

山梨縣増富鑛泉の微量成分に就て

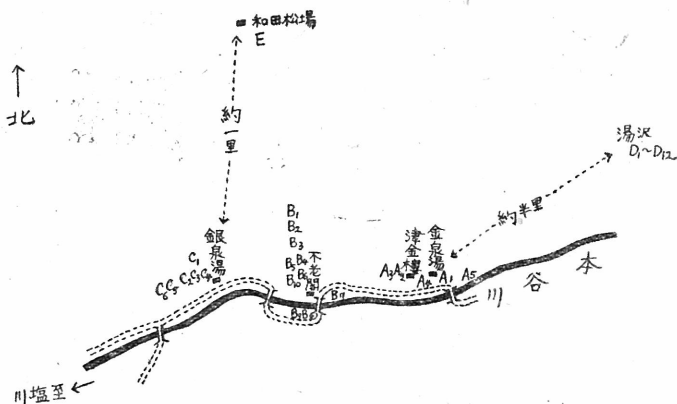
黒 田 和 夫

KURODA, K.: The Minor Constituents of the Mineral Springs of Masutomi, Yamanashi Prefecture.

山梨縣北巨摩郡増富鑛泉は本邦に於ける ラドン及びラヂウム 含量の最も大なる鑛泉の一つとして甚だ著名である。増富鑛泉のラドン含量は古く大正3年石津・衣笠兩博士¹⁾によつて測定せられ、最近中井博士²⁾によつて再び測定が行はれた。中井博士は増富地方の總計45箇の鑛泉のラドン含量のみならずラヂウム含量をも測定し増富地方鑛泉に於ける放射性元素の分布状態を明らかにした。昭和14年7月木村健二郎教授が偶々日本温泉協會の招聘により來朝した獨逸國温泉使節 ウォルマン氏一行と共に増富を訪れられた際、小穴進也氏及び筆者は木村教授指導の下に増富鑛泉のラドン含量の測定を行ひ、又實際採集した試料38箇に就て筆者は中井博士と同じ方法により同じ装置を使用してラヂウム含量を測定した。

翌昭和15年10月小穴氏と筆者は再び増富を訪れる機會を得てラドン含量の測定を繰返した。³⁾我々は更に今年も増富地方鑛泉のラドン含量測定を行ひ其の變化の觀測を續行して居る。筆者は以上の如く増富鑛泉に於ける放射性元素の研究を行ふと同時に最近増富鑛泉の微量成分元素の含量の測定を試み若干の結果を得て居るので其の一部を昭和14年7月に採集した試料に就て行つたラヂウム定量結果と共にここに報告する。

第1圖に増富鑛泉の略圖を示す。増富地方には數十箇の湧泉が存在するが小穴氏は其の位置により之を A, B, C, D, E の5つの群に分けた。後に述べる如く増富鑛泉地の中央部に南北の斷層線に沿ふて湧出して居るB群の各鑛泉にはラドンが甚



第1圖 増富鑛泉略圖

が多く、それより本谷川に沿ふて僅か數百米上流に存在するA群に屬する鑛泉はラドンが少くその代りラヂウムの量が大となつて居るのは甚だ面白い。

ラヂウムは下流程少く本谷川に沿つて最も下流のC群の鑛泉が最もラヂウムが少くなつて居る。しかしラドンはC群にも甚だ多い。増富地方でラヂウム含量の最も大なる和田松場鑛泉(E群)は増富地方から北へ約1里離れて居てラヂウム含量大なるにも拘はらずラドンは少い。本谷川に沿ふて最も上流にあるD群の湯澤鑛泉は中井博士によれば昭和12年頃にはラヂウムやラドンの甚だ多いものが存在したさうであるが現在はラヂウム及びラドンがいづれも少い。

I. ポーラログラフ法による亜鉛、銅及び鉛の定量の試み

筆者は昭和14年の頃より温泉水中の微量の亜鉛、銅及び鉛等のポーラログラフ法による定量を行ひつゝある。⁴⁾ 亜鉛、銅、鉛等の重金属元素は通常温泉中には極めて微量に含まれるに過ぎないから温泉水をそのまま電解槽に容れ滴下水銀極を陰極として電解し電流電壓曲線寫眞を撮影して之等の元素を検出、定量することは殆んど不可能である。従つて温泉

第1表 増富鑛泉の亜鉛含量(昭和14年7月)

記號	鑛泉名	泉温 (°C)	pH	蒸發殘滓 (g/l)	亜鉛含量	
					(γ/l)	% (殘滓)
A ₁	金泉湯	31.0	6.3	8.330	80	0.0011
A ₂	津金樓第一號泉	30.1	6.4	9.388	26	0.0003
B ₃	巖頭噴泉	26.0	—	4.106	35	0.0012
B ₄	栗平第一號泉	21.2	6.0	3.716	215	0.0060
B ₇	東小尾の泉	24.5	6.3	10.168	39	0.0004
B ₉	上河原下の湯	20.5	6.2	7.318	64	0.0009
C ₂	銀泉湯古湯	30.0	6.5	11.178	80	0.0078
C ₃	銀泉湯中湯	27.0	6.7	10.606	78	0.0080
E	和田松場鑛泉	11.5	6.4	15.058	113	0.0008
	馬道澤	—	—	3.71	26	0.0007
D ₁	湯澤第一號泉	11.3	3.8	0.22	224	0.10
D ₂	湯澤第二號泉	14.7	5.4	0.35	88	0.015
D ₃	湯澤第三號泉	11.8	3.8	0.27	164	0.082
D ₄	湯澤第四號泉	14.1	4.0	0.20	102	0.051
D ₅	湯澤第五號泉	11.9	4.0	0.11	126	0.12
D ₆	湯澤第六號泉	14.4	5.8	0.39	80	0.022
D ₇	湯澤第七號泉	17.8	6.0	1.58	102	0.0065
D ₈	湯澤第八號泉	18.0	5.9	1.67	60	0.0036
D ₉	湯澤第九號泉	15.5	5.5	1.54	64	0.0042

中の微量の亜鉛、銅、鉛

等を定量するには通常次の如くして適當な有機試

薬と有機溶媒を用ひて大量の温泉水から重金属のみを抽出分離し來り之をポーラログラフにより定量するのである。

鑛泉水500ccに1N枸橼酸アムモニウム溶液10cc

を加へアムモニアでpH

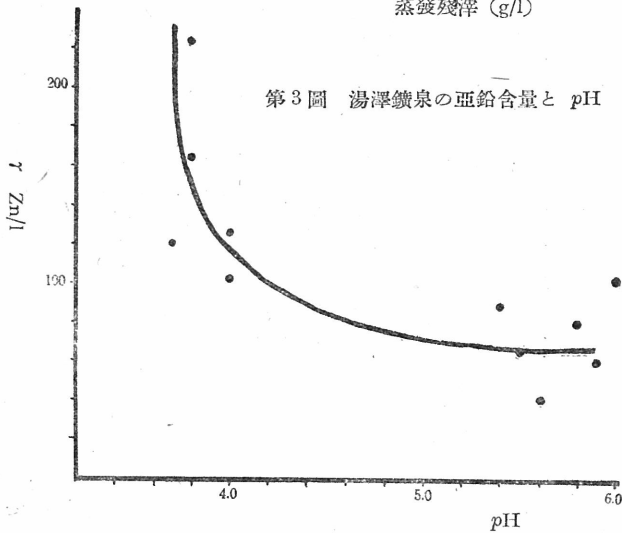
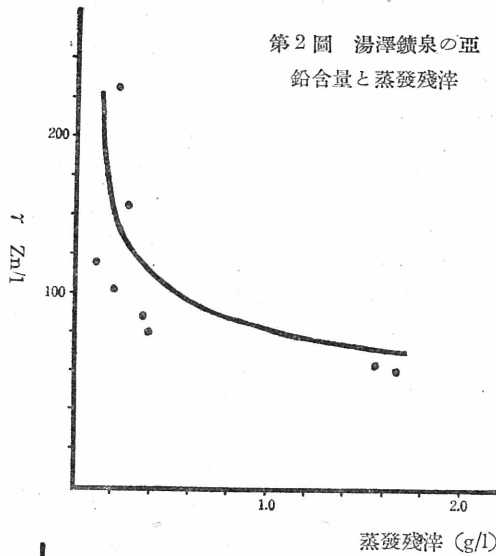
を大約8~8.5に調節す

る。次にdiphenylthiocar-

bazone (dithizone) の四

鹽化炭素溶液(0.1%)

10ccを加へて分液漏斗中



で振る。四鹽化炭素層を分離し更に dithizone 試薬 10cc を加へて抽出を繰返す。四鹽化炭素層が綠色のまま残る様になつたら抽出を止め全體の四鹽化炭素溶液を合一して分液漏斗中でアムモニア (1:1000) と振つて過剰の dithizone を除く。

四鹽化炭素溶液を蒸溜水で洗滌後 6N 鹽酸と振つて重金屬を鹽酸層に移す。此の際四鹽化炭素層は遊離せる dithizone の鮮綠色を呈する。

鹽酸層を分離し之に鹽化ナトリウム 10mg を加へて蒸發乾涸する。殘滓を $\frac{N}{10}$ NaCl 溶液に溶解し 2 ヴォルトの蓄電池を使用してポーラログラフ寫眞を撮影する。豫め既知量の重金屬を $\frac{N}{10}$ NaCl 溶液の一定量に加へたものに就てポーラログラフ寫眞を撮影して置いて「ポーラログラフ波」の高さと重金屬の量

との關係を求めて置く。此の種の實驗に於ては使用する試薬の純粹度に充分注意すべきは勿論である。

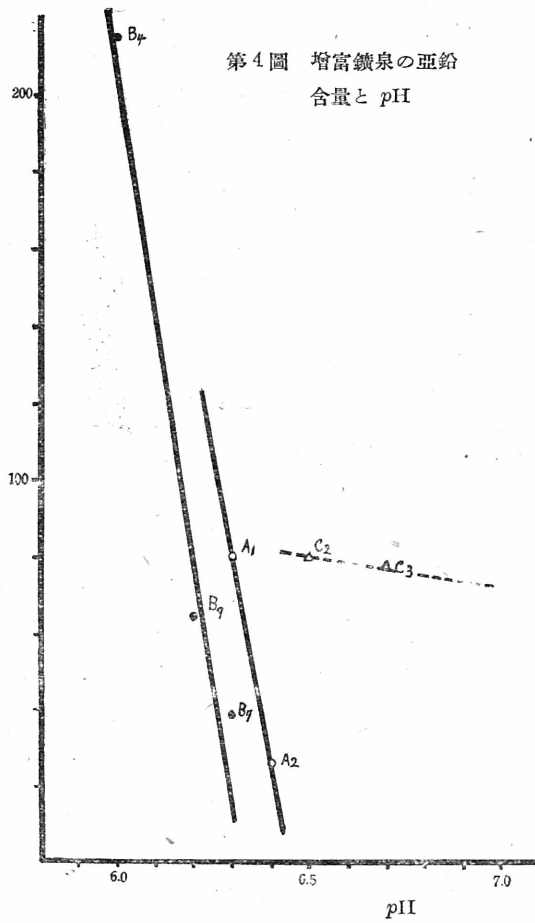
以上の方法により第1表に示す 18 箇の試料に就て分析を試みた結果、銅及び鉛は此の方法によつては總べての試料に檢出することが出来なかつた。増富鑛泉の銅及び鉛含量はいづれも 11 中大約 50γ 以下であると推定せられる。亜鉛は全部の試料に檢出せられ、又いづれも比較的良好な「ポーラログラフ波」を與へたので其の高さから含有量を推定することが出来た。分析結果を第1表に示す。

湯澤各湧泉の亜鉛含量の著しく大で、しかも相互に接近して湧出する鑛泉の亜鉛含量の差異が甚しいことは注目値する。昭和15年10月に採集せる湯澤第一號泉及び湯澤第七號泉の亜鉛を再びポーログラフ法により測定した所第2表の結果が得られた。但し今回は Grundlösung として次の溶液を使用した。

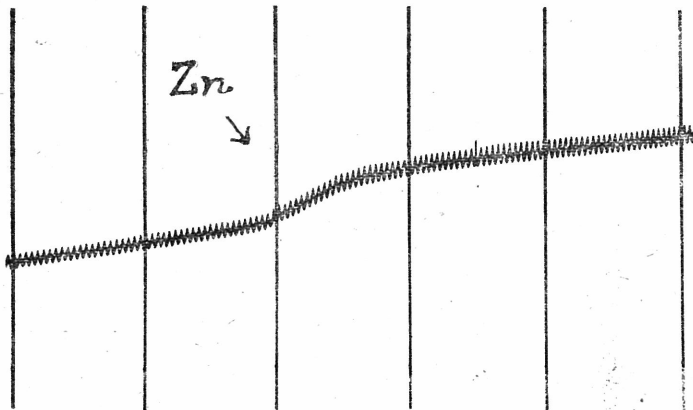
$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N}{10} \text{ 醋酸アムモニウム} \\ \frac{N}{40} \text{ ロダン加里} \\ \text{pH } 4.6 \end{array} \right.$

第5圖に此の條件の下に撮影した湯澤鑛泉の亜鉛のポーログラフ寫眞を示す。

昭和15年の値が前年に比し



第5圖 (1)



(1) 湯澤第七號泉 500cc より重金属を dithizone で抽出。

電解條件：

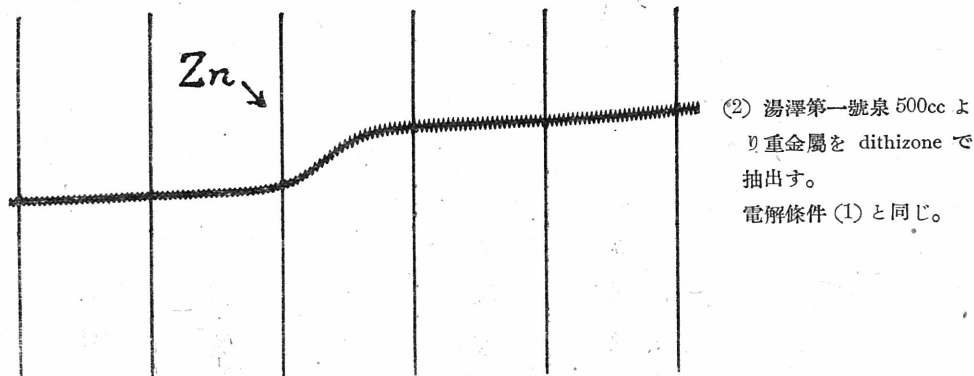
$\frac{N}{10}$ 醋酸アムモニウム

$\frac{N}{40}$ ロダン加里

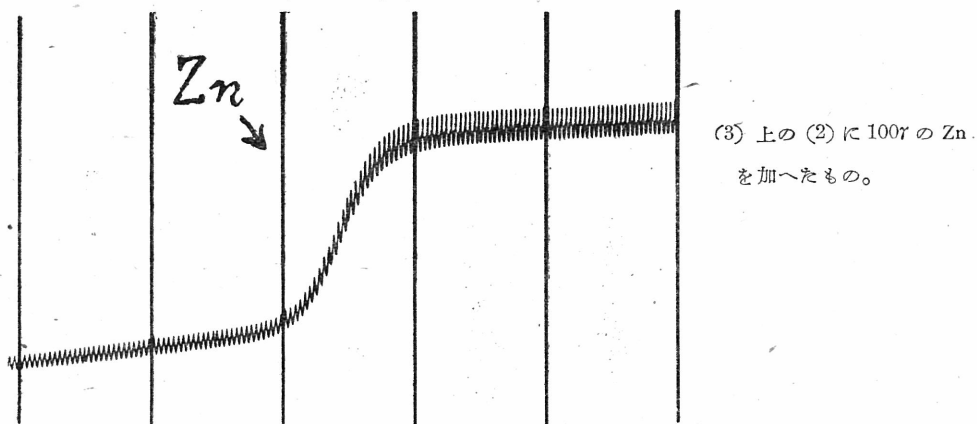
pH 4.6

2 ヴォルト蓄電池を使用す。

第5圖 (2)



第5圖 (3)



ていづれも約半分に減少して居ることは甚だ顯著なる現象であるが、斯様な變化が如何なる原因に基くかは尙資料の増加せる後考察することにする。増富鑛泉の微量重金屬含量とラドン或はラヂウム含量との間には

第2表 湯澤鑛泉の亞鉛含量
(昭和15年10月)

記號	鑛泉名	泉温 (°C)	pH	亞鉛含量 (r/l)
D ₁	湯澤第一號泉	11.2	3.7	102
D ₇	湯澤第七號泉	18.0	5.6	40

現在の所顯著な關係を見出すことは出来ない。接近して湧出する湯澤鑛泉の9箇の湧泉の亞鉛含量を比較すれば第2圖及び第3圖に示す如く蒸發殘滓の少い鑛泉に亞鉛が多く、pH値の小さい湧泉程亞鉛含量が大であるといふ結果になつてゐる。湯澤鑛泉以外の湧泉に就ても接近して湧出する鑛泉を比較すれば pH 値の小なる鑛泉程亞鉛含量が大である。(第

4圖)

第1表中D群に屬する鑛泉を除き A, B, C 及び E群に屬する 10 箇の鑛泉の亞鉛含量は 0.0004 乃至 0.0080% (殘滓) で 10 箇の平均値は 0.0027% (殘滓) である。之等の鑛泉の湧出口は一般にコンクリート等で固めてあるので微量の亞鉛等は湧出口附近で周圍から溶解することも考へられる。^{*} それで筆者は之等の數値を地球化學的に取扱ふことは現在の所差控えたい。D群に屬する湯澤の第一號泉から第六號泉までの 6 箇の鑛泉の亞鉛含量は 0.022 乃至 0.12% (殘滓) で増富地方の他の鑛泉に比較して著るしく亞鉛が多い。筆者は湯澤の各湧泉が普通の鑛泉と異り一種の坑内水の如き性質を有する鑛泉ではないかと考へて居る。山梨縣北巨摩郡清哲村の青木鑛泉は明らかに坑内水と見做さるべき鑛泉であるが其の亞鉛含量は筆者及び田中信行氏の分析によれば 0.58~0.59% (殘滓) で甚だ大である。此種の標高の高い地方に湧出する pH 値の小さい鑛泉は一般に著量の亞鉛を含むのが普通のやうに思はれる。

増富鑛泉の銅はポーラログラフ法によつて定量し得る程に多量に含まれるものが無かつたが増富村の鑛泉地より遠く距つた瑞牆山の近くの松平牧場内北野川岸に湧出する鑛泉の銅を dithizone 法により定量したるに約 104 γ Cu/l なる値が得られた。⁵⁾ 此の程度の銅はポーラログラフ法によつて充分精密に定量が可能である。瑞牆山附近には尙他にも重金屬を著量に含む鑛泉が存在するとの話であるので筆者は後に之等の鑛泉をポーラログラフによつて研究する積りである。

II. 増富鑛泉のヴァナヂン、クロム及びモリブデン含量

筆者は先年本邦に於ける若干の温泉のヴァナヂン、クロム及びモリブデン含量を Sandell の比色法により定量した。⁶⁾ 同じ方法により増富鑛泉東小尾の泉と津金樓第一號泉の二つに就て分析を行つた所、クロム及びモリブデンは其の存在が検出せられなかつたが約 50 γ のヴァナヂンの存在は兩試料に検出された。

筆者は本邦に於ける多數の温泉に就て分析して居るが、其の結果を統計的に見ればヴァナヂンとクロムは明ら

第3表 増富鑛泉のヴァナヂン、クロム及びモリブデン含量

記號	鑛泉名	泉温 (°C)	pH	V (mg/l)	Cr (mg/l)	Mo (mg/l)
A ₂	津金樓第一號泉	30.1	6.4	0.05	0.00	0.000
B ₇	東小尾泉	24.5	6.3	0.05	0.00	0.000

* 鑛泉湯古湯及び巖頭噴泉は自然のまま湧出して居る。

かに酸性泉に多く、他の泉質には含有量が甚だ少いのが普通である。而して増富鑛泉はヴァナデン、クロム及びモリブデンの少い部類に屬して居ること第4表に示す通りである。

第4表

	V(mg/l)	Cr(mg/l)	Mo(mg/l)	V%(残滓)	Cr%(残滓)	Mo%(残滓)
32箇の本邦温泉の平均含量	0.122	0.011	0.0025	0.0055	0.00045	0.000039
増富鑛泉の含量	0.05	0.00	0.000	0.0006	0.0000	0.00000

尙之等の元素のクラーク数は第5表に示す如くである。之等の元素の含量を其の蒸發殘滓に就て見る時はクラーク数の値に比較して著るしく小さいことを知る。

第5表 クラーク数

[昭和13年; 木村健二郎教授による]

Cr 0.02 V 0.015 Mo 1.3×10^{-3}

III. 増富鑛泉のラヂウム含量

ラヂウムの定量には中井博士が昭和11年及び昭和12年に測定を行はれた装置を使用した。

ラヂウムの定量方法は中井博士の論文に詳細に記載せられて居るので、こゝには省略する。⁷⁾

たゞ中井博士は温泉水とそれより生じた沈澱物とを別々にキューリ壺に封入してラヂウム含量を測定し總和を求めたが、筆者は沈澱物のラヂウムを別に測定することを行はず沈澱物は濃鹽酸に溶解し更に不溶の殘滓は炭酸ナトリウムと溶融して溶液となして温泉水と合一し全部を一つのキューリ壺に封入してラヂウムの定量を行つた。

使用したラドン計のラドン計恆数は次の通りである。

$K=29.0 \times 10^{-12} \text{g Ra}$ 毎目盛/分。

分析結果を第6表に示す。

又筆者の今回の分析結果を昭和11年及び昭和12年の中井博士の分析結果と比較して第七表に示す。

第7表に示す如く23箇の数値の中ラヂウム含量の増加せるもの7箇、減少せるもの16箇である。ラヂウム含量の減少せるものゝ数が著るしく多いことは注目に値する。ラヂウム含量の變化と泉温の變化との関係を見るにラヂウム含量増加し泉温上昇せるもの3例、

第6表 増富鍍泉のラヂウム含量 (昭和14年7月)

記號	鍍泉名	泉温 (°C)	pH	蒸發殘滓 (g/l)	ラヂウム含量	
					10 ⁻¹² g Ra/l	10 ⁻¹² g Ra/g (殘滓)
A ₁	金 泉 湯	31.0	6.3	8.330	21.97	2.637
A ₂	津金樓第一號泉	30.1	6.4	9.388	24.61	2.621
A ₃	津金樓第二號泉	29.6	6.4	9.660	30.31	3.138
A ₄	柄久保第一號泉	28.0	6.3	3.068	26.95	8.784
A ₅	日 受 水	14.7	—	4.052	28.71	7.085
B ₁	丹 生 澤	24.0	—	16.200	7.73	0.477
B ₂	鹽 の 澤 津 金 湯	20.9	—	4.838	0.58	0.13
B ₃	巖 頭 噴 泉	26.0	—	4.106	1.74	0.424
B ₄	栗平第一號泉	21.2	6.0	3.716	1.46	0.393
B ₅	栗平天然風呂	23.6	6.4	8.946	14.06	1.572
B ₆	栗平第三號泉	21.4	—	6.668	5.56	0.834
B ₇	東小尾の泉	24.5	6.3	10.163	18.89	1.858
B ₈	上河原第一號泉	22.0	6.5	5.626	8.20	1.46
B ₉	上河原第二號泉	20.5	6.2	7.318	8.20	1.12
B ₁₀	栗平第一號B泉	—	—	10.00	0.58	0.058
C ₁	銀泉湯上の湯	28.5	6.5	—	5.86	—
C ₂	銀泉湯古湯	30.0	6.5	11.178	6.50	0.581
C ₃	銀泉湯中の湯	27.0	6.7	10.606	0.58	0.055
C ₄	銀泉湯下の湯	—	—	11.330	2.05	0.181
C ₅	大柴第一號泉	22.6	6.4	—	1.93	—
C ₆	大柴第二號泉	29.1	6.6	10.150	7.83	0.771
D ₁	湯澤第一號泉	11.3	3.8	0.22	0.46	2.1
D ₂	湯澤第二號泉	14.7	5.4	0.35	0.46	1.3
D ₃	湯澤第三號泉	11.8	3.8	0.27	0.5以下	—
D ₄	湯澤第四號泉	11.9	4.0	0.20	0.5以下	—
D ₅	湯澤第五號泉	14.1	4.0	0.11	0.5以下	—
D ₆	湯澤第六號泉	14.4	5.8	0.39	0.5以下	—
D ₇	湯澤第七號泉	17.8	6.0	1.58	1.74	1.10
D ₈	湯澤第八號泉	18.0	5.9	1.67	1.22	0.730
D ₉	湯澤第九號泉	15.5	5.5	1.54	0.5以下	—
D ₁₀	湯澤第十號泉	14.0	3.7	3.08	0.58	0.19
D ₁₁	湯澤第十一號泉	16.5	5.6	3.70	1.04	0.281
D ₁₂	湯澤第十二號泉	16.1	5.5	0.41	1.33	3.24
E	和田松湯鍍泉	11.5	6.4	15.058	84.36	5.602
	岩 穴 澤	13.0	—	0.168	0.41	2.4
	洞 湍	16.0	—	2.448	1.93	0.788
	黒平温泉	12.4	4.2	0.25	1.04	4.16
	下黒平温泉	13.8	—	10.910	1.16	0.107

第7表 昭和11年及び昭和12年中井博士の測定結果との比較

a) ラヂウム含量の増加せるもの

記 號	鑛 泉 名	ラヂウム含量 (10^{-12} g Ra/l)		記 號	鑛 泉 名	ラヂウム含量 (10^{-12} g Ra/l)	
		昭和11年 (中井博士) (*印は昭和12年)	昭和14年 (黒田)			昭和11年 (中井博士) (*印は昭和12年)	昭和14年 (黒田)
E	和田松湯鑛泉	82.66	84.36		洞 淵	0.63*	1.93
A ₃	津金樓第二號泉	29.39	30.31	B ₄	栗平第一號泉	0.77	1.46
B ₈	上河原第一號泉	6.76	8.20	C ₃	銀泉湯中の湯	0.43	0.58
B ₁	丹 生 澤	6.22	7.73				

b) ラヂウム含量の減少せるもの

記 號	鑛 泉 名	ラヂウム含量 (10^{-12} g Ra/l)		記 號	鑛 泉 名	ラヂウム含量 (10^{-12} g Ra/l)	
		昭和11年 (中井博士) (*印は昭和12年)	昭和14年 (黒田)			昭和11年 (中井博士) (*印は昭和12年)	昭和14年 (黒田)
A ₅	日 受 水	39.16*	28.71	C ₁	銀泉湯上の湯	7.35	5.86
A ₄	枋久保第一號泉	32.62	26.95	B ₆	栗平第三號泉	6.56	5.56
A ₂	津金樓第一號泉	64.53	24.61	C ₄	銀泉湯下の湯	3.42	2.05
A ₁	金 泉 湯	29.30	21.97	C ₅	大柴第一號泉	2.68	1.93
B ₇	東小尾の泉	35.65	18.89	B ₃	巖 頭 噴 泉	2.46	1.74
B ₅	栗平天然風呂	26.05	14.06	B ₂	鹽の澤津金湯	1.33	0.58
B ₉	上河原第二號泉	11.62	8.20	B ₁₀	栗平第一號B泉	0.73	0.58
C ₂	銀泉湯古湯	9.39	6.50		岩 穴 澤	0.76*	0.41

泉温降下せるもの3例、泉温變化せざりしもの1例で、ラヂウム含量の減少せるものでは泉温上昇せるもの7例、泉温降下せるもの4例、泉温變化せざりしもの2例でラヂウム含量の變化と泉温の變化との關係に就ては規則性を見出し難い。今村學郎氏⁸⁾は最近枋尾又温泉藥師の湯のラドン含量が大變動を示した際に泉温並びに湧出量が殆んど一定不變であつたといふ甚だ興味深い現象を報告せられたが、増富鑛泉のラヂウム含量の變化が泉温の變化と關係づけ難いことも或は之と類似の理由によるものであつて地表水の混入等によつては解決されない問題であるのかも知れない。しかしながら僅かに前後2回の分析結果から重大な結論に達することは危険である。幸ひ筆者は其後も度々増富を訪れる機會を得て逐次資料を蒐集しつゝあるから今後の實驗によつて此の問題を更に深く取扱ふことにする。

第6表を見て甚だ顯著なことは蒸發殘滓に對するラヂウムの量と鑛泉の位置との關係である。即ちA、B及びC群を比較すればラヂウムは本谷川の最も上流に湧出するA群の各湧泉に最も多く、下流となるにつれてB群、C群の順序に少なくなつて居る。之に對しラドンはB群及びC群に最も多くA群に甚だ少いのは意外である。之等の關係は第8表に示す通

りである。

第8表

	平均ラヂウム含量 (10^{-12} g Ra/g)	平均ラドン含量 (マツヘ/立)
A 群	4.853	3.13
B 群	0.8336	464
C 群	0.397	143

ラドン含量の變化とラヂウム含量の變化との關係

第9表に昭和11年と昭和14年とに於けるラドン含量とラヂウム含量との數値の揃つて居る鑛泉に就て其等の變化の間に如何なる關係が存在するかを見た。

A群に屬する4箇の鑛泉のラドン含量はいづれも著るしく減少して居る。ラヂウム含量は津金樓第二號泉が僅かに増加して居るのを例外として他はいづれも顯著に減少して居る。次にB群に屬する鑛泉としては二例しか示されて居ないが上河原第二號泉はラドンもラヂウムも共に減少し、東小尾の泉はラドン含量は殆んど一定でラヂウム含量は甚しく減少した。

第9表

記號	鑛泉名	ラドン含量 (マツヘ/l)		ラヂウム含量 (10^{-12} g Ra/l)	
		昭和11年	昭和14年	昭和11年	昭和14年
A ₁	金 泉 湯	3.3	2.03	29.30	21.97
A ₂	津金樓第一號泉	4.9	4.3	64.53	24.61
A ₃	津金樓第二號泉	4.0	3.45	29.39	30.31
A ₄	栃久保第一號泉	25.6	16.1	32.62	26.95
B ₇	東小尾の泉	8.9	9.05	35.65	18.99
B ₆	上河原第二號泉	1133~1343	1090	11.62	8.20

終りに臨み本研究に終始御懇篤なる御指導を賜はりし木村健二郎教授に謹みて感謝の意を表す。又柴田雄次教授は常に有益なる御教示を賜はり、小穴進也氏は種々の有益なる助言を與へられた。こゝに深く感謝の意を表する次第である。尙研究費を補助せられた帝國學士院に深く感謝する。又研究費の一部は文部省自然科学研究奨励金より支出した。記して深く感謝の意を表す。

[東京帝國大學理學部化學教室]

- 1) R. Ishizu, "The Mineral Springs of Japan," (1915) 参照
- 2) 中井, 日本化学會誌 58 (1937), 638; 59 (1938) 1181. *Bull. Chem. Soc. Japan* 15 (1940), 333—426.
- 3) 小穴, 黒田, *Bull. Chem. Soc. Japan* 15 (1940), 485.
- 4) 黒田, *Bull. Chem. Soc. Japan* 15 (1940), 88, 153; 16 (1941), 69.
- 5) 分析方法に關しては *Bull. Chem. Soc. Japan* 15 (1940) 439 参照
- 6) E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936), 336. 黒田, *Bull. Chem. Soc. Japan* 14 (1939), 307; 15 (1940) 65.
- 7) 2) 参照
- 8) 今村, 科學 11 (1941), 372.

Résumé

The zinc, copper, and lead contents of the mineral springs of Masutomi were determined by the dithizone-polarographic method. The copper and lead contents were found to be less than 50 γ per litre. Zinc (26~224 γ per litre) was traced polarographically. The vanadium, chromium, and molybdenum contents of these springs were determined by Sandell's colorimetric method. The author was not able to detect the presence of chromium and molybdenum by this method. The vanadium contents of Tuganerō No. 1 and Higasiobi were 50 γ per litre. The radium contents of a large number of mineral springs in Masutomi, which were already determined by Dr. Toshio Nakai in October 1936 and in April 1937, were redetermined by the same method. The mineral spring of Wadamatuba had the highest radium content, namely, 84.36×10^{-12} g. Ra/l. Seasonal variations were unexpectedly marked in some of these springs.