

◎原 著

三朝温泉水配管内の温泉沈殿物について

(第3報) (付三朝分院飲泉水分析)

御船 政明, 妹尾 敏伸¹⁾

岡山大学医学部附属病院三朝分院中央検査部

¹⁾岡山大学医学部附属環境病態研究施設(指導: 森永 寛教授)

要旨 鳥取県三朝温泉岡大源泉の配湯管内の温泉沈殿物について既に報告されているが、今回採取した黒色の温泉沈殿物について発光分析法による定性分析を行ったところ、強放射性鉱物である北投石の主成分のBaが高濃度に検出されたので、岡大源泉(飲泉)水および沈殿物中の主要成分および放射能について調査した。

温泉水のpHは6.97, Rn-222濃度は190.9 Bq./kgで, Mn, Fe, Baの濃度は夫々0.011, 0.018, 0.021 (mg/kg)であり, 泉質は弱放射能-ナトリウム-塩化物泉に該当した。

沈殿物中の主要成分はMn, Fe, Baで, その濃度は夫々363.5, 148.0, 69.6 mg/gであり, このBa濃度は三朝温泉の温泉沈殿物中最高濃度であった。しかしRa-226濃度は, 既報程度の 3.30×10^{-8} Ci/kgであった。

キーワード: 三朝温泉, 温泉沈殿物, バリウム, ラジウム, ラドン

Misasa hot springs, Thermal sinter deposits, Barium, Radium, Radon.

緒 言

三朝温泉には約90の源泉があり, それらの泉質は, 主として含放射能-ナトリウム-塩化物泉あるいは含放射能-ナトリウム-塩化物-炭酸水素泉に分類される。三朝温泉の温泉沈殿物については, 芦沢¹⁾, 早瀬²⁾, 森永³⁾, 斎藤ら^{4) 5) 6) 7)}, 古野ら^{8) 9)}の報告があるが, ことに三朝温泉OTR泉の湧出口の小石に付着した黒色の沈殿物中のRa-226の濃度は高濃度で, 5.47×10^{-8} Ci/gであった²⁾。これらの沈殿物は,

- (1) Caを主成分とする白色のもの。
- (2) Feを主成分とする褐色のもの。
- (3) Mnを主成分とする黒色のもの。

よりなっていた。そして概して黒色の沈殿物の放射能は強い。

昭和58年末より昭和59年初頭に亘って三朝温泉付近も豪雪に見舞われたが, この除雪作業中に岡山大学三朝分院構内で配湯管の破損事故が起った。この配湯管は約20年前に敷設されたNTパイプ

(フェノール性合成樹脂, 東洋樹脂株式会社製)であった。著者らはパイプを切断し点検したところ, その内面に厚さ数mmの黒色の沈殿物が認められたので, その沈殿物を採集し, 発光分光光度計を用いて含有元素の定性分析を行った結果, Baの強いスペクトル線が検出された。Baは強放射性鉱物北投石の主成分であるし, また溶液中のRaはBaCO₃, あるいはBaSO₄と高能率に共沈するとも報告されている¹⁰⁾。従ってこの沈殿物にはRaが高濃度に含有されている可能性もある。またこの温泉水は飲用にも使われているが, 微量金属元素および陰イオンについての検討が不十分であったので⁹⁾, 本報では, 温泉水および沈殿物について, 発光分析法などを用いて定性ならびに定量分析を行い, 温泉水中の微量元素, 陰イオン, そして沈殿物中の各元素の濃度, Ra-226と(Fe+Mn)濃度との関係などについて調査した。

1. 温泉沈殿物と温泉水

三朝温泉の源泉分布図をFig.1に示す。図中

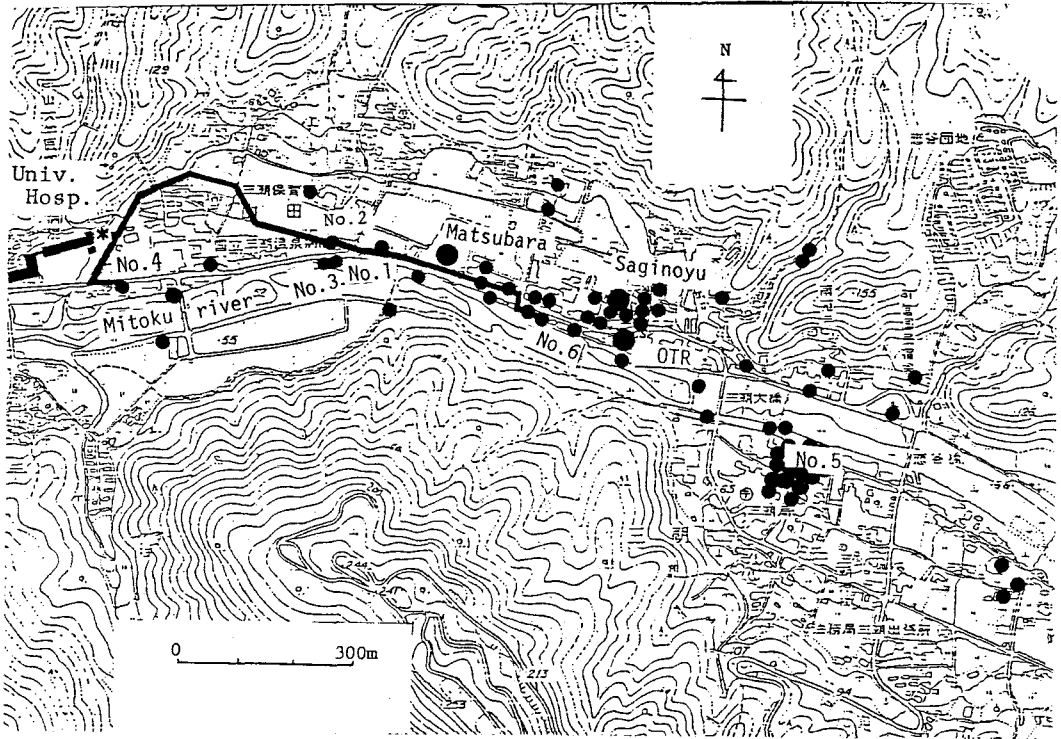


Fig.1 Distribution chart of the sources of Misasa hot springs

の小さい黒丸は源泉を、大きい黒丸は、以前に温泉沈殿物について調査したことのある源泉を示す。

岡山大学三朝分院の源泉（以下岡大源泉と略す）は、分院の所在地より東方に約800m離れて第6源泉が、約500m離れて第1, 2, 4源泉が、そして分院の直ぐ近くに第3源泉が、さらに三朝温泉街の真中に第5源泉（三朝で有数のラドン泉）がある。

Table 1 に示した褐色の沈殿物（No.6）は第6源泉の近くの配湯管内、黒色の沈殿物（No.7）は分院東側の町道の下に敷設された配湯管内、また黒色（No.8）および白色の沈殿物（No.9）は旧非常勤職員宿泊施設浴室内温泉水の湧出口より採集したものである。そして今回報告する黒色の沈殿物（No.10）は配湯管が三朝分院の構内を貫流する水路をまたぐ位置で採集したものである（Fig. 1 ※印）。

岡山大学三朝分院には上述の6源泉があり、分院で浴用及び飲用に使っているのは、第6, 第2, 第3の3源泉水で、泉温（汲上り口）は、それぞれ

74.0, 43.1, 66.0, (°C) で、湧出量（汲上り量）はそれぞれ、48.1, 38.1, 9.0 (1/分) で、これらの温泉水を第2号源泉付近に設けられた中継槽に集め、約500m送湯して使用している。

2. 分析方法とその結果

(1) 試薬 一般の試薬は市販の特級試薬を、発光分光分析用の標準液は、和光純薬原子吸光用標準液 (1,000ppm) を使用し、試薬の希釈、調製には、Millipore社、Milli-Qシステムによる精製水を使用した。

(2) 測定装置

pHメーター：東亜電波工業、デジタル
pHメーター HM-20 B

分光光度計：Perkin-Elmer社、552 B

イオンクロマトグラフ：Dionex社、Model 10.

発光分光分析計：(i). SMI社、Spectraspan Plasma発光分光光度計、(ii) 島津製作所、IPS-100 発光分光光度計
液体シンチレーションカウンター：Pack-

Table 1 Main elements in the sinter deposits of Okadaisen in Misasa hot springs

Deposits (No.)	Colours	Main elements (mg/g)				Ra (Ci/g)
		Fe	Mn	Ba	Sr	
5 ³⁾	White	-	-	-	-	6.24x10 ⁻¹²
6 ⁶⁾	Braun	508.7	2.0	0.33	0.47	3.13x10 ⁻⁸
7 ⁷⁾	Black	65.7	411.6	20.0	2.0	3.41x10 ⁻⁸
8 ⁹⁾	Black	28.5	248.2	15.6	7.4	4.70x10 ⁻⁹
9 ⁹⁾	White	0.6	1.7	0.2	32.4	2.36x10 ⁻¹¹
10 [*]	Black	148.0	363.5	69.6	4.0	3.30x10 ⁻⁸

* :This report

Table 2 Qualitative analysis by Spectraspan method of the spring water(Okadaisen)

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

ard社, Tricarb 460 C

振動容量型電位計: 大倉電気, RD-5100

(3) 分析方法

I 温泉水 (第6, 第2, 第3の源泉水の混合)

温泉水の分析は以下に列記する水質分析の方法に従って行った。今回温泉水の採取は分院内飲泉室で行い, 採水後直ちに実験室で, pH, CO₂, HCO₃⁻の分析を行った。なおFe, Mn分析用水は, ポリエチレン瓶に採取し, 塩酸を加えてpHを約1にして分析時まで保存した。

分析法

- (1) pH: ガラス電極pHメーター法
- (2) 比重: 比重瓶法
- (3) 定性分析:
 - a) Spectraspan発光分析法
 - b) 蛍光X線分析法

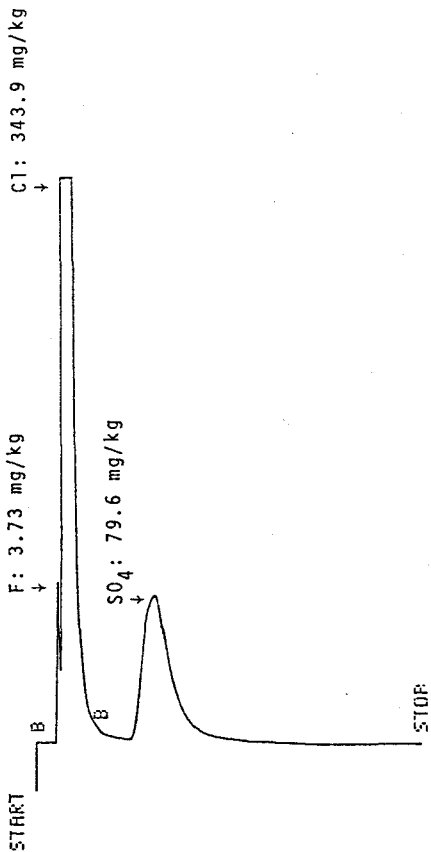


Fig.2 Ion chromatographic analysis of the spring water (Okadaisen)

(4) 定量分析:

a) Li, Na, K, Cu, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Mn: Spectraspan を用いる発光分光分析法

b) Al, As: ICPを用いる発光分光分析法

(5) Fe: o-フェナンスロリン比色法 (試料水を40倍に濃縮して使用)

Table 3 Chemical analysis of the hot spring water of Okadaisen

岡大三朝分院飲泉水分析表
 泉温: 49.5°C, pH: 6.97, 比重: 1.072
 溶存物質総量: 1002 mg/kg, ラドン (Rn): 51.6
 X10¹⁰ Ci/kg (190.9 Bq/kg)
 (採水年月日: 昭和59年8月16日)

陽イオン

成分	mg/kg	mval	mval%
Li ⁺	1.21	0.17	1.20
Na ⁺	285.4	12.41	87.27
K ⁺	9.70	0.25	1.76
Ca ²⁺	24.3	1.21	8.51
Mg ²⁺	2.05	0.17	1.20
Sr ²⁺	0.51	0.01	0.07
小計	323.2	14.22	100.01

陰イオン

成分	mg/kg	mval	mval%
F ⁻	3.73	0.20	1.41
Cl ⁻	343.9	9.70	68.41
SO ₄ ²⁻	79.6	1.66	11.71
HCO ₃ ⁻	160.0	2.62	18.48
小計	587.3	14.18	100.01

遊離成分

成分	mg/kg	mmol
HBO ₂	5.29	0.12
H ₂ SiO ₃	83.88	1.07
小計	89.17	1.19

溶存ガス成分

成分	mg/kg	mmol
CO ₂	19.7	0.45

成分総計: 1019 mg/kg

その他の微量成分

成分	mg/kg
Ba ²⁺	0.021
Cu ²⁺	0.024
Zn ²⁺	0.003
Fe ²⁺	0.018
Mn ²⁺	0.011
Al ³⁺	<0.05
As	0.32

泉質名: 含弱放射能-ナトリウム-塩化物泉
 (Weakly radioactive sodium-chloride waters)

- (6) F, Cl, SO₄ : イオンクロマトグラフ法
 (7) CO₂, HCO₃ : 滴定法
 (8) Si : 重量法
 (9) ラドン-222 : 液体シンチレーションを用いる堀内法^{1D}
 (10) ラジウム-226 : 振動容量電位計法

温泉水を10倍濃縮後Spectraspanを用いて行った温泉水の定性分析の結果をTable 2に示す。強いスペクトル線を示す元素として、Li, Na, K, Ca, Srが、弱いスペクトル線を示す元素として、Cu, Mg, Ba, B, Al, Mn, Feが検出された。

温泉水中の陰イオンを網羅する目的で、イオンクロマトグラフ法による分析の結果、F, Cl, SO₄が検出定量されたが、Brは検出

されなかった (Fig. 2)。溶離液としてNaHCO₃溶液を使用するので、この方法ではHCO₃の検出は出来ない。Table 3の分析表より理解される如く、この温泉水は含弱放射能-ナトリウム-塩化物泉に該当する。

II 沈殿物

沈殿物2gを130℃で恒量になるまで乾燥して、その0.5gをとり、王水を添加加熱溶解後過剰の酸を蒸発除去し、さらに0.1N塩酸10mlを添加溶解し、遠心分離後その上澄液を用いて発光分光分析を行った。

その結果Na, Cu, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Mn, Feの強いスペクトル線が、Zn, Pb, P, Co, Niの弱いスペクトル線が観察された (Table 4)。

Table 4 Qualitative analysis of the sinter deposits by Spectraspan method

Elements	Wavelength (Å)	Intensity of spectral lines	Elements	Wavelength (Å)	Intensity of spectral lines
Li	3232.6	-	Al	3961.5	+
	6103.6	-		3944.0	++
Na	5890.0	+++	Sn	2840.0	-
	5895.9	+++		3262.3	-
K	4044.1	-	Pb	2833.1	+
				3683.5	+
Cu	3247.5	++	P	2535.7	+
	3274.0	++		2553.3	+
Mg	2795.5	++	As	2288.1	+
	2852.1	++			
Ca	3933.7	+++	Cr	4254.4	-
	4226.7	+++			
Sr	4215.5	++	Mo	3798.3	-
	4607.3	++			
Ba	4554.0	+++	Mn	2593.7	+++
	5535.6	+		4030.8	+++
Zn	3302.6	-	Fe	3719.9	++
	3345.0	+		3745.6	++
Cd	2288.0	-	Co	3453.5	+
	3261.1	-		3529.8	-
B	2496.8	++	Ni	3414.8	+
	2497.7	+		3493.0	+

Table 5 Qualitative analysis of the sinter deposit by fluorescent X-ray method

Elements	Intensity of spectral lines	Elements	Intensity of spectral lines
K	+	Si	+
Cu	+	Ti	+
Ca	+++	P	+
Sr	+	As	+
Ba	++	Mn	+++
Zn	+	Fe	+++
Al	+	W	+
Pb	+	Cl	+

また蛍光X線分析の結果、Ca, Ba, Mn, Feの強いスペクトル線が、K, Cu, Sr, Zn, Al, Pb, Si, Ti, P, As, W, Clの弱いスペクトル線が観察された(Table 5)。

次にSpectraspanを用い、内部標準法により沈殿物中の主要各元素含有量を測定した結果をTable 6に示した。すなわち、この沈殿物の特長はMn, Feが主成分で、かつ相当量のBaと少量のCaとを含有していることである。このBa濃度は三朝温泉の温泉沈殿物中では最高の濃度である。

Table 7の手順に従って前処理し測定したこの沈殿物中のラジウム-226の濃度は 3.30×10^{-8} Ci/gであった。

考 察

1) 温泉水について 飲泉水中の陰イオンならびに微量元素について検討の結果、Ba, Sr, Al, As, Mn, Fe, Fが測定された。配湯管の末端に位置する飲泉室の温泉水中のMn, Fe濃度は沈殿物中の濃度に比べて、極端に低濃度である。それはガスタイン温泉におけるE.Dittlerら¹²⁾の報告にある如く、源泉の近くでまずFeが沈

殿し、源泉より隔たるにつれてMnの沈殿がおこり、温泉水が配湯管の末端の飲泉室に至るまでに、大部分のこれらの元素が沈殿したためであろう。分析の結果、この飲泉水の泉質は含弱放射能-ナトリウム-塩化物泉に該当した。なおFが 3.73 mg/kg 含有されているので、温泉水飲用の基準¹³⁾からみて、1日の飲用量は500ml以下にすることが望ましい。

2) 沈殿物中のラジウム-226濃度：三朝温泉の既報9個所の沈殿物中のラジウム-226の濃度はTable 8に示す如く、 $6.24 \times 10^{-12} \sim 5.74 \times 10^{-8}$ (Ci/g)であった。今回採取した沈殿物中の

Table 6 Chemical analysis of main elements from the sinter deposit by Spectraspan method

Elements	Concentration (mg/g)
Mn	363.5
Fe	148.0
Ba	69.6
Ca	15.7
Sr	4.0
Cu	2.9
Mg	1.3

Table 8 Radium contents in the sinter deposits from Misasa hot springs

	Deposit	Main elements	Ra content (Ci/g)
1	Misasa OTR ⁴⁾	Mn	1.18×10^{-8}
2	Misasa Matsubara ⁴⁾	Fe	6.70×10^{-9}
3	Misasa OTR ²⁾	Mn	5.74×10^{-8}
4	Misasa, Gunze Saginoyu ²⁾	Fe	3.75×10^{-8}
5	Misasa, Okadai the room of drinking water ³⁾	Ca	6.24×10^{-12}
6	Misasa, thermal water pipe ⁷⁾	Fe	3.13×10^{-8}
7	Misasa, thermal water pipe ⁹⁾	Mn	3.41×10^{-8}
8	Misasa, Okadai bath room ⁹⁾	Mn	4.70×10^{-9}
9	Misasa, Okadai bath room ⁹⁾	Ca	2.36×10^{-11}
10	Misasa, thermal water pipe [*]	Mn, Fe	3.30×10^{-8}
	Tamagawa ¹⁴⁾	Ba, Pb	1.22×10^{-9}
	Sarugajo ⁶⁾	Mn, Fe	6.42×10^{-7}
	Gastein ¹²⁾	Fe, Mn	5.66×10^{-8}

*: This report

なおTable 1の沈殿物No 7に比べて、今回の沈殿物No.10は量的に相当多いという特長がある。地表よりさほど深くない場所で沈着したと考えられるこれらの放射性温泉沈殿物中のラジウム-226より生成するラドン-222が下部より上昇する温泉水に溶出して地表に湧出し、放射能泉が出来るものと理解される。かかる放射性温泉沈殿物が、三朝温泉地の主要な環境自然放射エネルギーになっているものと考えられる。

最後に臨み温泉水のイオンクロマトグラフ分析を担当して頂いた岡山大学温泉研究所熱水地球化学部門大学院研究生宇山史剛氏および沈殿物の蛍光X線分析, Al, As, Ra-226の測定を担当して頂いた動力炉・核燃料開発事業団人形峠事業所湯佐泰久氏に感謝する。

文 献

- 1) 芦沢 峻：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，6，4-11，1952.
- 2) 早瀬一一：三朝温泉付近の花崗岩の放射能的特長と三朝温泉沈殿物の放射能，岡大温研報，18，3-10，1957.
- 3) 森永 寛：放射能泉の医学，温泉科学，25，45-54，1974.
- 4) 斎藤信房：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（1957）.
- 5) 斎藤信房：放射性温泉沈殿物について，温泉科学，27，31-35，1976.
- 6) 佐藤 純，横沢冲彦，斎藤信房：鹿児島県垂水市猿ヶ城の温泉およびその放射性沈殿物，温泉工学会誌，10，47-60，1975.
- 7) 斎藤信房：地学研究，21，387-391，1970.
- 8) 古野勝志，御船政明，森永 寛等：温泉水配湯管内の温泉沈殿物，48，25-33，1979.
- 9) 古野勝志，御船政明，森永 寛，福島 寛等：三朝温泉水配湯管内の温泉沈殿物について，岡大温研報，51，35-42，1981.
- 10) 岩崎岩次：温泉中のラジウム（Ra）の分布と放射能泉の生成機構(4)，温泉工学会誌，7，16-24，1969.
- 11) 堀内公子：鉱泉中ラドンの抽出-液体シンチ

レーションカウンターによる新定量法について，温泉工学会誌，13，95-103，1978.

- 12) E.Dittler, E.Abrahamczik : Über die mineralischen Absätze, Zentralb. Geol. Palaont., Abt. A.201-208, 1938.
- 13) 環境庁自然保護局長：温泉利用基準についての通知，日本気物医誌，41，93-96，1978.
- 14) Jun Yoshimura : The radioactive constituents of Hokutolite, Bull. Chem. Soc. Jap.4, 91-96, 1929.

Studies on sinter deposits of misasa radioactive hot springs (3 RD report)

Masaaki Mifune and Toshinobu Seno¹⁾

Clinical Laboratory, Misasa Hospital, Okayama University Medical School.

¹⁾Institute for Environmental Medicine, Okayama University Medical School.

The hot spring waters of Okadaisen and the sinter deposit in the distributing pipe which was used for about 20 years were investigated.

The analysis of the spring waters and the sediment were mainly carried out by Spectrospan emission spectrophotometer. Radium-226 in the sinter deposit and radon-222 in the spring waters were measured by vibrating reed electrometer and liquid scintillation counter, respectively.

As the results of the analysis, this spring waters were classified into weakly radioactive sodium-chloride waters. It also contained 3.73mg/kg of F and 190.9 Bq./kg of radon-222.

The major components of this deposit were characterized with regard to high concentration of Mn (363.5mg/g), Fe (148.0mg/g), and Ba (69.6mg/g).

Ra-226 concentration of the sinter deposits of Misasa hot springs in previous reports

were $6.24 \times 10^{-12} \sim 5.74 \times 10^{-8}$ (Ci/g), but its concentration in this report was 3.30×10^{-8} Ci/g. It seems that a linear correlation is recognized between radium-226 and (Fe+Mn) concentrations in the sinter deposits of Misasa hot springs.