

温泉水配湯管内の温泉沈殿物について

古野勝志・鉄本潤子・青木宏子・御船政明・森永 寛

岡山大学温泉研究所 温泉内科学部門
岡山大学医学部附属病院 三朝分院

福 島 覚・和 田 洋 明

動力炉・核燃料開発事業団人形峠事業所
(1979年1月18日受付)

1. はじめに

三朝温泉は、含放射能一ナトリウム一塩化物・炭酸水素塩泉に属し、その温泉沈殿物については芦沢(1952)、早瀬(1957)、齊藤(1957, 1976)、阪上(1960)、森永(1974)等の報告があるが、配湯管内の沈殿物についての報告は見当らない。昭和53年1月、岡山大学温泉研究所6号泉の配湯管取り替え工事の際に、管内に著量の沈殿物が観察された。著者らは、この沈殿物について若干の検討を行ったので報告する。

2. 分析試料、試薬および方法

2-1 分析試料

岡山大学温泉研究所6号泉(以下6号泉と略す)は三朝川の右岸、山田地区内に在り、ポンプによって揚湯された温泉水は、医学部附属病院三朝分院までの約800mの距離を、NT-パイプ(フェノール性合成樹脂、φ50、東洋パイプ株式会社製)により輸送され(図1)、途中、本源泉より西方約300mの地点で2号泉水および3号泉水と合流し、タンク内に貯湯されている。

温泉水は、6号泉揚湯ポンプから直接採取し、分析した。

沈殿物は昭和38年に敷設された配湯管内に、約15年間にわたって沈積したものである。ポンプより約40mの長さの配湯管内から一括採取した沈殿物を乾燥後粉碎し、円錐四分法によって得られた試料を用いた。

2-2 試薬および方法

2-2-1 試薬

HCl, HNO₃, Na₂CO₃, および CaCO₃は、すべて試薬特級(和光純薬製)を用いた。金属元素標準溶液は原子吸光分析用標準溶液(和光純薬製)を0.01 N-HClあるいは0.01N-HNO₃で適宜希釈して用いた。

2-2-2 分析方法

温泉水および沈殿物中の元素の定性分析は、スペクト

ラスパン・プラズマ発光分光分析法(御船1978, 以下スペクトラスパン法と略す)および蛍光X線分析法により行った。

温泉水含有成分の定量分析は鉱泉分析指針(1978)によった。また、沈殿物はスペクトラスパン法および原子吸光分光分析法によった。

沈殿物に含まれる放射性元素は、オートラジオグラフィーおよびラジオラクトグラフィーにより確認し、放射能の測定は大倉電気製の振動容量型電位計を用いて行った。

3. 分析結果

3-1 温泉水(6号泉)の分析

3-1-1 定性分析

6号泉水は源泉温度75°C, 揚湯量52.9 l/min, pH 6.40, 蒸発残渣1274.9 mg/kgであった。

表1. 温研6号泉のスペクトラスパン発光分光分析法による定性分析

元素	波長(Å)	スペクトル強度	元素	波長(Å)	スペクトル強度
Li	3232.62 6103.64	+	Mn	2576.10 4030.76	+
B	2497.73 2496.78	+	Fe	3719.94 3745.56	+
Na	5889.95 5895.92	+++	Ni	3414.77 3492.96	+
Mg	2852.13 2795.53	++	Cu	3273.96 5218.20	±
Al	3961.53 3944.03	-	Zn	3345.02 3302.59	-
Si	2506.90	+	As	2288.12	+
P	2553.28	+	Sr	4215.52 4607.33	+
K	4044.14	++	Ba	4554.04 5535.55	+
Ca	4226.73 3933.67	++	Pb	4057.82 2833.07	-

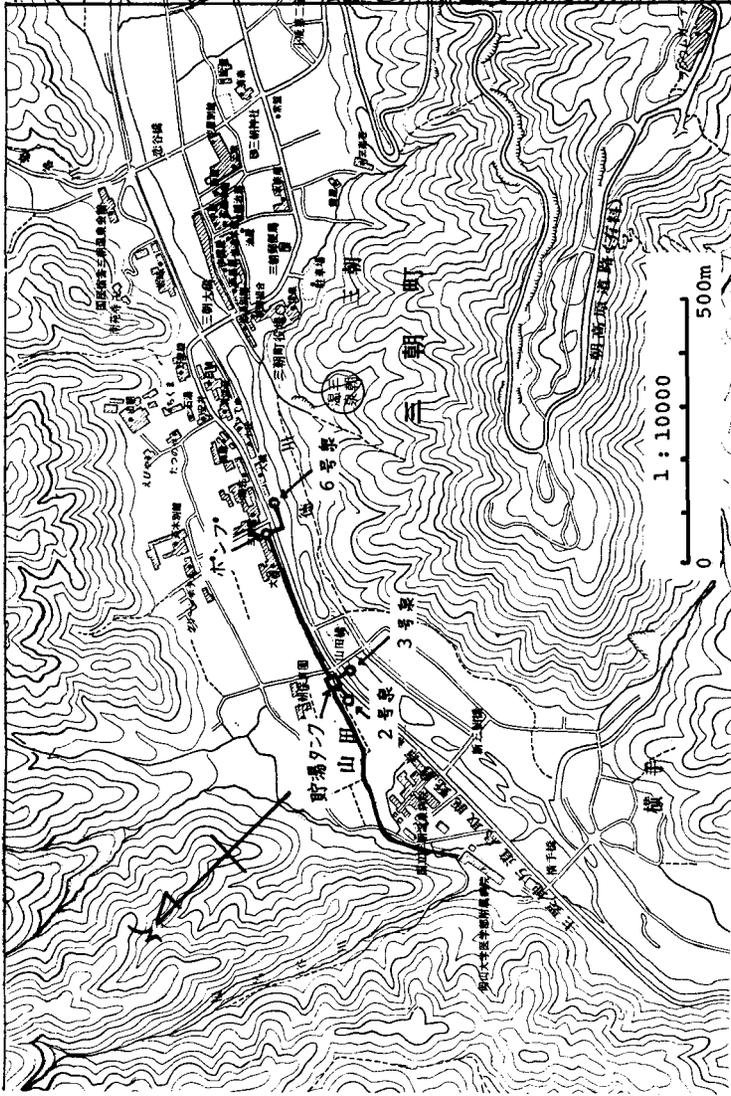


図 1. 岡大温研 6 号泉所在地図

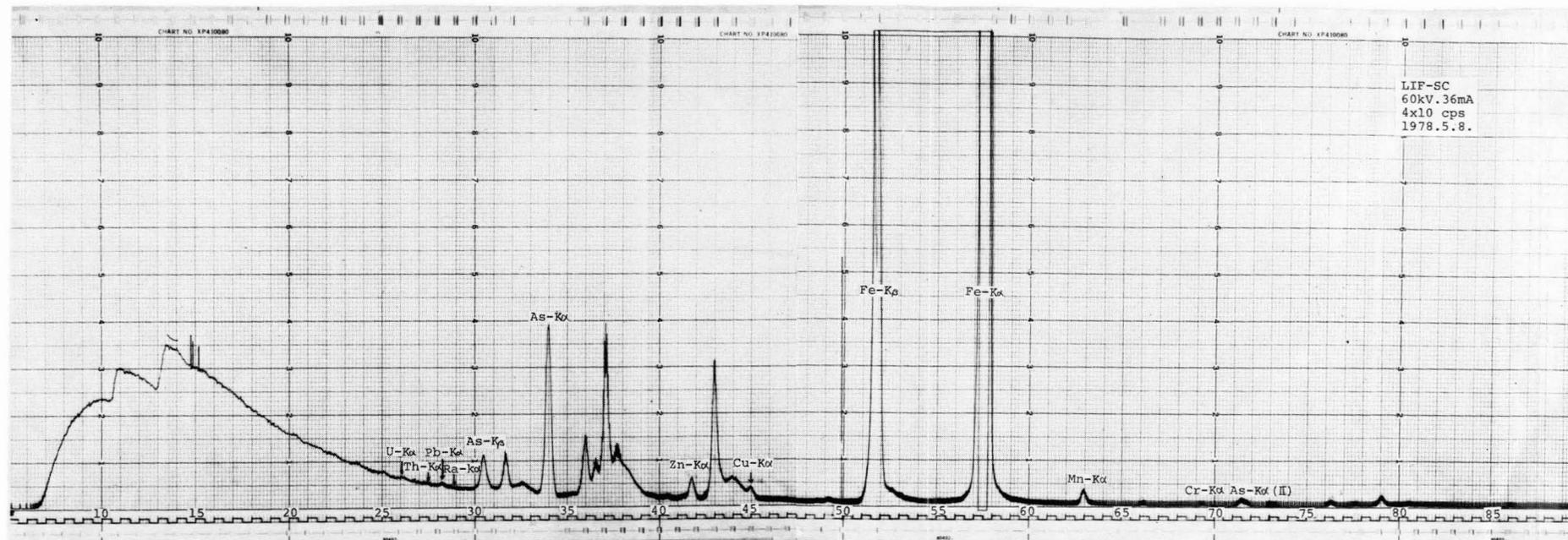


図 2-a 温泉沈殿物の蛍光X線分析
分光結晶：LiF，検出器：シンチレーションカウンター

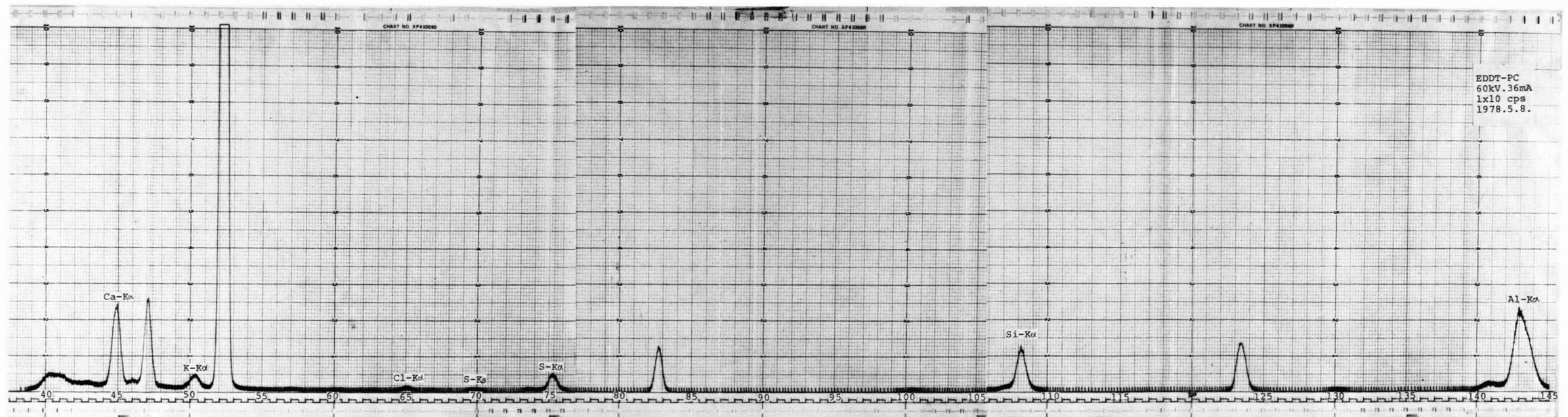


図 2-b 温泉沈殿物の蛍光X線分析
分光結晶：EDDT，検出器：比例計数管

温泉水200 mlを弱熱下で約10 mlに濃縮し、スペクトラspan法により、発光スペクトルをフィルム上に露光させ、その黒化度（発光強度）が（+）以上で示された元素はLi, B, Na, Mg, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, Ni, As, Sr, Baであった（表1）。

3-1-2 定量分析

温泉水1kg中の陽イオンは、Na⁺:400.4mg, K⁺:40.7 mg, Ca⁺⁺: 31.96 mg, Mg⁺⁺: 2.66 mg, で微量金属イオンとしては、Sr⁺⁺: 1.94 mg, Mn⁺⁺: 0.296 mg, Fe⁺⁺:0.173 mg, Zn⁺⁺: 0.030 mg, Cu⁺⁺: 0.003 mgであった。陰イオンは、Cl⁻: 482.3 mg, HCO₃⁻: 181.2 mg, SO₄⁻⁻:108.9 mgであった。ラドン含有量は59.84 ×10⁻¹⁰ Ci/kg (16.44 mache/kg)であった（表2）。

3-2 温泉沈殿物の分析

3-2-1 配湯管内の温泉沈殿物の外観

写真1は、6号線配湯管を切断した時の断面を示したもので、沈殿物は赤カッ色であった。

3-2-2 定性分析

沈殿物0.50 gを精秤し、conc. HNO₃ 5~8mlを加えて弱熱下で溶解後、蒸発乾固し、0.01 N-HNO₃で溶かして100 mlとした。その溶液についてスペクトラspan法により定性分析を行った結果、フィルム上の黒化度が（+）以上で示された元素はB, Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu, As, Sr, Baであった。また、蛍光X線分析法ではAl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb, Si, S, Clの存在が認められた（表3、図2-aおよびb）。

3-2-3 定量分析

定性分析で存在が認められた元素について、スペクトラspan法および原子吸光分光分析法により定量分析を行った。測定単位はmg/gで、その濃度はそれぞれ、Fe:508.70, As:26.40, Ca:7.85, Mn:2.00, Al:1.80, Na:1.66, Zn:1.33, K:0.80, Cu:0.67, Sr:0.47, Mg:0.35, Ba:0.33, B:0.30であった（表4）。

3-2-4 放射性元素の確認

配湯管内沈殿物について、オートラジオグラフィーを行った。管の切断断面をレントゲンフィルムに密接し、1, 2, 3週間感光させた。沈殿物の形にそって感光された（写真2）。更に、同じ管の断面についてラジオラクトグラフィを行った。本法は、管の切断面と感光紙の間に蛍光膜をはさみ感光させるものであり、20時間の露出で、α線を放出する放射性元素の存在が認められた（写真3）。

3-2-5 ラジウムの定量

沈殿物中に含有される放射性元素のうちラジウム（Ra）について定量を行った。すなわち沈殿物0.50 gにNa₂CO₃およびCaCO₃を加え図3に示す如く、アルカリ溶解により処理し、振動容量型の電位計により測定した結果、320.5×10⁻¹² g/g (313.0×10⁻¹² Ci/g)であった（図3）。

4. 考按

三朝温泉の温泉沈殿物は酸化鉄（Fe₂O₃）、マンガント土（MnO₂）、石灰華（CaCO₃）、珪華（SiO₂）を主成分

表 2. 三朝温泉（岡山大学温泉研究所6号泉）分析表

所在地：鳥取県東伯郡三朝町山田

泉質：含弱放射能一ナトリウム一塩化物泉

源泉温度：75°C（気温26°C）

測定年月日：1978.5.24

pH：6.40（24°C）

揚湯量：52.9 l/min

蒸発残渣：1274.9 mg/kg

比重：1.00093

Cation	mg/kg	millival	millival%	Anion	mg/kg	millival	millival%
Na ⁺	400.4	17.467	88.71	Cl ⁻	482.3	13.61	72.20
K ⁺	40.7	1.023	5.20	SO ₄ ⁻⁻	108.9	2.27	12.04
Ca ⁺⁺	31.96	0.917	4.66	HCO ₃ ⁻	181.2	2.97	15.76
Mg ⁺⁺	2.66	0.219	1.11		772.4	18.85	100.00
Sr ⁺⁺	1.94	0.0443	0.23	HBO ₂ (meta) 31.8			
Mn ⁺⁺	0.296	0.01078	0.05	Rn 59.84×10 ⁻¹⁰ Ci/kg (1978.6.29)			
Fe ⁺⁺	0.173	0.006196	0.03	(16.44 mache/kg)			
Zn ⁺⁺	0.030	0.000919	0.005				
Cu ⁺⁺	0.003	0.000094	0.0005				
	477.76	19.69	100.00				

表 3. 配湯管内温泉沈殿物の定性分析

元素	スペクトラスパン 発光分析法		蛍光X線分析法	元素	スペクトラスパン 発光分析法		蛍光X線分析法
	波長(Å)	スペクトル 強度			波長(Å)	スペクトル 強度	
Li	3232.61 6103.64	—		Ni	3414.77 3492.96	—	
B	2497.73 2496.78	+		Cu	3273.96 5218.20	+	Kα+
Na	5889.95 5895.92	++		Zn	3345.02 3302.59	—	Kα+
Mg	2852.13 2795.53	++		As	2288.12	+	Kβ Kα KαIII+++
Al	3961.53 3944.03	++	Kα+	Sr	4215.52 4607.33	++	
Si	2506.90	—	Kα+	Mo	3798.25	—	
P	2553.28	—		Cd	3261.06 2288.02	—	
K	4044.14	+	Kα+	Sn	2839.99 3262.33	—	
Ca	3933.67 4226.73	++	Kα++	Ba	4554.04 5535.55	+	
Cr	4254.35 5208.44	—	Kα±	Au	2675.95	—	
Mn	2576.10 4030.76	++	Kα+	Pb	4057.82 2833.07	±	Kα±
Fe	3719.94 3745.56	++	Kα Kβ+++++	S	—	—	Kα Kβ+
Co	3453.51 3529.81	—		Cl	—	—	Kα+

表 4. 温泉沈殿物中の金属元素の定量分析

No.	元素	測定法	測定値 (mg/g)
1	Fe	AAS	508.70
2	As	SPES	26.40
3	Ca	AAS	7.85
4	Mn	AAS	2.00
5	Al	SPES	1.80
6	Na	SPES	1.60
7	Zn	AAS	1.33
8	K	SPES	0.80
9	Cu	AAS	0.67
10	Sr	SPES	0.47
11	Mg	AAS	0.35
12	Ba	SPES	0.33
13	B	SPES	0.30

AAS : 原子吸光分光分析法

SPES : スペクトラスパンプラズマ発光分光分析法

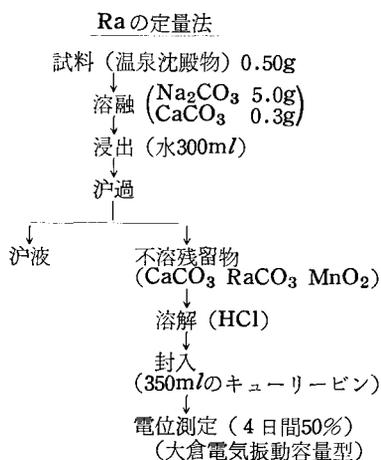


図 3. 温泉沈殿物中 Ra の定量

とするものの存在が報告されている(芦沢 1952, 斉藤 1957, 1976)。今回、著者らが検索した配湯管内の温泉沈殿物は、酸化鉄を主成分とするもので、鉄に次いでヒ素の含有量が高いことが注目された。三朝温泉の酸化鉄を主成分とする温泉沈殿物の場合、芦沢(1952)は0.3

9%前後の、阪上(1960)は2.7%のヒ素が、それぞれ濃縮沈殿されていたと報じている。鉄質の温泉沈殿物中のヒ素は、温泉水中の鉄イオンが水酸化鉄として沈殿する時の共沈物と考えられている(芦沢 1952)。

放射能泉の温泉沈殿物中のラジウム含有量は、特に鉄質沈殿物(Fe_2O_3)、マンガン質沈殿物(MnO_2)に高い放射能が認められており、その理由として岩崎ら(1951)によれば、温泉水中のラジウムは鉄あるいはマンガンと共沈し、更にその沈殿物はラジウムを吸収沈殿せしめると説明している。

三朝温泉の温泉沈殿物中のラジウム含有量についての諸家の報告を引用し比較すると、表5の如くである。す

表5. 三朝温泉・温泉沈殿物中 Ra の含有量

温泉名	Ra含量(相当量)(g/g)	年	報告者
岡大温研6号泉 (配湯管内)	320.5×10^{-12} (313×10^{-12} Ci/g)	1979	本報告
OTR (大橋天然霊泉)	11800×10^{-12}	1957	斎藤
松原の湯	6700×10^{-12}	1957	〃
岡大温研飲泉場	6.24×10^{-12}	1974	森永

なわち、斎藤(1957, 1976)はOTR(大橋天然霊泉)に産した沈殿物はマンガンを、松原の湯では水酸化鉄を、それぞれ主成分とし、ラジウム含有量は、前者では 11800×10^{-12} g/g、後者では 6700×10^{-12} g/gであったと報じ、森永(1974)は分院の飲泉場の白色の温泉沈殿物には 6.24×10^{-12} g/g相当量のラジウムを含有していたと報告している。本報告の沈殿物中のラジウム含有量は 320.5×10^{-12} g/gで、松原の湯に次ぐものであった。なお、沈殿物中のラジウム含有量の差異は主要成分の種類の違いに加えて、沈殿物の成長時間(あるいは成長速度)の影響も無視できない一因と思われる。

5. 結語

三朝温泉にある岡山大学温泉研究所6号線の配湯管内に沈積した温泉沈殿物は、酸化鉄を主成分とし、ヒ素の濃縮沈殿が見られた。

沈殿物には、 α 線を放出する放射性元素の存在が認められ、含有される放射性元素のうちラジウムについて定量したところ 320.5×10^{-12} g/gであった。

謝辞、オートラジオグラフィを行うに当たり、ご協力をいただいた岡山大学医学部附属病院三朝分院放射線科 龜山恒雄放射線技官に深謝する。

6. 文献

芦沢 峻(1952), 三朝温泉の化学的研究(第16報)温泉沈殿物について. 岡大温研報, **6**, 4-11.

早瀬一(1957), 三朝附近の花崗岩の放射能的特徴と三朝温泉沈殿物の放射能. 岡大温研報, **18**, 3-10

岩崎岩次, 松田文雄(1951), 強放射能線の地球化学的研究. 日化誌, **72**, 94-100.

御船政明(1978) スペクトラスパン・プラズマ発光分光光度計の温泉化学領域への応用. 温泉工学会誌, **12**, 105-118.

森永寛(1974), 放射能泉の医学, 温泉科学, **25**, 45-54.

斎藤信房(1957), 本邦の温泉沈殿物, 特に放射能性沈殿物について, 岡大温研報, **18**, 28-30.

斎藤信房(1976), 放射性温泉沈殿物について. 温泉科学, **27**, 31-35.

阪上正信(1960), 鳥取県三朝温泉水中のヒ素, ゲルマニウム, セレン — ならびに温泉水中のリン酸イオンの定量法について. 日化誌, **81**, 242-246.

環境庁自然保護局監修, 鉱泉分析法指針(改訂). 温泉工学会, 1978年5月.

STUDIES ON SINTER DEPOSIT IN MISASA RADIOACTIVE HOT SPRINGS.

by Katsushi FURUNO, Junko TETSUMOTO, Hiroshi MORINAGA. *Division of Internal Medicine, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University.* Hiroko AOKI, Masaaki MIFUNE. *Okayama University Hospital Misasa Branch.* Satoru FUKUSHIMA, Hiroaki WADA. *Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Mining and Ore Processing Division Ningyo-Toge Works.*

Abstract: Sinter deposit in a distributing pipe used for about fifteen years in Misasa radioactive hot springs was investigated.

The results were as follows;

1. The metal elements in this deposit were qualitatively analysed by spectraspan plasma emission spectrophotometry (SPES), by fluorescent X-ray spectrometry, and following elements were detected; B, Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu,

Zn, As, Sr, Ba and Pb.

2. The metal elements in this deposit were quantitatively analysed by SPES and atomic absorption spectrophotometry, and following elements were determined ; Fe : 508.7, As : 26.40, Ca : 7.85, Mn : 2.00, Al : 1.80, Na : 1.60, Zn : 1.33, K : 0.80, Cu : 0.67, Sr : 0.47, Mg : 0.35, Ba : 0.33

and B : 0.30 mg per gram. The color of this deposit was red brown, and the main component was ferric oxide.

3. Radioactive elements in this deposit were detected by autoradiography and radioluxography. Among the radioactive elements, concentration of radium was $320.5 \times 10^{-12} \text{g/g}$ ($313.0 \times 10^{-12} \text{Ci/g}$).

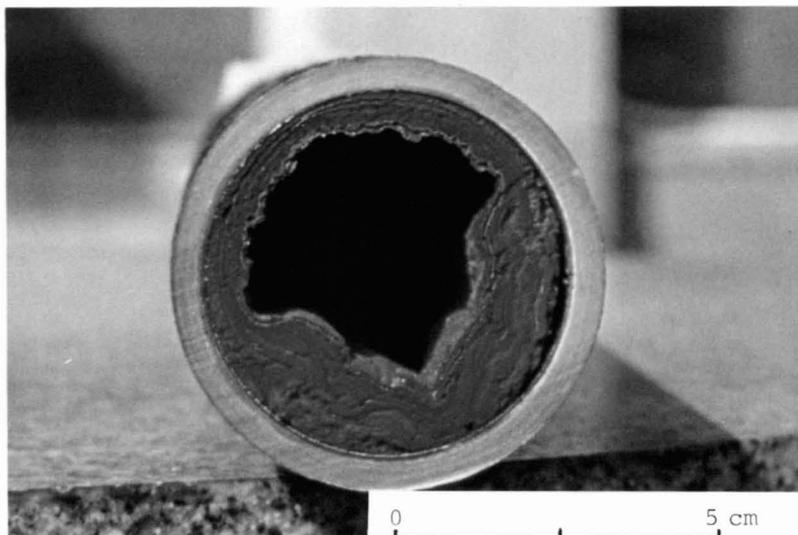


写真 1.
岡山大学温泉研究所 6 号泉水の配湯管内の温泉沈殿物

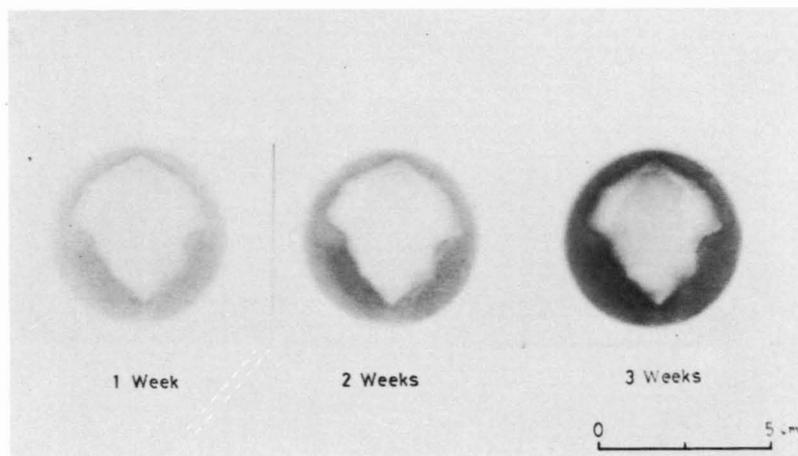


写真 2.
温泉沈殿物のオートラジオグラフィ

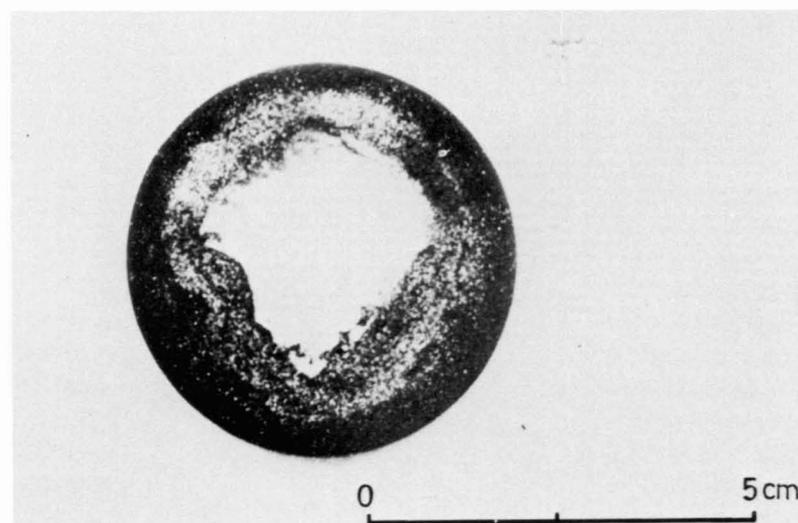


写真 3.
温泉沈殿物のラジオソクソグラフィ。沈殿物中に白くみえるのが α 線の軌跡である。