

# イエローストン国立公園の温泉水の バナジウムおよびモリブデン含量

東京都立大学理学部化学教室 荒木 匡  
野口 喜三雄

(昭和44年7月31日受理)

## Vanadium and Molybdenum Contents in Hot Spring Waters in Yellowstone National Park

Tadashi ARAKI and Kimio NOGUCHI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

Seventy samples of water collected from the hot springs in Yellowstone National Park in 1962 and 1965 were analyzed for vanadium and molybdenum by the colorimetric method. The contents of these elements were found to be  $<0.0005$  mg/l to 0.0486 mg/l for vanadium and 0.005 to 0.133 mg/l for molybdenum. Vanadium content was distinctly high in the waters of pH-value lower than 2.0 and higher than 10.0.

Molybdenum content did not increase with increasing sulfuric acid, but increased with increasing chloride content.

It is supposed that vanadium in water was derived from rocks by the reaction of strong acid water containing sulfuric acid or of strong alkaline thermal water, with the surrounding rocks, while molybdenum was derived from the original thermal water in Yellowstone Park.

イエローストン国立公園は、米国ワイオミング州の西北部、ロッキー山脈のほぼ中央に位置し、その標高は約 2,300m、面積は約 84km<sup>2</sup> 平方である。ここは世界的に著名な温泉地で、百数十の間歇泉が見られる。そのうちの大部分は、Upper Geysar Basin, Lower Geysar Basin, Norris Geysar Basin に存在し、多くは塩化ナトリウムを主成分とするアルカリ性の高温の温泉であるが、Norris Geysar Basin や Crater Hills には酸性泉もある。主な温泉地を図 1 に示す。Mammoth Hot Springs は他の温泉と著しく異なり、泉温は 71°C を示すが、炭酸ガスを伴ない。炭酸カルシウムの析出物が大量に見られる。

イエローストン国立公園の温泉の地球化学的研究としては、1935年に Day および Allen<sup>1)</sup> によって詳細に報告されているが、その後も若干の報告がある。最近では野口ら<sup>2)</sup> の化学成分に関する報告や、ガスに関する Gunter<sup>3)</sup> らの報告がある。また Raymahashay<sup>4)</sup> による Paint Pot Hill における温泉による岩石の変質の研究などが報告されている。しかし温泉水に微量含まれているバナジウム、モリブデンについての研究は極めて少なく、Norris Geysar Basin の温泉について Sheffey<sup>5)</sup> によって Mo 0.06 ppm が報告されているにすぎない。著者らはイエローストン国立公園内の各種の温泉水についてバナジウムおよびモリブデンを分析し、これらと

他の成分との関係，ならびにこれらの元素の起源を究明しようと試みた。

# 分析 法

温泉水の試料は，1962年および1965年に野口らがイエローストン国立公園の各地域で採取したものである。試料の採取に当っては，現地水温を測定した後，1lまたは2lのポリエチレン瓶に採水した。また pH 測定は現地では比色法によって行なった。

温泉水中のバナジウム分析法については前報<sup>6)</sup>に記したのでここには詳細を略す。ただし今回分析した試料水の大部分はバナジウム含量が極めて少ないことを予想し，従来の加熱濃縮する方法の代りに，Fe<sup>3+</sup> をキャリアーとしてバナジウムを共沈させる方法<sup>7)</sup>を採用した。

モリブデンの分析法は Sandell<sup>8)</sup> の方法とほぼ同じである。即ち試水 200~500ml をとり，これを蒸発して 50~100ml まで濃縮した後，塩酸を加えて酸性にする。これにチオシアン酸カリウム，Fe<sup>2+</sup> を加え，次に塩化第一スズ溶液で Mo(VI) を Mo(V) に還元する。この溶液を分液ロートにとり，イソアミルアルコールでモリブデンを抽出する。この時生じた橙赤色を 470m $\mu$  の波長で比色定量した。

主成分については，Cl<sup>-</sup> はモール法，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は比濁法ならびに重量法を併用して定量した。

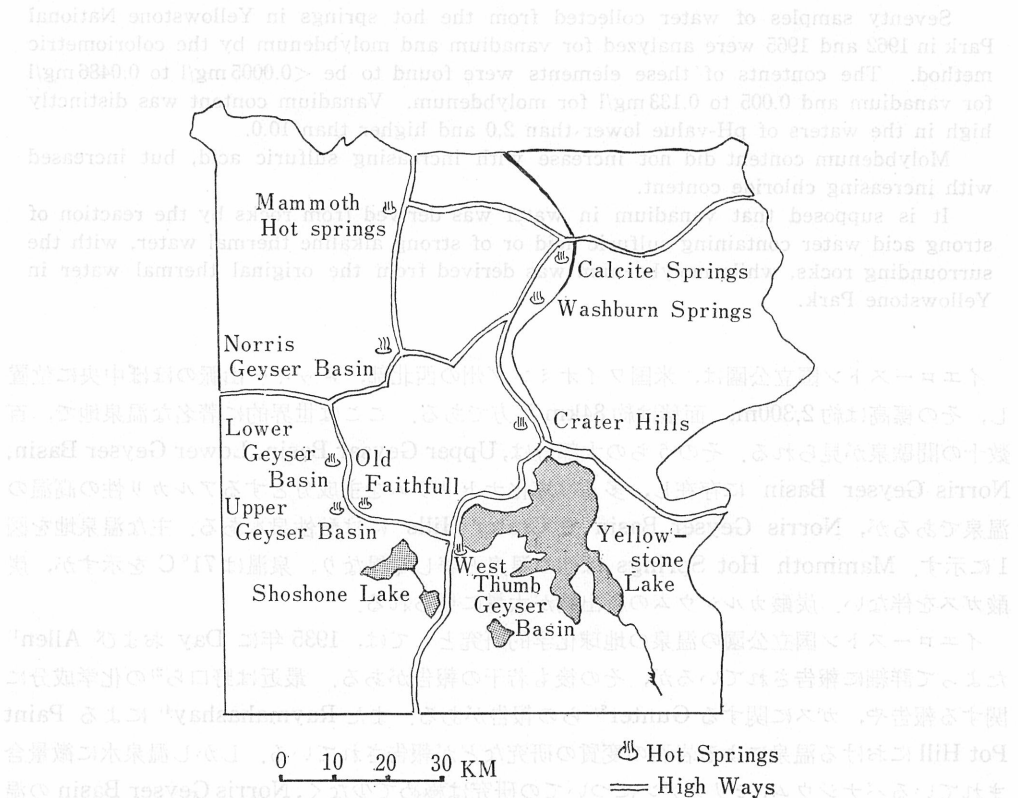


図 1. イエローストン公園における温泉の分布

## 結果および考察

## 1. 温泉水中のバナジウム

イエローストン国立公園の温泉水は、先にも述べた通り、多くは中性またはアルカリ性の食塩に富む温泉であるが、若干の酸性泉もある。分析した温泉水のバナジウム含量を表1に掲げ

表1. イエローストン公園の温泉水のバナジウム及びモリブデン含量

場 所	温 泉 名	Tw °C	pH	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	V mg/l	Mo mg/l
Upper Geyser Basin	Three Sisters Springs	89	8.9	410	27	280	0.0025	0.0685
	Sulfide Spring	77	6.3	17	42	66	0.0042	0.0445
	Spring	82.5	7.3	5	50	244	0.0025	0.0475
	Giantess Geyser	92	8.8	441	26	318	0.0020	0.0775
	Teakettle Spring	92	8.3	402	73	356	0.0030	0.0740
	Beach Spring	92.5	9.1	427	29	348	0.0035	0.0755
	Spring	92	9.0	433	21	384	0.0020	0.0720
	Crested Pool	91	9.2	390	22	356	0.0030	0.0550
	Tortoise Shell Spring	95	9.0	390	20	377	0.0030	0.0630
	Turban Geyser	92	9.2	378	22	348	0.0035	0.0545
	Economic Geyser	74	8.1	354	30	300	0.0025	0.0465
	Ink Well Spring	92.5	8.6	266	17	260	<0.0005	0.0315
	Giant Geyser	93	8.6	291	16	262	0.0020	0.0420
	Morning Glory Pool	68	8.3	298	22	290	0.0015	0.0450
	Spring	81	8.2	288	24	214	0.0020	0.0300
	Punch Bowl Spring	93	8.2	302	22	274	0.0020	0.0420
	Spouter Geyser	92.5	8.9	313	19	304	0.0015	0.0535
	East Serpents Tongue Spring	68	3.2	9.2	117	84	0.0020	0.0080
	Avoca Spring	93.5	8.8	309	21	310	<0.0005	0.0505
	Sapphire Pool	93.0	8.7	296	20	330	0.0020	0.0530
Mirror Pool	77.5	8.4	279	17	236	0.0010	0.0440	
Old Faithful Geyser	—	10.0	451	19	384	0.0260	0.0774	
Plume Geyser	—	10.1	442	27	383	0.0370	0.0883	
Solitary Geyser	93.0	9.3	394	26	328	0.0020	0.0778	
Lower Geyser Basin	Spring	94	8.8	261	18	236	<0.0005	0.0323
	Spring	94	8.7	270	15	190	0.0015	0.0365
	Excelsior Geyser	74	8.3	277	20	262	0.0005	0.0405
	Great Fountain Geyser	94	8.7	338	20	250	<0.0005	0.0340
	Firehole Pool	90.5	8.4	326	21	240	0.0020	0.0330
	Spray Geyser	94	8.9	187	21	162	0.0020	0.0276
	Imperial Geyser	94	8.8	196	21	212	0.0015	0.0265
	Spring	94	3.2	<0.4	168	218	0.0010	0.0035
	Spring	75.0	9.2	330	22	170	0.0010	0.133
	Terrace Spring	60	6.6	61	12	118	<0.0005	0.0320
Paint Pot Spring	94	9.0	496	114	168	<0.0005	0.0790	

場 所	温 泉 名	TW °C	pH	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	V mg/l	Mo mg/l
Lower Geyser Basin	Pink Cone Geyser	—	9.1	340	25	372	0.0024	0.0256
	Sentinel Cone	93.5	8.3	265	48	308	0.0023	0.0330
	Queen's Laundry	89.5	8.3	228	24	288	0.0005	0.0400
	Mound Spring	94	9.0	272	4	266	0.0005	0.0350
	Geyser	94.8	8.7	326	25	194	<0.0005	0.0310
	Ojo Caliente Spring	94.6	8.0	330	26	212	<0.0005	0.0535
Norris Geyser Basin	Spring	56	2.1	11	790	204	0.0298	0.0365
	Spring	93.5	4.1	725	88	324	<0.0005	0.0775
	Spring	92.5	3.3	24	287	196	0.0015	0.0250
	Whirligig Geyser	91.0	3.1	555	112	382	0.0093	0.0095
	Flotsum Geyser	92.5	4.4	308	175	330	0.0020	0.0835
	Emerald Spring	88	3.9	494	106	452	<0.0005	0.107
	Vixen Geyser	90.0	3.0	134	174	334	<0.0005	0.0050
	Pearl Geyser	—	6.5	759	35	392	0.0020	0.0755
	Green Dragon Spring	91.5	3.0	267	132	280	0.0015	0.110
	Black Hermit Caldron	93	3.5	76	313	268	<0.0005	0.0052
	Steam Boat Geyser	94	7.3	266	89	258	0.0015	0.0710
	Spring	—	2.6	24	536	260	0.0025	0.0113
North Norris Geyser Basin	Frying Pan Spring	90.3	2.6	1.7	425	158	0.0015	0.0045
	Bijah Spring	81	7.6	97	137	258	<0.0005	0.0165
	Spring (Roaring Mountain)	93	2.4	10	616	286	0.0048	0.0050
	Semi Centennial Geyser	95.5	7.2	344	101	236	0.0015	0.0100
	Apollinaris Spring	9.3	5.3	5	5	96	0.0010	0.0060
	Mammoth Hot Springs	Minerva Spring	71.5	6.6	170	582	32	<0.0005
Opal Spring		70.0	6.5	166	616	22	<0.0005	0.0080
Washburn Hot Springs	Spring 2	85	6.4	<1	1504	178	0.0048	0.0076
	Spring 4	80.7	2.2	<1	4166	180	0.0392	0.0090
West Thumb Geyser Basin	Abyss Pool	90.0	8.5	296	48	262	<0.0005	0.128
	Black Pool	78.5	8.3	290	46	238	<0.0005	0.106
	Ephedra Spring	89	7.9	298	38	224	0.0015	0.121
	Potts Hot Spring	95	8.7	264	42	244	0.0020	0.0665
Mud Geyser	Sour Lake	34.1	1.9	6	1650	226	0.0486	0.0074
	Mud Geyser	—	2.0	12	1807	160	0.0200	0.0065
Crater Hills	Geyser	92	3.5	888	500	654	0.0048	0.0140
Lone Star	Spring	92.2	8.8	443	27	196	0.0048	0.0150

る。バナジウム含量は概して小さく、Mud Geyser 付近の Sour Lake (pH 1.9) の 0.0486 mg/l, Washburn Hot Spring (pH 2.1) の 0.0392mg/l, Plume Geyser (pH 10.1) の 0.0370 mg/l などが比較的大きな値であり、分析した 70 個所の温泉の 90% は 0.005mg/l 以下であった。本邦の温泉水中のバナジウムについては先に報告<sup>6)</sup>したが、それによるとバナジウム含量は pH に依存しており、強酸性の温泉に多く含まれ、pH が増大すると急激に減少する。バナジウムは両性元素であるため、pH が著しく大きくなると、再び濃度が増大することが予想さ

れる。イエローストン公園の温泉のバナジウム含量と pH との関係を図 2 に示した。この図から明らかなように、pH 2 付近および 10 付近においてバナジウム含量の飛躍的増大が見られた。pH 2 と 10 の間、即ち 3~9 ではバナジウム含量は非常に小さい。本邦における酸性泉では、バナジウムを 1 mg/l 以上含むものが数個存在するが、イエローストン国立公園の酸性泉は最高 0.0486 mg/l にすぎない。このことは温泉水の通過した母岩の違いによることも考えられるが、イエローストン公園の酸性泉はすでに野口ら<sup>2)</sup>が指摘したようにいずれも Cl 含量が極めて少なくこの点は通常の地下水と大差ない。しかし SO<sub>4</sub> 含量は極めて多く明らかに硫酸酸性

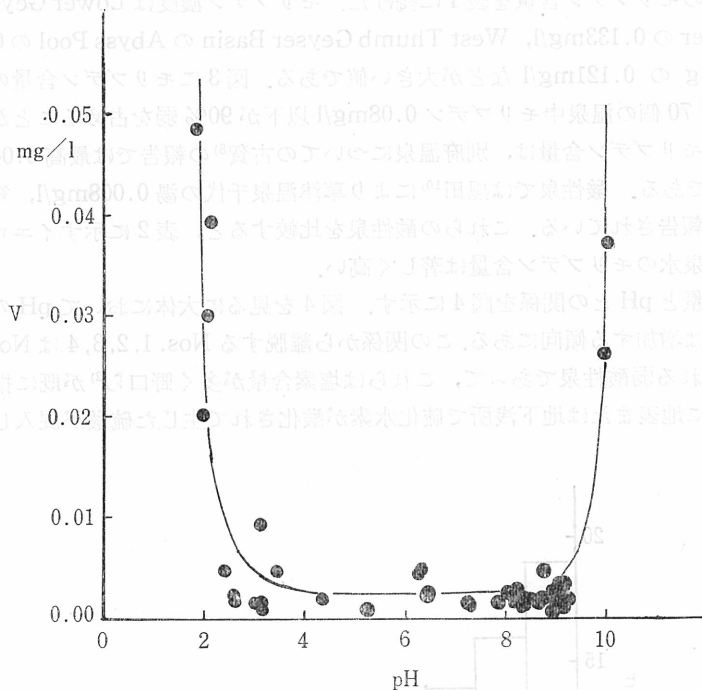


図 2. pH と V 含量との関係

表 2. イエローストン国立公園における酸性泉の化学組成

場 所	温 泉 名	T <sub>w</sub> °C	pH	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	Fe mg/l	V mg/l	Mo mg/l
Norris Geyser Basin	Spring	56	2.1	11	790	5.1	0.0298	0.0365
	Spring	—	2.6	24	536	0.36	0.0025	0.0113
	Frying Pan Spring	90.3	2.6	1.7	425	1.8	0.0015	0.0045
	Spring, Roaring Mountain	93	2.4	10	616	5.5	0.0048	0.0050
Washburn Hot Springs	Spring	80.7	2.2	<1	4166	66.5	0.0392	0.0090
Mud Geyser	Sour Lake	34.1	1.9	6	1650	30.5	0.0486	0.0074
	Spring	—	2.0	12	1807	36.0	0.0200	0.0065

の温泉である。従ってこのような温泉は、地表あるいは地下浅所で形成された二次的なものと想像され、そのためにバナジウム含量が少ないのであろう。本邦の強酸性泉の中には玉川温泉の如く塩酸、硫酸を多量に含んでいるものが少なくない。強酸性泉を一括して表2に示した。本邦の酸性温泉では、バナジウムと鉄とは比較的良好な相関を示しているが、イエローストン国立公園の温泉でははっきりした相関は認められなかった。

2. 温泉水中のモリブデン

モリブデンのクラーク数は  $1.3 \times 10^{-3}$  で多さの順位は 37 番に位置する。イエローストン国立公園の温泉のモリブデン含量を表1に掲げた。モリブデン濃度は Lower Geyser Basin の Fountain Geyser の 0.133mg/l, West Thumb Geyser Basin の Abyss Pool の 0.128mg/l, Ephedra Spring の 0.121mg/l などが大きい値である。図3にモリブデン含量の頻度分布を示す。分析した 70 個の温泉中モリブデン 0.08mg/l 以下が 90% 弱を占めることが判明した。

本邦の温泉のモリブデン含量は、別府温泉についての古賀<sup>9)</sup>の報告では最高 0.0408mg/l, 平均 0.0063mg/l である。酸性泉では黒田<sup>10)</sup>により草津温泉千代の湯 0.008mg/l, 箱根湯の花沢 0.00072mg/l が報告されている。これらの酸性泉を比較すると、表2に示すイエローストン国立公園の酸性温泉のモリブデン含量は著しく高い。

モリブデン含量と pH との関係を図4に示す。図4を見るに大体において pH の増加と共にモリブデン含量は増加する傾向にある。この関係から離脱する Nos. 1, 2, 3, 4 は Norris Geyser Basin に見出される弱酸性泉であって、これらは塩素含量が多く野口ら<sup>2)</sup>が既に指摘した通り中性付近の熱水に地表または地下浅所で硫化水素が酸化されて生じた硫酸が混入し、その結果

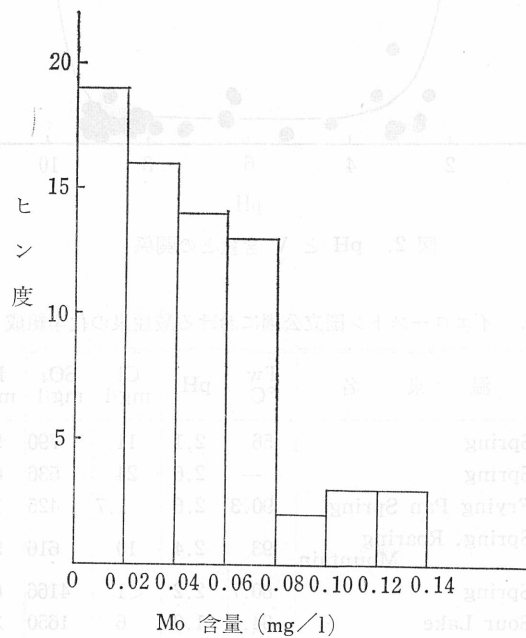


図3. Mo 含量のヒン度分布

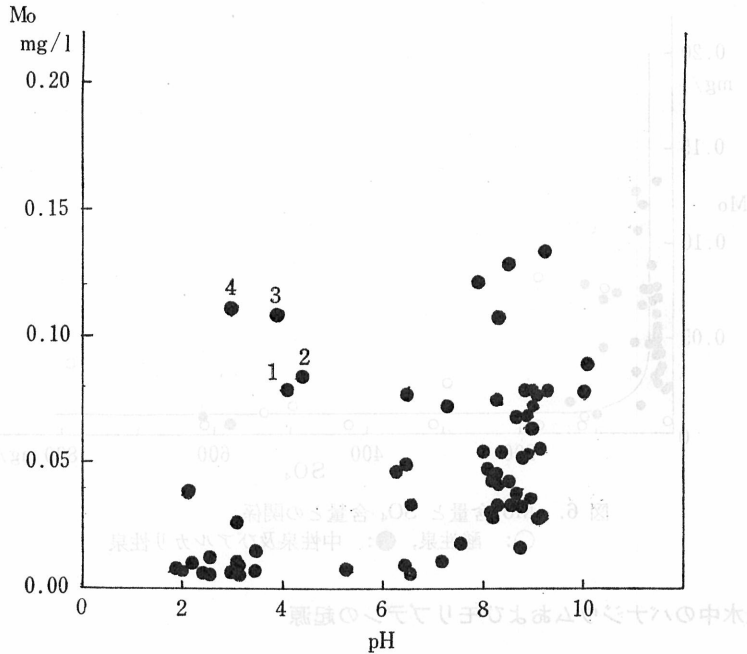


図 4. pH と Mo 含量との関係

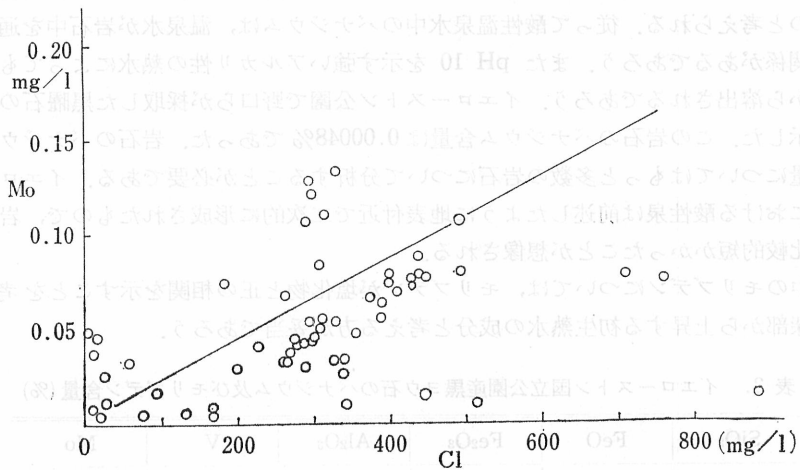
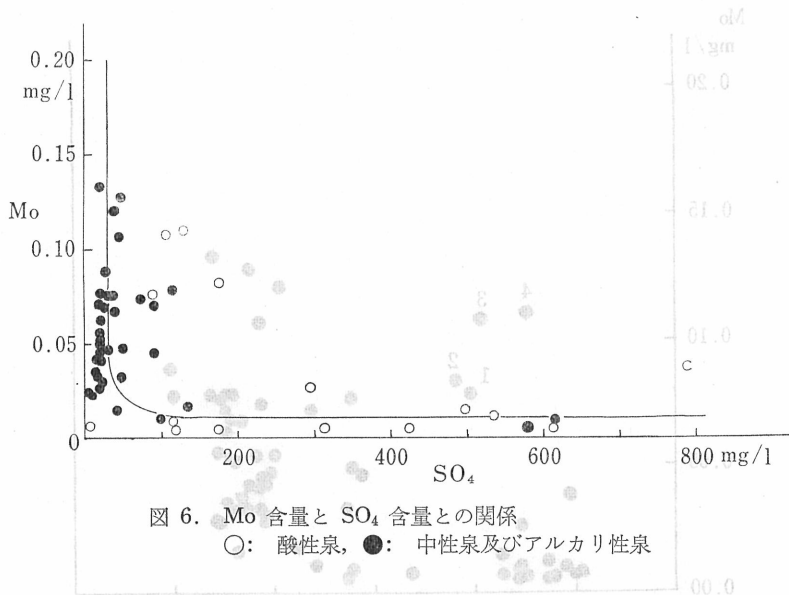


図 5. Mo 含量と Cl 含量との関係

pH が減少し図 4 において左方へ移動したものと解釈される。次にモリブデンと  $\text{Cl}^-$  との関係を見ると、図 5 に示すように大体において正の相関が認められる。図 5 において縦軸に接近した温泉は、 $\text{SO}_4^{2-}$  の極めて多い、 $\text{Cl}^-$  の少ない噴気型の温泉である。モリブデンと  $\text{SO}_4^{2-}$  との関係を図 6 に示した。この場合は曲線で示す関係となり、硫酸が増加してもモリブデンは増加しない。即ちモリブデンは全く硫酸イオンに伴っていないことが判明した。



### 3. 温泉水中のバナジウムおよびモリブデンの起源

イエローストン国立公園の酸性泉中のバナジウムの起源については、地下深部から上昇する熱水中に含まれていた硫化水素が気体となって分離して上昇し地表付近で空気によって酸化されて硫酸を生ずる。この硫酸が地下水に溶け周囲の岩石に作用して、バナジウムを岩石から溶出したものと考えられる。従って酸性温泉水中のバナジウムは、温泉水が岩石中を通る際の時間などに関係があるであろう。また pH 10 を示す強いアルカリ性の熱水によってもバナジウムは岩石から溶出されるであろう。イエローストン公園で野口らが採取した黒曜石の分析結果を表 3 に示した。この岩石のバナジウム含量は 0.00048% であった。岩石のバナジウムやモリブデン含量についてはもっと多数の岩石について分析することが必要である。イエローストン国立公園における酸性泉は前述したように地表付近で二次的に形成されたもので、岩石との接触時間が比較的に短かかったことが想像される。

温泉水中のモリブデンについては、モリブデンが塩化物と正の相関を示すことを考慮すれば、地下深部から上昇する初生熱水の成分と考える方が妥当であろう。

表 3. イエローストン国立公園産黒ヨウ石のバナジウム及びモリブデン含量 (%)

SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V	Mo
76.6	0.80	0.50	12.9	0.00048	0.00054

### 結 論

1. イエローストン国立公園の温泉水のバナジウム含量は本邦の温泉水に比して小さく、最高 0.0486mg/l であった。pH が 2 以下および 10 以上では温泉水のバナジウム濃度は飛躍的



に増大する。

2. モリブデン含量についてはイエローストーン公園の温泉水の最高値は0.133 mg/lで本邦の温泉のモリブデン含量と比較するとかなり大きい。またCl<sup>-</sup>含量の増加と共にモリブデン含量が増加することが明らかとなった。

3. pH 2.0以下の酸性温泉水中のバナジウムの起源については、岩石の硫酸による腐蝕によって岩石から溶出したものと考えられる。またpH 10のアルカリ性温泉水のバナジウムはアルカリ性熱水の岩石に対する腐蝕によって岩石から溶出したものであろう。モリブデンについては、大部分が深部から上昇する初生熱水の中に最初から存在した成分であると推定される。

#### 文 献

- 1) E. T. Allen and A. L. Day: "Hot Springs of the Yellowstone Park" (1935).
- 2) 野口, 上野, 野口: 日本化学会第19年会講演 (1966, 東京).  
K. Noguchi, S. Ueno and Ko Noguchi: Geochemical Studies of Hot Springs in Yellowstone National Park. The 11th Pacific Science Congress (1966, Tokyo).  
野口, 上野, 野口, 中川: 地球化学討論会講演 (1966, 金沢).
- 3) B. D. Gunter and B. C. Musgrave: Geochim. Cosmochim. Acta, **30**, 1175 (1966).
- 4) Bikash C. Raymahashay: Geochim. Cosmochim. Acta, **32**, 499 (1968).
- 5) Nola B. Sheffey: 未発表.
- 6) 荒木: 温泉科学 **19**, 69 (1968).
- 7) K. Sugawara, M. Tanaka, and H. Naito: Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 417 (1953).  
H. Naito and K. Sugawara: ibid, **30**, 799 (1957).
- 8) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 644 (1959).
- 9) 古賀: 日化, **79**, 461 (1958).
- 10) K. Kuroda: Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 307 (1939).

昭和34年8月16日

日本温泉学会 東京

東京都台東区谷田町1-1-2

東京大学理学部理学系

〒100 東京都千代田区

〒100 東京都千代田区

〒100 東京都千代田区

〒100 東京都千代田区