

三朝温泉水配管内の温泉沈殿物について (続報)

古野 勝志・御 舩 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

(1981年1月5日受付)

1. はじめに

三朝温泉は含放射能—ナトリウム—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), 森永 (1974) 等の報告がある。更に、著者らは前報 (古野ら 1979) で岡山大学温泉研究所6号泉源泉脇の揚湯ポンプ附近の配湯管内より得られた赤カッ色の酸化鉄を主成分とする温泉沈殿物について報告した。今回は昭和55年 (1980) 6月岡山大学医学部附属病院三朝分院の増築工事に際し、貯湯タンクより約400 m 末端、すなわち分院敷地内の温泉配湯管内より得た沈殿物および、同敷地内の三朝宿泊所浴槽上部の温泉水流入入口附近に認められた沈殿物について若干の検討を行ったので、その成績について報告する。

2. 試料、試薬および分析方法

2-1. 試料

岡山大学温泉研究所および岡山大学医学部附属病院三朝分院で使用されている温泉水 (岡山大学温泉研究所泉) は2号泉水, 3号泉水および6号泉水が貯湯タンクで合流し, NTパイプ (東洋パイプ株式会社) により輸送されている (図1)。温泉沈殿物は貯湯タンクより約400 m 末端で, 布設以来約17年間を経過した分院敷地内の配湯管が故障した際に, 長さ約10 m の管内より一括採取した沈殿物を試料番号1とした。また, 同敷地内の三朝宿泊所の浴槽上部の温泉水流入入口附近に, 昭和44年布設以来約11年間にわたって附着沈殿した黒色および白色の2種類の沈殿物を採取し, それぞれ試料番号2, 3とした。なお, いずれの試料も乾燥後粉碎し用いた (表1)。

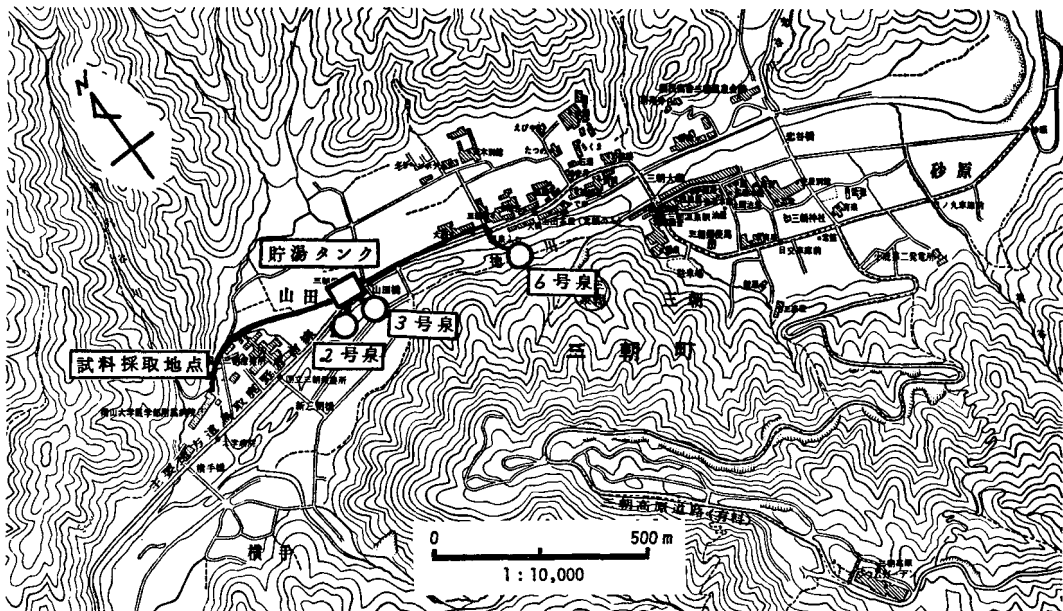


図1. 岡山大学温泉研究所泉の源泉と試料採取地点

表1. 温泉沈殿物の試料概要

試料番号	採取場所	外観	沈積期間
No. 1	温泉配湯管内	黒色	約17年間
No. 2	浴槽上部の温泉水 流入口附近	〃	約11年間
No. 3	〃	白色	〃

2-2. 試薬および分析方法

2-2-1. 試薬

HCl, HNO₃, Na₂CO₃ および CaCO₃ 等はすべて試薬特級(和光純薬)を用いた。金属元素標準溶液は原子吸光分析用標準溶液(1000 ppm, 和光純薬)を0.01 N-HCl あるいは0.01 N-HNO₃ で適宜希釈して用いた。

2-2-2. 分析方法

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。

温泉水中の含有成分の定量分析は鉱泉分析法指針(温泉工学会 1978)によった。また、沈殿物中の各元素の定量分析はスペクトラスパン法, 原子吸光分析法および蛍光分析法により行った。沈殿物中の放射性元素の定性はオートラジオグラフィにより, 含有されている放射性元素のうちラジウム(Ra)の定量は, アルカリ溶融法により Ra を分離し, キュリーービーンに封入後, 大倉電気製の振動容量型電位計により行った。

3. 分析結果

3-1. 温泉水(岡大温研泉)の分析

表2. 岡山大学温泉研究所泉水の定性分析

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	3232.6 6103.6	++	Mn	2576.1 4030.8	+
B	2497.7 2496.8	+	Fe	3719.9 3745.6	+
Na	5890.0 5895.9	+++	Ni	3414.8 3493.0	-
Mg	2852.1 2795.5	+	Cu	3274.0 5218.2	+
Al	3961.5 3944.0	+	As	2288.1	-
Si	2506.9	-	Sr	4215.5 4607.3	++
P	2553.3	-	Mo	3798.3	-
K	4044.1	++	Cd	3261.1 2288.0	-
Ca	4226.7 3933.7	+++	Sn	2840.0 3262.3	-
Cr	4254.4 5208.4	-	Ba	4554.0 5535.6	+

(スペクトラスパン法)

3-1-1. 定性分析

泉温 48°C, pH 6.8, 比重 1.0007, 蒸発残渣 1116 mg/kg の温泉水 200 ml を弱熱下で約 10 ml に濃縮し, スペクトラスパン法により, 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, 原子番号順に Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba であった(表2)。

3-1-2. 定量分析

温泉水 1 kg 中の陽イオンは Na⁺: 325.5 mg, K⁺: 17.2 mg, Ca⁺⁺: 26.0 mg, Mg⁺⁺: 3.0 mg, Mn⁺⁺:

表3. 岡山大学温泉研究所泉の分析表

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							
pH: 6.8 比重: 1.0007							
蒸発残渣: 1116 mg/kg 測定年月: 1978.5.							
Cation	mg/kg	millival	millival%	Anion	mg/kg	millival	millival%
Na ⁺	325.5	14.16	87.62	Cl ⁻	379.6	11.22	65.01
K ⁺	17.2	0.44	2.72	SO ₄ ⁻⁻	134.5	2.80	16.22
Ca ⁺⁺	26.0	1.30	8.04	HCO ₃ ⁻	197.6	3.24	18.77
Mg ⁺⁺	3.0	0.25	1.55				
Mn ⁺⁺	0.2	0.01	0.06				
	371.99	16.16	100.00		711.7	17.26	100.00
				Rn: 58.0×10 ⁻¹⁰ Ci/kg			
				(15.95 Mache/kg)			
				Ra: 10.7×10 ⁻¹² Ci/kg			

0.2mgであった。陰イオンは Cl^- : 379.6mg, SO_4^{--} : 134.5mg, HCO_3^- : 197.6mgであった。ラドン (Rn) は 58.0×10^{-10} Ci/kg (15.95 ME), ラジウム (Ra) は 10.7×10^{-12} Ci/kgであった (表3)。

3-2. 温泉沈殿物の分析

3-2-1. 温泉沈殿物の外観

写真1は配湯管内の沈殿物 (試料 No. 1) を示した。黒色で附着量は平均 7.6 mg/cm^2 であった。写真2は浴槽上部の温泉水流入口附近に附着した沈殿物で、温泉水の流れに添って附着している黒色沈殿物 (試料 No. 2) と、その両脇の白色沈殿物 (試料 No. 3) の2種類である。

3-2-2. 温泉沈殿物の定性分析

沈殿物 1.0g を精秤し、 conc-HNO_3 10~15ml を加えて弱熱下で溶解後、蒸発乾固し 0.01 N-HNO_3 で溶かして 100ml とした。その溶液についてスペクトラスペン法により定性分析を行った結果、フィルム上の黒化度が (+) 以上で検出された元素は、試料 No. 1 は Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba, 試料 No. 2 は Na, Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Sr, Ba, 試料 No. 3 は B, Na, Mg, Al, Ca, Mn, Fe, As, Sr, Ba であった。

また、蛍光X線分析法では試料 No. 1 は Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Ba, Pb, 試料 No. 2 は Si, Ti, K, Ca, Mn, Cl, Fe, Cu, Zn, As, Sr, Ba, Pb, 試料 No. 3 は Si, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ba, の各元素がそれぞれ検出された (表4, 5)

3-2-3. 温泉沈殿物の定量分析

定性分析で存在が認められた元素のいくつかについて定量分析を行い、その結果を表6に示した。試料 No. 1, No. 2 は Mn 化合物を、No. 3 は Ca 化合物をそれぞれ主成分とする沈殿物であった。

3-2-4. 放射性元素の確認

沈殿物3試料についてオートラジオグラフィーを行った。試料 No. 1 は配湯管の切断面を、試料 No. 2 および No. 3 は、それぞれ 1g の粉体を少量の溶融した固型パラフィンで固め、直径 2.5cm の円盤状としてレントゲンフィルムに密接させた。その結果、いずれの試料も沈殿物の型にそって感光され、放射性元素の存在が確認された (写真 3-a, -b)

3-2-5. 放射性元素 (Ra) の定量

沈殿物中に含有されている放射性元素のうち Ra について定量を行った。試料 No. 1, No. 2 および No. 3

表4. スペクトラスペン法による温泉沈殿物の定性分析

元素	波長 (Å)	スペクトル強度 試料			元素	波長 (Å)	スペクトル強度 試料		
		No. 1	No. 2	No. 3			No. 1	No. 2	No. 3
Li	3232.6	—	—	—	Co	3453.5	—	—	—
	6103.6	—	±	—		Ni	3414.8	—	—
B	2497.7	—	—	+	Cu		3493.0	—	—
	2496.8	—	—	+		Zn	3274.0	++	—
Na	5890.0	+++	++	+++	As		5218.2	—	—
	5895.9	+++	++	+++		Sr	3245.0	—	—
Mg	2852.1	+	++	++	Mo		3302.6	—	—
	2795.5	+	+++	++		Cd	2288.1	—	—
Al	3961.5	±	++	+	Sn		4215.5	—	++
	3944.0	±	++	+		Ba	4607.3	+	++
Si	2506.9	—	—	—	Au		3798.3	+	—
P	2553.3	—	—	—		Pb	3261.1	—	—
K	4044.1	—	+	—	Fe		2288.0	—	—
Ca	3933.7	++	+++	+++		Ba	2840.0	—	—
	4226.7	++	+++	+++	Au		3262.3	—	—
Cr	4254.4	—	—	—		Pb	4554.0	++	++
	5208.4	—	—	—	Au		5535.6	++	++
Mn	2576.1	+++	+++	++		Pb	2676.0	—	—
	4030.1	+++	+++	++	Pb		4057.8	—	—
Fe	3719.9	++	++	+		Pb	2833.1	—	±
	3745.6	++	++	+					

表5. 蛍光X線分析法による温泉沈殿物の定性分析

元素	試 料			元素	試 料		
	No. 1	No. 2	No. 3		No. 1	No. 2	No. 3
Al	K α			Ni			
Si		K α	K α	Cu	K α , K β	K α^{++} , K β	K α , K β
P				Zn	K α_2	K α^{++}	K α
S			K α	As	K $\alpha_{1.2}^{++}$, K β_1	K α , K α_{12n} K β_1	K α , K β , K α_{2n}
Cl		K α	K α , K β	Rb			K α
K	K α	K α^{++}	K α	Sr	K α_1^{++} , K β_1 , K β_2	K α^{++} , K β_2	K α^{++} , K β_1 K β_2 , K β_{2n}
Ca	K α	K α	K α^{+++}	Mo	K α_1		K α
Ti		K α		Cd			
Cr				Sn			
Mn	K α^{+++} , K β^{+++}	K α^{+++} , K β^{+++}	K α , K β	Ba	K α_1^{++} , K β_1 L α_1 , L $\beta_{1.2.3}$	K α^{++} , K β_1 L α_1 , L $\beta_{1.2.3}$	K α
Fe	K α^{+++} , K β^{++}	K α^{+++} , K β	K α , K β	Au			
Co				Pb	L β_1	L α , L β	

表7. 三朝温泉の温泉沈殿物中の Ra 含有量

温 泉 名	主 成 分	Ra 含有量 (Ci/g)	年	報 告 者
岡山大温研泉				
配湯管内 (試料No.1)	MnO ₂	3.41×10 ⁻⁸	1981	本報告 (古野ら)
浴 槽 (試料No.2)	"	4.70×10 ⁻⁹	"	"
" (試料No.3)	CaCO ₃	2.36×10 ⁻¹¹	"	"
OTR (大橋天然温泉)	MnO ₂	1.18×10 ⁻⁸	1957	齊 藤
松 原 の 湯	Fe ₂ O ₃	6.70×10 ⁻⁹	"	"
岡山大温研飲泉室	CaCO ₃	6.24×10 ⁻¹²	1974	森 永
岡山大温研 6 号泉 (配管内)	Fe ₂ O ₃	3.13×10 ⁻¹⁰	1979	古 野 ら

表6. 温泉沈殿物の金属元素の定量分析

No.	元素	測定法	試 料		
			No. 1	No. 2	No. 3
1	Mn	AAS	411.6	248.2	1.7
2	Fe	AAS	65.7	28.5	0.6
3	Ba	SPES	20.0	15.6	0.2
4	C	AAS	11.9	25.0	275.2
5	Na	ES	5.7	9.3	18.7
6	Cu	AAS	4.5	5.4	0.1
7	Mg	AAS	1.4	10.5	12.4
8	K	ES	4.2	4.9	5.0
9	Sr	ES	2.9	7.4	32.4
10	Zn	AAS	2.6	3.3	0.8

SPES : スペクトラスパン蛍光分析法 測定値: mg/g

AAS : 原子吸光分析法

ES : 蛍光分析法

に含有されている Ra は、それぞれ 3.41×10⁻⁸ Ci/g, 4.70×10⁻⁹ Ci/g そして 2.36×10⁻¹¹ Ci/g であった。

4. 考按

三朝温泉の温泉沈殿物は酸化鉄 (Fe₂O₃), マンガン土 (MnO₂), 石灰華 (CaCO₃) そして珪華 (SiO₂) を主成分とするものの存在が報告されている (芦沢 1952, 齊藤 1957, 1976, 古野 1979). 著者らは前報 (古野ら 1979) で湧出口に近い所, すなわち揚湯ポンプ附近の配湯管内より得た鉄化合物 (Fe₂O₃) を主成分とする沈殿物について報告したが, 今回の 3 試料はいずれも源泉より 500~800 m 末端, 従って貯湯タンクより 400 m 末端にて得られたものであり, その主成分は Mn 化合物あるいは Ca 化合物であった. 岩崎 (1951) は池田鉱泉 1 号泉において, 沈殿物の生成は鉱泉水が湧出した後, 先ず鉄が多く沈殿し, その後カルシウム塩が沈殿すると報じ

ている。また鈴木ら (1980) は伊香保温泉において温泉沈殿物の引湯による化学組成の変化について検討し、源泉附近の沈殿物中には鉄化合物 (Fe_2O_3) が多く、マンガン化合物は少ないが、700 m 末端では鉄化合物は減少し、逆にマンガン化合物が増加していたと報告している。

三朝温泉の沈殿物中の Ra 含量について諸家の報告を引用し表 7 に示したが、いずれも Ra 含量は鉄化合物 (Fe_2O_3) あるいはマンガン化合物 (MnO_2) を主成分とするものに多く含有されている。本報告の試料 No. 1 (配湯管内沈殿物) および No. 2 (浴槽の温泉水流入口附近) はいずれもマンガン化合物を主成分とする黒色の沈殿物であった。特に試料 No. 1 の Ra 含量は高く、現在までに報告されている三朝温泉の温泉沈殿物中最も高値であった。試料 No. 3 (浴槽の温泉水流入口附近に附着) はカルシウム化合物が主成分であり、Ra 含量は他に比べて低値であった。

試料 No. 1, No. 2 においてバリウムが、それぞれ 20.0 mg/g として 15.6 mg/g 含有されていた。三朝温泉の温泉沈殿物で、現在のところバリウム含有についての報告は見あたらぬ。秋田県玉川温泉より得られた、放射性元素を含み北投石として知られている温泉沈殿物の主成分はバリウムおよび鉛化合物である (斉藤 1970, 1976)。また岩崎 (1969) は、放射能泉の温泉沈殿物生成に関しモデル実験を行ない、バリウム塩は Ra の濃縮沈殿を起こすことを報告している。三朝温泉の温泉沈殿物生成において Ra 共沈におよぼすバリウムの役割については今後、更に検討を必要とする課題である。

5. 結語

三朝温泉にある岡山大学温泉研究所泉の源泉より 500 ~ 800 m 末端の岡山大学三朝分院敷地内の配湯管および浴槽 (岡山大学三朝宿泊所) に沈積附着した温泉沈殿物について検討を行ない以下の成績を得た。

- ① 配湯管内より得た沈殿物はマンガン化合物を主成分とし、Ra 含量は 3.41×10^{-8} Ci/g であった。
- ② 浴槽の温泉水流入口附近より 2 種類の沈殿物が得られ、主成分はそれぞれマンガン化合物 (黒色) およびカルシウム化合物 (白色) で、Ra 含量は 4.70×10^{-9} Ci/g および 2.36×10^{-11} Ci/g であった。
- ③ 配湯管内 (試料 No. 1) および浴槽 (試料 No. 2) より得たマンガン化合物を主成分とする沈殿物中にはバリウムが 20.0 mg/g および 15.6 mg/g と比較的多量に含まれていたことが注目された。

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.
- 古野勝志, 鉄本潤子, 青木宏子, 御船政明, 森永 寛, 福島 覚, 和田洋明 (1979), 温泉水配湯管内の温泉沈殿物について, 岡大温研報, **48**, 25-33.
- 早瀬一一 (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.
- 岩崎岩治, 松田文雄 (1951), 強放射能泉の地球化学的研究, 日化誌, **72**, 94-100.
- 岩崎岩治 (1969), 温泉中のラジウム (^{226}Ra) の分布と強放射能泉の生成機構, 温泉工学, **7**, 16-24.
- 森永 寛 (1974), 放射能泉の医学, 温泉科学, **25**, 45-54.
- 斉藤信房 (1957), 本邦の温泉沈殿物, 特に放射性沈殿物について, 岡大温研報, **18**, 28-30.
- 斉藤信房 (1970), 玉川温泉および三朝温泉の放射性沈殿物について, 地学研究, **21**, 387-392.
- 斉藤信房 (1976), 放射性温泉沈殿物について, 温泉科学, **27**, 31-35.
- 鈴木勲子, 酒井幸子 (1980), 伊香保温泉沈殿物の引湯による化学組成の変化, 第 33 回日本温泉科学会講演要旨, pp 25, (鳥取県三朝温泉)
- 鉱泉分析法指針 (1978), 環境庁自然保護局監修, 温泉工学会。

STUDIES ON SINTER DEPOSITS IN MISASA RADIOACTIVE HOT SPRINGS (2ND REPORTS)

By Katsushi FURUNO, Masaaki MIFUNE and Hiroshi MORINAGA. *Division of Internal Medicine, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University.*

Satoru FUKUSHIMA and Hiroaki WADA. *Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation Mining and Ore Processing Ningyotoge Workes.*

Abstract : Qualitative and quantitative analysis of sinter deposits in a distributing pipe used for seventeen years (Sample No.1) and adhere to bathtub wall for eleven years (Sample No. 2 and Sample No.3) in Misasa radioactive hot springs were investigated.

The results were as follows ;

(1) The color of deposits of Sample No.1 and Sample No. 2 was black and the color of deposits of Sample No.3 was white.

The metal elements in these deposits were qualitative analysed by spectraspan plasma emission spectrophotometry (SPES) and by fluorescent X-ray spectrometry. Following elements were detected, in Sample No.1 : Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Cu, As, Sr, Ba, Mo, and Pb, in Sample No. 2 : Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sr, Ba, Pb and Cl and in Sample No. 3 : Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ba, S, and Cl.

(2) The metal elements in these deposits were quantitative analysed by SPES, atomic absorption spectrophotometry and emission spectrophotometry.

Following elements were determined, in Sample No. 1 ; Mn : 411.6, Fe : 65.7, Ba : 20.0, Ca :

11.9, Na : 5.7, Cu : 4.5, K : 4.2, Sr : 2.9, Zn : 2.6, Mg : 1.4, in Sample No. 2 ; Mn : 248.2, Fe : 28.5, Ba : 15.6, Ca : 25.0, Mg : 10.5, Na : 9.3, Cu : 5.4, K : 4.9, Sr : 7.4, Zn : 3.3, and in Sample No. 3 ; Ca : 275.2, Sr : 32.4, Mg: 12.4, Na: 18.7, K: 5.0, Mn: 1.7 and Fe: 0.6 mg per gram.

The main components of these deposits were manganese compounds (Sample No.1 and Sample No. 2) and calcium compounds (Sample No. 3).

Qualitative and quantitative analysis of barium in sinter deposits of Misasa spa was done by authors for the first time.

(3) Radioactivity in these deposits were observed by autoradiography. Among the radioactive elements, concentration of radium were 3.41×10^{-8} Ci/g (Sample No.1), 4.70×10^{-9} Ci/g (Sample No. 2) and 2.36×10^{-11} Ci/g (Sample No. 3), respectively.

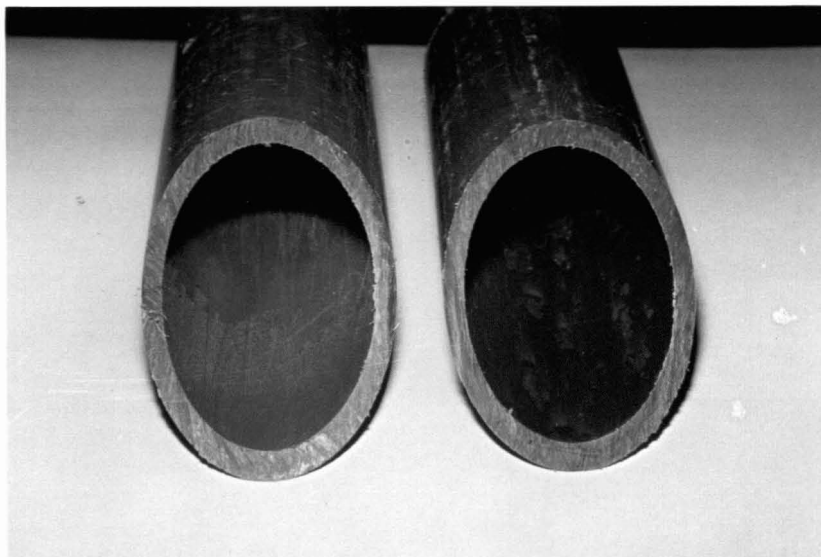


写真 1. 温泉配湯管内の沈殿物（試料 No. 1, 左は対照）

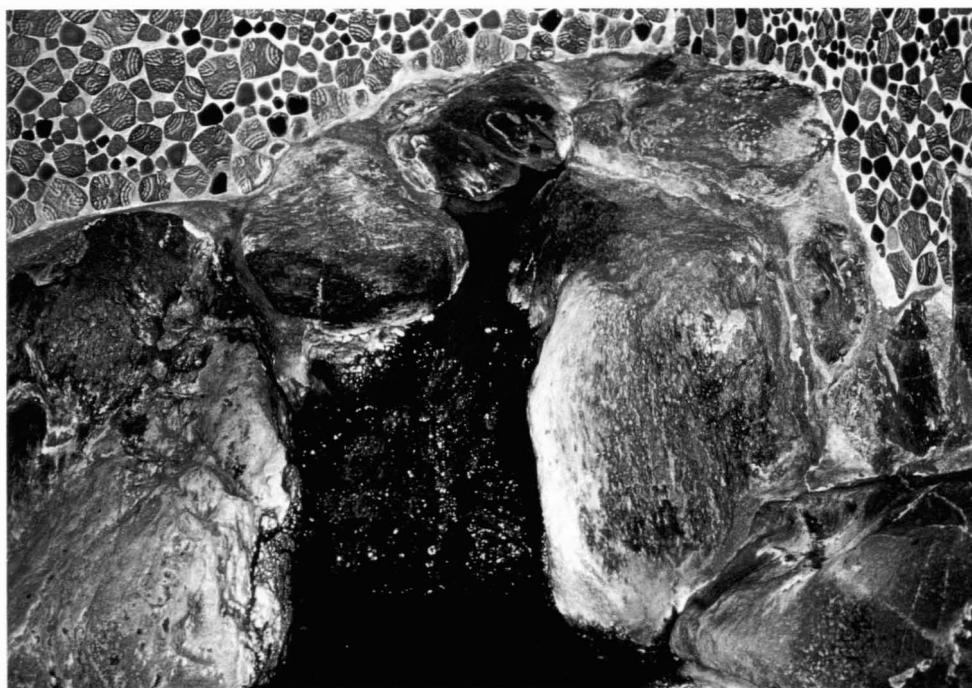
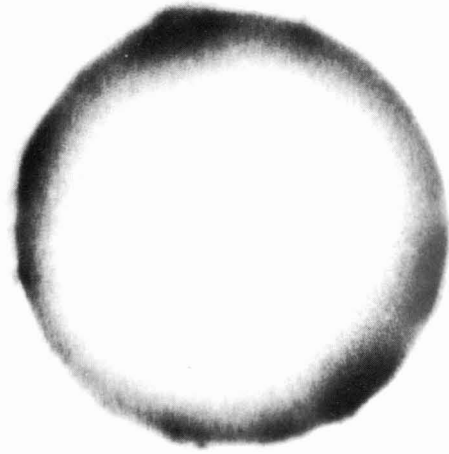


写真 2. 浴槽上部の温泉水流入口附近に附着した温泉沈殿物（中央の黒色部が試料 No. 2, その両脇の白色部が試料 No. 3）

オートラジオグラフィー

(レントゲンフィルム：サクラAタイプ)

時間：48時間

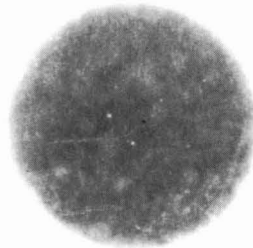
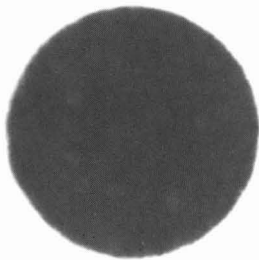


0 5 cm

写真3-a. 温泉沈澱物(試料 No. 1)のオートラジオグラフィー

試料 No. 2
4日間

試料 No. 3
3週間



0 2.5 cm

写真3-b. 温泉沈澱物(試料 No.2, No. 3)のオートラジオグラフィー