | 1974. 9. 6  | 78.2                 | 7.2 | tr         | —          | 174        | 98                      | 6.7        |
| "        | No. 2    | 1974. 9. 6  | 91.5                 | 8.1 | tr         | —          | 260        | 140                     | 7.6        |
| "        | No. 3    | 1974. 9. 6  | 90.5                 | 8.2 | tr         | —          | 246        | 123                     | 6.9        |
| 秋田県トロコ温泉 | —        | 1974. 9. 6  | 74.0                 | 8.0 | tr         | —          | 170        | 77                      | 6.3        |
| 秋田県澄川温泉  | No. 1    | 1974. 9. 6  | 82.0                 | 2.2 | 24.1       | 66.1       | <5         | 981                     | 0.7        |
| "        | No. 2    | 1974. 9. 6  | 66.0                 | 3.7 | 2.4        | 4.7        | <5         | 169                     | 0.6        |
| "        | No. 3    | 1974. 9. 6  | 41.5                 | 6.8 | tr         | —          | <5         | 142                     | 0.9        |
| "        | No. 4    | 1974. 9. 6  | 81.7                 | 3.5 | 12.2       | 7.6        | <5         | 326                     | 1.8        |
| 秋田県大沼温泉  | —        | 1974. 9. 6  | 54.0                 | 6.9 | tr         | —          | <5         | 18                      | 2.0        |
| 秋田県大深温泉  | —        | 1974. 9. 7  | 89.0                 | 5.0 | 0.14       | 3.1        | <5         | 117                     | 0.6        |
| 岩手県藤七温泉  | 上        | 1973. 10. 3 | 91.5                 | 3.0 | 9.3        | 5.4        | <5         | 181                     | 1.3        |
| "        | 下        | 1973. 10. 3 | 93.5                 | 3.3 | 2.9        | 5.4        | <5         | 122                     | 0.9        |

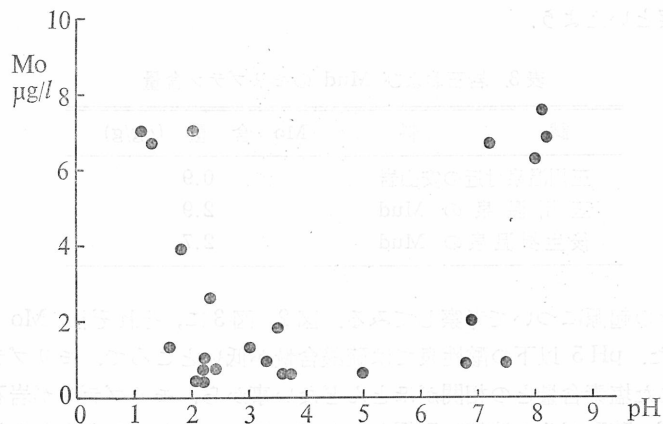


図 1. 温泉水の pH と Mo 含量との関係

上澄みのモリブデン濃度を測定してみた。pHの低いもの(pH5以下)では、溶液中に残存する割合が90%と、やや低い値がみられたが、pHの高いもの(pH12以上)では、ほとんど

100% 溶液中に保持されていた。pH の低いものは、多少ポリマーが形成されたのではないかと考えられるが、いずれにせよ、モンブデン含量の少ない温泉水に関しては、pH による影響はほとんどないといつてよいと考えられる。

次に鉄の水酸化物との共沈がありうるかどうかを検討してみた。同様にモリブデンを含む溶液に、第二鉄イオンを加えて、pH を、約 3, 5, 12 に調整し、攪拌しながら、水酸化物を沈殿させ 2 昼夜放置し、上澄み液のモリブデン濃度を測定した。共沈率は、いずれの pH の場合も 4% 以下で、鉄の水酸化物との共沈はほとんどないと考えられる。

モリブデンには種々の硫化物が存在することから、当然  $H_2S$  による沈殿の可能性が考えられる。そこで種々の第一鉄イオンを含む 1 ppm のモリブデン溶液に  $H_2S$  を飽和させ、1 昼夜放置後、遠心分離器にかけて、その上澄み液のモリブデン濃度を測定してみた。その結果を表 2 に示した。これをみると、モリブデンは、硫化物としてあるいは硫化鉄と共沈して溶液（温泉水）から除去される可能性があるかと判断される。

表 2.  $Fe^{2+}$  と共存する Mo 溶液に  $H_2S$  を飽和させた場合

| 添加した Mo の濃度 (ppm) | 調整した pH | 添加した $Fe^{2+}$ の濃度 (ppm) | Mo 濃度 (ppm) | 残存率 (%) |
|-------------------|---------|--------------------------|-------------|---------|
| 1                 | 2.0     | 20                       | 0.098       | 10      |
| "                 | "       | 40                       | 0.110       | 11      |
| "                 | "       | 60                       | 0.059       | 6       |
| "                 | "       | 100                      | 0.069       | 7       |
| "                 | 4.2     | 100                      | 0.020       | 2       |
| "                 | "       | 200                      | 0.000       | 0       |

そこで、実際に硫化鉄を含む Mud 中のモリブデン含量を測定してみたところ、表 3 の結果が得られた。明らかに岩石中より Mud 中にモリブデンが多く濃縮されていることがわかる。したがってモリブデンは、硫化物としてあるいは硫化鉄と共沈する事によって、溶液から除かれる事はほぼ確実といえよう。

表 3. 岩石および Mud のモリブデン含量

| 試料         | Mo 含量 ( $\mu g/g$ ) |
|------------|---------------------|
| 玉川温泉付近の安山岩 | 0.9                 |
| 玉川温泉の Mud  | 2.9                 |
| 後生掛温泉の Mud | 2.7                 |

次にモリブデンの起源について考察してみる。図 2, 図 3 に、それぞれ、Mo と  $SO_4$ , Mo と Cl の関係を示した。pH 5 以下の酸性泉では硫酸含量が低いところで、モリブデン含量が高い温泉がない事、また塩素含量との相関がほとんどない事から、モリブデンが岩石から溶解してくるものとするれば、硫酸がその溶解に影響を与えているのではないかと考えられる。硫酸含量が高く、モリブデン含量が低いものについては、地表又は地下浅所で硫化水素が酸化されて、硫酸が生じたため、高い硫酸含量を示すのか、硫化水素によってモリブデンが沈殿したのではないかと考えられる。このことは、先に著者らが報告した四万温泉では、各湯とも  $H_2S$  含量

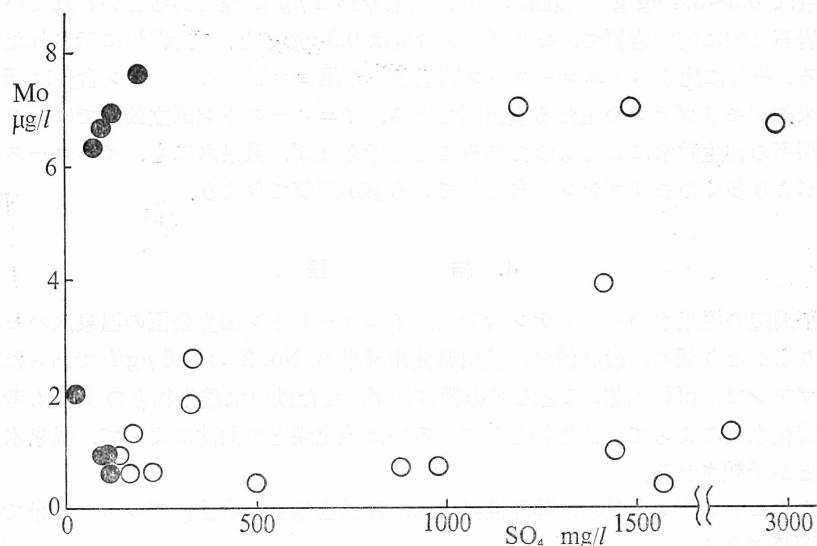


図2. 温泉水の SO<sub>4</sub> と Mo との関係  
白丸は pH5 以下の温泉, 黒丸は pH5 以上の温泉

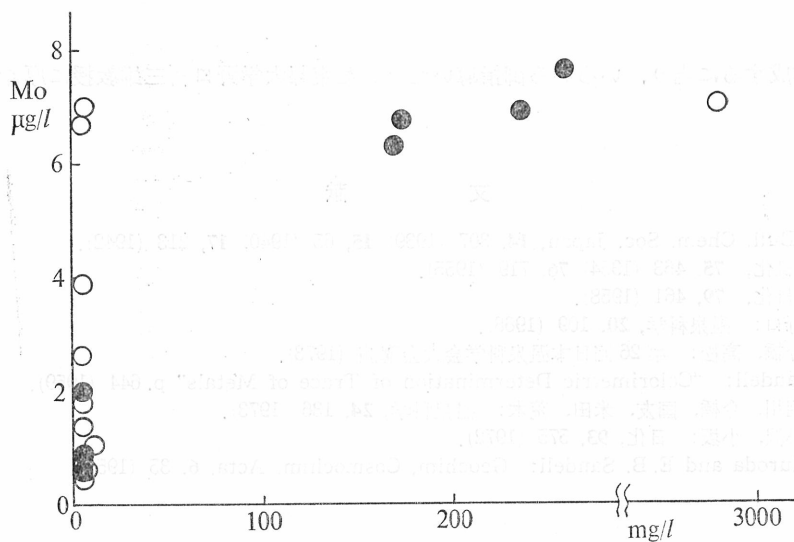


図3. 温泉水の Cl と Mo との関係  
白丸は pH5 以下の温泉, 黒丸は pH5 以上の温泉

が 0.0 mg/l であるため、モリブデン含量と SO<sub>4</sub> 含量との間にはっきりとした正の相関があることと合致する。一方 pH が 5 以上の温泉では、モリブデン含量は、硫酸含量とは関係がなく、塩素含量とは多少関係があるようにみられる。イエローストーン国立公園の温泉水においても、モリブデン含量と塩素含量がほぼ正の相関を示す事から、地下深部の初生熱水が、沢水、地下水などの混入によって、中和、希釈されたものと考えられる事ができる。日本の火山岩のモリ

ブデン含量は  $0.5\sim 3.4\ \mu\text{g/g}$  の範囲にあり、大部分が  $1\ \mu\text{g/g}$  程であるといわれている。八幡平周辺の岩石は主に安山岩質で、モリブデン含量は  $0.9\ \mu\text{g/g}$  と、文献<sup>8)9)</sup>に示された範囲とよく一致する。それに比らバイエローストン国立公園の黒ヨウ石のモリブデン含量は、 $5.4\ \mu\text{g/g}$ <sup>4)</sup>と高く、米国がモリブデンの主たる産出国であり、イエローストン国立公園では、モリブデンが、地下深所の初生熱水によるものであることを考えれば、温泉水にも、イエローストン国立公園の方がより多くのモリブデンが含まれている事が理解できよう。

#### 4. 結 語

- 1) 八幡平周辺の温泉水のモリブデン含量は、イエローストン国立公園の温泉水のモリブデン含量よりもかなり低く、最高値は、秋田県銭川温泉の No. 2 の  $7.6\ \mu\text{g/l}$  であった。
- 2) モリブデンは、pH の値にほとんど影響されず、また鉄の水酸化物との共沈も考えられないが、硫化水素によって、硫化物としてあるいは硫化鉄との共沈によって、温泉水から除かれることが予想される。
- 3) 温泉水のモリブデン含量は、強酸性泉では、硫酸含量と、中性、アルカリ性泉では、塩素含量と関係がある。
- 4) 以上の事から、温泉水中のモリブデンは岩石が硫酸によって、腐蝕され、モリブデンが溶出したか、モリブデンを含む熱水が、地下水などによって、中和、希釈されたものと思われる。

本報を作成するに当たり、いろいろ御指導いただいた東邦大学野口喜三雄教授に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 黒田: Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 307 (1939) **15**, 65 (1940) **17**, 213 (1942).
- 2) 池田: 日化, **75**, 463 (1954) **76**, 719 (1955).
- 3) 古賀: 日化, **79**, 461 (1958).
- 4) 荒木, 野口: 温泉科学, **20**, 109 (1968).
- 5) 荒木, 今橋, 高松: 第 26 回日本温泉学会大会講演 (1973).
- 6) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Trace of Metals" p. 644 (1959).
- 7) 野口, 相川, 今橋, 国友, 米田, 荒木: 温泉科学, **24**, 136 (1973).
- 8) 吉田, 小沢, 小坂: 日化, **93**, 575 (1972).
- 9) P. K. Kuroda and E. B. Sandell: Geochim. Cosmochim. Acta. **6**, 35 (1954).