

イエローストン国立公園の温泉水の水銀含量

東邦大学化学教室 野口喜三雄・相川嘉正

岩手大学教育学部化学教室 後藤達夫

千葉大学理学部化学教室 中川良三

(昭和50年5月10日受理)

Mercury Content of Hot Spring Waters in Yellowstone National Park

Kimio NOGUCHI*, Tatsuo GOTO**, Kasho AIKAWA*
and Ryozo NAKAGAWA***

ABSTRACT

Seventy nine water samples were collected by the authors from Yellowstone National Park July 8 to August 7, 1971. Mercury in the water samples was measured by using atomic absorption spectrophotometry. The results were as follows:

- 1) Hot springs at West Thumb Geyser Basin 0.04 to 0.18; hot springs at Upper Geyser Basin 0.02 to 0.18; hot springs at Midway Geyser Basin 0.07 to 0.13; hot springs at Lower Geyser Basin 0.00 to 0.15; Sylvan Springs 0.02 to 2.90; hot springs at Norris Geyser Basin 0.00 to 2.52; hot springs at Roaring Mountain 0.03 to 0.07; Amphitheater Springs 0.04; Mammoth Hot Springs 0.00 to 0.05 in $\mu\text{g/l}$ Hg.
- 2) Sylvan Spring Nos. 1, 3, and 8, and Triangular Pool in Norris Basin showed 1.78, 2.90, 1.48 and $2.52\mu\text{g/l}$ respectively. These contents are the highest in Yellowstone National Park.
- 3) It was found that the hot springs rich in mercury show pH-values lower than 5.5, and moreover are statistically rich in sulfate ion.

1. 緒 言

イエローストン国立公園は米国ワイオミング州の北西部に位置し標高約 2,300 m, 面積約 84 km² 平方の広大な公園である。ここは無数の間歇泉, 温泉, 泥火山などが散在する世界的に著名な高熱の温泉地帯である。

この公園の温泉水の水銀含量については, 1969年 Hinkle ら¹⁾ は 17 種の温泉水について分析し, 0.05~0.31 ppb を報告した。しかし水銀と他の化学成分との関係や水銀の地球化学的行動については明らかでない。著者の 1 人野口は Nix と共同でイエローストンの間歇泉について報告し,²⁾ また Hot Springs National Park, Lassen Volcanic National Park, Yellowstone National Park 等の温泉の化学成分を相互に比較して報告した。³⁾ 尚また荒木と共同⁴⁾ でイエローストンの温泉水中のバナジウム及びモリブデン含量について, 上野らと共同⁵⁾ で温

* Department of Chemistry, Toho University

** Department of Chemistry, Faculty of Education, Iwate University

*** Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University

泉水のフッ素含量について本誌に報告した。

今回は1971年7月8日から8月7日までの間に採取した試料79種について水銀を分析し、水銀含量を明にすると共に水銀と他の化学成分との関係並に水銀の地球化学的行動を究明せんとして本研究を行った。今回分析した試料79種の中76種が温泉水であり、3種が河水である。

温泉水は West Thumb Geyser Basin 2種, Upper Geyser Basin 18種, Midway Geyser Basin 2種, Lower Geyser Basin 16種, Madison Junction と Norris Geyser Basin の中間3種, Sylvan Springs 5種, Norris Geyser Basin 21種, Roaring Mountain 2種, Amphitheater Springs 2種, Mammoth Hot Springs 2種, その他3種である。尚河水については Firehole River について Upper Basin にて温泉水が多量に混入する直前にて採水し, Lower Basin にては温泉水が多量に混入した後の Madison Junction 寄りの地点で採水したものである。もう1個の河水試料は Mammoth Hot Springs 附近を流れる Gardiner River の水である。これら温泉水や河水の採水位置はすでに野口^{4,5)}らの報告したものと類似しているが若干異なる部分もある。詳しい事はこれを後報にゆずる。

2. 分析方法

(1) 水温は留点温度計を用いて測定した。(2) pH は現地で比色法及び温度補正電極を用いた pH メーターで測定した。(3) 塩素は H_2S を除去した後モル法で定量した。(4) 硫酸イオンは含量多いものは重量法, 少ないものは比濁法で定量した。(5) 硫化水素は炭酸カドミウムの懸濁液を用いて CdS の沈澱をつくり, これをろ別して後ヨウ素滴定法で定量した。(6) 水銀は還元気化循環法による原子吸光分析法⁶⁾で行なった。すなわち, 水銀として $1.0 \mu g$ 以下を含む試料溶液を反応容器に入れ, 液量を水で $100 ml$ とする。これに $10 N$ 硫酸 $10 ml$ と濃硝酸 $5 ml$ を加え, さらに 30% 塩化ナトリウム $5 ml$ を加える。つぎに過マンガン酸カリウム飽和溶液を赤紫色がつくまで滴下する。測定るときに, 還元剤として 10% 塩化スズ (II) $1 N$ 硫酸溶液 $10 ml$ を反応容器に入れ, ただちに容器を原子吸光装置と連絡し, ダイアフラムポンプにより空気を循環させ, 発生した水銀蒸気の吸光を測定する。同様に操作して作成した検量線から水銀量を求める。

3. 結果および考察

分析結果は表1に示す通りである。イエローストーン公園の温泉の水銀含量は, ほとんどの試料が $0.1 \mu g/l$ 以下であり, そのうち $0.05 \mu g/l$ 以下のものが全試料の約 60% を占めている。これを各温泉群に分けて観察すると表2に示す通り明に Sylvan Springs が最も水銀含量多く, ついで Norris Geyser Basin の温泉に含量多いものがある。

水銀の最高値は Sylvan Spring No. 3 の $2.90 \mu g/l$ であり, これについて Norris Basin の Small Triangular Pool の $2.52 \mu g/l$, Sylvan Spring No. 1 の $1.78 \mu g/l$, Sylvan Spring No. 8 の $1.48 \mu g/l$ が大きい値である。これらは概して酸性ないし弱酸性の硫酸塩に富む温泉である。アルカリ性泉の最高値は Morning Glory Pool の $0.18 \mu g/l$ である。したがって, 水銀含量は pH 5.5 以下の酸性泉で平均 $0.47 \mu g/l$ (25 試料), pH 5.5~7.5 の弱酸乃至中性泉では平均 $0.03 \mu g/l$ (15 試料), pH 7.5 以上では平均 $0.05 \mu g/l$ (36 試料) である。この値は,

表 1. 温泉水の水銀含量

No.	Name of hot springs	Date	Temperature (°C)	pH	Hg μg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	H ₂ S mg/l
Hot Springs in Crater Hills								
(97)	Geyser in Crater Hills	July 30, 1971	92.0	3.9	0.00	866	416	1.6
West Thumb Geyser Basin								
(126)	Ephedra Spring	Aug. 8, 1971	87.0	7.8	0.04	286	50	0.0
(127)	Abyss Pool	"	78.0	8.1	0.18	295	49	0.0
Upper Geyser Basin								
(1)	Old Faithful Geyser	July 8, 1971	—	9.3	0.04	453	21	0.5
(2)	Chinaman Geyser	"	93.0	7.4	0.08	387	28	1.1
(3)	Sulfide Spring	"	90.5	6.6	0.14	40	35	0.5
(4)	Giantess Geyser	"	93.0	8.7	0.06	439	25	1.8
(5)	Beach Spring	"	90.0	8.8	0.05	433	18	1.0
(6)	Crested Pool	"	93.0	9.1	0.04	388	21	1.6
(7)	Tortoise Shell Spring	"	93.0	8.7	0.03	391	28	1.0
(8)	Turban Geyser	"	89.0	9.0	0.03	381	29	0.9
(9)	Economic Geyser	"	64.0	8.4	0.04	356	33	0.0
(10)	Inkwell Spring	July 9, 1971	93.5	8.6	0.04	268	16	0.6
(11)	Giant Geyser	"	94.0	8.4	0.04	292	16	0.4
(12)	Morning Glory Pool	"	78.0	8.1	0.18	296	21	0.1
(13)	Punch Bowl Spring	"	93.5	8.0	0.02	298	23	0.0
(14)	Spouter Geyser	"	92.5	8.8	0.05	361	23	0.2
(15)	Three Sintors Springs	"	71.0	8.8	0.02	414	29	0.3
(16)	Gem Pool	"	88.5	8.5	0.05	282	21	0.2
(17)	Mirror Pool	"	77.0	8.3	0.02	287	19	0.6
(36)	Solitary Geyser	July 12, 1971	93.5	8.7	0.03	264	28	1.9
(35)	Firehole River (Upper Basin)	"	13.9	6.6	0.01	7	11	0.0
Midway Geyser Basin								
(30)	Excelsior Geyser Crater	"	88.0	7.5	0.13	274	19	0.4
(31)	Grand Prismatic Spring	"	67.5	8.0	0.07	285	18	0.6
Lower Geyser Basin								
(18)	Firehole Pool	"	91.0	8.3	0.06	323	21	0.6
(19)	Geyserino	"	94.5	8.6	0.03	300	20	0.8
(20)	Pool A	"	91.2	8.3	0.15	256	23	0.2
(21)	Stepbrother	"	93.0	8.6	0.03	257	33	0.6
(22)	Great Fountain Geyser	"	94.5	8.6	0.04	350	25	0.9
(23)	Bead Geyser	"	87.0	8.7	0.00	368	31	0.8
(24)	Ojo Caliente Spring	"	94.5	8.9	0.02	325	27	2.0
(25)	Boulder Spring	"	95.0	8.8	0.04	306	24	3.2
(26)	Red Terrace Spring	"	95.0	9.0	0.02	263	20	0.6

表 1. (つづき)

No.	Name of hot springs	Date	Temperature	pH	Hg μg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	H ₂ S mg/l
Lower Geyser Basin								
(27)	Steep Cone	July 12, 1971	94.0	8.2	0.00	260	24	0.3
(28)	Queen's Laundry	"	89.0	8.2	0.01	237	25	0.8
(106)	Spray Geyser	July 31, 1971	90.0	8.8	0.00	190	25	0.9
(107)	Imperial Geyser	"	85.0	8.7	0.02	205	31	0.8
(108)	The spring near the old trail to Spray Geyser	"	92.5	8.4	0.01	307	28	0.0
(109)	Radioactive Spring No. 1	"	86.2	7.4	0.02	217	16	0.0
(110)	Radioactive Spring No. 2	"	86.3	7.4	0.00	215	17	0.0
(29)	Firehole River (Lower Basin)	July 12, 1971	16.3	7.6	0.03	41	18	0.0
Area from Madison Junction to Norris Geyser Basin								
(71)	Terrace Spring	July 24, 1971	59.0	6.2	0.02	64	14	0.5
(72)	Beryl Spring	"	92.5	6.6	0.01	538	72	1.7
(73)	Paint Pot Spring	"	93.0	8.7	0.04	485	115	1.1
Sylvan Springs								
(64)	Sylvan Spring No. 1	July 21, 1971	80.0	2.2	1.78	365	1479	0.7
(65)	Sylvan Spring No. 2	"	88.0	1.9	0.57	5	608	1.3
(66)	Sylvan Spring No. 3	"	86.0	5.4	2.90	553	214	1.6
(74)	Sylvan Spring No. 8	July 24, 1971	85.0	5.3	1.48	366	210	1.6
(75)	Sylvan Spring No. 9	"	90.5	7.2	0.02	343	82	2.3
Norris Geyser Basin								
(43)	Congress Pool	July 16, 1971	79.0	2.4	0.03	735	404	0.2
(44)	Locomotive Spring	"	93.0	2.3	0.20	88	512	0.0
(45)	Small Triangular Pool	"	93.0	1.9	2.52	4	969	0.3
(47)	Basin Geyser	July 17, 1971	94.0	5.9	0.02	571	47	0.6
(48)	Growler Spring	"	91.5	2.2	0.48	5	500	0.5
Norris Geyser Basin								
(49)	Spring near Bath Tube	"	93.0	5.6	0.01	665	49	0.6
(51)	Emerald Spring	"	91.0	4.1	0.06	654	79	0.8
(52)	Cistern Spring	"	93.0	6.8	0.00	455	76	0.4
(53)	Steamboat Geyser	"	93.0	7.7	0.05	456	79	1.0
(54)	Pearl Geyser	"	85.0	7.1	0.02	745	34	0.4
(55)	Cyanidin Creek Spring	"	75.5	2.8	0.40	387	103	0.0
(57)	Echinus Geyser	July 20, 1971	84.0	3.3	0.25	115	281	0.2
(58)	Black Hermit Caldron	"	82.0	2.4	0.13	66	499	0.6
(59)	Green Dragon Spring	"	89.0	3.0	0.07	449	244	1.0
(60)	Yellow Funnel Spring	"	78.5	3.0	0.04	699	95	1.0
(123)	Horseshoe Spring	Aug. 7, 1971	90.0	2.9	0.03	384	169	2.8

表 1. (つづき)

No.	Name of hot springs	Date	Temperature (°C)	pH	Hg $\mu\text{g/l}$	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	H ₂ S mg/l
(124)	Black spring near Horseshoe Spring	Aug. 7, 1971	87.0	3.1	0.20	414	157	2.2
(125)	Cinder Pool	"	86.5	3.9	0.24	661	153	1.7
(39)	Bijah Spring	July 16, 1971	83.0	7.5	0.01	133	149	0.3
(40)	Nymph Creek Spring	"	59.5	2.6	0.01	30	291	0.3
(42)	Frying Pan	"	90.0	2.3	0.39	3	497	1.8
Roaring Mountain								
(37)	Roaring Mountain Upper Spring	"	92.0	2.4	0.03	43	435	0.5
(38)	Roaring Mountain Lower Spring	"	92.0	2.4	0.07	41	426	0.0
Amphitheater Spring								
(62)	Amphitheater Spring No. 1	July 21, 1971	79.5	2.3	0.04	10	496	3.3
(63)	Amphitheater Spring No. 2	"	78.5	2.3	0.04	10	499	3.1
Apollinaris Springs								
(84)	Apollinaris Spring	July 26, 1971	8.8	5.3	0.02	3	11	0.0
Mammoth Hot Springs								
(80)	Minerva Terrace Spring	"	72.0	6.4	0.02	168	561	2.3
(81)	Cavern Spring	"	68.0	6.5	0.00	166	566	1.5
(82)	Hot River Spring	"	48.0	6.3	0.05	130	486	0.0
(83)	Gardiner River	"	14.7	7.4	0.02	5	23	0.0

表 2. 温泉水の地域別水銀含量

温 泉 地 域 別	最 小 値	最 大 値	平 均 値	実測値の 個 数
Geyser in Water Hills	0.00			1
Springs at West Thumb Geyser Basin	0.04	0.18	0.11	2
Springs at Upper Geyser Basin	0.02	0.18	0.05 ₃	18
Springs at Midway Geyser Basin	0.07	0.13	0.10	2
Springs at Lower Geyser Basin	0.00	0.15	0.02 ₈	16
Springs at the area between Madison Junction and Norris Geyser Basin	0.01	0.04	0.02 ₃	3
Sylvan Springs	0.02	2.90	1.35	5
Springs at Norris Geyser Basin	0.00	2.52	0.25	21
Springs at Roaring Mountain	0.03	0.07	0.05	2
Amphitheater Springs	0.04	0.04	0.04	2
Apollinaris Spring	0.02			1
Mammoth Hot Springs	0.00	0.05	0.02	3

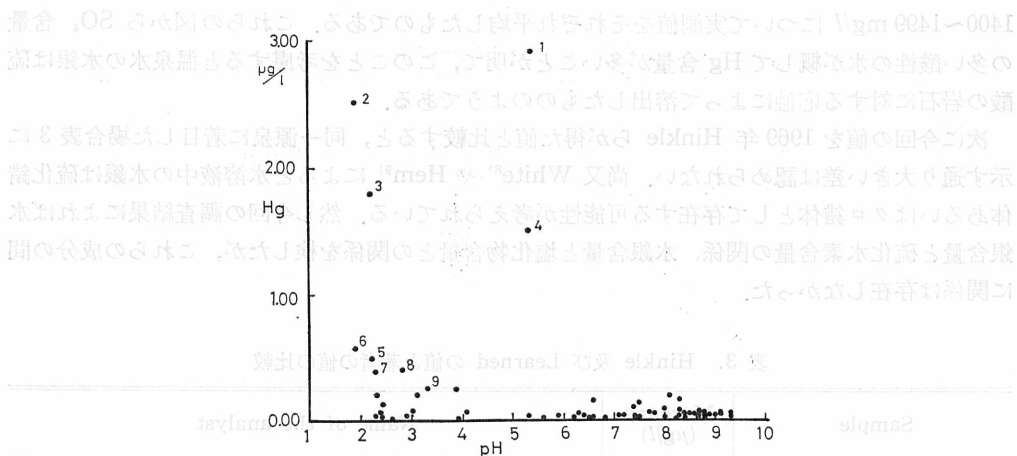


図 1. pH と水銀含量との関係

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| 1: Sylvan Sp. No. 3 | Norris Geyser Basin |
| 2: Sylvan Sp. No. 1 | Small Triangular Pool |
| 3: Sylvan Sp. No. 8 | Growler Sp. |
| 4: Sylvan Sp. No. 2 | Frying Pan |
| 5: Sylvan Sp. No. 7 | Cyanidin Creek Sp. |
| 6: Sylvan Sp. No. 9 | Echinus Geyser |

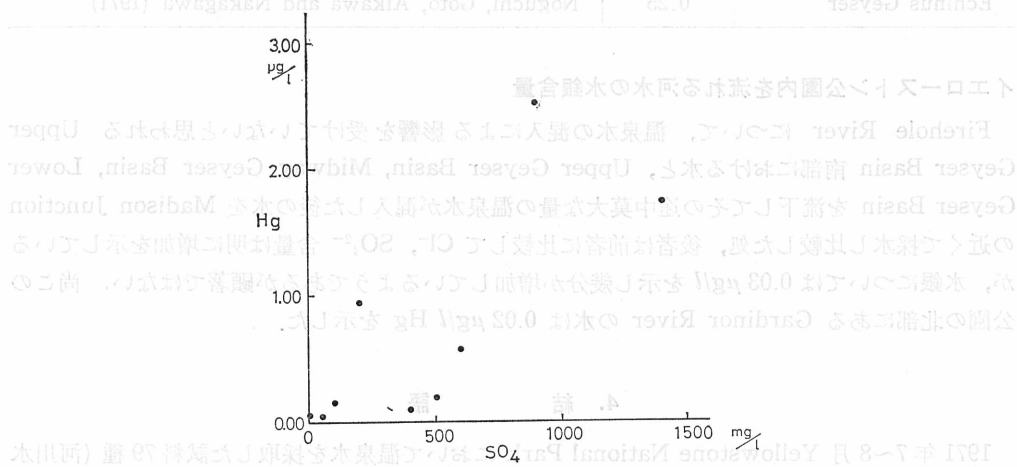


図 2. 水銀含量と SO₄ 含量との関係

本邦の温泉水中の平均水銀含量⁶⁾ [pH<5 で 3.13 µg/l (34 試料), 5<pH<7.5 で 0.49 µg/l (14 試料), pH>7.5 で 0.33 µg/l (7 試料)] と比較した場合, 酸性泉で約 1/7, アルカリ性泉で約 1/6 である。

水銀含量と pH との関係を図 1, 水銀含量と SO₄ 含量との関係を図 2 に示した。この場合は水銀含量を SO₄ 含量 0~49, 50~99, 100~199, 200~299, 300~399, 400~499, 500~599, 600~699, 700~799, 800~899, 900~999, 1000~1099, 1100~1199, 1200~1299, 1300~1399,

1400~1499 mg/l について実測値をそれぞれ平均したものである。これらの図から SO_4 含量の多い酸性の水が概して Hg 含量が多いことが明で、このことを考慮すると温泉水の水銀は硫酸の岩石に対する応蝕によって溶出したものようである。

次に今回の値を 1969 年 Hinkle らが得た値と比較すると、同一源泉に着目した場合表 3 に示す通り大きい差は認められない。尚又 White⁸⁾ や Hem⁹⁾ によると水溶液中の水銀は硫化錯体あるいはクロ錯体として存在する可能性が考えられている。然し今回の調査結果によれば水銀含量と硫化水素含量の関係、水銀含量と塩化物含量との関係を検討したが、これらの成分の間に関係は存在しなかった。

表 3. Hinkle 及び Learned の値と著者の値の比較

Sample	Mercury ($\mu\text{g/l}$)	Name of the analyst
Ojo Caliente	0.14	Hinkle and Learned (1969)
Ojo Caliente	0.02	Noguchi, Goto, Aikawa and Nakagawa (1971)
Chinaman Spring	0.10	Hinkle and Learned (1969)
Chinaman Spring	0.08	Noguchi, Goto, Aikawa and Nakagawa (1971)
Cinder Pool	0.28	Hinkle and Learned (1969)
Cinder Pool	0.24	Noguchi, Goto, Aikawa and Nakagawa (1971)
Echinus Geyser	0.11	Hinkle and Learned (1969)
Echinus Geyser	0.25	Noguchi, Goto, Aikawa and Nakagawa (1971)

イエローストン公園内を流れる河水の水銀含量

Firehole River について、温泉水の混入による影響を受けていないと思われる Upper Geyser Basin 南部における水と、Upper Geyser Basin, Midway Geyser Basin, Lower Geyser Basin を流下してその途中莫大な量の温泉水が混入した後の水を Madison Junction の近くで採水し比較した処、後者は前者に比較して Cl^- , SO_4^{2-} 含量は明に増加を示しているが、水銀については $0.03 \mu\text{g/l}$ を示し幾分か増加しているようであるが顕著ではない。尚この公園の北部にある Gardiner River の水は $0.02 \mu\text{g/l}$ Hg を示した。

4. 結 語

1971 年 7~8 月 Yellowstone National Park において温泉水を採取した試料 79 種 (河川水 3 種含む) について水銀を分析し次の結果が得られた。

- 1) Yellowstone National Park の温泉水中の水銀含量は $0.00 \sim 2.90 \mu\text{g/l}$ であった。その中最も大きい水銀含量を示した温泉としては Sylvan Spring No. 3 の $2.90 \mu\text{g/l}$, Norris Geyser Basin にある Triangular Pool の $2.52 \mu\text{g/l}$, Sylvan Spring No. 1 の $1.78 \mu\text{g/l}$, Sylvan Spring No. 8 の $1.48 \mu\text{g/l}$ をあげることが出来る。
- 2) 水銀の多く含まれる温泉は、概して泉温が高い硫酸に富む温泉である。
- 3) 水銀含量は酸性泉 ($\text{pH} < 5.5$) では平均 $0.47 \mu\text{g/l}$ である。それに対して、弱酸乃至中性泉 ($5.5 < \text{pH} < 7.5$) では $0.03 \mu\text{g/l}$, アルカリ性泉 ($\text{pH} > 7.5$) では $0.05 \mu\text{g/l}$ であった。

文 献

- 1) Hinkle, M. E., and Learned, R. E.; "Determination of Mercury in Natural Waters by Collection on Silver Screens," in Geological Survey Research 1969: U. S. Geol. Survey Professional Paper **650-D**, D251~D254 (1970).
- 2) Kimio Noguchi and Joe Nix; Geochemical Studies of Some Geysers in Yellowstone National Park, Proceedings of the Japan Academy, **39**, 370 (1963).
- 3) 野口喜三雄; 温泉科学, **23**, 54 (1972).
- 4) 荒木 匡・野口喜三雄; 温泉科学, **20**, 109 (1969).
- 5) 野口喜三雄・上野精一・野口 暁・徳武 哲; 温泉科学, **24**, 26 (1973).
- 6) JIS K0102, 126 (1971).
- 7) 中川良三; 日本化学会誌, **1974**, 71 (1974).
- 8) White, D. E.; in Barnes, H. L., ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits: New York, Holt, Rinehart, and Winston, Inc., 575~631 (1967).
- 9) Hem John D.; U. S. Geol. Survey Prof. Paper, **713**, 19 (1970).