

八幡平周辺の酸性泉中のバナジウム

東京都立大学理学部 荒 木 匡

(昭和49年7月31日受理)

Vanadium Content of the Acid Hot Springs in Mt. Hachimantai Region

Tadashi ARAKI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

ABSTRACT

The geochemical behavior of vanadium in the acid waters of Tamagawa, Sumikawa, Goshogake, Fukenoyu and Toshichi Hot Springs in Hachimantai region was studied. The content of vanadium in the acid waters was found to be 0.0013 to 0.42 mg/l. The vanadium content and the V/Fe ratio in the waters increased distinctly with the decreasing pH-value in a range of pH-value lower than 2. Between vanadium and aluminium content there exists a linear relationship. Vanadium content increased with the increasing aluminium content. It is reasonable to suppose that the vanadium, iron and aluminium in the waters were derived from the rocks by the reaction of acid water.

緒 言

八幡平は標高1613.6 m, 岩手県及び秋田県にまたがる八幡平国立公園の中核をなす楯状火山である。その周辺には数多くの温泉が存在するが、比較的標高の低い地点では、弱酸性泉、中性泉及び弱アルカリ性泉が見られ、標高の高いところからは、主に強酸性泉が湧出する。この地域において塩基性から強酸性の温泉まで存在するという事は、その中に含まれる成分相互の関係を見たり、ある成分の行動を調べたりするために極めて好都合であると言えよう。

玉川温泉はこの地域の温泉中、最も著名で、古くから化学的研究、医学的研究が数多く行なわれている。玉川温泉のみならずその周囲の温泉群についても、南ら¹⁾、野口ら^{2),3)}、綿抜⁴⁾によって研究が行なわれてきた。一方主成分の外、微量成分についても従来より調べられており、前記の南ら¹⁾、野口ら²⁾の研究や、玉川温泉についての南ら^{5),6)}によるヒ素、鉛の分析、一國⁷⁾による銅、亜鉛の分析、岩崎ら⁸⁾による鉛、亜鉛をはじめとする各種微量元素の分析などが報告されている。また著者ら⁹⁾も先年この周辺の酸性泉のモリブデンについて発表を行なったが、此度バナジウムの地球化学的行動について報告する。なおバナジウムについては、先¹⁰⁾に酸性泉のバナジウムの報告の中で一部を発表したが、今回は一地域に限定してより詳細に検討を加えた。

試 料

分析に用いた試料は、各温泉の湧出口附近で採取したものである。ただし後生掛温泉の大湯沼は北側の畔りで採水した。水温、pH は現地において測定した。試料採取地点の標高は大約

次の通りである。藤七温泉, 1400 m, 蒸の湯, 1100 m, 後生掛温泉, 1000 m, 玉川温泉, 750 m, 澄川温泉, 650 m.

また玉川温泉東森北側 B, 東森西側, 殺生窪, 後生掛温泉紺屋地獄, 大湯沼, 中坊主地獄, 蒸の湯 A, 蒸七温泉下は採取時, 硫化鉄を含む粘土状の浮游物が見られた。澄川温泉, 後生掛温泉小坊主地獄は, 鉄質沈殿物と共存していた。その他の試料は無色澄明であった。

分 析 法

温泉水中のバナジウムの分析法は Priyadarshini ら¹¹⁾および Ryan¹²⁾ による方法に若干の修正を加えた方法によって行なったが, その詳細は他の成分の分析法と共に前報^{10), 13)}に記したこととほぼ同一であるので省略する。

結果および考察

分析した温泉水の化学成分を表 1 に示す。

八幡平周辺の酸性泉の多くは非常に高温である。後生掛温泉の大湯沼は, 採取場所により化学組成に違いがある¹⁴⁾といわれているが, これは酸性の湧泉が地下水などによって希釈されたと見るべきで, 他の温泉とは異なるものと考えらる必要があろう。玉川温泉大噴および下流の砒素川源泉, 赤増池入口の試料は, 塩酸, 硫酸に富み pH も 1.2 と小さい。バナジウム含量はこの 3 試料が, それぞれ 0.42 mg/l, 0.39 mg/l, 0.42 mg/l で他よりも大きい。しかし玉川温泉でも大噴より上流の温泉水は, 塩素が僅かで, 硫酸々性で, pH はやや大きくバナジウム含量も 0.18 mg/l 以下である。後生掛温泉, 蒸の湯は硫酸々性の強酸性泉が多いが, pH は 1.8 以上でバナジウム含量も 0.013~0.21 mg/l で, 玉川温泉東森などの硫酸々性の酸性泉と同程度である。澄川温泉, 藤七温泉では pH もより高くなり, バナジウム含量も減少する傾向にある。

表 1-1. 八幡平周辺の温泉水の化学成分 (1)

	玉川温泉 大 噴	玉川温泉 砒素川 源	玉川温泉 赤 増 池 入 口	玉川温泉 東森北側 A	玉川温泉 東森北側 B	玉川温泉 東森西側	玉川温泉 殺生窪	澄川温泉	後 生 掛 温 泉 紺屋地獄	後 生 掛 温 泉 噴 湯
採水年月	1973.10	1966.11	1966.11	1972.9	1973.10	1971.7	1971.7	1971.7	1973.11	1973.11
Tw °C	97.0	96.0	73.2	92.0	91.7	95.5	94.5	93.1	89.0	88.0
pH	1.2	1.2	1.2	1.4	1.6	2.2	2.0	3.2	2.0	2.4
Na mg/l	35.9	58.1	55.8	13.8	7.7	15.5	7.1	7.8	3.6	6.4
K mg/l	31.2	33.7	35.1	8.5	8.2	4.2	2.7	24.5	2.9	3.1
Mg mg/l	43.0	47.8	50.0	8.3	4.4	12.0	2.7	21.0	5.1	6.6
Ca mg/l	114.2	165.1	157.3	24.0	4.8	36.7	9.8	77.6	7.6	12.4
Al mg/l	162.0	148.0	150.0	77.8	119.0	32.8	79.1	4.8	126.0	20.2
Fe mg/l	106.0	80.4	89.0	46.2	90.4	22.7	178.0	36.5	35.9	20.4
Cl mg/l	2980	2664	3024	<4	<5	18.8	8.3	6.3	6.2	6.2
SO ₄ mg/l	1192	1135	1201	2970	2850	918.0	1526	434.0	1480	352.0
V mg/l	0.42	0.39	0.42	0.17	0.18	0.045	0.060	0.0050	0.21	0.033

表 1-2. 八幡平周辺の温泉水の化学成分 (2)

	後生掛温泉 大湯沼北側	後生掛温泉 中坊主地獄	後生掛温泉 小坊主地獄	蒸の湯 A (最上部)	蒸の湯 B	蒸の湯 C	蒸の湯 D	藤七温泉 上	藤七温泉 下
採水年月	1973.11	1973.11	1973.11	1973.11	1972.9	1972.9	1972.9	1973.10	1971.7
Tw °C	56.5	96.0	50.5	95.5	89.0	88.3	94.7	91.5	74.5
pH	3.2	2.3	2.8	2.1	2.3	1.8	2.2	3.0	3.2
Na mg/l	12.3	19.7	16.7	20.3	2.0	23.3	11.2	4.1	5.6
K mg/l	4.9	6.5	13.5	5.4	1.2	2.5	11.0	2.5	2.2
Mg mg/l	20.2	82.7	70.2	56.2	4.3	15.4	3.5	5.8	8.9
Ca mg/l	26.1	103.0	85.1	90.0	2.0	30.1	22.0	14.4	11.5
Al mg/l	2.7	21.6	7.3	37.5	15.1	103.0	14.6	5.4	55.9
Fe mg/l	1.2	69.9	53.7	54.8	11.1	76.5	17.3	9.3	49.8
Cl mg/l	2.1	12.5	6.2	12.5	<4	4.0	4.0	<5	6.2
SO ₄ mg/l	273.0	1426	800.0	1092	333.0	1418	50.2	181.1	279.8
V mg/l	0.031	0.052	0.013	0.085	0.015	0.22	0.041	0.0013	0.13

古賀¹⁵⁾によると別府温泉のバナジウム濃度は最高が 0.090mg/l, 平均 0.021 mg/l, 37 試料のうち 2/3 が 0.02 mg/l 以下であったというのでこの地域の温泉水のバナジウム含量は極めて高いといえる。

このように酸性泉中のバナジウム含量は, pH の増加と共に減少する傾向にあるが, 図1にそれを図示した. pH 2 附近よりバナジウムは急激に減少している. これは蒸の湯の4つの試料の pH とバナジウム濃度を比較すると興味深い. こうした傾向は各地の酸性泉についてと全く同じである^{10), 16)}.

天然水中のバナジウムは, 鉄, アルミニウムなどと同様に周囲の岩石から溶出したものと考

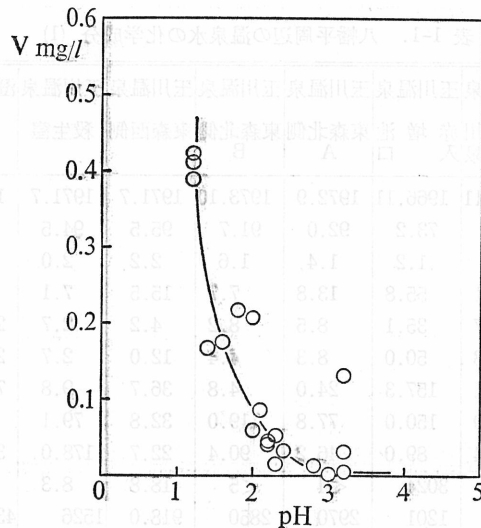
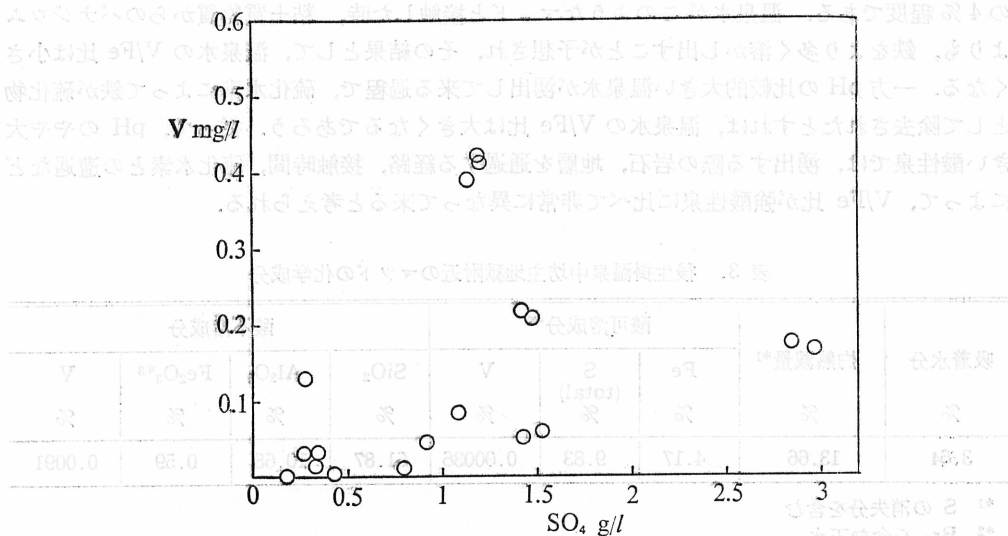


図 1. 温泉水の pH と V との関係

表 2. 玉川温泉附近の安山岩の化学成分

	1 (母岩)	2	3 (変質岩)
吸着水分 %	0.36	1.12	2.81
灼熱減量 %	0.45	0.92	4.35
SiO ₂ %	58.65	59.48	77.46
Al ₂ O ₃ %	17.66	16.89	5.60
FeO %	5.11	4.21	2.73
Fe ₂ O ₃ %	1.02	1.09	1.14
V %	0.017	0.014	0.010

えられる。そして酸性泉の溶在状態は、 V^{3+} または VO^{2+} である¹⁵⁾とされている。一般に酸性泉では、バナジウムの濃度は、鉄、アルミニウムの濃度と密接に関係する。すなわち水中の V/Fe 比および V/Al 比は岩石のそれに近い。八幡平周辺の岩石は、主に安山岩質であり、その主な化学成分を表 2 に掲げる。これらは玉川温泉附近で採取したもので、1 は比較的新鮮なもの、3 は温泉水によって変質を受けたものである。バナジウム、鉄、アルミニウムともに変質を受けると減少する。鉄の中では、特に Fe(II) の減少が著しく、Fe(III) は増加する傾向である。温泉水中の鉄は、主として FeO によると考えてもよいであろう。そこで V/Fe(II) を求めると、母岩が 4.3×10^{-3} 変質岩石で 5.0×10^{-3} となった。岩崎ら⁸⁾ の温泉水に浸した岩石の成分分析の結果もこれと同様である。次に温泉水の V/Fe 比をとると、pH 1.2~1.6 の温泉水で $3.6 \times 10^{-3} \sim 4.9 \times 10^{-3}$ となり、岩石の V/Fe(II) 比に近い。しかし pH 1.8 以上の温泉水（後生掛温泉大湯沼を除く）では、後生掛温泉紺屋地獄、 5.8×10^{-3} 同中坊主地獄、 7.4×10^{-3} であるが、他は $0.14 \times 10^{-3} \sim 2.8 \times 10^{-3}$ となっていていずれも岩石の V/Fe(II) 比よりも小さい。温泉水の pH と V/Fe 比との関係を図 3 に示した。この図からもわかるように、pH が 2 を

図 2. 温泉水中の SO₄ と V との関係

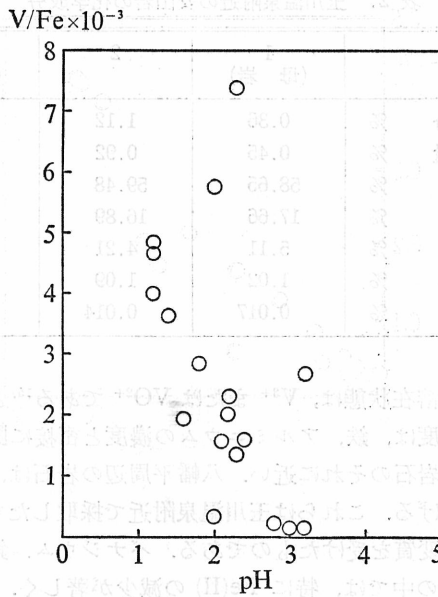


図 3. 温泉水の pH と V/Fe との関係

越すと V/Fe 比は急激に減少するが、中には増加するものもあって、変動が著しい。pH 2 よりも大きい硫酸酸性の温泉水の多くは、前にも述べたように、採水時に硫化鉄を含む粘土状の沈殿物が見られた。このような物質の側として、後生掛温泉で採集したマッドの分析値を表 3 に掲げる。酸に可溶の成分は、硫化鉄とイオウが大部分であり、酸不溶成分はケイ酸アルミニウムが殆んど 100% を占めていた。後者は鉄はごく僅かであるが、バナジウムは変質した岩石に近い 0.0091% 程度含まれていた。一方前者はバナジウムはごく少なく 0.00036% で後者の 4% 程度である。温泉水がこのようなマッドと接触した時、粘土質物質からのバナジウムよりも、鉄をより多く溶かし出すことが予想され、その結果として、温泉水の V/Fe 比は小さくなる。一方 pH の比較的大きい温泉水が湧出して来る過程で、硫化水素によって鉄が硫化物として除去されたとすれば、温泉水の V/Fe 比は大きくなるであろう。従って、pH のやや大きい酸性泉では、湧出する際の岩石、地層を通過する経路、接触時間、硫化水素との遭遇などによって、V/Fe 比が強酸性泉に比べて非常に異なって来ると考えられる。

表 3. 後生掛温泉中坊主地獄附近のマッドの化学成分

吸着水分 %	灼熱減量*1 %	酸可溶成分*2			酸不溶成分			
		Fe %	S (total) %	V %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ *3 %	V %
3.64	13.66	4.17	9.83	0.00036	61.87	10.68	0.59	0.0091

*1 S の消失分を含む

*2 Br₂ を含む王水

*3 Fe(II)+Fe(III) を Fe₂O₃ に換算

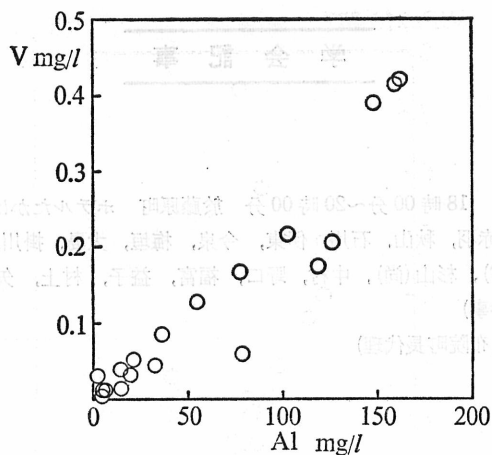


図 4. 温泉水中の Al と V との関係

しかし酸性領域においては、二次的に沈殿をおこし難いアルミニウムについて考えれば溶液中で鉄に対するような行動は、アルミニウムにおいては大きな影響を与えないものと思われる。図 4 に温泉水におけるバナジウムとアルミニウムの関係を示したが、これは大体直線的な関係である。温泉水の V/Al 比は、大約 2×10^{-3} 程度であり、これは岩石の V/Al 比 1.8×10^{-3} にほぼ近い値である。温泉水の pH が小さくなると、V/Al 比はやや増加するが、これは岩石からのバナジウムとアルミニウムの溶出速度が pH によって多少異なることによるものであろう。

この研究を行なうに当り、試料採取その他で多くの協力をいただいた。東邦大学教養部、今橋正征氏、高松信樹氏、東京都立大学理学部化学教室、棧敷英子嬢、平山順子嬢並びに福島寿治氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Minami E. and Watanuki K.: Geochemistry of the Tamagawa Hot Spring. p. 99 (1963).
- 2) 野口, 上野, 一国, 高橋, 梅山: 玉川温泉の総合研究 No. 5, 7 (1957).
- 3) Noguchi K., Ueno S., Ichikuni M. and Takahashi Y.: Geochemistry of the Tamagawa Hot Spring. p. 93 (1963).
- 4) 綿拔: 玉川温泉の総合研究 No. 5, 44 (1957).
- 5) 南, 佐藤, 綿拔: 日化, **78**, 1096 (1957).
- 6) 南, 佐藤, 綿拔: 日化, **79**, 860 (1958).
- 7) 一国: 日化, **80**, 720 (1959).
- 8) Iwasaki I., Katsura T., Tarutani T., Ozawa T., Yoshida M., Iwasaki B., Hirayama M. and Kamada M.: Geochemistry of the Tamagawa Hot Spring. p. 7 (1963).
- 9) 荒木, 今橋, 高松: 第 26 回日本温泉科学会大会講演 (1973).
- 10) 荒木: 温泉科学 **19**, 69 (1968).
- 11) Priyadarshini U. and Tandon S. G.: Anal. Chem., **33**, 435 (1961).
- 12) Ryan D. E.: Analyst, **85**, 569 (1960).
- 13) 荒木: 温泉科学, **23**, 170 (1972).
- 14) 上野: 私信による.
- 15) 古賀: 日化, **80**, 1249 (1959).
- 16) 荒木: 温泉科学, **23**, 178 (1972).