

昭和 48 年 3 月

原 著

## 本邦酸性泉のトリウム含量

東邦大学教養化学教室 今 橋 正 征

(昭和 47 年 11 月 1 日受理)

## Thorium Content of Acid Hot Spring Waters in Japan

Masayuki IMAHASHI

Department of Chemistry, Toho University

## ABSTRACT

Twenty water samples collected from acid hot springs in Hokkaido, Akita, Miyagi, Gunma and Toyama Prefecture were analyzed for thorium by the colorimetric method. The analytical results of these samples were as follows:

- 1) Water temperature 38.6–98.0°C, pH 0.7–2.3, Cl<sup>-</sup> 1–12340 mg/l, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 900–6160 mg/l and Th 0.8–69 μg/l.
- 2) Tateyamajigokudani hot springs in Toyama Prefecture showed 69 μg/l of thorium, the highest value in Japan.
- 3) From the relationships between thorium and iron, and between thorium and chloride, it is supposed that the thorium in the acid hot spring waters might be derived by the reaction of the acid water solution containing hydrochloric acid and sulfuric acid with its surrounding rocks.

## 1. 緒 言

わが国の温泉および鉱泉中のトリウム含量についてはすでにくつか報告されている。最初に下方<sup>1)</sup>がトロロン法による定量結果を報告し、又石森ら<sup>2)</sup>は比色法による温泉水中のトリウム含量の測定結果を報告した。続いて下方は多くの温泉についてトロロン法によってトリウム含量を測定し、その結果が報告されている<sup>3)</sup>。最近になって下方ら<sup>4)5)6)</sup>は放射化分析によって温泉水中のトリウム含量を測定した。しかしこれらの報告の大部分は放射能泉や中性泉の場合で、酸性泉は非常に少なくその地球化学的考察もあまりなされていない。著者らはすでに酸性泉中のウラン含量およびその起源について報告し、酸性泉中のウランは主として岩石から溶出してきたものと推定した<sup>7)</sup>。今回は酸性泉中のトリウム含量を測定し、ウラン、塩素、硫酸、鉄との間の関係からトリウムの起源について考察した。

## 2. 分 析 方 法

- 1) 水温の測定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) 硫酸イオンは重量法を用いて定量した。
- 6) トリウム

現地で硝酸を加えて持ち帰った温泉水試料 50 ml~2l に、アルミニウムイオンおよび塩酸ヒドロキシルアミンを加えて加熱、冷却後アンモニアで pH 5~6 まで中和し、水酸化アルミニウムを沈殿させトリウム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出し、硝酸に溶解後蒸発乾固してケイ酸を不溶物となし、ケイ酸を別後ろ液についてシクロヘキサノンでトリウムを抽出した<sup>8)</sup>。この抽出液を水で2回逆抽出した後、水相を蒸発乾固し 6N 塩酸溶液となし、陰イオン交換樹脂を用いてウランを吸着させトリウムを分離した。トリウムを含む塩酸溶液は 5 ml 前後に濃縮した後、アルセナゾ III 水溶液およびシュウ酸を加え 6N 塩酸で 10 ml に希釈し、2 cm のセルを用いて波長 660 m $\mu$  における吸光度を測定した。人工的に温泉類似液を作り、これに既知量のトリウムを加え試料と同様の処理をして、トリウム含量と吸光度の関係を示す検量線をつくり、これを用いてトリウム含量を決定した。

表 1

温 泉 名	採水 個 所	採水年月日	水 温 °C	pH	Cl (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Fe (mg/l)	Th ( $\mu$ g/l)	U ( $\mu$ g/l)
北 海 道 恵 山	原 田 1	1967. 8. 22	51.5	2.3	705	5240	350	6.0	
"	" 2	"	41.5	2.2	803	5540	370	6.9	
"	" 3	"	45.0	2.3	805	6160	480	7.6	
秋 田 県 玉 川	大 噴	1966. 11. 4	98.0	1.2	3074	1160	89.6	7.4	2.1
"	小 噴	"	97.5	1.2	3438	1310	102	9.3	2.6
"	ヒ ソ 川	"	96.0	1.2	2664	1140	80.4	6.6	2.3
"	露天風呂付近	"	82.8	2.0	1	5270	17.4	2.9	
秋 田 県 川 原 毛	No. 1	1963. 7. 24	92.0	1.6	1995	978	79.4	2.3	1.4
宮 城 県 鳴 子	滝 の 湯	1966. 9. 3	44.6	2.3	49	1040	18.7	0.8	
群 馬 県 万 座	空 噴 1	1966. 5. 31	95.5	1.6	1001	5030	37.8	2.7	1.8
"	草 津								
"	白 旗 湯	1966. 6. 1	67.3	1.7	576	1450	20.8	2.1	0.62
"	湯 畑	"	66.2	1.7	582	1440	22.0	2.1	0.72
富 山 県 立 山 地 獄 谷	No. 6	1966. 10. 16	91.3	0.7	12340	1310	68.6	61	12
"	" 7	"	85.7	0.7	10840	1190	63.1	54	7.9
"	" 10	"	78.9	1.9	318	1180	12.0	2.4	0.67
"	" 19	"	72.9	2.1	8	900	8.0	1.2	
"	" 25	"	59.0	1.2	5273	2960	241	69	38
"	" 26	"	38.6	1.2	4420	2530	208	58	25
"	" 28	1966. 10. 17	46.8	1.8	162	1810	14.5	6.4	0.85
"	" 31	"	63.2	1.7	3581	2020	33.5	22	2.8

3. 結果および考察

トリウム含量を測定した源泉は、北海道恵山原田温泉 3, 秋田県玉川温泉 4, 同川原毛温泉 1, 宮城県鳴子温泉 1, 群馬県万座温泉 1, 同草津温泉 2 および富山県立山地獄谷温泉 8 の合計 20 個であった。これらの温泉水中のトリウム含量の測定結果を表 1 に示す。このうちウラ

表 2. 下方ら<sup>9)</sup>による酸性泉中のトリウム含量

温 泉 名	Th ( $\mu\text{g/l}$ )	温 泉 名	Th ( $\mu\text{g/l}$ )
須川 1 号 泉	1.80	鹿 児 島 栗 野 岳	2.30
川 湯 御 園 ホ テ ル	5.00	箱 根 湯 の 花 与 右 門 の 湯	1.30
雲 仙 新 湯 旧 八 幡 地 獄	3.60	蔵 王 温 泉 共 同 の 湯	14.00
玉 川 温 泉 大 噴	6.30	鳴 子 源 蔵 の 湯	13.00
玉 川 キ ャ ッ プ	7.50		

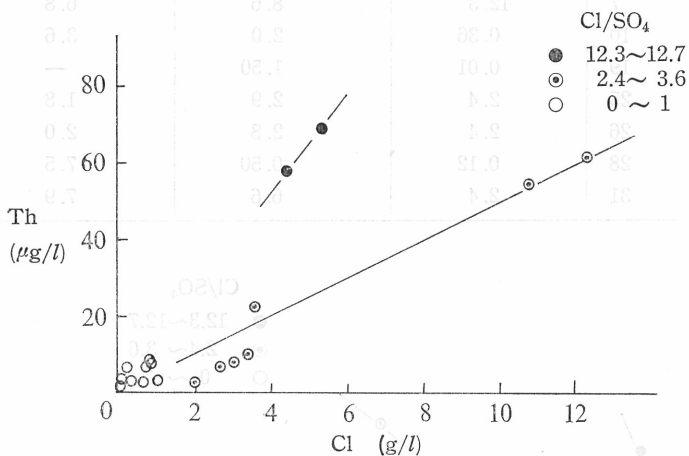


図 1. Cl と Th の関係

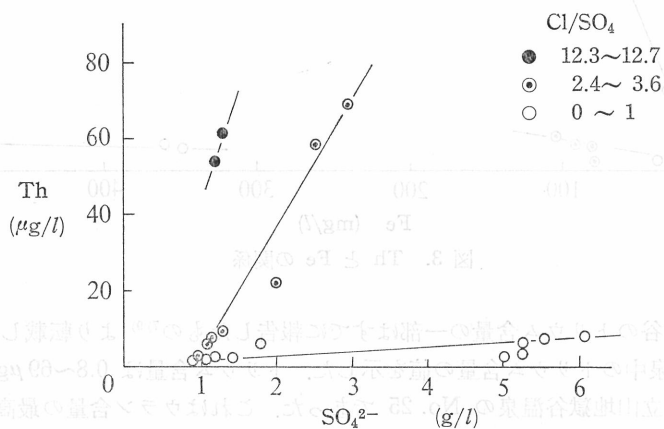


図 2. Th と  $\text{SO}_4^{2-}$  の関係

表 3

源泉名	Cl/SO <sub>4</sub> (当量比)	Th/Fe×10 <sup>4</sup> (重量)	Th/U (重量)
原田 1	0.18	0.17	—
" 2	0.20	0.19	—
" 3	0.18	0.16	—
玉川大噴	3.6	0.83	3.5
" 小噴	3.5	0.91	3.6
" ヒソ川	3.2	0.82	2.9
" 露天風呂	10 <sup>-4</sup>	1.68	—
" 川原毛	2.7	0.29	1.6
鳴子滝の湯	0.07	0.43	—
万座空噴	0.27	0.72	1.5
草津白旗湯	0.54	1.01	3.4
" 湯火田	0.55	0.96	2.9
立山地獄谷 6	12.7	8.9	5.1
" 7	12.3	8.6	6.8
" 10	0.36	2.0	3.6
" 19	0.01	1.50	—
" 25	2.4	2.9	1.8
" 26	2.4	2.8	2.0
" 28	0.12	0.50	7.5
" 31	2.4	6.6	7.9

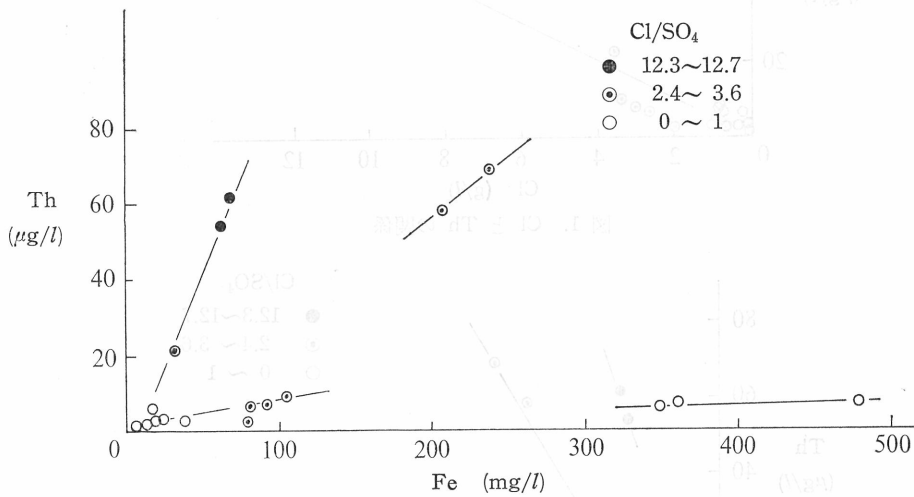


図 3. Th と Fe の関係

ン含量と立山地獄谷のトリウム含量の一部はすでに報告したもの<sup>7)9)</sup>より転載した。また表 2 に下方<sup>9)</sup>の酸性泉中のトリウム含量の値を示した。トリウム含量は 0.8~69 µg/l の範囲を示したが、最高値は立山地獄谷温泉の No. 25 であった。これはウラン含量の最高値を示す源泉と同じであった。トリウム含量と塩素含量との間の関係を図 1, トリウム含量と硫酸含量との

間の関係を図 2 にそれぞれ示す。図 1 を見ると塩素とトリウムの間にはあまりはっきりした相関性は見出されないが、一般に塩素含量の高いものがトリウム含量も高くなっている。又図 2 および表 3 を見るとこれらの源泉は 3 つのグループに分けることができる。すなわち 1) 非常に強い塩酸酸性の源泉 ( $Cl/SO_4=12.3\sim 12.7$ ) 2) やや塩酸酸性の源泉 ( $Cl/SO_4=2.4\sim 3.6$ ) 3) 硫酸酸性の源泉 ( $Cl/SO_4=0\sim 1$ ) である。これで見ると 1) の源泉すなわち非常に強い塩酸酸性の源泉にトリウム含量の大きいものが存在し、ついで 2) のやや塩酸酸性で 3) の硫酸酸性の源泉のトリウム含量は一般に少ない。これはトリウムが岩石から溶出してくるものと仮定すると、塩酸の寄与の方が大きく硫酸の寄与は比較的少ないことを示している。しかしこのことは、これらの源泉の硫酸が地表近くで硫化水素又は硫化鉄などの酸化によって生じたものと考えれば、硫酸が岩石からのトリウムの溶脱にそれほど寄与しないことが当然と思われる。

図 3 はトリウム含量と鉄含量の間の関係を示したものである。トリウムと鉄との間にはそれほどはっきりした相関は見られないが、ここでも硫酸酸性の源泉ではその相関性はあまり良くなく、塩酸酸性の源泉の方が相関性が良い。これは塩酸の方が岩石からトリウムと鉄を同じように溶脱するのに都合が良いことを意味するかまたは、硫酸酸性の源泉に含まれる鉄の一部は硫化鉄などの酸化によって供給されたものと考えれば、硫酸酸性の源泉ではトリウムと鉄との間にあまり相関がないことも当然と思われる。図 4 に pH とトリウム含量との関係を示した。

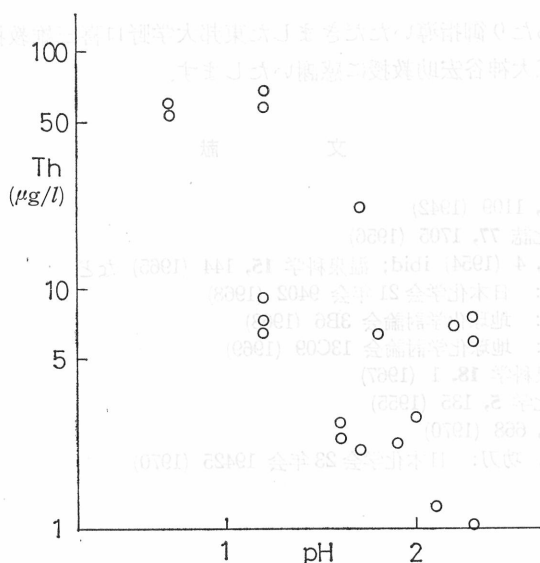


図 4. pH と Th 含量の関係

pH の小さい方がトリウム含量が大きい傾向を示しているが、これはトリウムが酸性熱水によって岩石から溶脱されて温泉水に供給されたことを示す 1 つの証拠であろう。

表 3 に Th/Fe 比 (重量) の値を示してあるが、その値は  $0.2\sim 9\times 10^{-4}$  の範囲にあり、これは火成岩の Th/Fe 比の  $n\times 10^{-4}$  とほぼ一致する。しかし立山地獄谷を除く多くの源泉の Th/Fe 比は  $n\times 10^{-5}$  なので岩石のそれよりいく分小さい。これはトリウムの方が鉄に比べて温泉水などによって移動されにくいという報告<sup>10)</sup>と一致する。また鉄の一部は岩石からの溶脱では

なく、硫化鉄の酸化などによっても供給されることも、Th/Fe 比の値が小さくなる原因の一つと考えられる。立山地獄谷温泉の Th/Fe 比は岩石のそれとほぼ一致するが、これは立山地獄谷の温泉水の酸性が強く、塩酸酸性が多いのでトリウムと鉄が比較的同じ割合で溶脱し、途中でトリウムや鉄を沈殿させる条件が少ないためと思われる。

Th/U 比の値は表 3 に示した通りであるが、Th/U 比の値は 1.5~7.9 と変動しているが、この平均値 3.9 は火成岩の Th/U 比 3~4 に比較的近い値である。この値の変動の原因は岩石の種類の違いまたは、溶脱される時の条件の違いなどが考えられるが、いずれにしても溶脱の際にトリウムとウランは強酸性ではほぼ同じような割合で溶脱されると考えて差しつかえないであろう。

#### 4. 結 語

酸性泉中のトリウム含量は 0.8~69  $\mu\text{g/l}$  の値が得られたが、最高値は立山地獄谷温泉の No. 25 で、これはウラン含量の最高値を示す源泉と同じ源泉であった。トリウムは塩酸酸性の源泉にその含量の高いものが存在した。酸性泉中のトリウムは Th/U 比、Th/Fe 比、トリウムと塩素との間の関係、およびトリウムと硫酸との間の関係などから、岩石から溶脱してきたものと考えて良いであろう。

本研究を行なうにあたり御指導いただきました東邦大学野口喜三雄教授、有益な御助言をいただきました名古屋工大神谷宏助教授に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 下方: 日化誌 **63**, 1109 (1942)
- 2) 石森, 上野: 日化誌 **77**, 1705 (1956)
- 3) 下方: 日化誌 **77**, 4 (1954) *ibid*; 温泉科学 **15**, 144 (1965) など
- 4) 下方, 神谷, 尾崎: 日本化学会 21 年会 9402 (1968)
- 5) 下方, 神谷, 尾崎: 地球化学討論会 3B6 (1968)
- 6) 下方, 神谷, 尾崎: 地球化学討論会 13C09 (1969)
- 7) 野口, 今橋: 温泉科学 **18**, 1 (1967)
- 8) 石橋, 東: 分析化学 **5**, 135 (1955)
- 9) 今橋: 日化誌 **91**, 668 (1970)
- 10) 下方, 神谷, 尾崎, 功刀: 日本化学会 23 年会 19425 (1970)