
原 著

安山岩の溶出実験による秋田県玉川温泉における 希土類元素濃度の経年変化の解明

¹ 東邦大学大学院理学研究科, ² 東邦大学理学部化学科, ³ 財団法人日本分析センター
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

(平成 14 年 10 月 10 日受付, 平成 15 年 3 月 5 日受理)

Interpretation of Annual Variations of Rare Earth Element Concentrations in Tamagawa Hot Spring Waters in Akita Prefecture of Japan by Leaching Experiment of Andesitic Rock

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

¹ Graduate school of Science, Toho University

² Faculty of Science, Toho University

³ Japan Chemical Analysis Center

Abstract

Leaching experiments were made using andesitic rock and dilute sulfuric acid in an attempt to explain the relationship between rare earth elements (REE) concentration and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ ratio in the Tamagawa hot spring water. The powdered rock was separated into two mineral groups using an isodynamic separator in an effort to elucidate the REE leaching behavior. The REE patterns of the felsic mineral group exhibited a positive Eu anomaly, in contrast to the slightly negative Eu anomaly of the whole rock and the mafic mineral group. The leaching experiments revealed that REE leaching was much lower for the felsic mineral group than for the mafic mineral group, although the rate of REE leaching in the former case was higher. It was also found that the rate of leaching for light REEs from the andesitic rock was larger than for heavy REEs, which is consistent with the analytical results for the hot spring water. It was concluded based on these results that the high REE concentrations of the Obuki Hot Spring water are due to interaction between the local rock and water containing high concentrations of SO_4^{2-} .

Key words : Tamagawa Hot Spring, rare earth elements, hot spring water, water-rock interaction, geochemistry

キーワード : 玉川温泉, 希土類元素, 温泉水, 水-岩石相互作用, 地球化学

1. はじめに

秋田県八幡平国立公園の西端に位置する玉川温泉は強酸性熱水の温泉として知られている (Fig. 1). その中でも大噴泉は pH が 1.2 で、湧出量が毎分 9m^3 におよぶ世界でも有数な強酸性泉である. 大噴泉は塩化物イオン濃度が硫酸イオン濃度と比較して高く、水素イオン以外の陽イオン濃度が他の酸性泉と比較すると低いことも特徴として挙げられる (吉池, 1993). これはマグマから発生した塩化水素ガスは地下水中に溶けて塩酸となるが、二酸化硫黄は地表近くでの自己酸化還元反応 (岩崎, 1979) により硫酸となり、比較的浅所における短時間の岩石との相互作用により、陽イオン成分を溶解させているためと解釈される.

これまで温泉水の生成機構や流動経路の地球化学的な解釈をする際には主成分や安定同位比 (Craig, 1963; Matsubaya *et al.*, 1973; Sakai and Matsubaya, 1974) を用いる方法が主であった. 最近では微量成分を用いた温泉水の流動経路の推測も試みられている (加藤ら, 1994).

温泉水中の微量成分である希土類元素は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^{2+} を除けばほとんどが 3 価の陽イオンである. また、希土類元素は原子番号の増加とともに、イオン半径は少しずつ小さくなるが、逆にイオンポテンシャル (Z/r) は少しずつ大きくなる. これらの特徴は、温泉水をはじめ陸水の生成機構を詳細に考察する上で有力な研究手段になると考えられる.

大噴泉では温泉水の主成分やそれらの経年変化等に関する種々の研究が行われ、その生成機構や流動経路について様々な解釈がなされている (吉池, 1993). 筆者らは 1968 年から 30 年間にわたり採取された大噴泉水中の希土類元素濃度を ICP-MS で測定してそれらの経年変化を調べ、希土類元素と硫酸イオン濃度との関係を明らかにした (真田ら, 2002). すなわち、硫酸イオン濃度が増加するときは希土類元素濃度も増加する傾向にあることを見出した (Fig. 2). また、希土類元素全てが同様に増加するのではなく、軽希土類元素 (La, Ce, Pr 及び Nd) の方が重希土類元素 (Er, Tm, Yb 及び Lu) よりも相対的に濃度が高くなる傾向にあることも明らかにした. しかし、なぜ硫酸イオン濃度が高い場合に軽希土類元素が卓越して高いのかについては判っていない.

本研究では、秋田県玉川温泉の大噴泉付近で採取された岩石をマグネティックセパレータで鉱物群別に分別し、バッチ法による溶出実験を実施し、その結果から酸性条件下での水-岩石相互作用における希土類元素の挙動について検討した. それをもとに大噴泉における希土類元素濃度の経年変化について考察した.

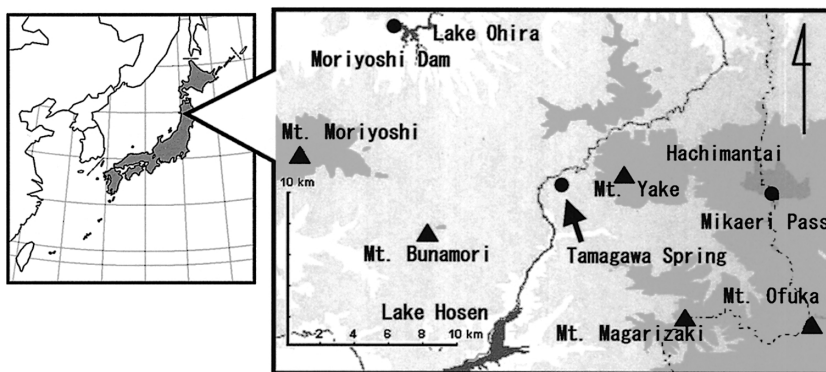


Fig. 1 Location of Tamagawa hot spring in Akita prefecture, Japan.

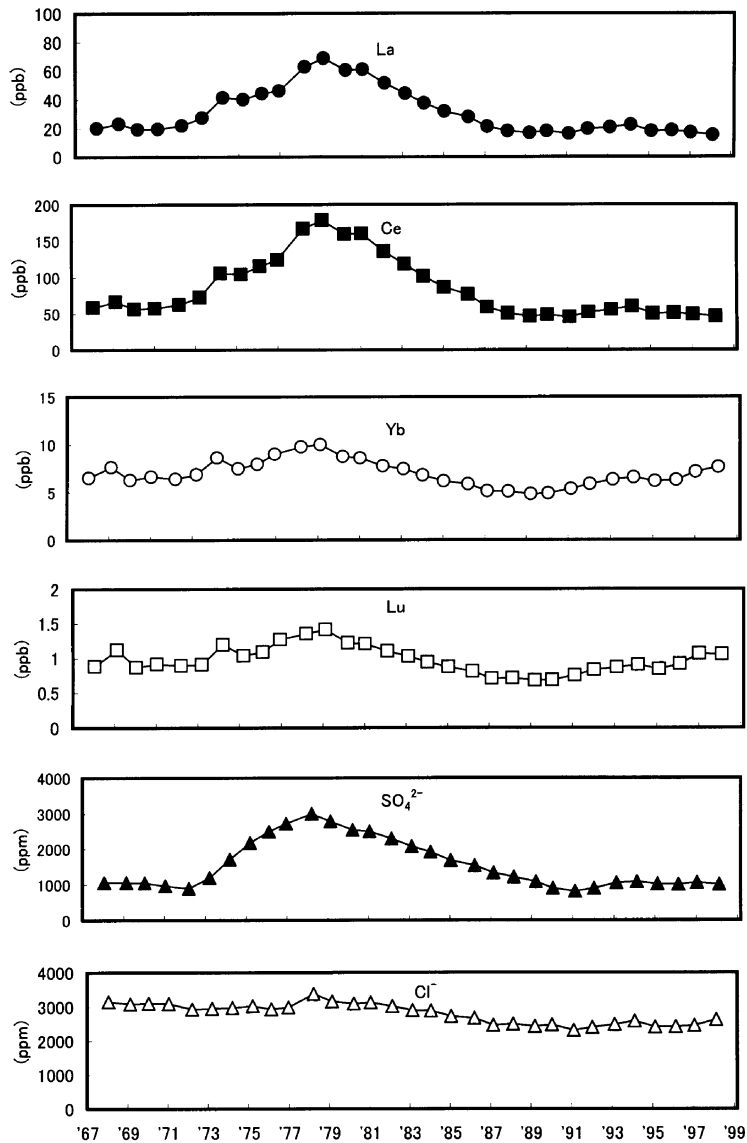


Fig. 2 Annual variations of rare earth element (REE), SO_4^{2-} and Cl^- concentrations in Tamagawa hot spring waters (Sanada, *et al.*, 2002).

2. 試料の調製と方法

2.1 岩石試料

大噴泉の岩石は大噴泉北部にある渋黒川流域で1999年に採取した。ロックハンマーを用いて試料の表面を削り取り、5~10 mm程度の粒径になるまでCu-Sn合金製乳鉢を用いて粉碎後、自動乳鉢で砕いて全て約75 μm (200メッシュ)以下の粒径にした。

2.2 分析試薬の調製

岩石の分解には和光純薬工業製有害金属測定用試薬の濃硝酸，フッ化水素酸及び過塩素酸を用いた。溶出実験には多摩化学工業製分析用超高純度試薬 (TAMAPURE AA100) の濃硫酸を用いた。希土類元素の標準溶液は SPEX Industries, Inc. 製 ICP-MS 用多元素同時分析標準溶液 10 ppm を希釈して用いた。

なお、試薬の調製，希釈，ガラス器具等の洗浄にはミリポア製 MILLI-Q SP で精製した超純水を用いた。

2.3 マグネティック・セパレータを用いた鉱物の分別

強酸性の熱水はその流動経路における岩石から陽イオン成分を溶出しながら温泉水として地表に湧出する。陽イオン成分の溶出率は鉱物により異なるため、それらがどの鉱物にどのくらい含まれているかを把握することが重要である。本研究では希土類元素がどの鉱物群により多く含まれているかを調べるため、大噴泉の近くで採取した岩石をマグネティック・セパレータで鉱物群別に分別した。

都城・久城 (1999) は、磁性鉱物をカンラン石、輝石、角閃石、黒雲母等の Fe, Mg に富むマフィックな有色鉱物に、非磁性鉱物を長石、石英等の Si, Al, Na, K 等に富むフェルシクな無色鉱物に分類している。岩石試料はエタノールで数回洗浄して試料表面に付着している岩石の微粒子を取り除き、超純水で洗浄した後、風乾した。その試料をマグネティック・セパレータ (S.G. FRANTZ 製, Model L-1) を用いて磁性鉱物群 (有色鉱物群) と非磁性鉱物群 (無色鉱物群) に分別した。無色鉱物群については偏光顕微鏡を用いて有色鉱物群の混入がないことを確認した。有色鉱物群は多段階に分別を繰り返したので、無色鉱物群はほとんど含まれていないとして溶出実験に用いた。

2.4 溶出実験

溶出実験に用いた試料は全岩石試料，有色鉱物群及び無色鉱物群の 3 種類である。本研究ではバッチ法による溶出実験を大気下で行い、鉱物群別の希土類元素の溶出挙動を考察した。なお、溶出実験には岩石中の希土類元素濃度を測定した試料と同じものを用いた。実験に用いた溶出装置を Fig. 3 に示す。

大噴泉の主要陰イオンは塩化物イオンと硫酸イオンであるが、硫酸イオンの濃度が増した場合、軽希土類元素濃度も増加することが明らかにされている (真田ら, 2002)。これは軽希土類元素の岩石からの溶出には陰イオン種、特に SO_4^{2-} が大きく関与していることを示唆する。

本研究では硫酸酸性の条件下において、全岩石及び有色・無色鉱物群からの溶出挙動を明らかにするために、玉川温泉大噴泉の pH とほぼ同様な pH 1 に調整した硫酸酸性の反応液 (0.05 mol dm^{-3}) を用いて溶出実験を行った。

パイレックス製の反応容器に粉碎した大

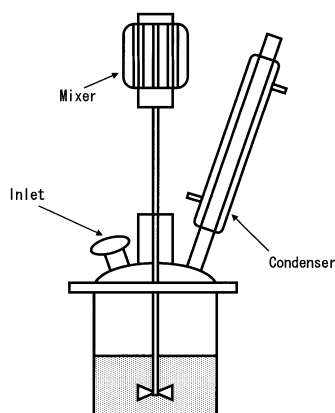


Fig. 3 A leaching experimental apparatus.

噴泉岩石, または鉱物群別に分別した試料を 1g 入れ, 反応液 200 cm³ を加えた. 大噴泉の温度は約 98°C であるが, 希土類元素の溶出パターンは変わらないと考えられるので, 反応溶液の温度は溶出実験装置で温度管理が容易な 60±1°C に設定した.

ウォーターバスに反応容器を入れ, 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, 一定時間ごとに反応液を 7~8 cm³ 採取した. 反応溶液を採取する直前には攪拌子を激しく回し, 反応液と岩石粉末試料ができるだけ均一に採取できるようにした. 試料採取後, 直ちにメンブランフィルター (孔径 0.45 μm) を用いてろ過した. なお, 空試験を実施し試薬, 超純水及び反応容器から希土類元素の混入及び溶出のないことを確認した.

2.5 岩石の前処理

岩石試料 0.2 g を精秤し硝酸 5 cm³, フッ化水素酸 5 cm³ 及び過塩素酸 5 cm³ を加え, マイクロウェーブ分解装置 (MILESTONE GENERAL 製, mls 1200 mega) 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 回繰り返す, フッ化水素酸及び過塩素酸を完全に除去した. 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, 50 cm³ のメスフラスコに入れ, 加水分解と器壁への吸脱着を防止するために, 硝酸濃度が 1 mol dm⁻³ となるように調整した.

2.6 希土類元素濃度の測定

希土類元素濃度の測定には四重極型 ICP-MS (YOKOGAWA 製, PMS-2000) を用いた. 測定条件を Table 1 に示す. プラズマトーチ及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元素として 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 硝酸を用いて希釈した. 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 に希釈して用いた.

ICP-MS を用いた希土類元素濃度測定の信頼性確認のため, 産業技術総合研究所地質調査総合センターの標準岩石 (JA-1; 安山岩) を大噴泉岩石とともに分析した.

その結果, Gd は推奨値と比較して 10% 程度高い値となったが, 他の希土類元素は 5% 以内で一致した.

3. 結果及び考察

3.1 マグネティック・セパレータによる分別

Kikawada *et al.* (1995) は大噴泉の西北西約 0.5 km で採取した岩石が安山岩であると述べている. 本研究で用いた大噴泉岩石の化学組成もそれとほぼ同様であり, 二酸化ケイ素の含量は 59.9% (真田ら, 2002) であった. 粉末 X 線回折の結果と併せて考えると用いた岩石は安山岩であると言える.

マグネティック・セパレータにより有色鉱物群及び無色鉱物群に分別した際の重量比は約 6 対 1 であった. 分別した大噴泉岩石は安山岩で

Table 1 Measurement condition for ICP-MS

Type of apparatus	YOKOGAWA PMS 2000
RF power (W)	1300
Ar gas flow rate (L/min)	
Plasma	15
Auxiliary	1.2
Nebulizer	0.9
Replication	3
Internal std.	¹¹⁵ In

あることから、有色鉱物群には輝石、角閃石等が分別され無色鉱物群には長石、石英等が分別されたと考えられる。

3.2 鉱物群別希土類元素濃度

大噴泉近くで採取された全岩石試料の希土類元素 (REE) パターンを有色鉱物群及び無色鉱物群とともに Fig. 4 に示す。有色鉱物群と全岩石試料は同様な REE パターンを示しており、軽希土類元素が相対的に多く含まれ、さらに Eu の負の異常が認められる。無色鉱物群の REE パターンは全岩石試料及び有色鉱物群のパターンと比較してかなり異なることが確認された (Fig. 4)。重希土類元素濃度は軽希土類元素濃度より高く、軽希土類元素 (La) と重希土類元素 (Yb) の濃度比 (La/Yb) が全岩石試料の場合は約 3 であるのに対して、無色鉱物群は約 11 であった。また、無色鉱物群には Eu の正の異常が顕著に見出された。これは長石に含まれる Ca, Sr 等とそのイオン半径が類似する Eu^{2+} が置換しているためであると推測される。このことは Eu^{2+} が存在できる低酸素分圧の環境において斜長石が晶出したことを示している。Higuchi and Nagasawa (1969) は斜長石-玄武岩の分配において Eu^{2+} と Sr^{2+} は同じ挙動を示し、それは両元素のイオン半径が類似しているためと考察している。また、 Sr^{2+} の分配係数が大きく、Sr が斜長石に多く含まれることを述べている。従って、無色鉱物群からの Sr の溶出は比較的早い段階で始まり、その挙動は軽希土類元素と酷似していると推測される。

3.3 鉱物群別の溶出実験

鉱物群別に分別し溶出実験を行った結果を全分析値に対する溶出率で示した (Fig. 5)。全岩石試料の軽希土類元素、Sr 及び Ca の溶出率は溶出時間が経過するに従い増加した。一方、Yb 及び Lu

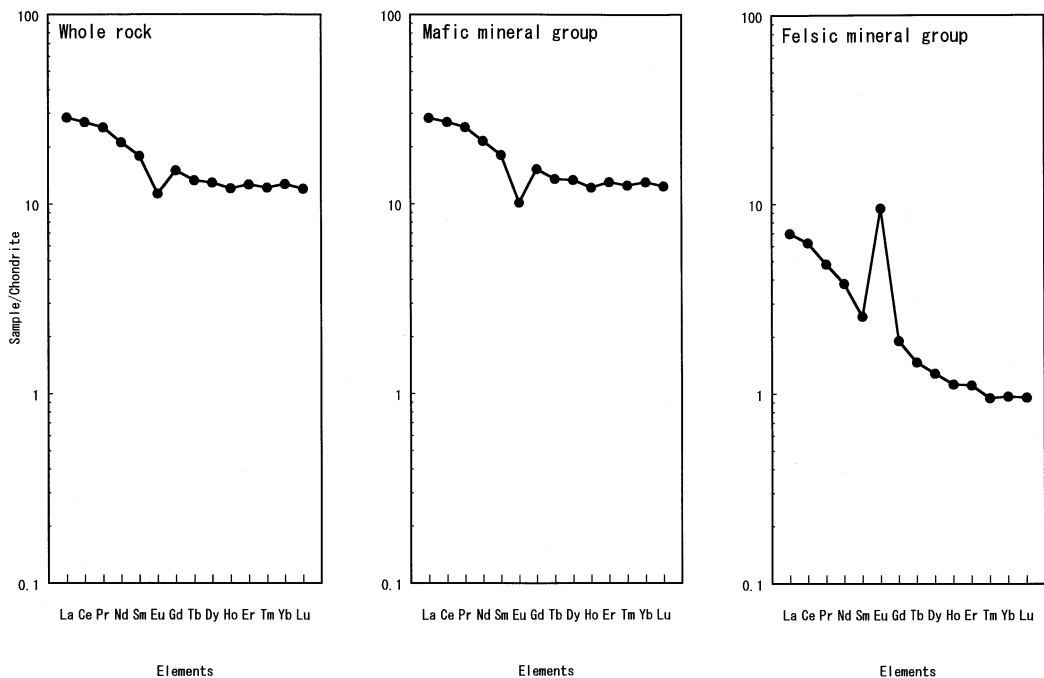


Fig. 4 Chondrite normalized abundances (REE patterns) of whole rock, mafic mineral and felsic mineral groups separated by an isodynamic separator.

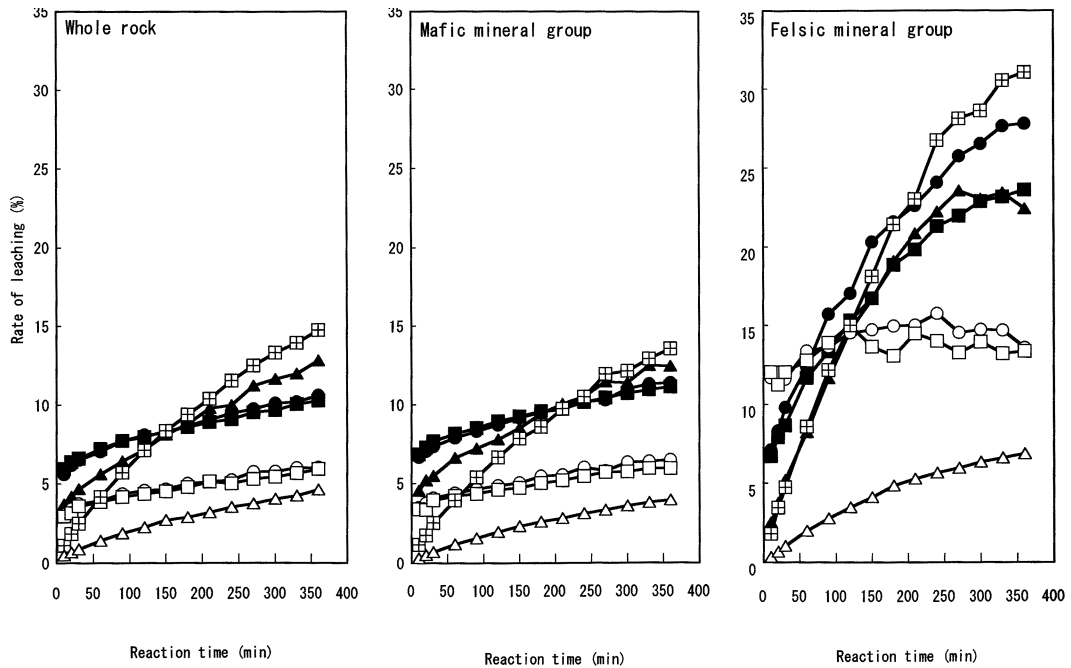


Fig. 5 Leaching rates of REE during the experiments.

● La ▲ Eu □ LU △ Ca

■ Ce ○ Yb ⊞ Sr

Leaching solution : $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Leaching temperature : 60°C

の溶出率はあまり変化が無く、重希土類元素の溶出は比較的少ないことがわかった。

有色鉱物群の溶出挙動は全岩石試料とほぼ同じ傾向であった。すなわち、軽希土類元素、Sr及びCaの溶出率は溶出時間が経過するに従い増加したが、Yb及びLuの溶出率はあまり変化がなかった。また、全岩石試料と比較して溶出量が少ないことがわかった。無色鉱物群を用いた溶出実験の反応液中の希土類元素濃度は、重希土類元素濃度よりも軽希土類元素濃度の増加量が多いことが確認された (Fig. 5)。これは、無色鉱物群中の軽希土類元素の溶出速度が重希土類元素のそれよりも大きいことを示している。

野上・吉田 (1993) 及び Kikawada *et al.* (1995) は、反応開始直後の初期段階において Na, Ca, Al は相対的に急速に溶出される成分であるが、それらに対して K, Mg, Fe, Si は緩慢に溶出される成分であるとしている。一般的に Na, Ca, Al は酸性温泉水に対する溶出抵抗力が小さい長石に含まれ、一方 Mg, Fe は溶出抵抗力が相対的に大きい角閃石や雲母等に含まれる。従って、酸に対する抵抗力が小さい長石に含まれる軽希土類元素、Sr, Ca が急速に溶出したものと考えられる。

反応時間毎の反応液の REE パターンを Fig. 6 に示す。全岩石試料と有色鉱物群のパターンはほぼ類似しており、溶出時間の経過とともに軽希土類元素から重希土類元素まで一様にそれらの値が増加している。一方、無色鉱物群のパターンには Eu の正の異常が確認された。これは長石に含まれる Ca, Sr 等とそのイオン半径が類似した Eu^{2+} が置換しているためであると推測される。無色鉱物群中に含まれる軽希土類元素の濃度は、他の希土類元素よりも相対的に高いことから支持される (Fig. 4)。その根拠としては、例えば無色鉱物群中では斜長石中で複合同形置換により

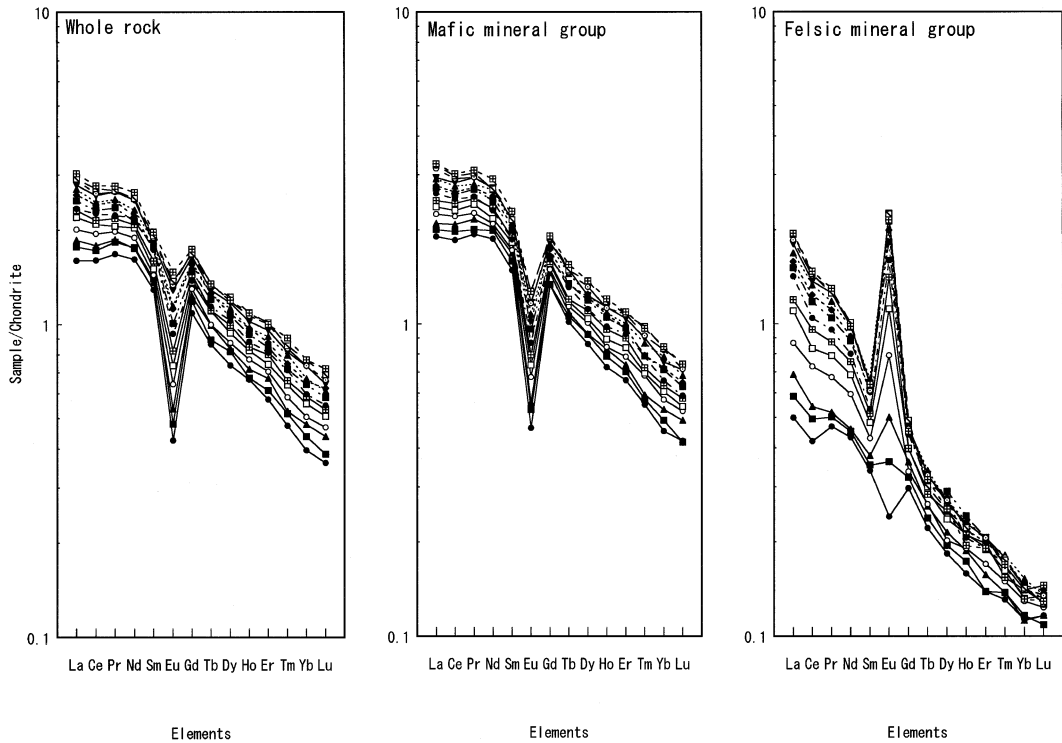


Fig. 6 Chondrite normalized abundances (REE patterns) in the solutions during the leaching experiments.

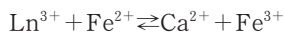
- 10 ○ 60 ● 150 ▲ 240 ▽ 330
 - 20 □ 90 ■ 180 ▼ 270 ▣ 360
 - ▲ 30 ⊕ 120 ◆ 210 ⊙ 300
- Reaction time (min)



のような置換が生じ、 Ca^{2+} のサイトが軽希土類元素と Na^+ になり、両イオンが同じ鉱物中に存在しているためと推測される。このことは Ca と軽希土類元素の溶出挙動が酷似していることも矛盾しない (Fig. 5)。

Eu も Ca、軽希土類元素と同様な溶出挙動を示している。Eu²⁺ のイオン半径は Ca^{2+} や Sr^{2+} と同程度で、無色鉱物群中ではこれらの元素と置換していると考えられる。特に無色鉱物を用いた溶出実験による挙動が類似していることから、Eu 及び Sr は同じ鉱物 (主として斜長石) に含まれていることが推測される。

一方、有色鉱物中では下記のように鉄の酸化還元を伴い置換していることも考えられる。



温泉水中の希土類元素濃度と Fe 及び Ca 濃度の経年変化を Fig. 7 に示す。希土類元素濃度の経年変化は Fe や Ca 濃度の変化と類似していることから、温泉水中に含まれる希土類元素は、ほとんどが酸性条件下での水-岩石相互作用により岩石から溶出してきたものと推測される。

本研究で得られた結果から大噴泉中の希土類元素の挙動を以下のように考察した。

大噴泉においては地下深部のマグマから供給された塩化水素や二酸化硫黄が水と反応し塩酸や亜硫酸を生成し、さらに亜硫酸の自己酸化還元反応(岩崎, 1979)により硫酸が生成される。希土類元素はそれらが地表の大噴泉へ到達する間に、岩石との相互作用により温泉水中に溶出したと考えられる。

マグマ発散物からの硫化水素ガスや二酸化イオウの供給量に変化した場合は熱水中の硫酸イオン濃度が高くなり、双極子相互作用(Packter and Dhillon, 1969)などにより岩石からの溶出が促進され、多くの希土類元素が温泉水中に存在すると推測される。

強酸性の熱水と岩石が接触した際、軽希土類元素とCa, Sr, Na等が同形置換した斜長石から溶出し始めると推測される。斜長石は一般的に風化に対して抵抗性が小さく、特に曹長石成分及び灰長石成分が酸性溶液と反応した場合、溶出が非常に早く進む(湊ら, 1959)。このことは大噴泉のように岩石が強酸性の温泉水と接触した場合、軽希土類元素を相対的に多く含む斜長石が溶解することにより、温泉水中に軽希土類元素がより多く含まれると推測される。

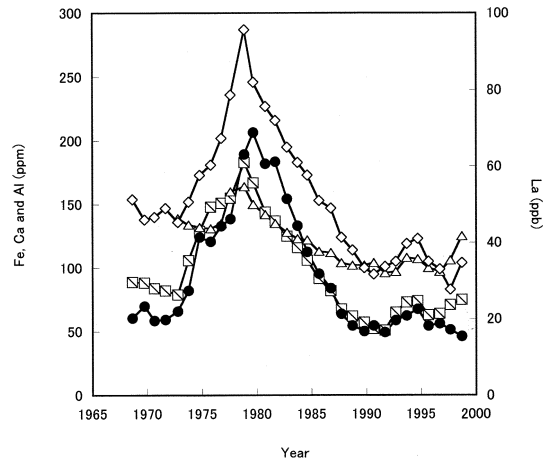


Fig. 7 Annual variations of La and Fe, Ca, Al concentrations in Tamagawa hot spring waters.

□ Fe ◇ Al
△ Ca ● La

4. ま と め

秋田県玉川温泉大噴泉水中の希土類元素濃度の経年変化を調べた結果、温泉水中の硫酸イオン濃度と軽希土類元素濃度が同期して変動していることがわかった。また、鉱物群別に分別した大噴泉岩石(安山岩)を用いた溶出実験から以下のことが明らかとなった。

- ① 大噴泉付近で採取された安山岩をマグネティックセパレータで分別したところ、有色鉱物群と無色鉱物群の重量比は約6対1であった。無色鉱物群のREEパターンは全岩石試料や有色鉱物群のパターンと異なり、軽希土類元素が重希土類元素と比較して相対的に高く、顕著なEuの正の異常を有していた。
- ② 無色鉱物の軽希土類元素、Ca及びSrの溶出挙動は類似しており、それらの溶出率は有色鉱物のそれらと比較して大きかった。
- ③ 玉川温泉大噴泉の塩化物イオン濃度はほぼ一定であるのに対し、硫酸イオン濃度は大きく変動している。マグマ発散物からもたらされる硫化水素や二酸化硫黄が増え温泉水に含まれる硫酸イオン濃度が増加した場合($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ が大きくなった場合)、斜長石等に含まれる軽希土類元素の溶出率が大きくなり、重希土類元素よりも相対的に多く溶出してくると結論される。

謝 辞

本研究を行うにあたり、学習院大学理学部化学科の長沢宏博士には有益な助言をいただき、マグネティックセパレータの使用に関しても多くの便宜を図っていただいた。また、財団法人日本分析

センターの立川圓造博士には適切な助言をいただいた。以上の方々に深く感謝いたします。

文 献

- Craig, H. (1963) : The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. Nuclear Geological Geothermal Areas, edited by E. Tongiorgi, 17-53.
- Higuchi, H. and Nagasawa, H. (1969) : Partition of trace elements between rock-forming minerals and the host volcanic rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **7**, 281-287.
- 岩崎岩次 (1979) : 玉川温泉の地球化学的研究, *温泉科学*, **30**, 104-117.
- 加藤尚之, 高松信樹, 北岡豪一, 大沢信二, 由佐悠紀 (1994) : Rb 及び Cs 含量から見た別府温泉における地熱流体の移動過程, *温泉科学*, **44**, 183-198.
- Kikawada, Y., Oi, T., Ohsaka, T., Kakihana, H. and Honda, T. (1995) : Leaching of lanthanoids from andesitic rocks by acidic aqueous solutions, *Geochemical Journal*, **29**, 67-84.
- 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.
- 湊秀雄, 長島弘三, 南 英一 (1959) : 玉川温泉湯川に浸した岩石の化学的及び鉱物学的変化 (その一 毒水取入口付近の安山岩). 玉川温泉の総合研究第 6 集, p. 3-7.
- 都城秋穂, 久城育夫 (1999) : 岩石学 II 岩石の性質と分類, 6-8, 共立出版, 東京.
- 野上健治, 吉田 稔 (1993) : 岩石の酸性変質にともなう主要成分の溶脱過程, *日本化学会誌*, **3**, 251-258.
- Packter, A. and Dhillon, H.S. (1969) : The heterogeneous of gibbsite powder with aqueous inorganic acid solutions ; kinetics and mechanism, *J. Chem. Soc., 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.
- 真田哲也, 高松信樹, 吉池雄蔵, 今橋正征, 樋口英雄 (2002) : 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, *陸水学雑誌*, **63**, 135-145.
- 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.