

# 本邦温泉の化学的研究に関する回顧

東京大学名誉教授 木村 健二郎

(昭和44年7月30日受理)

## Recollections of the Chemical Studies on the Hot Springs in Japan

Kenjiro KIMURA

Professor Emeritus, University of Tokyo

大正年代の終りごろ、柴田雄次先生はわが国で初めて地球化学に関する研究を開始された。温泉もまたその研究対象のひとつとして当然とりあげられた。

柴田先生<sup>1)</sup>は昭和12年日本温泉気候学会雑誌に“化学者より見たる温泉”と題する総説を寄せ、“温泉は化学的に極めて平凡なる溶液で何等化学者の研究に値しないかの如く考へられるのである。然し一步深く考へて温泉なるものの温度の問題、通常の地下水即ち井水等に比して含塩量の多大なる問題、上記諸イオン、瓦斯等の外に微量分析によって検出せらるべき種々の稀元素存在の問題、放射能の問題、最後に最も重要な水質換言すれば温泉鉱泉が循環水なるか処女水なるかの問題の討究等に至っては、温泉生成の理論に対して、重大の関係があつて、地球化学的に甚深の興味を喚起し好個の研究題目である。殊に本邦の如くその泉源の数においてまたその種類の豊富なる点において世界に比類なき温泉国の自然科学者として、これが研究を閉却するは、むしろ学者としての義務を怠るものとの謗を受けても仕方のない次第である。”と述べ、さらに“温泉研究の進むべき途”として“本邦温泉に対し単に分析的研究だけとしても今後残された問題は甚だ多い。しかし吾人の眼から見れば最も肝要なことは各温泉に就て各種性質の連続観測という点である。例へば pH, 放射能(存すれば)、化学的成分、比重(純水としての)、湧出量、温度、瓦斯含量(存すれば)等の観測は尠くとも長期に亘つて行はねばならない。これは果して温泉が気象的影響を蒙るや否や、泉質が火山活動(近くに火山ある場合)と如何なる関係ありや、或はその他地震潮汐(海に近き場合)等と如何に関聯するや等地球全般の研究と密接な関係が存在するからである。”と指摘し、“本邦全国に亘るかくも無数の温泉鉱泉は多数学者の協力によらなければその主なものの研究だけでも困難である。”として、広く同好学者の協力を希望しておられる。

柴田先生の指導あるいは奨励によって本邦温泉の化学的研究にたずさわった人は数多く、終戦直後までに限っても50名をこすと思うが、そのうち長く温泉の化学的研究に専念され、指導の立場にあった方としては、松浦新之助・太秦康光・南英一・野口喜三雄・岩崎岩次などの諸氏を挙げることができよう。

さて、本日これらの研究業績を限られた時間に紹介することは困難であるから、私の直接見聞した温泉の化学的研究について、時代をほぼ戦前から終戦直後までに限って二三の回顧を試みたい。従つてここにとり上げる事項については多少かたよるおそれがあるが、この点あらかじめ皆様のご了承を願う次第である。

### 1. 温泉の化学成分と分類・記号

温泉の分類法はいろいろあるが、昭和16年奥野久輝氏<sup>2)</sup>は化学的立場からひとつの分類法の提案を試みた。同氏はわが国の温泉の主要成分の標準含有量を

Cl = 1g/kg, HCO<sub>3</sub> = 0.5g/kg,

SO<sub>4</sub> = 1.7g/kg,

Na = 0.7g/kg, Ca = 0.25g/kg,

Mg = 0.05g/kg, Fe = 0.1g/kg,

Al = 0.1g/kg

と定め、陰イオンについてはこの標準より大なるものを濃、小なるものを淡（ただし SO<sub>4</sub> については厚、淡）とし、陽イオンについては標準より大なるものを強、標準より小なるものを弱とし、これを組合せて分類表示した。たとえば、弱 Na 型淡塩化物泉、強 Fe・Al 型濃硫酸塩泉などのごとく呼ぶ。

また同年南英一氏<sup>3)</sup>、続いて岩崎岩次氏<sup>4)</sup>が温泉の水質記号を提案した。熱海温泉（鶴の湯）を例にとって説明しよう。この温泉は従来慣用の分類法によれば、食塩含有石膏性苦味泉と呼ばれているものであり、奥野氏の分類によれば強 Ca 型厚硫酸塩泉である。

南氏は [CaSO<sub>4</sub>]<sub>7.55</sub><sup>2.137</sup> にてこれを示し、また岩崎氏は <sup>7.55</sup><sub>99</sub>[Na, SO<sub>4</sub>]<sub>Ca-Cl</sub><sup>2.137</sup> をもって示す。南氏の記号のこの中は蒸発残物中の最も多い化合物の分子式であり、岩崎氏の記号のこの中は最も多量に存在する陽イオンおよび陰イオンを示し、これが上記奥野氏の標準量に達しない場合は下に線を引いてそれ以上のものと区別する。7.55 は pH, 2.137 は蒸発残物の量 (g/kg), 99 は泉温をそれぞれ示す。また岩崎氏の記号の右下には特徴ある化学成分を挙げてある。

また、岩崎岩次氏<sup>5)</sup>は昭和10年ごろより本邦温泉の主成分の分布について詳細な考察を試みている。

### 2. 温泉の微量成分

柴田雄次先生は大正3年わが国に初めて分光分析の手法を導入されたが、わが国の多数の温泉について微量成分元素がこの方法によって検出あるいは定量された。すなわち最も初期の予備的の実験としては昭和12年より筆者<sup>6)</sup>が日本温泉協会の協力を得て収集した全国各地温泉462種について、その蒸発残物の弧光スペクトルによる定性を行なった結果がある。その結果、多種類の微量成分元素を本邦温泉水中に検出し、ことにリチウム・銅・ストロンチウム・バリウム・チタン・ゲルマニウム・バナジウム・モリブデンなどはひろく温泉界に分布していることが明らかになった。

また、南英一氏<sup>3)</sup>は昭和16年ごろより希アルカリ元素の定量を分光分析法によって行ない、本邦温泉のアルカリ元素の分布について論じている。

黒田和夫氏<sup>7)</sup>は昭和14年ごろから本邦温泉の微量成分の定量を行なっている。一例をあげると、同氏は栃木県金鶏鉾泉について合計27成分の定量を行なったが、その微量成分のうち、Cu, Zn, Cd, Pb, Co, Ni はジチゾン比色法あるいはジチゾン—ポーラログラフ法、チタン、バナジウム、クロム、モリブデンはそれぞれ比色法、ベリリウム、ガリウムは分光分析法によって定量した。

また、筆者<sup>8)</sup>は中村雅雄・田中信行両氏と X 線分光分析によって温泉中のコバルトおよびニッケルの定量を試みた。

現代は微量分析法が著しく進歩し、微量のものを正確かつ簡易に定量することができるようになった。これを応用して温泉の微量成分についても多くの知見が得られており、たとえば池田長生氏は那須湯本温泉元湯について約 60 成分の定量を行なっている。これは筆者にとってまことに今昔の感深きものがある。

### 3. 温泉の放射能

わが国温泉の放射能の測定は明治 43 年石谷伝一郎、真鍋嘉一郎両先生に始まり、のち大正年代の初期、石津利作・衣笠豊両先生などが多数の温泉についてラドンの測定を行なった。

昭和 6 年飯盛里安先生はラドン測定に便利な泉効計を考案され、理化学研究所より発売された。これよりのち、この測定器械はわが国の多数の温泉のラドン測定に用いられて貢献するところ多大であった。

昭和 12 年以来中井敏夫氏<sup>9)</sup>は本邦温泉試料約 500 種についてラジウムを定量し、また各地の温泉についてラドン含量とラジウム含量との関係を論じた。同氏の測定によれば、本邦温泉のうちラジウム含有量最も大なるは有馬新温泉の  $381 \times 10^{-12} \text{g/l}$  である。

中井敏夫氏・小穴進也氏・黒田和夫氏・中西正城氏らは増富地方の放射能泉について詳細な研究を行なっていたが、黒田氏<sup>10)</sup>は昭和 19 年同地に 3240~9230 マツへのラドンを含有する強放射能泉を発見した。同氏および横山祐之氏<sup>11)</sup>は増富地方の鉱泉の研究を続け、Ra, Rn のみならず RaA, RaB, RaC, RaF, ThX, Tn, ThB などの定量を試みた。

昭和 21 年岩崎岩次氏<sup>12)</sup>は強放射能泉生成の機構を論じた。

温泉の放射能に関する梅本春次・阪上正信・下方敏蔵諸氏の詳細な研究はそれぞれ戦後しばらくして開始され、今日の隆盛を見るに至った。

### 4. 温泉成分の変化

柴田雄次先生<sup>1)</sup>は古くから温泉成分の連続測定の重要性を説いておられるが、この線に沿った研究も戦前から行なわれている。

野口喜三雄氏<sup>13)</sup>は昭和 10 年以来浅間火山地獄谷の鉱泉および噴出ガスについて研究し、その組成が火山活動状態により変化することを指摘している。

降雨による温泉成分の変化については昭和 14 年以来黒田和夫氏<sup>14)</sup>の箱根湯の花沢温泉と栃木県金鷄鉱泉に関する研究がある。降雨により微量成分をも含めて温泉成分に著しき変化のあることが認められた。

また、岩崎岩次氏<sup>15)</sup>らは昭和 17 年湧出口に近い温泉でも降雨の影響が必しも一様でないことを指摘している。

潮汐干満による温泉の化学成分の変化については伊東温泉について昭和 17 年黒田和夫氏<sup>16)</sup>、続いて昭和 22 年中西正城氏<sup>17)</sup>の研究がある。海岸に近き温泉においてはその影響が認められる。

間ヶツ泉については昭和 15 年以降野口喜三雄氏<sup>18)</sup>らの研究がある。野口氏は特に鳴子間ヶツ泉について詳細に研究し噴出中に化学成分が著しく変動することを指摘し、これに基づいて間

ケツ泉生成の機構を論じている。

また、昭和18年岩崎岩次氏<sup>19)</sup>は間ケツ泉の定義ならびに生成機構を論じている。

### 5. 温泉の重水濃度

柴田雄次先生<sup>2)</sup>は古くから温泉中の重水含有量からその岩漿水の含有量を推定し得る可能性を考えておられたが、この考えの下に野口喜三雄・金子修・福島隆太・小穴進也の諸氏が温泉水の重水濃度の測定を続行した<sup>20)</sup>。

一般に雨水は軽く、噴気孔水蒸気の水は重いことが知られている。昭和14年小穴進也氏<sup>21)</sup>は箱根硫黄山噴気孔水蒸気について降雨の影響を見て、つぎの関係を得た。

$$d = kRd_R + (1 - kR)d_M, \quad k = 1/115$$

ここに、 $d_M$  は晴天続きの際の噴気の水の比重、 $d_R$  は雨水の比重、 $d$  は降雨ののちの噴気の水の比重とし、噴気の水1容中  $kR$  容が雨水によるものとする。

また、野口・福島両氏<sup>22)</sup>は鳴子間ケツ泉について噴出中の重水濃度の変化を測定したところ、噴出初期が  $+1.5\gamma$  で次第に増大してついに  $+4.0\gamma$  になり、それより  $+2.4\gamma$  まで減少するが噴出の終る直前に  $+4.0\gamma$  になった。

これに対し、瀬波のごとき吹上泉では噴出中に重水濃度は  $+3.1\gamma$  で変化がなかった。これらは温泉水を構成する水の由来について何らかの手掛りを与えるものと思われる。

### 6. 温泉の沈殿物

温泉の沈殿物、硫黄華、ケイ華、石灰華その他に関する研究も古くから行なわれている。特に興味のあるのは台湾北投温泉および秋田県玉川温泉に特有な沈殿物、北投石である。これは  $PbSO_4$  と  $BaSO_4$  を主成分とし、岡本要八郎先生により北投において発見された新鉱物である。玉川産のものについては昭和の初め菅沼市蔵先生<sup>23)</sup>の研究があり、のち南英一氏らによって詳細に研究された。

### 9. 温泉成分の抽出利用

戦時下物資欠乏の時代に温泉中の微量成分を抽出利用せんとする試みがあった。

新潟県瀬波温泉は南英一氏によれば含塩量約  $4.1\text{g/l}$  で、 $0.0008\text{g/l}$  のセシウムを含む。昭和16年南英一氏、野口喜三雄氏、黒田和夫氏らはこの温泉水約  $2\text{t}$  より塩化セシウム約  $1\text{g}$  を抽出し、これを用いて東芝において光電管の試作が行なわれた。

また、有馬新温泉は含塩量  $59.5\text{g/l}$ 、そのうちに  $Li^+0.055$ ,  $Na^+15.614$ ,  $K^+3.616$ ,  $Rb^+0.006$ ,  $Cs^+0.004\text{g/l}$  を含む<sup>24)</sup>。戦時中これより塩化リチウムを抽出する計画があり、筆者と小山頼彦・浅利民弥・黒田和夫・山寺秀雄の諸氏が実験を行ない、芳川寛治・片桐実・徳永豊の諸氏の援助によって実施されたが、成功を見ぬうちに終戦となった。

これらは戦時の特別な事情によって行なわれたもので、今日では温泉をこれら希アルカリ元素の資源として用いる要なきことはもちろんである。ただここにひとつの回顧として記載しておく。

以上は筆者の直接見聞せる事項を中心としたほしいままの回顧であって、そのため当時重要な温泉の化学的研究でここに記載しなかったものも少なからず存する。重ねて皆様のご諒承を

願って筆をおく。

文 献

- 1) 柴田 雄次: 日本温泉気候学会誌, **3**, 79 (1937).
- 2) 奥野 久輝: 日本化学会誌, **62**, 669 (1941).
- 3) 南 英一: 日本化学会誌, **66**, 665 (1941).
- 4) 岩崎 岩次: 化学綜報, 第4輯, 79 (1942).
- 5) 岩崎 岩次: 日本化学会誌, **56**, 252, 1427 (1935); 温泉科学, **2**, No. 2-3, (1942).
- 6) 木村健二郎: 日本温泉気候学会雑誌, **5**, 1 (1939); 温泉, **14**, No. 10, p. 38 (1943).
- 7) 黒田 和夫: Bull. Chem. Soc. Japan, **16**, 234 (1941); **14**, 303, 305, 307 (1939); **15**, 65, 88, 153, 234, 237, 439 (1940); **16**, 69 (1941).
- 8) 木村健二郎・中村雅雄・田中信行: 日本化学会誌, **64**, 349 (1943). なお, 比色法による温泉中のコバルト, ニッケルの定量については, 田中信行: Bull. Chem. Soc. Japan, **18**, 201, 365 (1943) 参照.
- 9) 中井 敏夫: Bull. Chem. Soc. Japan, **15**, 333 (1940).
- 10) 黒田 和夫: Bull. Chem. Soc. Japan, **19**, 33 (1944). なお増富にはこれとは別に降雨ののちに一時的ながら 12,000 マツヘを示した鉱泉がある.
- 11) 黒田和夫, 横山祐之: Bull. Chem. Soc. Japan, **21**, 52, 58 (1948); **22**, 34, 43, 149, 203 (1949).
- 12) 岩崎 岩次: 日本化学会誌, **67**, 106 (1946).
- 13) 野口喜三雄: 日本化学会誌, **56**, 1495 (1935); **59**, 902 (1938).
- 14) 黒田 和夫: Bull. Chem. Soc. Japan, **15**, 65, 156 (1940); **16**, 234 (1941).
- 15) 岩崎岩次, 浮本勇, 星加倫良: 日本化学会誌, **63**, 139 (1942).
- 16) 黒田 和夫: Bull. Chem. Soc. Japan, **17**, 381, 435 (1942).
- 17) 中西 正城: 日本温泉気候学会雑誌, **13**, 25 (1947).
- 18) 野口喜三雄: 温泉科学, **1**, 17 (1941); 野口喜三雄, 福島隆太: 日本化学会誌, **61**, 677 (1940); 野口喜三雄, 日本化学会誌, **62**, 718, 723 (1941).
- 19) 岩崎岩次, 家吉実: 日本化学会誌, **64**, 1345, 1453 (1943).
- 20) 柴田雄次, 野口喜三雄, 金子修: 日本化学会誌, **58**, 1013 (1937); Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 274 (1939). 小穴進也: Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, 279 (1939); 日本化学会誌, **60**, 995 (1939).
- 21) 小穴 進也: 日本化学会誌, **60**, 1005 (1939).
- 22) 野口喜三雄, 福島隆太: 日本化学会誌, **61**, 682 (1940).
- 23) 菅沼 市蔵: Bull. Chem. Soc. Japn, **3**, 69 (1928); 東京物理学校雑誌, 469号, 59 (1930); 487号, 243 (1932).
- 24) 戦後池田長生氏: 日本化学会誌, **70**, 363 (1949) によれば,  $\text{Li}+0.0436$ ,  $\text{Na}+15.450$ ,  $\text{K}+3.615$ ,  $\text{Rb}+0.0030$ ,  $\text{Cs}+0.0021\text{g/l}$  である. なお, この源泉は今日では埋没してあとかたもなくなった.