

## 日本温泉科学会第29回大会

## 会 長 講 演

## 放射性温泉沈殿物について

東京大学理学部化学教室 齋 藤 信 房

## Radioactive sinter deposits

Nobufusa Saito

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo.

## 1. はじめに

日本列島を放射地球化学的にながめて興味あることの一つは、ウラン、トリウム鉱物の大鉱床が見出されていないにも拘らず、強い放射能を持った温泉沈殿物や温泉が相当数存在することである。山梨県増富鉱泉、島根県池田鉱泉などは世界屈指の強放射能泉であり、秋田県玉川温泉、島根県三朝温泉その他にはラジウム含有量において世界的に一二を争うような放射性沈殿物が見出されている。

講演者は長年にわたり天然放射能に関心を持ち、放射地球化学者の立場から日本の温泉沈殿物につき研究を行なってきた。この講演では講演者の関与した温泉沈殿物の研究を中心に日本の放射性沈殿物について述べることにする。

日本の放射性温泉沈殿物の化学組成は三つに大別することができる。第一は増富鉱泉、池田鉱泉などに見られる鉄、カルシウムに富むもの、第二は玉川温泉に見出されるバリウム、鉛に富むもの、第三は三朝温泉に見られるマンガンに富むものである。最近鹿児島県猿ヶ城温泉においてもマンガンを富む放射性沈殿物が発見された。これらのうち第三のマンガンを富む沈殿物は講演者および共同研究者によって戦後見出されたものである。

第一の鉄、カルシウムに富む沈殿物については、中井敏夫<sup>1)</sup>、岩崎岩次<sup>2)3)</sup>、古畑威<sup>4)</sup>、中西正城<sup>5)</sup>などの研究があり、強放射能泉におけるラドン源の問題とともに多くの放射地球化学者の関心と呼んだのは周知の通りであるが、講演者はこの種の沈殿物については研究実績がほとんど無い。従って今日は第二、第三の種類の放射性沈殿物についての経験を述べたい。

## 2. 玉川温泉の沈殿物

秋田県玉川温泉に産する放射性沈殿物は北投石（別名は渋黒石）であり、歴史的に著名である。

周知のように、北投石は岡本要八郎により明治39年台湾北投溪において見出された放射性沈殿物であるが、これとほとんど等しい化学組成を持つ沈殿物が渋黒温泉（のちに玉川温泉）にも存在することが確められ、現在天然記念物に指定されている。歴史的に見れば、北投石ほど多くの地球化学者、鉱物学者、放射化学者によって研究された放射性沈殿物はないと言ってよい。台湾産北投石はすでに明治41年飯盛里安、柿内三郎、青木芳彦により分析されてその分析値は日本鉱

物誌(第2版)に掲載され、また北投石中の鉛の原子量はT. W. Richards および鮫島実三郎によって測定された。玉川産北投石についての戦前の放射化学的研究としては、吉村恂、<sup>6)</sup>菅沼市蔵<sup>7)</sup>によるラジウム、ウラン、トリウム、ポロニウムなどの定量ないし定性分析があり、地球化学、鉱物学的研究では佐藤伝蔵、<sup>8)</sup>南英一、<sup>9)</sup>三浦彦次郎、<sup>10)</sup>大橋良一<sup>11)</sup>などの研究がある。戦後、東京大学理学部化学教室南英一研究室を中心として、玉川産北投石の化学的研究が再開されたのは昭和25年ごろであるが、講演者も同研究室の一員としてこの研究に参加した。昭和25年の秋、講演者は共同研究者とともに、ローリツツェン検電器を玉川温泉に持参し、放射能の地域分布を知る目的で温泉地区一帯の放射能測定を行なったのであるが、北投石のほかに意外にも大沸泉に源を発する湯川の川底に著量に沈殿しつつある硫黄華にも第1表に見られるように明らかに放射能を認

第1表 玉川温泉硫黄華の放射能

試料番号	採取場所	放射能 (Div./min)
1	湯川川底	2.25
3	"	0.18
5	"	5.22
8	湯花貯蔵倉	1.09
5'	湯花樋(12~13)	0.32
8'	" (24)	1.16
9 (参考)	草津白根湯釜岸壁	0.0
10 (参考)	長野県諏訪郡渋の湯	0.02

めた!<sup>12)</sup>一般に、硫黄華、たとえば草津白根湯釜岸壁や長野県諏訪郡渋の湯の硫黄華などには放射能は認めがたく、硫黄自身に天然放射能が存在することは考えられないので、講演者は湯川の硫黄華の放射能の原因は、温泉水中の放射性元素の硫黄への吸着か、または放射性をもつ不純物が硫黄華中に混在するためと考えたが、試料の硫黄華は外観上普通の硫黄華と変わらず、現地では原因を究明することはできなかった。よって講演者らはこの興味ある硫黄華を東京の実験室に持ち帰り詳細に研究した。まず二硫化炭素を用いて大量の試料から硫黄を抽出除去してゆくと少量の灰白色の残留物が残り、これが強い放射能を有することがわかった。またこの残留物にはキラキラ光るほぼ菱形をした結晶が観察されたので、これを重液によって濃縮して調べたところ、分光分析によりバリウムと鉛のスペクトル線強度が著しいこと、屈折率は重晶石より大きく、X線のパターンは北投石と考えられることが判明した。一方、二硫化炭素によって抽出された硫黄自身には放射能が認められず、ラジオオートグラフによると菱形結晶の周囲にはアルファトラックが記録されることがわかり、硫黄華の放射能の原因は混在する北投石の微結晶によるものとの結論に達した。当時、北投石の産状として知られていたものは、肉眼観察の容易な塊状、層状、薄皮状などの結晶集合体のみであったので、講演者らの研究により、はからずも北投石の新しい産状が追加されることになった。その後間もなく南英一、藤本昌利により、このような北投石微晶が湯川の源である大沸泉の水の中にも見出されたことを併せて考えると、これらの微晶は誕生間もないベビー北投石である可能性が大きい。

硫黄華の放射能の研究とともに、玉川温泉水および北投石中の放射性同位体の含有量が講演者および横山祐之<sup>13)</sup>酒井均により研究され、さらに放射地球化学的手法により北投石の沈積速度の推定が試みられた。<sup>14)</sup>沈積速度推定の方法の詳細は省略するが、その一つの方法は北投石(層状)の中における上層から下層への放射能の垂直分布の変化に基くものである。北投石中の<sup>224</sup>Raと

$^{226}\text{Ra}$  は直接温泉水から供給され、温泉水中のこれらの同位体の比はほぼ一定に保たれると仮定し、北投石の各層における $^{224}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比を測定し、その垂直変化から沈積速度を推定することができる。講演者らの用いた試料では $0.06\text{mm}/\text{年}$ の沈積速度が得られた。この方法には種々の仮定が含まれているが、最近別試料につき綿抜邦彦らによって生成層の厚みを直接測定して得られた沈積速度 $0.2\text{mm}/\text{年}$ と著しい相違は示さない。最近行われた放射地球化学的研究には阪上正信<sup>15)</sup>らによる北投石中の $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ の測定があり、この測定に基づいて沈積速度も論じられている。

### 3. 三朝温泉および猿ヶ城温泉の沈殿物

マンガンに富む放射性温泉沈殿物は、外国においては古くからその産出が知られており、北コーカサスのPyatigorsk温泉の沈殿物などはその好例であるが、日本における産出が見出されたのは戦後である。講演者は昭和25年岡山大学温泉研究所の芦沢峻とともにポータブルGMカウンターを用いて鳥取県三朝温泉地区の放射能分布を調査した。その際黒田和夫（現在米国アーカンソー大学教授）によって見出されたOTR泉（トロン泉）の湧出口付近で放射能カウントの急激に増大することを知り、その付近の黒色の小石を採集して調べた結果、小石上に薄く層をなして放射性沈積物が沈着していることを見出した。玉川温泉におけるローリツツェン検電器の使用と同様に、携帯用放射線測定器による野外放射能調査の有効性がこの場合も証明された。OTR泉の湧出口付近は薄暗く、付近の小石は肉眼では全く普通の小石としか思えないものであったが、GMカウンターによりはじめて放射性沈積物の分布を知ることができた。

沈殿物の分析<sup>16)17)18)19)</sup>は講演者、池田長生、芦沢峻により行われたがその結果は第2, 3表に示す通りである。ウラン、トリウムとその娘核種との放射平衡は明らかに成立しておらず、試料

第2表 OTR泉沈殿物の化学組成<sup>18)19)</sup>

MnO <sub>2</sub>	41.80%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.23
SiO <sub>2</sub>	13.05
CaO	0.18
MgO	0.27
Na <sub>2</sub> O	0.32
K <sub>2</sub> O	0.44
H <sub>2</sub> O(+)	24.30
CuO	0.01
ZnO	0.12
NiO	0.001
CoO	0.001
	100.84

第3表 OTR泉沈殿物中の放射性元素<sup>18)19)</sup>

元素 (核種)	含有量
U	$2.09 \times 10^{-10}\text{Ci}/\text{gram}$
Ra(Ra-226)	$1.18 \times 10^{-8}$
Po(Po-210)	$7.43 \times 10^{-9}$
Th(Th-232)	$5 \times 10^{-12}$
ThX(Ra-224)	$2.87 \times 10^{-8}$
RdTh(Th-228)	$3.81 \times 10^{-10}$

は古いマンガン鉱物とは異なることを示している。おそらく水酸化マンガンへの温泉水中の放射性元素の共沈によってこの沈殿物が生成したものと思われる。

今まで述べた放射性沈殿物はいずれも古くから放射能を持つことが知られていた温泉から見出されたものであるが、これから述べる鹿児島県猿ヶ城温泉の場合は事情が異なる。中井敏夫などの研究によれば九州地区には増富、三朝、池田、玉川、有馬のような強放射能泉の存在が知られ

ていない。従って講演者らの研究室に猿ヶ城温泉の放射性沈殿物が送られて来たときは意外の感があった。試料は鹿児島市在住の横田武氏から京都の益富寿之助氏を通じて送られてきたが、その外観は三朝の沈殿物と同様岩石上に極めて薄く付着した黒褐色沈殿物であった。

猿ヶ城温泉は、鹿児島県大隅半島の高隈山から垂水市を通って鹿児島湾に流入する本城川の川沿いにあり、垂水市から高隈山に至る県道の途中から本城川の谷底に向けて急峻な斜面を数十メートル下った個所に湧出しており、湧出口は数ヶ所に及ぶ。秘境の小温泉ともいべきもので、放射性沈殿物の存在が最近まで知られなかったのもこの地理的条件によるものであろう。

沈殿物の生ずる温泉の泉温は28~30℃で、pHは約9、一試料の蒸発残留物の量は、125mg/l (110℃)、含有量の多い成分はNa<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、ケイ酸などである。沈殿物の完全な化学分析は未だ行っていないが、マンガンおよび鉄に富み、現在までに分析した試料のマンガン含有量の最大値は33.8%に及ぶ。

沈殿物は強い放射能を持ち、アルファ線スペクトロメトリーおよびガンマ線スペクトロメトリーによって含有する放射性核種を定量した結果は、第4表<sup>20)</sup>のようである。ラジウム含有量は最大 $64.2 \times 10^{-8} \text{Ci/g}$ であり、この値は現在までに知られている放射性温度沈殿物のラジウム含有量としては最高である。外国産を含めて放射性温泉沈殿物のラジウム含有量をまとめて第5表に示す。

第4表 猿ヶ城温泉沈殿物の放射能 (Ci/g)<sup>20)</sup>

核種 \ 試料	A	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C
[U-系列]					
<sup>238</sup> U	$(0.4 \pm 0.1) \times 10^{-10}$	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$		$(1.9 \pm 1.0) \times 10^{-10}$	$< 0.6 \times 10^{-10}$
<sup>234</sup> U	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-10}$		$< 1.2 \times 10^{-10}$	$< 0.9 \times 10^{-10}$
<sup>230</sup> Th		$< 2 \times 10^{-10}$			
<sup>226</sup> Ra	$(11 \pm 3) \times 10^{-8}$	$(5.6 \pm 0.6) \times 10^{-8}$	$(8.0 \pm 0.7) \times 10^{-8}$	$(49.3 \pm 2.6) \times 10^{-8}$	$(64.2 \pm 3.4) \times 10^{-8}$
<sup>210</sup> Pb	$(21.1 \pm 7.1) \times 10^{-8}$		$(4.0 \pm 1.0) \times 10^{-8}$	$(11.6 \pm 2.5) \times 10^{-8}$	$(21.1 \pm 4.5) \times 10^{-8}$
<sup>210</sup> Po	$(17.1 \pm 4.4) \times 10^{-8}$		$(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-8}$	$(12.9 \pm 1.2) \times 10^{-8}$	$(25.2 \pm 1.8) \times 10^{-8}$

第5表 放射性沈殿物のラジウム含有量

温泉名および主成分	沈殿物のラジウム含有量(Ci/g)
猿ヶ城温泉 <sup>20)</sup> C (Mn, Fe)	$(64.2 \pm 3.4) \times 10^{-8}$ (最大)
三朝 OTR 泉 <sup>16)17)</sup> (Mn)	$1.18 \times 10^{-8}$
玉川温泉 <sup>6)</sup> (Ba, Pb, SO <sub>4</sub> )	$1.22 \times 10^{-9}$
〃 <sup>12)</sup> (〃)	$6.08 \times 10^{-10}$
池田鉱泉1号 <sup>3)</sup> (Fe)	$9.50 \times 10^{-10}$ (最大)
〃 2号 <sup>1)</sup> (Ca, CO <sub>3</sub> )	$8.72 \times 10^{-10}$
増富津金楼中の湯 <sup>4)</sup> (Fe)	$5.11 \times 10^{-10}$
湯抱温泉 <sup>1)</sup> (Ca, CO <sub>3</sub> )	$2.02 \times 10^{-10}$
温泉津温泉 <sup>2)3)</sup> (Fe)	$73.1 \times 10^{-12}$
有馬新温泉 <sup>2)3)</sup> (Fe)	$17.8 \times 10^{-12}$
(参考) Bad Gastein <sup>21)</sup>	$5.66 \times 10^{-8}$
一般の岩石	$10^{-12} \sim 10^{-14}$

注：ラジウム1グラムは1Ciに相当するのでCiをグラムに置き換えてもよい。

沈殿物の比放射能と沈殿物の沈着量（厚み）の間には相関関係があり、厚みの小さい沈殿物ほど比放射能は大きい傾向にある。また近接している湧出孔の沈殿物の (Fe+Mn) 含有量と沈殿物のラジウム含有量との間には正比例の関係がみられる。マンガン含有沈殿物が、三朝OTR泉の場合と同じく、能率よくラジウムを捕捉している例がここにも見られる。

沈殿物中の放射性核種は第4表のように平衡関係にあることはほとんどなく、 $^{238}\text{U}$ と $^{226}\text{Ra}$ の関係は、他の温泉沈殿物に見られるように、ラジウムはウランの平衡量よりも著しく過剰である。従って地質学的に古いマンガン含有鉱石とこの沈殿物とは明らかに異ったものである。

温泉水のラジウム含有量は予想外に小さく、 $\sim 10^{-12}\text{Ci}/\ell$ であるが、ラドン含有量は $\sim 10^{-8}\text{Ci}/\ell$ であり、明らかに強放射能泉である。このラドンは増富、池田などの場合と同様に、放射性沈殿物から温泉水中に供給されたものと考えられる。

#### 4. 結 語

この講演では、日本の放射性温泉沈殿物のうち、主として講演者の研究した玉川温泉、三朝温泉、猿ヶ城温泉の沈殿物について述べたが、今後もさらに新しい沈殿物が見出され、沈殿物の温泉化学、放射地球化学的研究が発展することを祈りたい。

#### 参 考 文 献

- 1) T. Nakai : Bull. Chem. Soc. Jpn., **15**, 333 (1940)
- 2) 岩崎岩次, 松田文男 : 日本化学雑誌, **72**, 94 (1951)
- 3) 岩崎岩次 : 温泉工学会誌, **7**, 16 (1969)
- 4) 古畑威 : 日本化学雑誌, **65**, 465 (1944)
- 5) 中西正城 : 日本化学雑誌, **69**, 4 (1948); Bull. Chem. Soc. Jpn., **24**, 33, 36 (1951)
- 6) 吉村恂 : 理化学研究所彙報, **8**, 223 (1929); Bull. Chem. Soc. Jpn., **4**, 91 (1929)
- 7) 菅沼市蔵 : 東京物理学校雑誌, 469号 (1930)
- 8) 佐藤伝蔵, 南英一 : 天然記念物報告地質鉱物之部第二輯 (内務省), 41 (1927)
- 9) 南英一 : 鉱物学雑誌, **2**, 1 (1954)
- 10) 三浦彦次郎 : 日本化学会誌, **59**, 182 (1938)
- 11) R. Ohashi : Min. Mag., **19**, 73 (1920)
- 12) 南英一, 斎藤信房, 石森達二郎 : 玉川温泉研究会医学部理学部総合研究発表輯録, **3**, 3 (1952)
- 13) 横山祐之 : 玉川温泉研究会十周年誌, 147 (1954)
- 14) N. Saito, Y. Sasaki, H. Sakai : Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs, p.182, Tokyo (1963)
- 15) T. Okubo, M. Sakanoue : Geochem. J., **9**, 22 (1975)
- 16) 芦沢峻 : 岡山大学温泉報告, **6**, 4 (1952)
- 17) 斎藤信房 : 同上, **18**, 28 (1967)
- 18) 斎藤信房, 池田長生, 芦沢峻 : 日本化学会地球化学討論会講演 (1950年10月)
- 19) 斎藤信房 : 地学研究, **21**, 387 (1970)
- 20) 佐藤純, 横沢冲彦, 斎藤信房 : 温泉工学会誌, **10**, 47 (1975)
- 21) E. Dittler, E. Abrahamczik : Zentralb. Min. Geol. Paleont., **1938** Abt. A, 201