原著 [Original article]

秋田県玉川温泉における温泉水中の希土類元素の経年変化と地球化学的挙動

真田 哲也¹⁾・高松 信樹²⁾・吉池 雄蔵²⁾・今橋 正征²⁾・樋口 英雄³⁾

The long-term variations of rare earth element contents in Tamagawa hot spring waters, Akita Prefecture, Japan

Tetsuya SANADA¹⁾, Nobuki TAKAMATSU²⁾, Yuzo YOSHIKE²⁾,
Masayuki IMAHASHI²⁾ and Hideo HIGUCHI³⁾

Abstract

Rare earth element (REE) contents in Obuki spring waters from the Tamagawa geothermal system, Akita Prefecture, Japan, have been determined by ICP-MS to investigate their long-term variations over a thirty-year period. The contents of REE in hot spring waters were at ppb levels, showing zigzag patterns that obeyed Oddo-Harkins law. The REE pattern in those waters resembled that of andesite rock, which was collected near Obuki spring. The REE contents in hot spring waters during 30 years have been synchronous with those of sulfate ion. The light rare earth element (LREE) contents tend to increase with raising sulfate ion concentrations. This indicates that most of the REE in Obuki spring waters has been derived from water-rock interaction in acid under certain conditions, especially the predominance of sulfate ion and leaching rates of LREE from the rock that exceed those of the heavy rare earth elements. The behavior of REE in acid under such conditions was also confirmed by dissolution experiments conducted on andesite rock in sulfuric acid, hydrochloric acid, and a combination of both.

Key words: rare earths, Tamagawa, hot spring waters, water-rock interaction, ICP-MS, leaching

摘 要

わが国における代表的な火山性酸性泉のひとつである、秋田県にある玉川温泉大沸泉水中の希土類元素濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いて測定した。その結果、温泉水中の希土類元素濃度は ppb レベルであり、Oddo-Harkins 則に従っていることを認めた。希土類元素濃度の経年変化は硫酸イオン濃度のそれと一致しており、温泉水中の硫酸イオン濃度が増加するに従い、希土類元素濃度が高くなる正の相関が見出された。また、全ての希土類元素の濃度が均一に増加するのではなく、重希土類元素よりも軽希土類元素の濃度が増加する傾向が見られた。これらは、硫酸イオンが希土類元素の重要な溶出因子であることを示唆している。バッチ法による溶出実験では、希土類元素は早い段階で溶出が始まっていることが観察され、その溶出挙動は Ca と酷似していた。また、硫酸の含まれる割合が増加することにより、初期溶出速度が大きくなることがわかった。

キーワード：希土類元素，玉川，温泉水，水-岩石相互作用，硫酸イオン，溶出

(2001 年 10 月 17 日受付 ; 2002 年 3 月 25 日受理)

¹⁾ 東邦大学大学院理学研究科化学専攻 〒274-8510 千葉県船橋市三山 2-2-1. Graduate school of Science, Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan (E-mail: sanada@chem.sci.toho-u.ac.jp)

²⁾ 東邦大学理学部化学科 〒274-8510 千葉県船橋市三山 2-2-1. Faculty of Science, Toho University, 2-2-1 Miyama, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan

³⁾ 財団法人日本分析センター 〒263-0002 千葉県稲毛区山王町 295-3. Japan Chemical Analysis Center, 295-3 Sanno, Inage, Chiba 263-0002, Japan

はじめに

河川水や地下水などの陸水、温鉱泉水、海水など地球上には様々な形態の水が存在している。その中でも陸水の化学成分は主に降水と岩石や土壌との相互作用によってもたらされたものであり、その水質は地質の影響を強く受けていると考えられる(玉利ら, 1988)。主要化学成分の分析値を用いた化学平衡論や統計的手法による水質解析(高松, 1986)に加え、安定同位体比(Craig, 1963; Matsubaya et al., 1973; Sakai et al., 1974)や微量化学成分から水の履歴を推定する試みが数多くなされてきた結果、陸水の水質への理解は急速に深まった。

近年、分析機器の発達により、地球の構造や進化過程を解明する目的で固体地球科学に古くから利用されてきた希土類元素の水中での挙動を追跡する試みがなされるようになってきた(Henderson, 1984; Lipin and McKay, 1989)。希土類元素は原子番号の増加とともに内側の4f電子が順次充てんされていくため、化学的性質は相互によく似ており、天然の環境下では Ce^{4+} , Eu^{3+} 等を除けばほとんどが3価の陽イオンとして存在する。ランタノイド収縮と呼ばれるように原子番号の増加とともに、そのイオン半径は少しずつ小さくなり、逆にイオンポテンシャル Z/r (Z : 電荷, r : イオン半径)は少しずつ大きくなっていく。従って希土類元素は種々の地球化学的過程で、イオン半径の効果が大きく寄与する現象を追及するのに適した元素群であり、陸水生成の機構を詳細に考察する上でも有力な手段になりうると考えられている。また、希土類元素は近年先端技術産業の素材として使用量が急速に増大してきた(加納・柳田, 1980)。希土類元素の人への影響を評価し(Hirano and Suzuki, 1996)、環境への希土類元素の放出量を正確に把握するためにも、バックグラウンドとしての陸水の希土類元素濃度および挙動を把握しておくことは、極めて重要なことである。しかし、河川水や湖沼水などの一般的な陸水の希土類元素の濃度は極めて低く、これまでにいくつかの研究例(津村ら, 1991; 津村・山崎, 1992; Kevin and Xiaoping, 1999; Kevin et al., 2000)はあるが、それらの挙動を考察するに十分なデータが蓄積されてきたとは言い難い。

陸水循環系の一部をなす温泉水の生成機構としては循環水説、岩漿水説、熱水溶液説等の諸説があるが、現在ではそのほとんどが天水起源の循環水であることが水素と酸素の同位体比を用いた研究からほぼ明らかにされている(Craig, 1963)。わが国においても酸素および水素の同位体比、溶存硫酸の硫黄と酸素の同位体比、および溶

Fig. 1. Location of Tamagawa hot spring in Akita Prefecture, Japan.

図1. 秋田県玉川温泉の位置。

存主成分の研究(松葉谷ら, 1978 および 1980)から温泉水の起源等が大筋で明らかになっている。

日本の温泉の大半は火山性温泉であり、温泉水中の化学成分の一部はマグマから発生した塩化水素、二酸化イオウ、硫化水素等を含む高温の熱水流体からもたらされていると考えられている(例えば、岩崎岩次, 1979)。一方、陽イオンの一部については、湧出までの過程の水-岩石相互作用によって、岩石からもたらされていることも明らかにされている(例えば、吉池, 1993)。

本研究では、希土類元素が比較的多く含まれていると考えられる火山性温泉水中の濃度を求め、その挙動および起源を明らかにし、水圏全般における希土類元素の分布についての基礎的データを収集蓄積することを最終目的として、まずわが国の代表的強酸性火山性温泉である秋田県玉川温泉(Fig. 1)において1968年から30年間にわたり採取した温泉水中の希土類元素濃度を、近年急速に普及してきた誘導結合プラズマ質量分析装置(以下、「ICP-MS」と記す。)を用いて測定した。さらに測定結果をもとに、温泉水に含まれる主要陰イオンである硫酸イオンおよび塩化物イオン濃度との関係を明らかにした。また希土類元素が岩石からもたらされる可能性を検討し、その溶出機構を明らかにする目的で、大沸泉付近で採取された岩石を使用したバッチ法による溶出実験も行い、酸性条件下での水-岩石相互作用における希土類元素の挙動について考察を行った。

試料および試薬

試料

温泉水試料は1968年から1998年までの30年間に大沸泉において毎年継続的に採取し、ポリエチレン製の容

Fig. 2. Analytical procedures for hot spring water and rock sample by ICP-MS.

図2. ICP-MSを用いた温泉水と岩石の分析方法.

器に入れ密栓して冷暗所に保存した。

岩石試料は1999年大沸泉の北部にある渋黒川流域で採取した。また、ICP-MSを用いた希土類元素濃度測定の信頼性確認のため、独立行政法人産業技術総合研究所の標準岩石(JA-1; 神奈川県真鶴町箱根山, JB-1; 長崎県佐世保市)を玉川の岩石試料とともに分析した。

試薬

濃硝酸、フッ化水素酸、および過塩素酸は有害金属用試薬(和光純薬工業製)を用いた。溶出実験で用いた濃塩酸、濃硫酸は分析用超高純度試薬(多摩化学工業製)を用いた。希土類元素標準液はICP-MS用多元素同時分析標準溶液10 ppm(SPEX Industries, Inc. 製)を希釈して用いた。

なお、調製、希釈、ガラス器具等の洗浄には超純水(ミリポア製MILLI-Q SP)を用いた。

実験方法

大沸泉水および岩石中の希土類元素濃度の測定

分析のフローをFig. 2に示す。温泉水試料はメンブランフィルターを用いてろ過した後、全塩濃度が約0.1%以下となるように1 mol dm⁻³硝酸を用いて希釈して測定試料とした。

大沸泉湧出孔付近で採取した岩石は、表面をできるだけ削り取り、適当な粒径になるまでタングステンカーバ

Table 1. ICP-MS operating conditions.

表1. ICP-MSの測定条件.

Instrument	YOKOGAWA PMS 2000
RF power (W)	1300
Ar gas flow rate (L min ⁻¹)	
Plasma	15
Auxiliary	1.2
Nebulizer	0.9
Number of replicates	3
Internal standard	¹¹⁵ In

イト製乳鉢を用いて粉碎し、続いてメノウ乳鉢で碎いて約75 μm(200メッシュ)以下にして分析試料とした。

標準岩石および粉碎した大沸泉岩石試料は0.2 gを秤量し硝酸5 cm³、フッ化水素酸5 cm³および過塩素酸5 cm³を加え、マイクロウェーブ分解装置(Milestone General製 mls 1200)を用いて分解した。放冷した後、分解液をテフロン製ビーカーへ移しホットプレート上で乾固させた。硝酸5 cm³を加え再び乾固した。この操作を3回繰り返しフッ化水素酸および過塩素酸を完全に取除いた。最後に1 mol dm⁻³硝酸を約10 cm³添加し乾固物を溶解した後、メンブランフィルター(孔径0.45 μm)でろ過し、メスフラスコに入れ1 mol dm⁻³硝酸で50 cm³とした。

希土類元素の測定には四重極型ICP質量分析装置(横河電機製PMS-2000)を用いた。測定条件をTable 1に示す。プラズマトーチおよび同軸型のネブライザーは石英ガラス製を用い、試料溶液はペリスタルティックポンプを用いてネブライザーに導入した。測定中の感度補正には内標準として¹¹⁵Inを用い、最終測定溶液中の¹¹⁵In濃度が10 ppbとなるように1 mol dm⁻³硝酸を用いて調製した。検量線の作成にはICP-MS用多元素同時分析標準溶液を0-1 ppbの範囲で段階的に調製したものをを用いた。

溶出実験

玉川温泉水は強酸性であり、少なからず水-岩石相互作用の寄与を受けていると考えられ、希土類元素の溶出における塩酸および硫酸の影響を考察するためにバッチ法による溶出実験を大気下で行った。なお、溶出実験に用いた岩石試料は希土類元素濃度を測定した試料(3-1)と同じものである。大沸泉のpHは約1であることから、反応液は0.1 mol dm⁻³ HCl溶液、0.05 mol dm⁻³ H₂SO₄溶液および0.1 mol dm⁻³ HCl+0.05 mol dm⁻³ H₂SO₄混合溶液

Fig. 3. Long-term variations in La, Ce, sulfate and chloride ions in Obuki hot spring waters during 30 years.

図3. 大沸泉におけるLa, Ce, 硫酸イオンおよび塩化物イオン濃度の経年変化。

(容積比; 1 対 1) を用いた。パイレックス製の反応容器に粉碎した岩石試料 15 g, 反応液 300 cm³ を入れた。希土類元素は溶出温度の違いによる溶出挙動に差はないことが Kikawada et al. (1995) の結果に示されているので、水温は使用した溶出実験装置で安定した温度管理が可能で 60℃ に設定した。なお、そのばらつきは ±1℃ であった。ウォーターバスに反応容器を入れてフッ素樹脂でコーティングされた攪拌子により反応液を常にかき混ぜた。一定時間ごとに反応液を 7-8 cm³ 程度採取した。採取直前は攪拌子を激しく回し、反応液と試料ができるだけ均一に採取できるようにした。採取後、直ちにメンブランフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過した。

なお、空試験を実施し、試薬、超純水、および反応容器から希土類元素の混入、および溶出がないことを確認した。

Fig. 4. Relationship among La, Ce and SO_4^{2-} in Obuki hot spring waters.

図4. 大沸泉におけるLa, Ce, および SO_4^{2-} の関係。

結果および考察

大沸泉水中の希土類元素濃度の経年変化

まず、保存試料中の希土類元素濃度が、化学的变化等の影響を受けていないことを確認するため、1986年に採取され長期保存されていた試料を用いて測定し、同じ時期に採取された試料について Kikawada et al. (1995) の得た結果と比較したところ、Tb, Yb, および Lu 以外の元素については ±10% 以内で一致した。なお、Yb および Lu は約 12% 低い値となり、Tb については約 18% 低い値を示したが、保存中にそれら元素のみが他の希土類元素と異なる挙動を示し、濃度が著しく低くなることは考えにくく、また標準岩石 (JB-1) を用いた結果はよく一致していたことから、試料保存中の希土類元素濃度に変化は無いと判断した。

1968年から1998年に採取された大沸泉水中のLaおよびCe濃度の経年変化を硫酸イオンおよび塩化物イオン濃度 (吉池, 1993) と共に Fig. 3 に示す。大沸泉水中の希土類元素濃度は数 ppb から 160 ppb の範囲にあるが、原子番号が偶数の元素は隣接する奇数の元素よりも規則的に高濃度に存在するという Oddo-Harkins 則に従っていた。硫酸イオン濃度は 900 ppm から 3000 ppm の範囲で変化し、特に 1975 年からは急激に増加し 1978 年の 3000 ppm を境に 1991 年まで減少している。一方、塩化物イオン濃度の変化は硫酸イオン濃度のそれほど顕著ではなく、硫酸イオン含量が最大値を示した 1978 年は若

Fig. 5. Long-term variations in La/Yb, Ce/Yb, Nd/Yb, Gd/Yb and Er/Yb in Obuki hot spring waters during 30 years.

図 5. 大沸泉における La/Yb, Ce/Yb, Nd/Yb, Gd/Yb および Er/Yb の経年変化。

干上昇している程度である。希土類元素は硫酸イオン濃度と同様な濃度変動のパターンを示しており、特に La, Ce および Nd の軽希土類元素はその変化の幅も大きい。La および Ce 濃度と硫酸イオン濃度の相関係数 (r) は何れも 0.95 であり、きわめて高い相関が認められた (Fig. 4)。このことは、La および Ce は同一の起源、あるいは同一の生成機構によってもたらされていることを示唆している。

軽希土類元素の重希土類元素に対する濃度変化を検討するため、30 年間の大沸泉試料の各希土類元素濃度と Yb との比の経年変化を見た (Fig. 5)。その結果、La/Yb は 2.0-7.1, Ce/Yb は 0.1-18.6, Nd/Yb は 4.9-9.2 であり、硫酸イオン濃度の変化に対して重希土類元素よりも軽希土類元素の方がその変化が著しい傾向が見られた。

大沸泉岩石中の希土類元素濃度

大沸泉岩石の主成分の分析結果を Kikawada et al. (1995) の分析結果とともに Table 2 に示す。

大沸泉岩石および標準岩石 (JB-1) 中の希土類元素濃度を Tables 3 および 4 に示す。大沸泉岩石の測定結果はいずれの元素も 3 回繰り返しによる測定の相対標準偏差 (RSD) を示した。相対標準偏差はいずれも 5% 以内でありバラツキの少ないことが確認された。また、標準岩石 (JB-1) の測定結果は推奨値 (Imai et al., 1995) と比較して何れの希土類元素濃度も $\pm 10\%$ 以内で一致しており、化学処理および測定に問題ないことが確認された。

Table 2. Chemical composition of rock collected near Obuki spring.

表 2. 大沸岩石の主成分分析結果。

	Kikawada et al. ¹⁾	This study	Remarks
SiO ₂	58.59	59.90	2)
TiO ₂	0.80	0.76	3)
Al ₂ O ₃	16.79	15.60	3)
MnO	0.12	0.12	3)
MgO	4.73	3.57	3)
CaO	7.11	6.80	3)
Na ₂ O	2.74	2.57	4)
K ₂ O	1.19	1.46	4)
P ₂ O ₅	0.15	0.11	5)
T-Fe ₂ O ₃	7.66	6.67	6)
$\pm$ H ₂ O	0.67	0.88	2)
Total	100.6	98.43	

unit: wt%

1) Kikawada et al. (1995)

2) gravimetric analysis

3) Inductively Couple Plasma Atomic Emission Spectrometry

4) Atomic Absorption Spectrometry

5) Molybdenum-Blue Absorption photometry

6) Hydrogen Peroxide Absorption photometry

大沸泉岩石中の希土類元素濃度は 0.4-22 ppm の範囲にあり、大沸泉水中の希土類元素と同様に Oddo-Harkins 則に従っていた。すなわち、軽希土類元素から重希土類元素に向かうに従い、ジグザグパターンを繰り返しながら各元素の濃度は減少する傾向が認められた (Fig. 6)。

希土類元素の分布を解析する際に、地球生成の起源情報を有するとされる Leedey コンドライト (未分化の情報をもつ) の希土類濃度 (Masuda, 1975) で規格化し、そのパターンを比較することにより、地球上での分別作用を推定することが行われる。このパターンを一般的に REE パターンと言ひ、元素の分布を解析する場合に有用な方法である。大沸泉岩石、および比較のために分析を行った標準岩石 (JA-1) の REE パターンを Fig. 7 に示す。大沸泉岩石および JA-1 岩石はともに安山岩であるが REE パターンは異なることが判る。また、REE パターンで比較すると大沸泉岩石は JA-1 岩石より軽希土類元素が相対的に高い。この違いはマグマの分別結晶過程における結晶構造支配則により生じ、石基と斑晶間での分配により説明されている (樋口, 1973)。さらに大沸泉岩石では Eu の負のアノマリーが認められる。Eu は 3 価以外の価数 (2 価) で存在し Eu³⁺ と異なるイオン半径になることが知られており、大沸泉岩石は晶出過程におい

Table 3. Analytical results of REE of Obuki rock obtained by ICP-MS.

表 3. 大沸岩石中希土類元素濃度.

m/z	Elements	Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)
139	La	9.3 $\pm$ 0.14	1.5
140	Ce	22 $\pm$ 0.32	1.5
141	Pr	2.9 $\pm$ 0.04	1.3
146	Nd	13 $\pm$ 0.18	1.4
—	Pm	— $\pm$ —	—
147	Sm	3.4 $\pm$ 0.093	2.8
153	Eu	0.87 $\pm$ 0.010	1.1
157	Gd	4.1 $\pm$ 0.10	2.3
159	Tb	0.69 $\pm$ 0.012	1.7
164	Dy	4.2 $\pm$ 0.024	0.6
165	Ho	0.94 $\pm$ 0.014	1.5
166	Er	2.8 $\pm$ 0.072	2.5
169	Tm	0.41 $\pm$ 0.008	2.0
174	Yb	2.8 $\pm$ 0.080	2.9
175	Lu	0.41 $\pm$ 0.012	2.9

m/z: mass/charge

RSD: Relative standard deviation

Table 4. Analytical results of reference rock sample (JB-1) obtained in this study with recommended values.

表 4. 標準岩石 (JB-1) 中希土類元素濃度.

m/z	Elements	Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Ratio (%)
		A	B	A/B	
139	La	38 $\pm$ 1.3	38.6	98.8	
140	Ce	67 $\pm$ 2.4	67.8	98.2	
141	Pr	7.3 $\pm$ 0.23	7.1	103.6	
146	Nd	26 $\pm$ 1.0	26.8	95.7	
147	Sm	4.8 $\pm$ 0.45	5.13	94.5	
153	Eu	1.6 $\pm$ 0.042	1.49	109.2	
157	Gd	5.4 $\pm$ 0.27	4.90	110.8	
159	Tb	0.86 $\pm$ 0.022	0.82	104.8	
164	Dy	4.2 $\pm$ 0.10	4.14	101.0	
165	Ho	0.81 $\pm$ 0.057	0.79	102.7	
166	Er	2.3 $\pm$ 0.066	2.27	102.1	
169	Tm	0.33 $\pm$ 0.035	0.35	94.3	
174	Yb	2.0 $\pm$ 0.056	2.13	92.7	
175	Lu	0.32 $\pm$ 0.0047	0.31	103.3	

A: REE concentration from the present study.

B: Data from Imai et al. (1994).

Fig. 6. REE concentration of an andesite rock collected near Obuki spring.

図 6. 大沸泉岩石の希土類元素濃度.

Fig. 7. Chondrite normalized REE patterns of an andesite rock collected near Obuki spring and Reference rock (JA-1).

図 7. 大沸および標準岩石 (JA-1) の REE パターン.

て低い酸素分圧であったことが推測される。

大沸泉の REE パターン

大沸泉水中の希土類元素の分布と水-岩石相互作用の

様子を推定するため、大沸泉水中の硫酸イオン濃度が最大となった 1978 年前後の年を選び、Fig. 8 に REE パターンで示した。このパターンは大沸泉付近で採取された岩石中の REE パターンと似ており、大沸泉水中の希土類

Fig. 8. Chondrite normalized REE patterns of Obuki hot spring waters in 1972, 1975, 1977, 1982, 1985 and 1989.

図 8. 大沸泉の REE パターン。

元素は主として岩石から溶出したものであることを示唆している。細かくみると大沸泉の REE パターンは岩石のそれと比較して右下がりの傾きが大きく、重希土類元素の濃度が軽希土類元素と比較して相対的に少ない傾向にあることがわかる。これは、先に述べた硫酸イオン濃度の変化に対して重希土類元素よりも軽希土類元素の方が濃度の変化が著しいことに対応している。すなわち、岩石から溶出する際は一樣に溶出するのではなく、軽希土類元素のほうが相対的に溶出しやすい傾向があることを示している。

さらに、岩石の REE パターンは La から Sm までほぼ直線的に減少する傾向であるが、大沸泉中のパターンは La-Nd 間で凸型となり岩石のパターンと異なる。この傾向は大沸泉ほど顕著ではないが、溶出実験でも再現されており、これは軽希土類元素間においても溶出挙動が異なることを示唆している。すなわち、それらを含む鉱物に差があり、その鉱物の種類により溶出しやすさが異なるため凸型のパターンになったと推測される。

溶出試験

代表的な溶出挙動として希土類元素のうち Ce、主成分元素のうち Na および Ca について反応時間とそれぞれの濃度の関係を Fig. 9 に示した。0.05 mol dm⁻³ 硫酸を用いた本実験では実験開始後、約 3-4 時間の間に Ce お

Fig. 9. Concentrations of dissolved Ce, Na and Ca in 0.05 mol dm⁻³ sulfuric acid solution during reaction with andesite rock collected near Obuki spring at 60°C.

図 9. 大沸泉岩石の Ce, Na および Ca の溶出実験結果。

よび Ca 濃度は急速に上昇し、それ以降濃度はほぼ一定となっており、これは Kikawada et al.(1995) が行った溶出挙動と似ている。バッチ法による溶出実験では反応液中の濃度変化が小さいということは新たな溶出が少ないことを示している。これらから大沸泉水中に含まれる希土類元素は温泉水の形成過程の比較的早い段階で溶出していると推測される。

次に下記の式 (Imahashi and Takamatsu, 1976) を用いて見かけの初期溶出速度を計算し、3 種類の反応液による、みかけの初期溶出速度を算出し比較した。なお、ここに示した式は単一鉱物について用いられるものであり、一般に複数の鉱物から形成される岩石に適用するには問題があると思われるが、溶出速度を数量的に評価するために試算した。

$$m = K_1 S t + m_0$$

$$S = S_0 (1 - K_2 t)$$

$$m - m_0 = K_1 S_0 t - K_1 K_2 S_0 t^2$$

m : 溶出時間 t における反応液中希土類元素濃度 [ppb]

m_0 : 初期における反応液中希土類元素濃度 [ppb]

S : 溶出時間 t における岩石試料の表面積 [mm²]

S_0 : 初期における岩石試料の表面積 [mm²]

K_1 : 希土類元素の溶出速度定数 [ppb h⁻¹]

K_2 : 試料の表面積の減少速度定数 [$\text{mm}^2 \text{h}^{-1}$]

上記式から時間 0 における希土類元素の見かけの初期溶出速度 ($K_1 S_0$) を求めた。算出した結果を反応液の種類別に Table 5 に示す。これから、La および Ce とも溶出液中に硫酸が含まれる割合が増すことにより、それらの見かけの初期溶出速度は大きくなることが明らかとなった。反応液に塩酸のみを用いた場合は希土類元素の溶出は緩やかであった。一方、硫酸を用いた場合は、軽希土類元素 (例えば La) の方が重希土類元素 (例えば Yb) より初期溶出速度は大きく、軽希土類元素が卓越して溶出していることがわかった。この原因の一つとして SO_4^{2-} あるいは HSO_4^- と陽イオンによるダイポールインタラクションの可能性 (Packter and Dhillon, 1969) がある。

Table 5. Evaluation of apparent dissolution rate of La and Ce at 60°C at initial stage.

表 5. 溶出実験から得られた見かけの初期溶出速度。

Reactant	$K_1 S_0$ (ppb h^{-1})	
	La	Ce
Hydrochloric acid (0.1 mol dm^{-3})	1.1	1.2×10^1
Hydrochloric acid (0.1 mol dm^{-3}) + Sulfuric acid (0.05 mol dm^{-3})	4.7	1.8×10^1
Sulfuric acid (0.05 mol dm^{-3})	4.9	1.9×10^1

玉川温泉水中の希土類元素の挙動

前述したように長期間にわたり採取された大沸泉水中の希土類元素濃度を調べた結果、希土類元素濃度の経年変化は硫酸イオン濃度のそれとよく一致していた。また、その変化量は軽希土類元素の方が重希土類元素よりも大きいことがわかった。これはバッチ法で行った溶出実験の結果、希土類元素の溶出量は反応液中の硫酸の割合が高くなると増し、軽希土類元素が重希土類元素よりも卓越して溶出して、さらに溶出速度が大きくなったことと一致する。よって、マグマから放出された二酸化硫黄ガスが地下水中に入り二酸化硫黄は自己酸化還元反応 (岩崎岩次, 1979) により硫酸となって強酸性の熱水が形成されるとするならば、温泉水中に含まれる希土類元素のほとんどが強酸性の熱水が岩石中を通過する際に周囲の岩石から溶出させたものであると考えることができる。

岩石のどの鉱物にどの元素が分布するかはイオン半径が大きく寄与する結晶構造支配則によることが一般的に知られている。希土類元素は Ca, Si, Al, および Na のようなイオン半径がほぼ同じで電荷の異なる元素と電荷

補償の機構を伴い同形置換することがある (足立, 1999)。火成岩の場合、希土類元素はイオン半径が大きくマグマの分別結晶作用や岩石の部分溶融によるマグマの発生の際、鉱物中に入りにくいいためマグマに濃集されるいわゆる不適合元素であり、岩石の分化の際に最後までケイ酸塩液相に残る。従って、分別結晶作用が進行するに伴いメルト中でその含量は増加し Si, Al, Na 等に富む長石類に多く含まれるはずである。試みとして大沸泉付近で採取された岩石の主成分のデータを用いてノルム計算したところ、正長石および灰長石の濃度が JA-1 と比較して多いことから、これらの鉱物に希土類元素が比較的多く含まれていると推測され、温泉水中の REE パターンや岩石からの溶出過程に深くかかわっている可能性が高い。これを確かめるためには、造岩鉱物を分別し、それらに含まれる希土類元素濃度を調べ、溶出実験を行うことが必要であると思われる。また、温泉水が岩石の割れ目や鉱物粒子間に侵入し通過する際には吸着、沈殿、共沈等も生じる可能性があるため、これらについても今後詳細に検討したい。

ま と め

30 年間にわたり採取された強酸性温泉である大沸泉水中の希土類元素濃度を ICP-MS で測定した。その結果、大沸泉水中の希土類元素濃度は数 ppb から 160 ppb の範囲にあるが、Oddo-Harkins 則に従っていることが判った。また、それらの経年変化を調べ硫酸イオン濃度との相関を見出した。さらに、硫酸濃度が高くなるに従い、特に軽希土類元素濃度が高くなることもわかった。温泉水中の化学成分が変化することにより希土類元素濃度も変化したことから、温泉水中に含まれる希土類元素はほとんどが水-岩石相互作用により岩石から溶出してきたと推測される。

大沸泉付近で採取された岩石を用いた溶出実験を行い、反応液中に硫酸が含まれることにより希土類元素の溶出速度が促進されることが確認された。大沸泉の希土類元素濃度と硫酸イオン濃度が同期していることを裏付けることができた。

謝 辞

本研究を行うにあたり終始ご指導を賜り、有益なコメントを頂いた財団法人日本分析センター立川圓造博士および佐藤兼章博士に深く感謝の意を表す。また、ICP-

MS の測定においては財団法人日本分析センター岸本武士氏に御助力を賜った。記して感謝する。

文 献

- 足立吟也(1999): 希土類の科学, 第二章希土類の存在:22-33. 化学同人, 東京.
- Craig, H. (1963): The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. Nuclear Geological Geothermal Areas, Spoleto Conference Proceedings: 17-53.
- Henderson, P. (ed.) (1984): Rare earth element geochemistry, Elsevier, Amsterdam.
- Hirano, S. and Suzuki, K.T. (1996): Exposure, metabolism and toxicity of rare earths and related compounds. Environment Health Perspectives 104 (supplement 1): 85-95.
- 樋口英雄 (1973): 中性子放射化分析法による岩石および鉱物試料の多元素定量法, 東京大学学位論文.
- Imahashi, M. and Takamatsu, N. (1976): The dissolution of titanium materials in hydrochloric and sulfuric acids. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 49: 1549-1553.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995): 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". Geochemical Journal, 29: 91-95.
- 岩崎岩次(1979): 玉川温泉の地球化学的研究. 温泉科学, 30: 104-117.
- Kevin, H.J., Xiaoping, Z. (1999): Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63: 153-165.
- Kevin, H.J., Xiaoping, Z., Caixia, G., Klaus, J. S. and Vernon, F. H. (2000): Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. Chemical Geology, 164: 239-257.
- Kikawada, Y., Oi, T., Ossaka, T., Kakihana, H. and Honda, T. (1995): Leaching of lanthanoids from andesitic rocks by acidic aqueous solutions. Geochemical Journal, 29: 67-84.
- 加納 剛・柳田博明 (1980): レア・アース. 技報堂出版, 東京.
- Lipin, B. R. and McKay, G. A. (1989): Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements, Rev. Mineral, 21, Mineralogical Society of America.
- Masuda, A. (1975): Abundance of monoisotopic REE consistent with the Leedey chondrite values. Geochemical Journal, 9: 183-184.
- Matsubaya, O., Sakai, H., Kusachi, I. and Satake, H. (1973):

Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water system. Geochemical Journal, 7: 123-151.

- 松葉谷 治・酒井 均・上田 晃・堤 真・日下部 実・佐々木 昭 (1978): 北海道の温泉ならび火山についての同位体化学的調査報告. 岡山大学温泉研究所報告, 47: 55-67.
- 松葉谷 治・酒井 均・日下部 実・佐々木 昭 (1980): 長野県の温泉についての同位体化学的調査報告. 岡山大学温泉研究所報告, 50: 17-24.
- Packter, A. and Dhillon, H.S. (1969): The heterogeneous of gibbsite powder with aqueous inorganic acid solutions; kinetics and mechanism. Journal of the Chemical Society, A: 2588-2592.
- Sakai, H. and Matsubaya, O. (1974): Isotopic geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solutions. Economic Geology, 69: 974-991.
- 高松信樹 (1986): 主成分分析による海岸型食塩泉の分類, 温泉科学, 36: 158-166.
- 玉利祐三・辻治雄・日下譲 (1988): 岩質と陸水の水質との関係. 地球化学, 22: 139-147.
- 津村昭人・山崎慎一・木方展治 (1991): 誘導結合プラズマ質量分析法による河川水の希土類元素, トリウムおよびウランの定量. Radioisotopes, 40: 279-286.
- 津村昭人・山崎慎一 (1992): 二重収束型高分解能誘導結合プラズマ質量分析法による陸水の超微量希土類元素およびアクチノイドの直接定量. Radioisotopes, 41: 185-192.
- 湯原浩三・瀬野錦蔵 (1982): 温泉学. 地人書館, 東京
- 吉池雄蔵 (1993): 秋田県玉川温泉の化学成分の経年変化. 温泉科学, 43: 56-67.

付 記

(1) 大沸泉水中希土類元素濃度

1968 年から 1998 年の 30 年間に採取された大沸泉水中の希土類元素濃度を Appendix 1 に示す。

(2) 大沸泉岩石を用いた溶出実験結果

希土類元素の溶出における塩酸および硫酸の影響を考察するために, 大沸泉岩石を用いた溶出実験を行った。反応液は 0.1 mol dm^{-3} HCl 溶液, 0.05 mol dm^{-3} H_2SO_4 溶液および 0.1 mol dm^{-3} HCl + 0.05 mol dm^{-3} H_2SO_4 混合溶液 (容積比 1:1) の三種類について行った。結果を Fig. A.1 に示す。

Appendix 1. REE concentration (ppb) of Obuki hot spring waters from 1968 to 1998.
 附表 1. 1968 年から 1998 年における大沸泉の希土類元素濃度 (ppb).

year/month/day	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1968/8/23	20.2	58.3	8.65	42.5	12.9	2.70	13.7	2.14	12.8	2.63	7.51	1.03	6.51	0.883
1969/9/30	23.3	66.4	10.1	51.7	15.4	3.25	16.4	2.56	16.1	3.20	9.15	1.23	7.65	1.12
1970/8/23	19.5	56.1	8.43	42.2	13.0	2.77	13.9	2.15	12.8	2.62	7.53	0.990	6.29	0.870
1971/8/24	19.8	57.2	8.67	42.7	13.7	2.88	14.5	2.30	13.5	2.79	7.82	1.05	6.62	0.915
1972/10/10	22.0	62.2	8.99	42.6	12.8	2.77	14.0	2.24	13.3	2.74	7.72	1.03	6.42	0.893
1973/10/5	27.4	72.7	9.68	44.1	12.9	2.65	13.9	2.22	13.3	2.79	7.90	1.07	6.85	0.908
1974/10/5	41.4	106	13.7	59.8	16.7	3.74	17.7	2.76	16.7	3.40	9.94	1.35	8.64	1.19
1975/10/11	40.2	104	13.5	57.7	15.1	3.26	15.6	2.35	14.2	2.90	8.41	1.17	7.48	1.04
1976/9/26	44.3	115	14.9	64.2	16.5	3.57	17.0	2.52	14.8	3.05	9.05	1.24	7.93	1.09
1977/7/26	46.2	124	16.4	71.8	18.5	3.95	18.7	2.82	16.7	3.39	10.1	1.38	9.01	1.27
1978/10/30	63.1	167	20.9	85.9	20.7	4.34	21.0	3.13	18.1	3.72	10.7	1.46	9.77	1.35
1979/9/1	68.9	179	22.2	92.5	21.8	4.41	21.4	3.28	19.8	3.90	11.4	1.60	10.0	1.41
1980/10/6	60.6	159	19.7	79.8	18.7	3.86	18.8	2.82	16.3	3.33	9.74	1.35	8.75	1.22
1981/8/29	61.2	160	19.7	79.4	19.0	3.79	18.5	2.77	16.0	3.29	9.61	1.30	8.61	1.20
1982/9/29	51.4	136	16.9	68.1	16.5	3.35	16.5	2.49	14.3	2.98	8.63	1.18	7.73	1.10
1983/9/17	44.4	118	15.2	62.2	15.4	3.11	15.4	2.27	13.4	2.76	8.05	1.10	7.43	1.03
1984/8/2	37.5	102	13.3	56.5	14.3	2.93	14.7	2.18	12.9	2.64	7.60	1.03	6.78	0.940
1985/8/31	31.8	86.3	11.6	50.5	13.0	2.77	13.5	2.00	12.0	2.42	7.09	0.951	6.16	0.873
1986/10/1	28.0	76.8	10.5	47.0	12.7	2.63	12.9	1.95	11.3	2.31	6.72	0.912	5.87	0.811
1987/9/13	21.2	58.8	8.22	38.4	10.7	2.28	11.1	1.70	10.0	2.04	5.91	0.798	5.14	0.704
1988/9/18	18.2	50.2	7.17	34.3	10.4	2.23	11.1	1.69	10.1	2.05	5.83	0.795	5.08	0.711
1989/10/11	16.7	46.1	6.59	31.3	9.51	2.13	10.7	1.67	9.74	2.00	5.68	0.763	4.84	0.681
1990/8/31	18.2	48.2	6.53	30.5	9.22	2.08	10.8	1.67	9.88	2.03	5.74	0.764	4.90	0.686
1991/9/7	16.4	45.2	6.34	29.8	9.49	2.15	10.9	1.75	10.6	2.19	6.20	0.854	5.39	0.750
1992/8/31	19.6	51.8	7.00	31.7	9.51	2.13	11.0	1.83	11.2	2.31	6.77	0.954	5.88	0.832
1993/9/3	20.8	55.4	7.50	34.1	10.1	2.29	11.6	1.90	11.6	2.43	7.20	0.972	6.34	0.871
1994/9/3	22.5	60.1	8.11	37.0	10.7	2.28	12.1	1.96	11.9	2.50	7.26	0.988	6.57	0.907
1995/9/3	18.1	49.6	6.94	32.4	10.0	2.13	11.3	1.81	11.3	2.33	6.78	0.942	6.17	0.841
1996/9/6	18.7	50.6	7.29	35.6	11.2	2.42	12.6	1.99	12.8	2.52	7.36	1.03	6.29	0.918
1997/8/28	17.1	48.8	7.41	38.1	12.7	2.79	14.3	2.31	14.5	2.86	8.39	1.17	7.15	1.06
1998/9/14	15.4	46.3	7.23	37.4	13.1	2.90	15.2	2.42	14.6	3.04	8.71	1.19	7.62	1.05

Fig. A.1. Concentrations of dissolved RRE in 0.1 mol dm⁻³ hydrochloric acid (A), 0.05 mol dm⁻³ sulfuric acid (B) and mixture of 0.1 mol dm⁻³ hydrochloric acid and 0.05 mol dm⁻³ sulfuric acid solution with a volume ratio of 1:1 solution (C) during reaction with Obuki rock sample.

●— La ×— Nd ●— Gd ▲— Ho
 □— Yb ○— Ce +— Sm ■— Tb
 ▼— Er ⊞— Lu ◇— Pr △— Eu
 ▲— Dy ○— Tm

付図 A.1. 大沸岩石を用いた 0.1 mol dm⁻³ 塩酸(A), 0.05 mol dm⁻³ 硫酸 (B) および 0.1 mol dm⁻³ 塩酸と 0.05 mol dm⁻³ 硫酸の容積比 1:1 混合溶液 (C) の溶出実験結果.