

水和酸化鉄(III)沈殿物と共沈するトリウム

名古屋工業大学化学教室 神谷 宏・尾崎敦子・小林俊光・功刀正仁

中部工業大学工業化学教室 下方 鉦蔵

(昭和46年11月12日受理)

Thorium Coprecipitated with Sediments of Hydrous Ferric Oxides

Hiroshi KAMIYA, Atsuko OZAKI, Toshimitsu KOBAYASHI
and Masahito KUNUGI

Department of Chemistry, Nagoya Institute of Technology

Kozo SHIMOKATA

Department of Industrial Chemistry, Chubu Institute of Technology

ABSTRACT

The geochemical behavior of thorium was discussed in relation to the process of precipitation of hydrous ferric oxides. Sediments of hydrous ferric oxides in nature can be divided into two types; the one is the sediments from iron-bearing sulfuric acid solution and the other is from iron-bearing carbonic acid solution. Thorium contents in the samples of both types were determined by the neutron activation analysis.

Among various salts in the solution, thorium salt was supposed to be easily hydrolyzed. Therefore, thorium will be concentrated in the sediments. It was shown that the thorium originated from wall rocks through which the solution ascended to the earth's surface by comparison of the Th/Fe ratio in the sediments with that in the rocks.

In the sediments, thorium contents, which depended on its concentration in the solution, were generally higher in the sulfuric type than in the carbonic type. Moreover, it was proved that the more the pH values in the solution increased, the more the thorium contents in both the solution and the sediments of the sulfuric type decreased.

1. 緒 言

温泉や鉦泉から生成する鉄質沈殿物にはいくつかの種類がある。水和酸化鉄(III)を主成分とする沈殿物はその一つであって、これに関する研究も報告されている^{1,2)}。わが国には第三紀以降の火山活動に伴った褐鉄鉦床も多数あるが、これらは過去において湧水から生成した水和酸化鉄(III)の沈殿である。よく知られているように、この種の沈殿を生成するのは、硫酸鉄泉といわれる硫酸酸性の溶液からの場合と、炭酸鉄泉といわれ鉄が炭酸水素塩として含まれる溶液からの場合とがある。

一般に温泉や鉦泉で認められていることであるが、湧出時の鉄は多くの場合2価鉄である*。沈殿の生成については2価鉄から3価鉄への酸化、希釈によるpHの上昇、温度の降下、共存陰イオンの効果、生物作用など多種の因子が関係しているであろうが、一國が指摘しているよ

* 酸性泉では3価鉄の方が多いものもある。

うにもっとも重要な因子は溶液と空気との接触による鉄の酸化である³⁾。

上記の過程で水和酸化鉄 (III) が沈殿すれば必ず溶液中に存在していた多くの陰陽両イオンが共沈する。このような共沈現象についての研究も多数報告されているが^{1,4)}、本報では主にトリウムを扱った。トリウムは鉄を含む溶液に4価の状態 で共存していたと考えられ、鉄より加水分解されやすいので、水和酸化鉄 (III) 沈殿には濃縮される傾向をもつであろう。したがって水和酸化鉄 (III) 沈殿あるいは褐鉄鉱のトリウム含量を知ることにより、トリウムの地球化学的挙動についての知見が得られるはずである。このような見地から本報では溶液中でのトリウムの移動条件などについて考察を行なったので報告する。

2. 試 料

本報において使用した試料は秋田鉱山産の褐鉄鉱と浅間山の蛇堀川水系に産する沈殿物である。

秋田鉱山の鉱床は椎川によって地質学的に研究され⁵⁾、またその生成過程については一國が化学的に考察を行なっている³⁾。これらの結果によると常温に近い2価鉄を含んだ硫酸酸性の溶液が湧出し、流下しながら大気と接触して2価鉄が3価鉄に酸化され、沈殿推積したもので

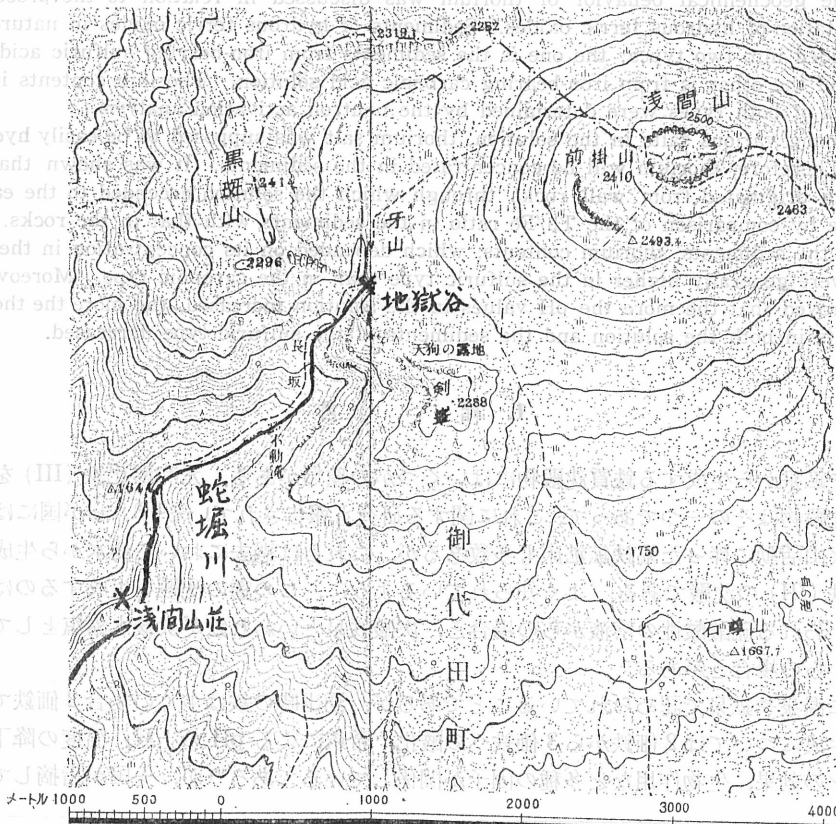


図 1. 浅間山付近の地図

ある。この褐鉄鉱床の下層から上層にわたる 11 試料を一国教授より提供されたので、これらのトリウム含量を決定した。

図 1 に示してあるが、浅間山南西部の外輪山内側に位置する地獄谷においては二酸化炭素や硫化水素などが噴出している。またここには低温の湧水があり、pH 2~3 の硫酸酸性泉と pH 5.6 前後の炭酸泉が混在し、流水から鉄、アルミニウム、ケイ素などを主成分とする沈殿物が生成している。これらの火山ガス、湧水、沈殿物などについては野口、小坂らの詳細な研究がある^{6~8)}。

本研究においては上記沈殿物を対象とし、なるべく産状の異なる試料を採取するようにつとめた。すなわち鉄含量が多く褐色を示すものや鉄含量が少なくアルミニウム含量の多い白色のものなど、また流水中の岩石の表面あるいは裏面に付着したもの、さらに流れの速い所や遅い所に生成しているものなど計 23 試料を採取した。図 2 は地獄谷における試料採取地点の略図であり、試料番号と試料採取時に測定された流水の pH が記入してある。地獄谷には硫酸鉄泉と炭酸鉄泉とがあり、東側に炭酸鉄泉が多いようである。中央の流水中の沈殿物は両鉄泉からの混合物と考えられる。炭酸鉄泉のみからの沈殿物とみられる試料は試料番号 1, 2 および 9~

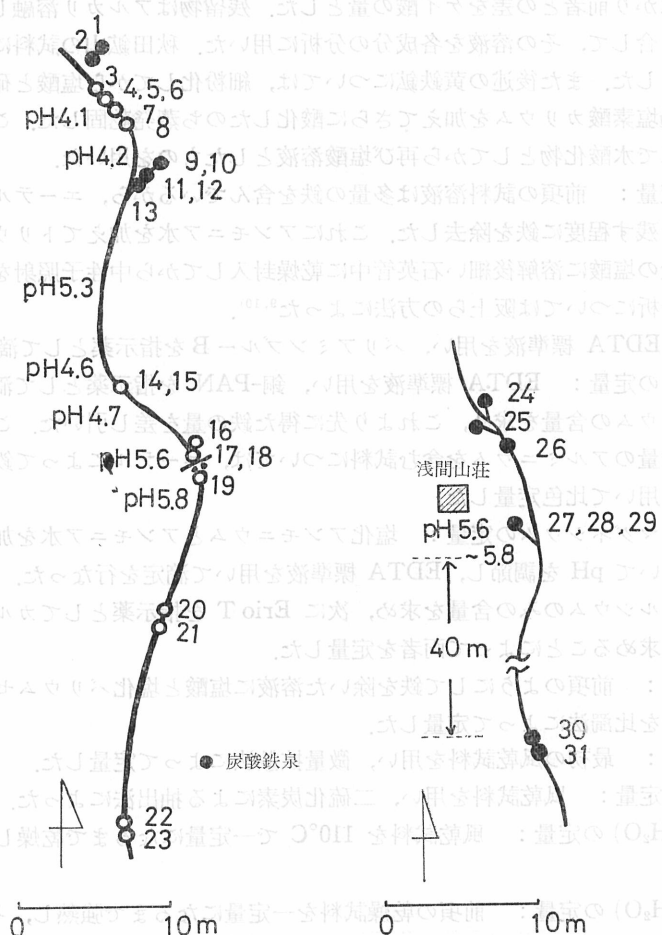


図 2. 地獄谷付近の略図

図 3. 浅間山荘付近の略図

13 であり、図 2 において黒印で示してある。

地獄谷を源とする蛇堀川水系には炭酸鉄泉が多く、地獄谷から約 3km 下流の浅間山荘付近には特に多く存在し、沈殿によって流水が褐色を呈している。この付近においても地獄谷の場合と同じようにして 8 試料を採取した。ここの沈殿物はすべて炭酸鉄泉に由来するものである。これを図 3 に示す。

以上の浅間山蛇堀川水系の合計 31 試料についてはトリウムの定量と共に鉄、アルミニウムなどの成分について化学分析を行なった。また後節で述べるトリウムの挙動について考察を行なうため黄鉄鉱 8 試料のトリウムの定量も行なった。

3. 分 析 法

試料の分解とケイ酸の定量： 浅間山で採取した沈殿物は風乾し、遊離のイオウを含む試料は塩酸と硝酸の 1:3 混合液に、その他は塩酸に溶解してから蒸発乾固した。これに塩酸を加えケイ酸を汙別後強熱してその重量をはかった。さらにフッ化水素処理を行ない、強熱後残留物の重量をはかり前者との差をケイ酸の量とした。残留物はアルカリ溶解した後塩酸に溶解し、先の汙液と合して、その溶液を各成分の分析に用いた。秋田鉱山の試料についても同じように塩酸溶液とした。また後述の黄鉄鉱については、細粉化してから塩酸と硝酸の 1:3 混合液に溶かし、過塩素酸カリウムを加えてさらに酸化したのち蒸発乾固した。これを塩酸に溶解後アンモニア水で水酸化物としてから再び塩酸溶液としたものを用いた。

トリウムの定量： 前項の試料溶液は多量の鉄を含んでいるから、エーテルによる溶媒抽出法で約 1mg を残す程度に鉄を除去した。これにアンモニア水を加えてトリウムを鉄と共沈させ、これを少量の塩酸に溶解後細い石英管中に乾燥封入してから中性子照射を行なった。トリウムの放射化分析については阪上らの方法によった^{9,10)}。

鉄の定量： EDTA 標準液を用い、バリアミンブルー B を指示薬として滴定した。

アルミニウムの定量： EDTA 標準液を用い、銅-PAN を指示薬として滴定することにより鉄とアルミニウムの含量を求め、これより先に得た鉄の量を差し引いた。この方法で定量できないような微量のアルミニウムを含む試料については、エーテルによって鉄を抽出除去したのちオキシンをを用いて比色定量した。

カルシウムとマグネシウムの定量： 塩化アンモニウムとアンモニア水を加えて鉄を沈殿除去した溶液について pH を調節し、EDTA 標準液を用いて滴定を行なった。すなわち NN を指示薬としてカルシウムのみの含量を求め、次に Erio T を指示薬としてカルシウムとマグネシウムの含量を求めることによって両者を定量した。

硫酸根の定量： 前項のようにして鉄を除いた溶液に塩酸と塩化バリウムゼラチン溶液を加えて生ずる白濁を比濁法によって定量した。

炭酸根の定量： 最初の風乾試料を用い、微量拡散法によって定量した。

遊離イオウの定量： 風乾試料を用い、二硫化炭素による抽出法によった。

吸着水分 ($-H_2O$) の定量： 風乾試料を $110^{\circ}C$ で一定量になるまで乾燥し、その減量を求めた。

強熱減量 ($+H_2O$) の定量： 前項の乾燥試料を一定量になるまで強熱し、その減量を求め、遊離イオウと炭酸根を含む試料についてはそれらを差し引いた。

4. 結果および考察

4.1 褐鉄鉱および沈殿物のトリウム含量

秋田鉱山産の褐鉄鉱 11 試料のトリウム含量が表 1 に示してある。これらの試料についてはすでに一国による化学分析の結果が報告されているので⁸⁾、鉄とトリウムの含量のみを示した。試料は番号順に下層から上層に向かって順次採取されたものであって、下層の試料すなわち鉱床生成における初期の沈殿ほどトリウム含量の大きい傾向が認められる。

表 1. 秋田鉱山産褐鉄鉱のトリウムおよび鉄含量

試料番号	ThO ₂ 10 ⁻⁶ %	Fe ₂ O ₃ %
1	310	54.30
2	1300	44.70
3	1900	50.93
4	1100	60.50
5	590	70.24
6	600	63.80
7	220	64.51
8	400	63.62
9	240	70.52
10	290	68.98
11	310	75.43

浅間山蛇堀川水系の 31 試料の分析結果を表 2 に示す。地獄谷には硫酸鉄泉と炭酸鉄泉が混在しているから、沈殿物は二つの溶液に由来するものが混合している場合が多いであろう。また降雨などの気象条件によって湧水の化学的性質はかなり変動するから⁷⁾、これと関連して沈殿の組成も一定ではないであろう。事実採取された試料の中には褐色と白色の層が交互に成層しているものがあった。表 2 から明らかなように、一般に地獄谷の試料の方が浅間山荘付近の試料よりトリウム含量は大である。さらにこれらの試料より秋田鉱山の褐鉄鉱の方がトリウム含量は大である。

4.2 沈殿生成におけるトリウムの挙動

秋田鉱山の褐鉄鉱鉱床では下層のものほどトリウム含量は大であるが、一国によれば SO₄²⁻、PO₄³⁻ の含量もまた下層ほど大である⁸⁾。一般に酸性の強い溶液から生じた水和酸化物ほど共沈する陰イオン量が大である事実が知られているので、一国は秋田鉱山において沈殿推積が行なわれた湧水は年月の経過と共にその化学的性質が変化し、pH は次第に大きくなったものと推定している⁸⁾。したがって湧水のトリウム濃度は酸性の強さに依存しており、pH の増大と共にその濃度は低下し、沈殿物のトリウム含量も減少したと考えられる。

浅間山の地獄谷においては炭酸鉄泉の湧水口の位置は必らずしも明らかでないが、この付近で採取した試料は前述したように図 2 において黒印で示してある。これらの試料は概して他の試料よりトリウム含量は小である。また前述したように浅間山荘付近における炭酸鉄泉からの

表 2. 蛇堀川水系における沈殿物の化学組成

試料 番号	ThO ₂ 10 ⁻⁶ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	CO ₂ %	SO ₃ %	SiO ₂ %	S %	-H ₂ O %	+H ₂ O %
1	4.8	55.1	2.10	0.032	0.033	0.00	4.2	7.01	—	15.8	17.7
2	13	58.3	1.17	0.188	0.123	0.17	0.034	12.70	0.45	14.4	12.0
3	23	14.6	25.9	0.106	0.042	0.44	10.6	6.42	1.44	19.5	27.7
4	17	27.3	20.8	0.147	0.003	1.95	2.9	9.58	1.85	21.2	15.3
5	26	22.2	26.5	0.384	0.244	2.23	3.7	10.81	0.52	20.1	18.0
6	22	21.2	23.8	0.199	0.052	3.23	3.2	10.16	—	21.7	18.4
7	30	2.9	36.3	0.179	0.020	0.97	9.8	5.39	0.68	19.5	29.7
8	10	3.1	38.2	0.027	0.000	0.82	10.6	5.23	—	21.0	31.7
9	2.1	64.6	0.44	0.196	0.002	0.70	0.22	6.66	—	16.0	10.8
10	3.8	65.5	0.36	0.196	0.010	0.52	0.47	5.32	—	17.1	11.5
11	1.1	64.1	0.31	0.190	0.000	0.60	0.41	5.68	—	19.7	9.6
12	4.0	67.6	0.20	0.179	0.006	0.86	0.25	6.18	—	15.5	11.6
13	9.1	62.5	0.87	0.375	0.051	0.44	1.6	9.16	—	19.9	8.4
14	32	14.4	27.6	0.067	0.000	3.85	2.9	12.55	0.37	25.5	19.5
15	6.8	5.6	37.4	0.059	0.000	3.08	4.3	10.97	0.13	23.0	23.7
16	16	38.6	9.5	0.718	0.505	2.49	2.9	20.98	2.76	13.0	9.2
17	34	22.5	22.5	0.078	0.000	2.04	2.5	14.52	0.76	22.3	17.5
18	10	12.3	28.0	0.036	0.002	3.11	2.9	12.83	1.02	25.8	17.9
19	10	41.2	10.5	0.084	0.000	1.72	0.98	15.88	0.94	17.4	14.6
20	55	47.6	7.6	0.690	0.405	0.95	3.9	16.89	1.41	11.6	12.9
21	43	51.1	6.2	0.302	0.042	0.88	3.1	14.19	—	13.2	16.0
22	15	52.1	4.5	0.067	0.000	0.92	2.3	13.63	1.47	11.8	16.2
23	11	51.9	4.9	0.125	0.000	1.44	0.54	14.37	1.24	15.3	11.5
24	0.9	57.5	0.06	1.41	0.102	2.46	0.073	15.09	—	15.5	10.7
25	2.6	51.1	0.03	1.25	0.030	2.27	0.020	12.73	—	19.6	10.1
26	1.7	56.2	0.01	0.054	0.000	1.14	0.019	8.14	—	22.9	8.4
27	4.7	57.9	0.07	0.466	0.061	2.05	0.011	11.63	—	18.5	9.6
28	3.8	61.9	0.10	0.620	0.032	0.70	0.0082	5.84	—	19.3	8.5
29	7.2	58.5	0.16	0.384	0.084	1.30	0.0055	6.47	—	20.7	9.9
30	1.3	57.2	0.03	0.528	0.219	1.61	0.11	10.09	—	21.2	11.1
31	26	56.2	1.98	0.927	0.264	1.55	0.082	12.80	—	17.0	12.4

沈殿物は地獄谷のものと比較してトリウム含量の小さいものが多い。この事実は硫酸酸性溶液における方が二酸化炭素を含む溶液よりトリウムの移動が容易であることを示している。さらに秋田鉱山の褐鉄鉱と浅間山地獄谷の沈殿物におけるトリウム含量の違いは溶液の pH の違いによるものと考えられる。一国の推定によれば、秋田鉱山の湧水の pH は 2 前後であり、地獄谷の硫酸酸性の湧水より酸性が強かったと考えられる³⁾。このことは同じ硫酸酸性溶液でも酸性の強いほどトリウムの移動が容易であることを示している。

4.3 トリウムの起源

温泉や鉱泉水にトリウムが溶存していたとしても加水分解されやすいので容易に溶液から沈殿除去されるであろう。また岩石の変質などにおいて、多くの元素が溶脱される時トリウムは残留する傾向がある¹¹⁾。事実温泉水のトリウム濃度は酸性泉以外一般に小さい¹²⁾。トリウムは親石元素であり、しかも分散元素でその濃縮された独自の鉱物は極めて稀である。したがって一般に温泉水などに含まれているトリウムは溶液が地表に湧出する途上における周囲の岩石から供給されたものと考えられる。

本報において扱っている水和酸化鉄(III)沈殿を生ずるような溶液について、鉄の起源をどこに求めるかについては多くの考えがある。その一つとして黄鉄鉱など鉄の硫化物に起源を求めることができるが¹³⁾、前述したようにトリウムは親石元素であるから、黄鉄鉱のトリウム含量は岩石と比較して極めて小さいと予想される。ここで若干の黄鉄鉱についてトリウムを定量し、その結果を表 3 に示した。

表 4 は褐鉄鉱、沈殿物*、黄鉄鉱および岩石¹⁴⁾における Th/Fe 比について比較したもので

表 3. 黄鉄鉱のトリウム含量

所 在	Th 10^{-8} g/g	Fe g/g
群馬県甘楽郡西牧鉱山	3.8	0.509
群馬県甘楽郡八幡鉱山	2.9	0.452
秋田県鹿角郡小坂鉱山	3.5	0.470
宮城県紫田郡川崎町笹谷	8.8	0.493
秋田県秋田郡花岡鉱山	3.3	0.486
長野県南佐久間郡川上鉱山	8.0	0.467
静岡県賀茂郡松崎町日東鉱山	5.7	0.494
岡山県久米郡柵原鉱山	1.8	0.467

表 4. Th/Fe 比 (重量)

試 料	Th/Fe $\times 10^7$
秋 田 鉱 山 褐 鉄 鉱	43 — 470
浅 間 山 沈 殿 物	0.2 — 20
黄 鉄 鉱	0.4 — 1.8
岩 石	400 — 5000

* 浅間山の地獄谷の試料には鉄含量が極めて小さいものがあり、表 4 においては試料番号 7, 8 および 15 の値は除いてある。

ある。この表からも明らかのように黄鉄鉱における比は岩石における比より著しく小さく、浅間山の炭酸鉄泉に由来すると考えられる試料と比較しても概してその比は小さい。これらの事実からも、湧水などの溶液におけるトリウムはその供給源を岩石に求めるのが妥当である。

5. 結 語

黄鉄鉱と比較して岩石における Th/Fe 比が著しく大きく、水和酸化鉄(III)のトリウム含量からみても、温泉や鉱泉水に含まれるトリウムは溶液によって周囲の岩石から溶出したものであると推定される。また沈殿物のトリウム含量については、硫酸鉄泉からの試料は炭酸鉄泉からのものより一般に大きい。さらに同じ硫酸酸性であっても溶液のトリウム濃度は pH の影響を強く受け、それにしたがって沈殿物のトリウム含量も決定される。このため秋田鉱山のよう酸性の強い溶液から生じた褐鉄鉱は浅間山の沈殿物よりトリウム含量ははるかに大きいのである。

以上のようにトリウムは岩石から溶出され地表まで移動するとすれば、硫酸酸性でしかも酸性の強い溶液ほどトリウムの溶出や移動を促進するということができる。

最後にトリウムの放射化学分析について御指導戴いた金沢大学阪上正信教授と東京学芸大学大沢真澄助教授、試料を提供して戴いた東北大学一國雅己教授ならびに有益な助言を戴いた東邦大学野口喜三雄教授と東京工業大学小坂丈予助教授に厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) 岩崎, 福富, 樽谷: 日化誌, **75**, 283 (1954).
- 2) 北野: 温泉工学誌, **4**, 5 (1966).
- 3) 一國: 鉱山地質, **16**, 12 (1966).
- 4) K. Kuroda: Bull. Chem. Soc. Japan, **19**, 33 (1944).
- 5) 椎川: 鉱山地質, **8**, 335 (1958).
- 6) 野口: 日化誌, **61**, 432, 447 (1940). など
- 7) 小坂, 村井, 南, 津屋: 地震研報, No. 35, 395 (1957).
- 8) 小坂: 鉱物誌, **8**, 16 (1969).
- 9) 阪上, 大沢, 酒井, 石田: 原子力誌, **6**, 503 (1964).
- 10) M. Osawa et. al.: J. Nucl. Sci. Technol., **3**, 333 (1966).
- 11) W. H. Brimhall et al.: Geochim. et Cosmochim. Acta, **33**, 1308 (1969).
- 12) 下方, 神谷, 尾崎: 第 24 回温泉科学会大会講演 (1971).
- 13) 小坂: 私信による (1970).
- 14) K. Rankama and T. G. Sahama: Geochemistry, pp. 570-573, Univ. Chicago Press, (1968).