トリウムが岩石圏から水圏に移行する過程について—

海水中のトリウムの起原と関連して

東 慎 之 介**

On the Thorium Transfer from Lithosphere to Hydrosphere. In Connection with the Occurrence of Thorium in Sea Water

Shinnosuke HIGASHI

Abstract: A study was carried out to explain the transfer process of thorium from lithosphere to hydrosphere.

Thorium is contained in granites in two forms: the former is contained in mineral resistant material and is hardly transportable into solution, and the latter is contained in so-called leachable material and is easily transportable into solution. The experiments indicated that leachable thorium could be leached from granite by dilute hydrochloric acid and carbonated water.

The discussion was made on the problem how thorium was brought into river water and sea water during the weathering.

1. 緒 言

筆者は既に岩石、河水、海水、温泉水、動物及び植物体中に微量含まれるトリウムに対して、各々適切な分析法の研究を行つて来たのであるが、その間特に興味を持ったのは、如何なる過程を経て岩石中のトリウムが河水、海水、温泉水乃至は動植物体中に含まれるに至るかの点であつた。その理由は次のようである。

トリウムは主として花崗岩の副成分鉱物であるトリアン石、トール石、トロゴム石、モナズ石、ジルコン、チタン石、磷灰石、褐簾石中に含まれて存在しているのであるが¹⁾、周知の如くこれらの鉱物は風化に対して強い抵抗性を示し²⁾、従つて花崗岩自体が風化崩潰し、雨水等により流出される際にも、これらの含トリウム鉱物は分解されず、河口や海岸に集積して所謂漂砂鉱床を形成する特性を持っている。

従つて、このように風化に対して強い抵抗性を持つ鉱物からトリウムが溶出し、河水や海水に含まれるに至ると考えること自体、大きな矛盾があると云はなければならない。

然るに近年、花崗岩中に、そして花崗岩に限られるのであるが、風化過程に於て容易に溶出する形のトリウムが存在することが判明した。即ち、G.R. TILTON³⁾は前カンブリア紀の花崗岩中に含まれる鉛、ウラン、トリウムの分布に関する研究に於て、ウラン、トリウム、及び非放射性起源の鉛の相当量が花崗岩中に不安定な結合状態で存在することを発見し、このように不安定な状態で存在するウラン、トリウム、鉛は、6 規定の塩酸で処理することにより容易に花崗岩から溶出することを認め、その溶出量は花崗岩中に含まれる該元素全量の、ウランは 34% トリウムは 43%、鉛は 40% 程度であると報告した。

続いてH. BROWN⁴⁾は花崗岩粉末を塩酸水中に投入し、溶出する諸元素量を測定した結果、試料によつてかなり溶出量に差があるにもかかわらず

* 1959 年 2 月 17 日受理

** 京都大学教養部化学教室 Department of Chemistry, School of General Studies, University of Kyoto.

ず、溶出した各元素間の比は大体一定で、 CaO ; 15~45%, Fe_2O_3 ; 11~46%, Al_2O_3 ; 20~30%の値を示し、希土類元素及び放射性元素は、その全含有量の40%以上に相当する量が溶出されると報じた。更に BROWN は各種花崗岩試料について測定を行い、花崗岩中には塩酸処理により容易に溶出する物質が存在することを認め、これに“leachable material”(可浸出性物質)と名付けた。

続いて E.E. PICCIOTTO⁵⁾ は巧妙なラジオオートグラフ法によつて、花崗岩中に存在する放射性元素の一部は花崗岩副成分鉱物中に存在し、他は石英、長石、雲母等の結晶間隙に存在することを観察し、BROWN の名付けた leachable material 中に含まれる放射性元素は、この結晶間隙に存在するものであらうと推定した。

筆者はこの leachable material 中に含まれるトリウムに着目し、このトリウムが風化過程に於て花崗岩から溶出するものであらうと考え、自然界に於て岩石を溶解する主因となつている雨水に最も近い炭酸水で花崗岩を処理し、期待量のトリウムが溶出されることを認め、続いて各種風化段階の異なる花崗岩についてその中に含まれているトリウム量を分析し、風化過程に於てトリウムが花崗岩から逸散していることを検し、これらの結果と、既に測定した河水、海水中のトリウム量とを比較検討して、花崗岩中のトリウムの溶出挙動の解明を試みた。以下これについて報告したい。

2. 実験

a) 塩酸処理によつて溶出する花崗岩中のトリウム

花崗岩試料を 100 メッシ以下に粉碎し、約 3 g を秤取し 30 ml の 6 規定塩酸中に投入、室温で攪拌する。所定時間後これに 70 ml の蒸溜水を加えて希釈し濾過する。この濾液にアンモニア水を加えて微アルカリ性となし、生じた水酸化物の沈澱を濾別洗滌する。試料岩石から溶出したトリウムは、この水酸化物の沈澱中に含有される。これに塩酸を加えて溶解し、ウオターバス上で加温濃縮し、この中に含まれる可溶性ケイ酸を不溶性にす

る。不溶性ケイ酸を濾別し、得られた試料溶液にアンモニア水を加えて水酸化物の沈澱を作成させ、水洗濾別する。これに少量の硝酸を加えて水酸化物を溶解させ、続いて約 10g の硝酸アンモニウム(固体)を加え全量が 10~20 ml になるように蒸溜水を加える。これを pH 0.65 に調節し、分液漏斗でこれとほぼ同量のサイクロヘキサノンを用いて二回抽出を繰返す。トリウムを抱含したサイクロヘキサノンを含してこれに約 10 ml の蒸溜水を加え、トリウムを水層へ逆抽出し、この操作を更に約 5 ml の新蒸溜水で完結させる。

しかる後有機試薬 o-arsonophenyl-azo-chromothropic acid⁶⁾ による比色分析法でトリウムの定量を行ふ。

花崗岩中に含まれる全トリウム量の測定は、筆者の先に報告したトリウムの微量分析法第 3 報⁷⁾の方法に従つた。

上述の処理法により、6 規定塩酸によつて花崗岩から溶出されたトリウム量と、塩酸処理時間との関係を第 1 図に示す。使用した花崗岩試料は、京都市左京区瓜生山産のトリウム含有量 20.6 γ/g 及び大文字山産のトリウム含有量 20.1 γ/g の二種であつた。

Fig. 1. The relation between the amounts of extraction of thorium from granite and the time of leaching.

第1図にみられるように、6 規定塩酸処理により、トリウムは比較的短時間で試料岩石から溶出され、25分を経た後の溶出量はほとんど一定値を示す。又この処理を12時間行つた後の溶出トリウム量は、瓜生山試料、7.8 γ/g 、大文字山試料、8.3 γ/g であつた。この値をもつて 6 規定塩酸により溶出し得るトリウムの全量と規定し第1図を作成した。6 規定塩酸で溶出したトリウム量と、該試料花崗岩中の全トリウム量との比は夫々 37.8% (瓜生山)、41.0% (大文字山) であり、前述 TILTON 等の結果とはほぼ一致している。

次に試料花崗岩の粉碎程度と、6 規定塩酸処理により溶出するトリウム量との関係を調べてみた。

試料花崗岩を粉碎し、タイラー標準篩の 100 メッシュ、60 メッシュ、35 メッシュ、20 メッシュを用いて、100 メッシュを通過部、60 メッシュを通過し 100 メッシュを通過しない部分 (以下 100~60 と略記する)、60~35、35~20 各部分に篩い分け、各々を 6 規定塩酸の 12 時間処理を行つて溶出したトリウム量を測定し、この値とタイラーのメッシュ目と

比較したのが第2図である。

第2図の縦軸は 100 メッシュを通過した試料から溶出したトリウム量を 100% として、これに対して各粉碎度の異なる試料から溶出したトリウム量の相対値をとり、横軸は篩の目の大きさを mm で比較してある。

第2図でみられるように、60 メッシュ以上の粉碎度の試料から溶出されたトリウム量は殆んど変わらない。このことから推定して、比較的荒い粉碎度でも充分トリウムは溶出されることが判明した。

b) 希塩酸及び炭酸水処理により花崗岩から溶出するトリウム

6 規定塩酸処理で溶出する花崗岩中のトリウムは、希塩酸及び炭酸水でも溶出するものか否かを検した。処理法は次のようである。

瓜生山花崗岩を 100 メッシュ以下に粉碎し、所定の pH に調節した希塩酸 100 ml に対し岩石粉末 10 g の割合で投入、ポリエチレン製瓶中に保存し、時々振とうし、所定時間後取出して濾過し、この濾液中に含まれるトリウム量を前記方法で測定した。処理液の酸性度が弱い場合は溶出されるトリウム量も少くなるので、この様な場合は試料岩石粉末を 200~300 g 取り、これを 2~3 l の処理液を用いて、水酸化アルミニウム共沈法でトリウムを捕集し測定した。又溶出処理中、溶出液の pH 値に変動の認められる場合、例えば pH=3 の希塩酸で溶出を開始すると、24 時間後に処理液の pH 値は 3.8 となり、又、pH=4 で処理を開始すると、2 時間後に pH 値は 5.5 変ることが認められたが、この様な場合は pH メーターで測定しつつ適時酸の補充を行つて初期の pH 値を保ち、適時酸の補充を行つて初期の pH 値を保ち、溶出を続行した。

希塩酸及び炭酸水処理により溶出したトリウム量と、溶出時間との関係を第1表に示す。

第1表の結果を更に明瞭にする目的で、第3図に於て処理液の酸性度と溶出されたトリウム量との関係を、又第4図に於て酸性度と溶出速度との関係を図示した。

第3図にみられるように、溶出されたトリウム量の対数と、溶出液の pH 値の間に近似的な直線

Fig. 2. The relation between the amounts of extraction of thorium from granite and degree of powdering.

Table 1. The amounts of extraction of thorium (γ) from granite (g) with dilute hydrochloric acid and carbonated water. (pH=5.5) Uriu-Yama granite. Temp. 18-23°C.

pH of solution	Time of extraction (Day)				
	1	3	10	30	100
1	3.8	5.0	4.4	7.1	7.0
2	1.3	1.7	2.1	3.0	3.6
3	0.40	0.52	0.68	0.90	1.15
4	0.12	0.16	0.21	0.27	0.34
5.5	1.6※	2.4※	3.0※	3.8※	4.6

※ = ($\times 10^{-2}$)

Fig. 3. The amounts of extraction of thorium from granite with dilute hydrochloric acid and carbonated water. (Temp. 18-23°C)

関係が成立っている。即ち、一定時間溶出処理を行った結果花崗岩から溶出されるトリウム量は、その時使用した溶出液の水素イオン濃度と密接な関係にあると云ふことは、誠に注目すべき現象と云えよう。

第4図は花崗岩粉末から溶出されたトリウム量と、溶出時間(日)の対数との関係を図示したものである。これにみられるように、溶出液の水素イオン濃度が大きくなるに従つて、速にトリウムが溶出されて来ている。又、溶出されたトリウム

Fig. 4. The rate of extraction of thorium from granites.

量と溶出処理時間の対数との間に、近似的な直線関係が認められる。このような反応速度形式は、G. TAMMAN⁸⁾ 等によつて与えられた、新鮮な金属亜鉛表面が腐蝕を受ける際の反応速度形式を予想させるものがある。

炭酸水処理による溶出結果は興味深いものがある。即ち、岩石のうける風化過程に於て、雨水の占る役割は複雑且重要なものであることは論をまたないのであるが、特に本実験の主目的である、雨水による花崗岩中のトリウムの溶出問題を解明する上に於て、ここに行つた炭酸水処理による花崗岩中のトリウムの溶出挙動は重視すべきものと考えられる。何故ならば、雨水は通常その中に 0.4-0.5 cc/l 程度の炭酸ガスを溶解して、その結果雨水は通常炭酸水の示す pH 値 5.5 附近の値を示している(三宅⁹⁾の観測によれば、時として硫酸根を含む pH 4 附近の降雨が存在する例があるが、ここでは例外とする)。

さて、炭酸水によつて溶出したトリウム量は、第1表に示されるように、24時間処理で花崗岩粉末 1g あたり 0.016 γ の値を示している。従つて雨水が炭酸水として新鮮な花崗岩面に作用するとすれば、花崗岩中に不安定な結合状態で存在しているトリウムは充分溶出され得ると推定出来る。

c) 花崗岩中のトリウムの雨水による機械的流出に就て

前章で、新鮮な花崗岩の炭酸水処理による実験結果から、花崗岩中に化学的に不安定な結合状態で存在するトリウムは、雨水によつて溶出され得ると推定した。しかし自然界では新鮮な花崗岩が露頭している所は極めてまれであり、一般に表層は風化をうけ変質して、雨水はこの表層を洗っているのが現状である。従つて、この風化をうけ変質した花崗岩からも、雨水によつてトリウムが溶出してくるものかどうかを検討しなければならない。これに対して次のような実験を行つた。

京都市左京区瓜生山に花崗岩の石切場があり、ここで新鮮な花崗岩から風化をうけ変質した花崗岩に至る、種々風化様相の異なる試料が採取出来る。

さて花崗岩の造岩鉱物中最も風化をうけにくいのは石英で、長石がこれに次ぎ、雲母が最も風化をうけ易いとされている。須藤¹⁰⁾の報告によれば、黒雲母を炭酸水中で一ケ年間浸漬しておいた結果、次第に白色の粘土鉱物に変質した例がこれを証明している。事実、瓜生山で採取される試料にもこのような現象がみられ、黒雲母に相当する部分が黒褐色の酸化鉄様の物質で覆はれている試料や、黒雲母が変質して白色鱗片状の剥離し易い形態を呈している試料、更には雲母、長石共に風化変質して石英だけが残留しているもの等、種々の風化様相を示す試料が得られる。

この各種風化様相の異なる試料について、その中に含まれている全トリウム量、6 規定塩酸処理で溶出するトリウム量、pH=1 の希塩酸 24 時間処理で溶出するトリウム量、及び炭酸水一週間処理で溶出するトリウム量を夫々測定した。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表中、風化試料 A とは黒雲母部が黒褐色酸化鉄様に変質せるもの、試料は B 黒雲母部が白色鱗片状に変質し長石の変質も認められるもの、試料 C は表層近くに存在して、石英を残して他は粘土鉱物様に変質しているものである。

第 2 表にみられるように、各試料中の全トリウム量及び 6 規定塩酸可溶のトリウム量は、風化の

Table 2. The difference of thorium contents on fresh and weathered granites.

γ Th/g Rock	Fresh	Weathered A	Weathered B	Weathered C
Total	20.6	18.7	14.3	8.6
6N HCl Ext.	7.8	6.4	3.1	1.2
$\frac{6N\ HCl}{Total}$ (%)	(36.9)	(34.2)	(23.1)	(13.8)
pH=1 HCl Ext.	3.8	1.2	0.58	0.06
$\frac{pH=1\ HCl}{Total}$ (%)	(16.9)	(6.42)	(4.33)	(0.81)
Carbonated water Ext.	0.026	0.000	0.000	0.000
$\frac{Carbonated\ water}{Total}$ (%)	(0.12)	—	—	—

進んだ試料ほどその値が少くなっている。この結果は W.L. SMITH¹¹⁾ 等の β 線放射能測定法によつて、新鮮な花崗岩と風化した花崗岩中の放射性元素含有量の差を統計的に比較して、放射性元素は風化した花崗岩中には少く、且つ風化過程に於て放射性元素は母岩から失はれて行く傾向にあるとの報告と一致している。

希塩酸及び炭酸水処理によつて得られた結果は興味深いものがある。即ち、該処理によつて溶出されたトリウム量の、全トリウム含有量に対する割合は、風化変質の著しい試料ほど少くなっているのが認められる。このことは、風化した花崗岩中には新鮮花崗岩よりも可溶性のトリウムが少く含まれていると云ふこと以外に、可溶性のトリウムは風化が進むに従つて次第に希酸乃至炭酸水に溶けにくい形に変化して行くのではないかと考えざるを得ない現象である。この現象は、風化をうけた花崗岩と新鮮な花崗岩とがトリウムの溶出に関して示す著しい相違点であり、従つて雨水が風化した花崗岩層を流れる際には、溶出して来るトリウム量は極めて僅かなものと考えられる。然るに一方、河水中のトリウム含有量として得られている $0.05\ \gamma/l^{12)}$ なる値は、第 2 表と比較してかなり高い値である。従つて、トリウムが河へ運ばれるもう一つの経路、即ち前者を化学的溶出経路と仮称すればこれは機械的な流出経路なるものが考えられる。

本実験に使用した風化花崗岩にみられる黒雲母の変質した、黒褐色酸化鉄様物質は、極めて脆弱で、流水により容易に母岩から流し出され得る状態を呈している。この黒雲母変質物を取り出し、その中に含まれている6規定塩酸可溶のトリウム量を測定して、平均29.6 γ /gの値を得た。この値は母岩中の6規定塩酸可溶のトリウム量6.4 γ /gの値の約4倍強の値である(トリウム及び他の放射性元素は黒雲母に濃縮されて存在する傾向を持つ。¹³⁾従つて、比較的多量のトリウムを含む黒雲母が最も風化変質し易く、且つ変質した結果脆弱となり、雨水によつて容易に母岩から流し出され得る状態にあることは、花崗岩からトリウムが失はれる原因の一つと考えられる。更に注目したい事は、花崗岩は玄武岩等とくらべて、風化をうけると脆くなり容易に崩潰する性質を持つことである。従つて更に容易に前述の黒雲母の風化変成物が雨水等により流出し易くなり、又結晶間隙に存在するleachable materialも結晶崩潰に伴い風雨にさらされ易い場所に現れ、母岩から流出して河へ運ばれると考えられることである。

島¹⁴⁾はこのような現象に関して興味深い報告を行つている。即ち、花崗岩地帯から流出して来た土壌が地形の関係である場所に留積することがあるが、この留積物中の放射性元素は母岩の花崗岩中の放射性元素の量より多いと云ふことである。この報告は、本章で下した推定の妥当性を証明するものと考えられる。

次に温泉水中のトリウムに関して附記したい。本邦に多数の温泉が湧出しているが、その中含トリウム温泉と云はれるものは共に花崗岩を基盤とする地帯から湧出し、泉質は含食塩炭酸泉乃至酸性明ばん緑ばん泉に属するのを特徴としている。この間の事情と、本報で行つた実験結果と併せ考察するに、花崗岩が河水中にトリウムを放出する主な資源となつていることは確実と考えられる。

3. 結 論

岩石中のトリウムが如何なる経路を経て河水に移り海洋に運ばれるに至るかを解明する目的で、花崗岩中に含まれる所謂可溶性形のトリウムに対

し、希酸及び炭酸水処理を行つて期待量のトリウムが溶出することを認めた。続いて風化変質した花崗岩については同様溶出実験を行つた結果、溶出されるトリウムは新鮮な花崗岩より著るしく少量なることを認め、自然界に於て、花崗岩中のトリウムが河や海へ搬出される他の経路として、花崗岩造岩鉱物中、比較的多量のトリウムを含み、且つ風化をうけることにより脆弱となる黒雲母が、花崗岩の風化過程に於て崩潰し、雨水等により河へ流し出される可能性を検討した。

終に臨み、終始御指導御鞭撻いただいた恩師石橋雅義教授に深く感謝致します。

(昭和32年10月 分析化学年会講演 於京都)

文 献

- 1) RANKAMA, K., 1946: "On the geochemical differentiation in the earth's crust." *Bull. Comn. Géol. Finlande*, **173**, 1—21.
- 2) VERNADSKY, W., 1924: "La Géochimie" P. 363 Alcan Paris.
- 3) TILTON, G.R., C.C. PATTERSON, H. BROWN, R. INGRAM, D.H. HAYDON, and E.S. LARSEN JR., 1954: "The isotopic composition and distribution of lead, uranium and thorium in a Pre-Cambrian granite." *United State Atomic Energy Comn. AECU-2840 June 25*, 1400.
- 4) BROWN, H., W.J. BLAKE, A.A. CHODOS, R. KOWALKOWSKI, C.R. MCKIMMY, G.J. NEUBERG, L.T. SILVER, and A. UCHIYAMA, 1953: "Leaching studies of interstitial material in igneous rocks," *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **64**, 1400.
- 5) PICCITTO, E.E., 1950: "Distribution of la radioactivite dans les roches eruptives." *Bull. de le Soc. belege de Geol. de Palentol. et d'Hydrol*, **59**, 170—199.
- 6) 石橋雅義, 東慎之介, 1955: "トリウムの微量分析法続報分析化学, **4**, 14.
- 7) 石橋雅義, 東慎之介, 1956: "トリウムの微量分析法第3報分析化学, **5**, 135.
- 8) TAMMAN, G. and W. KOSTER, 1922: "Die Bedeckungstheorie des Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung." *Z. anorg. allgem. chem.* **123**, 196 (1922).
- 9) 二宅泰雄, 1934: "雨水の化学" 気象集誌 **17**, 31.

- 10) 須藤俊雄, 1950:
“粘土鉱物” 岩波全書 p. 155.
- 11) SMITH, W.L. and F.J. FLANAGAN, 1956:
“Use of the statistical methods to detect
radioactive change due to weathering of a
granite.” Am. J. Sci., **254**, 316.
- 12) ISHIBASHI, M, and S. HIGASHI, 1957:
“Estimation of microgram amount of thorium
in the Lake Biwa water.” Bull. Inst. Chem.
Res. Kyoto to Univ., **35**, 7.
- 13) LARSEN, E.S. and PHAIR, G. 1955:
“Nuclear geology” JOHN WILLY & SONS
New York.
- 14) 島 誠, 1955:
“地球化学探鉱法” p. 217. 丸善書店