

# 理化学的温泉研究の歩み

## —兵庫県内温泉の研究史—

金沢大学名誉教授

阪 上 正 信

### Development of Hot Spring Research

### by Chemical and Physical Methods

### —History of Researchs on Hot Springs in Hyôgo Prefecture—

Masanobu SAKANOUÉ

Professor Emeritus, Kanazawa University

#### はじめに

温泉の科学的研究は、種々の理化学的手法の発展とともに着実に進展してきた。その側面として、わが国において、古くから療養泉として著名な有馬・城崎の所在する兵庫県内の温泉の理化学的研究の歴史を辿ることは、科学史研究からみても、また温泉研究の時代史的発展をあとづけその手法の多面性を知る意味でも意義深く興味ある。そしてこの観点で、たとえ兵庫県内の温泉は現在温泉地の数などでは全国的にみてそれほどでないとしても、各時点でその時代の質的に高度の理化学的研究が行われたことで、その果たした役割を認識する事ができる。具体的に以下にその主な事項を時系列的に取り上げてみよう。

#### 1. 宇田川榕菴『諸国温泉試説』

温泉の医療効果とそれに関する記述は、早くから江戸中期の後藤良山・貝原益軒、さらに文化6年の柘植叔順による「温泉論」などにみられるが、はじめてその化学分析を試みたのは、蘭学を学びその知識によって自ら実験を行った宇田川榕菴(1798~1846)である。

即ち現在武田科学振興財団「杏雨書屋」(大阪市淀川区十三本町・武田薬品構内)に保管されている彼の自筆の『諸国温泉試説』に、文政11年(1828)3月の「家大人ガ浴セント欲シテ」試験したという豆州熱海に続き、文政12年9月13日に有馬温泉の分析結果のかなり詳しい記述が見られる。図1にその最初の部分を示す。そこに見られるように試料水は兵庫県三田出身で蘭学修学で江戸に赴いた川本幸民(1810~1871、『化学新書』<sup>1)</sup>等の筆者として有名、河本は榕菴の誤記)であることがわかる。この頁に続いて「水素瓦斯ヲ含ム」(但し「敗溝ノ臭気アルヲ以テコレヲ知ル」の水素瓦斯判定は何かの誤りであろう)、「炭酸瓦斯ヲ含ム」、そして2頁にわたる分析観察

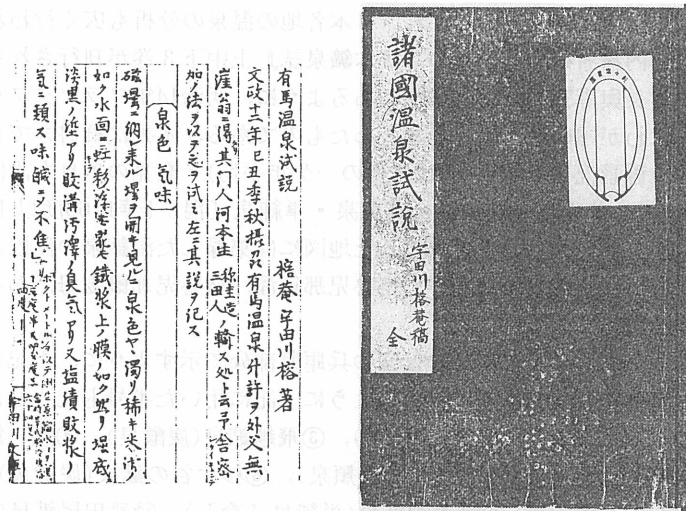


図1 宇田川榕菴『諸国温泉試説』より

結果を記した「一種ノ土類ヲ含ム」の項のあと、「礬酸鐵ヲ含ム事頗ル多シ」、「又砒石ヲ含ム」、「銅ヲ含ム事無シ」、「鉛ヲ含ム事無シ」、「加爾基土ヲ含マズ」、「此泉ニ含ム土質中和塩ハ塩酸ヲ以テ成ル中和塩ナリ」の13行にわたる説明と「水素瓦斯ハ硫化ノ水素瓦斯ニアラズ」の項目があり、最後に「所得物料」として水・塩酸土質中和塩・石脂様ノ土・炭酸・礬酸鐵・砒・水素瓦斯があげられている。『諸国温泉試説』にはこれに続いて、やはり河本生由来のものとして、兵庫県内の摂州一倉泉と同州名塩泉についての、消(硝)酸銀等による試験結果がそれぞれ3行ずつ記述されている。一倉泉は『摂津名所図会』(1798)(国立国会図書館所蔵)にもある能勢川沿いの一庫村(現川西市)の一庫湯と考えられ、名塩泉は武庫川沿いの現在の武田尾温泉である。

「杏雨書屋」ではこのほか宇田川榕菴の『榕菴温泉記事』『西洋鉱泉譜』等の稿本等も見ることができ、これらはいずれも慶応大医学部教授で熱心な医史学者であった藤浪剛一博士(1880~1942)が收藏されたものを、博士の没後間もなく家人が寄贈されたもので、いずれも「乾々斎文庫」の印が付され、乾に続く連番号で大切に整理保管されている。

宇田川榕菴はその後天保8年(1937)わが国最初の化学書として有名な『舎密開宗』<sup>2)</sup>の初篇を刊行し、続いてその第二篇~第六篇さらに外篇が刊行されたが、外篇は鉱泉分析法と温泉の分類を主な内容としている。蘭書訳『舎密開宗』の著者榕菴には、『諸国温泉試説』にあるような自分自身での温泉分析の実験的裏付けのあることを思うと感慨深い。

なお幕末3年10月「天下ノ温泉ヲ一ツニ論ズベカラズ、先ヅ成分ヲ分析探索スルヲ要ス」として、洛陽稽品僚明石博人の肩書の新宮冲樹・中内晴軒が、温泉湯目方三百目程について有馬温泉の泉質を分析した結果を公表した「有馬温泉考」が、「有馬温泉史料」下巻<sup>3)</sup>に掲載されている。

## 2. 『日本鑛泉誌』と『衛生試験所彙報』

明治時代となり、政府の設けた東京司薬場で明治7年雇ドイツ人マルチンが伊豆熱海諸鉱泉の定性定量分析を行ったが、明治8年には大阪に内務省司薬場がおかれ、同年12月には兵庫県庁を経て有馬杉ヶ谷の鉱泉の検査が依頼され、司薬場教師ペウ・ドワルト氏の試験により炭酸水であることが判然としたことが『有馬郡史』下巻(1929)に記されている。

司薬場は間もなく衛生試験所と改名され、日本各地の温泉の分析も広く行われるようになる。そして明治19年には内務省衛生局編纂の『日本鑛泉誌』上中下3巻が刊行される。

これは衛生局長・長與専齋の漢文の序文にあるように、明治14年フランクフルトでの万国鑛泉博覧会開催に際し、わが国の鑛泉調査をまとめたものである。本書は縦書きで各県の温泉について順次に、泉質・位置景況・浴客(明治10年代の一ヶ年平均)・発見の項目を設けて記述するとともに、泉質を塩類泉・炭酸泉・酸性泉・硫黄泉・単純泉〔温〕〔華氏66度以上を温〕・単純泉〔冷〕・泉質不詳に分類し、各巻に付けられた地図には集録した温鑛泉の位置とともに泉質分類を色付けで示している。泉質成分は漢字で格魯兒那篤溜、格魯兒加爾叟母、あるいは亜兒加里、加爾基などの用語を用いて記している。

兵庫県内の温泉については、図2にその付図の兵庫県部分で示すように、下記の24の温鑛泉が記されている。図2ではそれらの位置がわかるように下記に用いた番号も記入した。

①湊山鑛泉(炭酸泉)、②諏訪山鑛泉(炭酸泉)、③飛越鑛泉(炭酸泉)、④姥口鑛泉(炭酸泉)、⑤有馬鑛泉(現有馬温泉)〔一の湯・二の湯〕(塩類泉)、⑥杉ヶ谷の鑛泉(炭酸泉)、⑦新湯鑛泉(炭酸泉)、⑧湯ノ脇鑛泉(炭酸泉)、⑨寅ヶ淵鑛泉(単純泉〔冷〕)、⑩武田尾鑛泉(塩類泉)、⑪川浦鑛泉(炭酸泉)、⑫五社鑛泉(炭酸泉)、⑬浅谷鑛泉(炭酸泉)、⑭上畑鑛泉〔一庫村所在〕(塩類泉)、⑮多田鑛泉(炭酸泉)、⑯武庫山鑛泉(炭酸泉)、⑰瀧湯鑛泉(塩類泉)、⑱湯谷鑛泉(炭酸泉)、⑲塩田鑛泉(炭酸泉)、⑳笹坊鑛泉(塩類泉)、㉑湯島鑛泉(現城崎温泉)〔10種の源泉〕(塩類泉)、㉒稲葉ヶ鼻鑛泉(炭酸泉)、㉓湯村鑛泉(塩類泉)、㉔湯谷鑛泉(単純泉〔冷〕)。

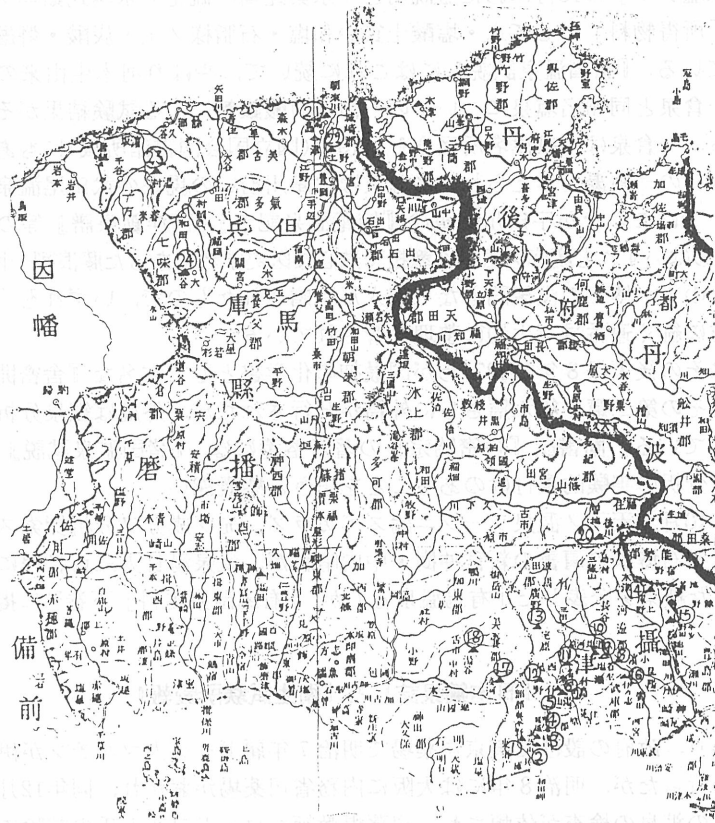


図2 『日本鑛泉誌』付図による兵庫県内の鑛泉

これに続き明治45年『衛生試験所彙報』第12号に主として明治19～44年末までに東京・大阪・横浜の3衛生試験所による日本鉱泉分析表が発表され、そこには全国的にみても数多い51個所の兵庫県の鉱泉の分析結果がある。しかもその内容は、横書きカタカナ漢字書きでイオン説に基き、各カチオンとアニオンの含有量がグラム単位のみならずミリモルさらにミリグラム等量で、それに相当する塩類含有量の表ともに示されている。

さらに明治45年から昭和3年末まで17年間の東京・大阪両衛生試験所の実施した鉱泉分析の結果は、昭和4年の『衛生試験所彙報』第34号に発表された。これでは文章はひらがな漢字を用い、ミリモルはミリモルと、ミリグラム等量はミリヴェルと記されている。またこの分析表には次章で取り上げる放射能の測定結果も示した鉱泉もあり、放射能作泉の語も使われている。なおここでも分析結果のある兵庫県の鉱泉数は33あり、他県に比し全国的にやはり多いほうである。このことには、前述の『彙報』第12号に記載のものも含め、分析を実施した大阪衛生試験所が比較的近くにあることも寄与しているものと考えられる。

ここにあげた『日本鉱泉誌』および『衛生試験所彙報』は、いずれも藤波博士のものが前章に述べた「杏雨書屋」に收藏されており、そこで閲覧できる。

### 3. 放射能(ラドン)の測定・地震・断層・自然電位・地熱

1899年、ドイツのHallの大学でE. DornはE. RutherfordによるカナダMontrealのMacGill大学での放射性気体トリウム・エマネーション(トロン)の発見に続き、放射性気体ラジウム・エマネーション(ラドン)を発見した。そして1903年J. J. ThomsonがイギリスCambridgeのTrinity Collegeの井戸水に、またH. S. AllenがKings Bath Springの鉱泉水にこれが含まれることを見だし医療効果との関連の可能性を指摘して以来、ヨーロッパ各地の温鉱泉水についても、Wien大学のH. Mache等により広く測定調査が行われるようになった。

そしてその測定器についても、Schmidtの装置のほか、C. EnglerとH. Sievekingによっていわゆる泉効計(Fantactoscope)も考案された<sup>4)</sup>。

これをうけてわが国に於いても、明治42年(1909)12月から翌年1月にかけて物理学の一高教授の石谷伝市郎と医学の東大医学部の真鍋嘉一郎が上記の泉効計を用い、まず湯河原・伊豆山・熱海の温泉水の測定結果の報告<sup>5)</sup>をしたが、つづいて明治43年12月から翌年1月末にかけては、わざわざ兵庫県に来て諸温鉱泉水の放射能を測定し、日時とともにその結果を2つの英文報告<sup>6)7)</sup>として発表した。前者<sup>6)</sup>では有馬の10ヶ所の温鉱泉水とともに武田尾(2)・生瀬・平野・宝塚(4)・神戸(4)の温鉱泉水の他、西宮の酒造用源水や有馬の飲料水と溪谷の水についての測定結果があり、後者<sup>7)</sup>では14の城崎温泉が玄武洞の水とともに測定されている。なお有馬郡誌には大正2年11月有馬ラヂウム新温泉につき「兵庫県衛生課技師伊庭野薫氏放射能作検定器を携へ来り、親しく検定を遂げ、本泉一立中實に八七マッへ以上の放射能作ある事確実にして」の記述があり、放射能測定研究史においても兵庫県が先駆的役割を果たしていることがわかる。

大正2～4年にかけて内務省衛生試験所調査部長の石津利作らを主として全国温鉱泉の放射能調査が広範に実施され、その成果は1915年米国St. Louisで開催のThe Panama-Pacific International Expositionに際し英文で『The Mineral Springs of Japan with Tables of Analyses, Radio-activity, Notes on Prominent Spas and List of Seaside Resorts and Summer Retreats』として発表された。ここにも兵庫県では花崗岩からの鉱泉としてKoshiki-iwa-Shinden 25, Takarazuka 4 (Gas 1 含), Takedao 2, Arima 4, Kinosaki 9, Yumura 5 (Gas 1 含), Odake (Yamada-mura, Muko-gun)のデータがあげられている。測定はH. Kibezakiにより1913年Juneより1914年MayにわたりSchmi-

dtの装置を用いて行われている。同様の装置による全国温泉の放射能比較表では1位三朝142Macheで城崎御所湯は9位8.41Macheである。なおその頃の城崎温泉街の鳥瞰写真(Pl.59)がある。

大正14年5月23日城崎温泉を含む但馬地方は激しい地震に見舞われた。東北大学の白鳥勝義はそのあとの7月から8月にかけて、この地方から山陰地方(三朝・関金に及ぶ)にかけての温泉(別に有馬5温鉱泉も)の放射能測定を行い、前記『The Mineral Springs of Japan』での値と地震による変動があるかを検討した。そこでは若干の例外はあるものの平均して高めになったこと(有馬は低め)を報告<sup>8)</sup>している。この研究はラドン濃度の変動と地震予知の可能性を示唆したはしりとして、近時の地震予知の総説<sup>9)</sup>にも取り上げられている。なお2年後に、東北大学の浜田秀則は昭和24年の夏、同様な温鉱泉につき測定し、源泉により増減の変化のあることを報告<sup>10)</sup>している。

有馬地域については昭和18年8月京都大学初田甚一郎の測定があり、昭和12年11月の浅山哲二の測定値を含め、前述の明治末期からの諸測定値を同一源泉につき比較した『六甲山塊周辺の鉱泉の放射能』と題する京大理学部地質学鉱物学教室学術報告(1945, 4, 35)がある。これは『有馬温泉の研究』(1955, 炭酸温泉科学研究所発行)にも収録されている。なおいまひとつの放射性気体トリウム・エマネーションについては、その半減期がラドンの3.83日に比し54秒と短いので測定は困難であるが、有馬の本炭酸温泉においては東京大学の黒田和夫が昭和23年9月と24年3月に検出したとの報告が『有馬温泉の研究』にある。

なお前記学術報告には、初田甚一郎が有馬近くの当時の山田村字箕谷および字小部において、放射能により六甲衝上断層の位置を確認した『地中空気の放射能に現れたる地下構造の反映』第一報1942, 1, 1; 第二報1944, 3, 25)がある。これは放射能による断層探査ひいては温泉探査につながる方法の先駆的研究として注目し値するものである。

その他の地球物理的温泉探査法としても、自然電流電位法が昭和23年12月下旬から24年初頭にわたり有馬温泉地域で、秋田大学鉱山学部の佐藤和三郎・小谷良雄により行なわれており(前記『有馬温泉の研究』に掲載)。また地温探査法も昭和26年(1951)京都大学の瀬野錦蔵・湯原浩三により実施されており(両氏著・地人書館『温泉学』p145第86図所載)、温泉研究への兵庫県内温泉の先駆的寄与が認められる。

#### 4. 温泉水の含有するラジウムとトリウム系核種

前章で述べた放射性気体ラドンの親核種ラジウム、さらにトロンの属するトリウム系列核種の測定も興味がある。東京大学理学部の中井敏夫は、試料水をキュリー瓶に貯蔵しそれからラジウムと放射平衡に到達したラドンを追い出して測定する方法を用い、昭和12年よりまず増富地方鉱泉水つづいて有馬温泉の4源泉のラジウム含量を報告<sup>11)</sup>した。さらに鉱泉水よりラジウムを分離濃縮する方法も有馬本温泉などを使用して検討し報告<sup>12)</sup>している。その後中井敏夫によるラジウム含量測定は全国477の鉱泉水および15の油田やガス田井戸水に及んだ。それらは1940年のBull. Chem. Soc. Japan (Vol. 15) Supplementに94頁の『Radium Content of Mineral Springs in Japan』として東京工業試験所所属となったToshio Nakaiによりまとめて報告された。この中には兵庫県の宝塚と湯村温泉のデータがみられるが、全国最高値を示した有馬地方については一章(VII)をもうけ、図3のような付図も示している。なお湧出量1日1263hlと多い有馬本温泉の年間ラジウム排出量は3mg程度になると推算された。

トリウム含量については、昭和17年当時は桐生高等工業所所属の下方鑛藏が、温鉱泉中の沈殿物およびそれを濾過した試料水から水酸化第二鉄沈殿を調製し、それを塩酸に溶かして後トロン法

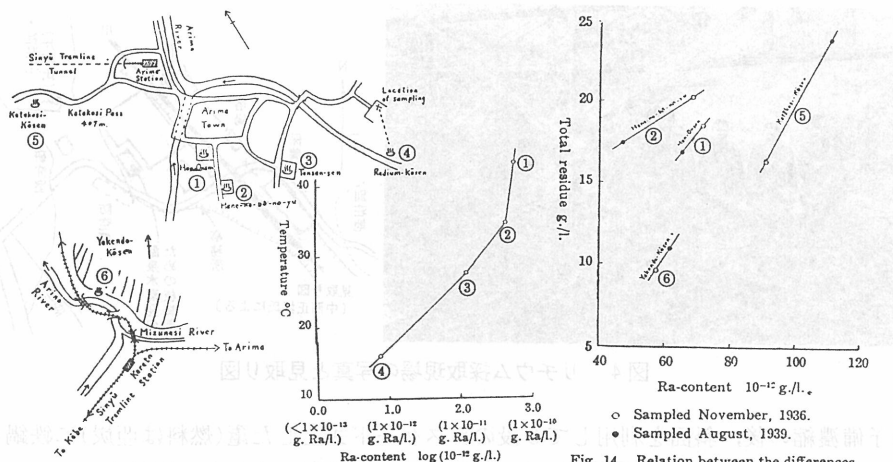


Fig. 13. Relation between the Ra-content and the orifice temperature of the Arima thermal and mineral springs.

Fig. 14. Relation between the differences in the Ra-content and the amount of total residue in the Arima thermal and mineral springs.

図3 有馬地方温鉱泉とそのラジウム含有量(泉温・蒸発残渣との相関)

を適用して始めた. その第一報<sup>13)</sup>には53試料中でトリウム系列平衡を仮定してトリウムの存在を認めた2試料の中に, 昭和15年11月に採水された新有馬温泉のデータがあり(沈殿の方が濾液より大), ラジウム含量との関連も検討された. 戦後も名古屋工業大学所属となった下方によりこの研究は続けられ, 第2報<sup>14)</sup>では有馬地方について昭和24年採水の6源泉が検討され, しかも測定値がある期間を経た後の再測定では増加していくことから, トリウム系列は放射平衡ではなくMsTh1(Ra-228)の寄与の大きいことも推定し, 報文の題名も以後は本邦温泉のトリウム系元素の含量としている. 第3報<sup>14)</sup>第8~9報<sup>15)</sup>では湯村・城崎も採水測定されているが, いずれも検出下限以下である.

さらに近時下方らはトリウム自身の含量を測定するため, 原子炉中性子照射による放射化分析法 [<sup>232</sup>Th(n, γ)<sup>233</sup>Pa] をこれまでに採取し保存してあった153の試料水に適用し, その結果を報告<sup>16)</sup>した. これには兵庫県から新有馬と有馬有明の湯がある.

### 5. 温泉水から稀アルカリ元素の採取

戦時中には温泉を資源として利用する試みがわが国において実施された<sup>17)</sup>. 海水に比し約2倍も塩分を含む有馬温泉は, さらに稀アルカリ元素の濃度が例えばリチウムでは約50mg/lに近く, しかもLi/Na原子数比で海水より数百倍高いことから, 戦時中アルミニウムなど軽合金の半田溶接のさいのフラックス等として必要なリチウムの資源としてその利用が考えられた. そこで少し前ボーリングでえられた新有馬温泉[太古橋際の袂石温泉, 現古泉閣源泉]を用い, 東京大学木村健二郎研究室の協力により稀有金属研究所が設立され, 源泉から竹管で北約1kmの空き地に温泉水を導きこれが実施された.

昭和44年頃直接それに携わった中西正城お茶の水大名誉教授(筆者と同級の学友)から最近その様子を知ることができたので, 図4にその状況を示しとともに, さらに現地も訪れ若干の建物(社長宅・保養所)の残存を認め, また当時のその事務所勤務の田中昭子氏の思い出も聞くことができたので, それらにもとづきその一部を記しておこう.

温泉水は, 葉のついたままの竹を多数本立て並べた枝條架に少しずつ流下させ, 天日と風で幾

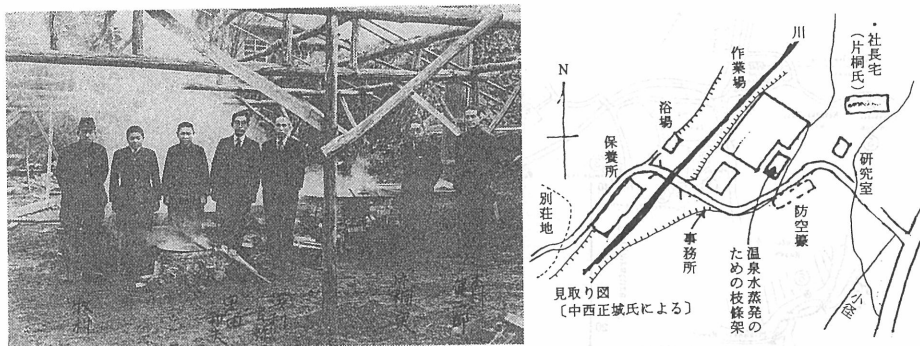


図4 リチウム採取現場の写真と見取り図

らかの予備濃縮の後、斜面を利用して3段のカスケード式とした竈(燃料は亞炭)に鉄鍋をのせ、それを数列並べて蒸発濃縮すると食塩が多量析出する。濃厚溶液から、炭酸塩やアルコール添加でリチウムを分離するにはいろいろ苦労があったようである。

純品のリチウム塩をうることはなかなか困難であったが、再結晶によって着色を除き、一応純品でなくとも規格にあう製品は住友金属に納入された。スタッフは現地の人を主とする数十人であったが、作業は徹夜におよび、谷間の作業所には夜も灯がとまり、海軍のものであった保養所から、時には若い特攻隊員や潜水艦の乗組員という数人のドイツ海軍々人も訪れて話をすることがあったという。

その後リチウムのみでなく、当時学生であった山寺秀雄名古屋大名名誉教授による塩化セジウムの分離も行われ、精製されたものは光電管製造のため神戸の工場に届けられたとのことである。そしてさらに稀アルカリ元素としての新元素87番元素をX線スペクトルにより発見しようとする夢にまつわる物語もこれに続く<sup>18)</sup>。

## 6. 微量成分と成分変動・泉の科学記念碑

有馬温泉の化学的研究は戦後東京大学理学部化学教室の池田長生により深められた。有馬温泉の分布、及び有明湯の成分の時間的変動に関する一考察の第1報にはじまる報文は、天満宮の湯の化学組成(その5)と題する第7報に及んでいる<sup>19)</sup>。第2報では前述のリチウム・セシウムの採取の行われた新温泉(新有馬温泉)について、1948年再び稀アルカリ元素を分析し、それを1944年の黒田和夫のデータや海水等の組成比と比較するとともに、有明湯・本温泉についてもこれを全組成分析とともに実施した。その後は昭和23年9月ボーリングの完成した天満宮境内の湯について微量成分を含めて徹底的に定量する研究が行われた。このような研究は当時としては、いずれも酸性泉の、黒田和夫による箱根湯の花沢温泉権現場と池田自身による那須湯本温泉元湯についてしかなく、有馬温泉のような中性食塩泉の状況は意義深い。その報告には主成分はもとより、稀アルカリ元素のほかSr, Ba, V, Cr, Mo, フッ素イオン・臭素イオン・ヨウ素イオン・亜硝酸イオン, Ti, Ge, Be, Ga, As, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Bi, Cd, Ag, In, Sn, Sbさらにラドン・ラジウム・ThXに及び定量値がそれぞれの分析法とともに記述され、最後の総括では那須湯本温泉元湯および海水中の含有量さらに各元素のクラーク数とも対比し比較されている。

天神の湯と呼ばれるようになった前記天満宮の湯は、間歇泉的に湧出時間10~20分休止時間7~8分で湧出し、その化学成分も激しく変化していることがまず昭和27年10月神戸大学北野康により観察された。それ以来昭和28年10月パイプ交換工事のため間歇泉の湧出停止する迄に数回に

わたり、主化学成分・湧出量・水温の変動が研究され、三宅泰雄・北野康・猿橋勝子・多賀光彦・坪田博行の連名により昭和28年10月日本化学会地球化学討論会に報告され、詳細なデータと炭酸物質の平衡、炭酸本泉も含む他の源泉の化学成分変動、さらに、天神の湯湧出量約20%減となる昭和28年掘削の新温泉(前章の新有馬温泉とは異なる)の影響も、昭和30年炭酸温泉科学研究所発行の『有馬温泉の研究』に掲載されている。



図5 泉の科学碑(黒田博士と筆者)

炭酸温泉科学研究所は戦後炭酸温泉主の山内勇吉の設立したもので、その後援で有馬について数々の理化学的研究がなされた。神戸気象台スタッフ編集による前記の報告集および今も残る記念碑(図5, 1991年秋の写真)の裏面には、それに携わった多くの科学者の名が見られる。

### 7. 温泉水中の同位体

温泉水中の化学元素の含有量のみならず、それぞれ元素の諸同位体について研究することが、温泉の由来または含有される諸元素の由来を検討するためには肝要となってきた。これについても兵庫県とくに有馬温泉地区は先駆的な研究の場を提供してきたので、以下にその成果を図で示し指摘しておこう。

#### [A] ウラン・ラジウムの同位体

昭和50年度開設翌年開所した金沢大学低レベル放射能実験施設は環境放射能研究の一環として、現地でのBaSO<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>共沈後、放射化学分離とγ線及びα線によりRa-228/Ra-226及びU-234/U-238比も測定してきたが、有馬とその周辺はその初期の研究対象となった。その成果<sup>20)</sup>のうち、図6にラジウム同位体結果を示す。U-238濃度も六甲山系地下水には1 pCi/l程度のものがあり、U-234/U-238比は1.0-1.8の範囲にある。これらデータからラジウムやウランの供給源は六甲山を主として形成する花崗岩体であると推論された。

#### [B] 水素および酸素の安定同位体

温泉水等地下水について、その本体である水の構成元素の安定同位体の重水素(D, H-2)及び重酸素(O-18)について測定することは、地下水の起源を明らかにするのに役立つことが1963年H. Craigより提唱された。わが国では、これら安定同位体を的確に測定できる質量分析装置を装備するようになった岡山大学温泉研究所の松葉谷 治、酒井均らによって全国141の温鉱泉水の測定が、44の天水の測定とともにおこなわれた<sup>21)</sup>。その結果は図7に見られるように、有馬・宝塚の試料水は明らかに天水と異なる傾向を示した。この事実から、これらの地下水は、0-18がδ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> > +6‰, H-2がδD<sub>SMOW</sub> > -30‰と高い「地下の塩

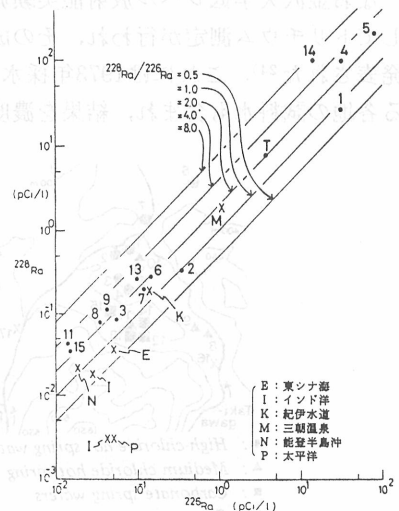


図6 ラジウム同位体



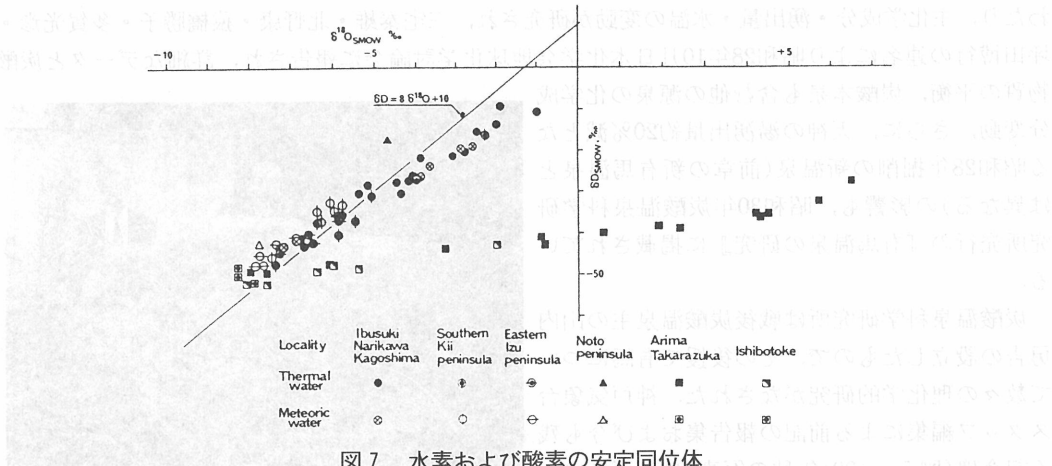


図7 水素および酸素の安定同位体

水’（花崗岩固結などの火成活動のさいに放出された岩漿水とも考えられる）と、天水とが混合したものと考えられるようになった<sup>22)</sup>。

[C] トリチウムと重水素

水素のもう一つの同位体の三重水素(トリチウム, T, H-3)は、半減期12.3年の放射性核種で主として大気圏で宇宙線または人工的核実験で生成するものなので、温泉水の由来いわばその年齢の指標として興味が有り、液体シンチレーション測定装置の開発でその濃度の測定もやり易くなった。1973~1974年に有馬温泉地域で多数の試料水を採用し、筑波大学の研究者はその測定を、低濃度のものには電解予備濃縮も行い、質量分析装置による重水素測定(HTガスに変換後)とともに実施した<sup>23)</sup>。図8にその結果を示す。これからも明らかなように、有馬には高塩素イオン濃度のトリチウム濃度0で重水素濃度が-30%程度と高い深層水と若い天水の混合した温泉水がある一方、トリチウム濃度のかなり高い老若の天水混合の低塩素イオン濃度の炭酸泉という2系統の温泉水があることがわかる。

なお金沢大学低レベル放射能実験施設によっても1984年、有馬も含む六甲山周辺地下水を採水してトリチウム測定が行われ、その成果が金沢市内の種々の深度の地下水等の測定成果とともに発表された<sup>24)</sup>。これには1973年採水の岡山県満奇洞々穴内のほか、1980年以後の北陸を主とする各地の試料水も含まれ、結果を濃度順にまとめた表もある。人工的な核実験由来のトリチウム

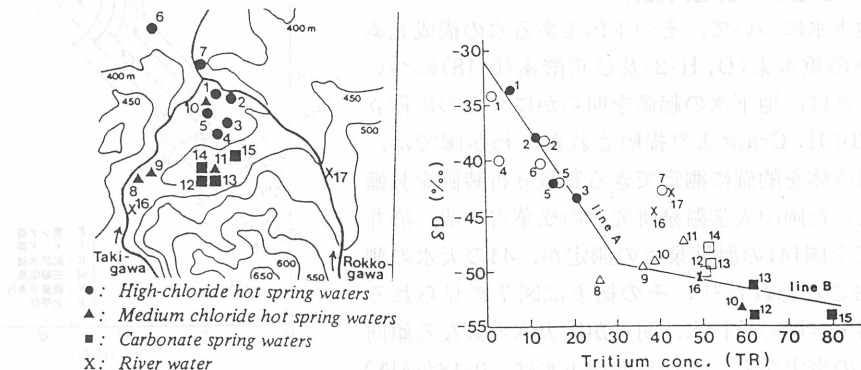


図8 トリチウムと重水素

は、1963年の部分的核実験停止条約締結後は漸減しているが、有馬の表層水の滝川・六甲川および炭酸泉での濃度は、10年前の筑波大学による測定値に比し30%近い低下がみられ、天水混合の温泉水にも時の経過の影響が観測されている。

### 8. 温泉水中のガス成分と温泉成分の由来

ガス成分のヘリウムの  $^3\text{He}/^4\text{He}$  同位体比は、地球マントル由来の始源ガスの存在の有無を示すものとして注目されるようになり、1980年代になりわが国では温鉱泉を含む広範な調査研究が行われた<sup>25)</sup>。その中には兵庫県の7試料の成果も示されている。さらにガス中の諸化学成分の定量も、開発進展したガスクロマトグラフ装置により行われた<sup>26)</sup>。それらの兵庫県関連のデータを表1にまとめて示す。なお図9には、わが国での天然ガスの放出機構とその由来説明のため、種々の試料の結果をもとに掲載された図を示す。

温泉諸成分の由来の検討は、種々のデータを総合的に考察することによって進展した。有馬及びその近隣のNa-Ca-Cl-HCO<sub>3</sub>型の温鉱泉水について、化学成分・同位対比を基礎にこれらを3つに分類し、その成分を考察した報文<sup>27)</sup>も図10とともに発表された。

さらにボーリング(図11)のデータと諸鉱物の熱水変質と、それらおよび生成した粘土鉱物における安定同位体の状況も検討して、有馬地域の2種

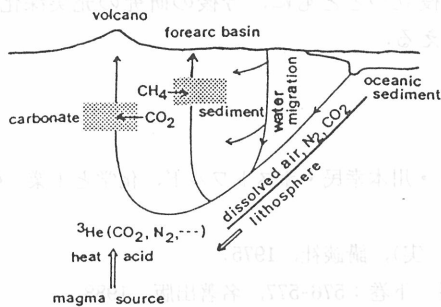
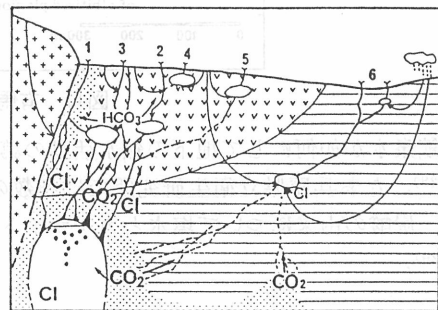


図9 日本の天然ガスの放出機構図<sup>26)</sup>



A: granite  
 B: volcanic rocks (rhyolite, dacite, and andesite)  
 C: Paleozoic sedimentary rocks  
 D: hydrothermally altered rocks  
 1: Arima high-temperature brine  
 2: Arima low-temperature brine  
 3: simple carbonated water  
 4: waters from igneous rocks  
 5: waters from igneous rocks (carbonate-free water)  
 6: waters from sedimentary rocks  
 Arrows indicate flows of chloride, carbonate species, and meteoric waters. Dashed lines explain doubtfulness of the existence of recent flowing path.

図10 有馬温鉱泉水の種々の湧出経路<sup>27)</sup>

表1 兵庫県温鉱泉水中のガス成分

名称	$^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $\times 10^7$ )	He (ppm)	Na (ppm)	Ar (ppm)	H <sub>2</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)
籠坊鉱泉	8.88	5.2	0.17	230	1.4	97	1.4	1.4	<0.01
塩田鉱泉	10.6	16.5	<0.2	60	3.0	99.7	0.22	0.11	<0.01
鹿野温泉	16.6	1210	6.4	6300	2.0	0.04	66.5	32.7	<0.01
宝塚温泉	81.5	2.0	0.1	60	1.0	99.2	0.23	0.45	<0.01
有馬温泉	92.2	103	0.50	270	<2	96.4	2.5	0.67	<0.01
湊山温泉	37.7	202	6.6	5830	<2	36.4	50.1	12.9	<0.01
湯村温泉	53.9	228	4.8	10000	928	53.6	44.3	0.84	<0.01

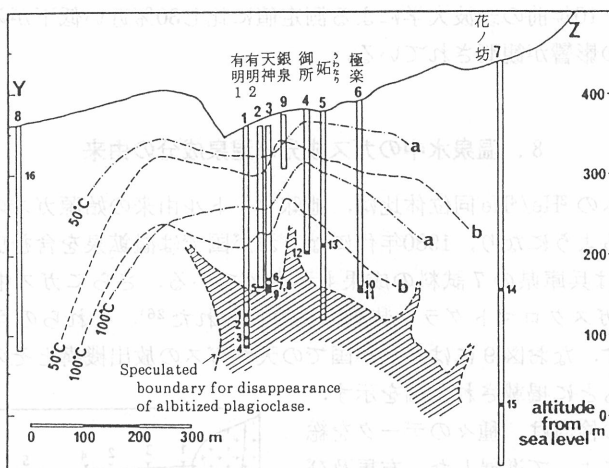


図11 有馬のボーリング孔<sup>28)</sup>

の温鉱泉水が如何にして地下の熱水活動の第二段階から形成されてくるかを論じた報文も提出された<sup>28)</sup>。なお兵庫県立衛生研究所では多数の温鉱泉の主成分を分析し、それら成分の関連を検討し、炭酸の由来について塩水とカルサイトの地下深部での平衡反応によるとの見解を提出している<sup>29)</sup>。

以上のように兵庫県内温泉の研究史に、温泉科学研究の進展の歩みの具体例を辿ることは、種々の温泉研究の手法にも接し、それらを活用するさいに役立つとともに、今後の研究の充実深化、また諸成果の総合的考察にとっても意義深いものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 阪上正信：「化学の学校」のながれ，ステックハルト・川本幸民・オストワルド，化学と工業 44 (12)，2093-2095，1991。
- 2) 宇田川榕菴：舎密開宗：復刻と現代語訳(校注 田中 実)，講談社，1975。
- 3) 風早 恂(有馬温泉史料刊行委員会)編：有馬温泉史料 下巻：576-577，名著出版，1988。
- 4) 阪上正信：ラドン族放射能とその生体影響に関する調査研究報告，2-8，喫煙科学研究財団，1992。
- 5) Ishitani, D. and Manabe, K.: Radioactivity of Hot Springs in Yugawara, Izusan and Atami, Proc. of Tokyo Math.-Phy. Soc. (東京数物誌)[2] 5, 226-251, 1910.
- 6) Ishitani, D. and Manabe, K.: Radioactivity of Hot Springs at Arima and Neighbouring Districts, Proc. of Tokyo Math.-Phy. Soc. (東京数物誌)[2] 6, 220-229, 1912.
- 7) Ishitani, D. and Manabe, K.: Radioactivity of Hot Spring of Kinosaki, Tazima, Proc. of Tokyo Math.-Phy. Soc. (東京数物誌)[2] 6, 308-312, 1912.
- 8) Shiratori, K.: The Variation of Radioactivity of Hot Springs, Sci. Report of Tohoku Imp. Univ., Ser. I. 16, 613-619, 1927.
- 9) King, Chi-Yu: Gas Geochemistry applied to Earthquake Prediction; An Overview, J. Geophysical Res., 91 (No. B12), 12, 269-12, 281, 1986.
- 10) Hamada, H.: Re-determination of the Radioactivity of Hot Springs in the San-in District and Neighbourhood, Sci. Report of Tohoku Imp. Univ., Ser. I, 18, 317-321, 1929.

- 11) 中井敏夫：本邦鉱泉の微量成分(其三)兵庫県有馬温泉のラジウム含量. 日化誌, **59**, 1179-1180, 1938.
- 12) 中井敏夫：本邦鉱泉の微量成分(其五)鉱泉水よりラジウムの分離濃縮. 日化誌, **59**, 1187-1938, 1938.
- 13) 下方鑛藏：本邦温泉のトリウム含量(第一報), 日化誌, **63**, 1109-1113, 1942.
- 14) 下方鑛藏：本邦温泉のトリウム系元素含量(第2-3報), 日化誌, **77**, 4-12, 1953.
- 15) 下方鑛藏：本邦温泉のトリウム系元素含量(第8-9報), 日化誌, **77**, 848-853, 1956.
- 16) 下方鑛藏, 神谷 宏, 尾崎敦子：本邦温泉のトリウム含量—放射化分析による定量—, 温泉科学, **41**, 155-168, 1991.
- 17) 芹沢 峻：温泉の戦時における利用の試み(\*), 温泉科学, **40**, 90-96, 1990.; (II), 温泉科学, **41**, 147-157, 1991.
- 18) 木村健二郎先生記念誌編集委員会編：遠き峯々・木村健二郎先生とその時代, 岩波ブックサービスセンター, 1990.
- 19) 池田長生：有馬温泉に関する二, 三の知見, (第1報)有馬温泉の分布, 及び有明湯に関する一考察, 日化誌, **70**, 328-329, 1949.; (第2報)有明湯, 新温泉, 本温泉の化学組成—特に稀アルカリ金属元素の含有量について—, 日化誌, **70**, 363-366, 1949.; (第3報)天満宮の化学組成(その1), (第4報)天満宮の化学組成(その2) 日化誌, **76**, 716-721, 1955.; (第5報)天満宮の化学組成(その3), (第6報)天満宮の化学組成(その4) 日化誌, **76**, 839-844, 1955.; (第7報)天満宮の科学組成(その5) 日化誌, **76**, 1079-1082.
- 20) 金沢大学低レベル放射能実験施設年次報告：温泉水・地下水等のラジウム同位体とウラン同位体, LLRL-AR-2, p8, 1978.
- 21) Matsubaya, O., Sakai, H., Kusachi, I. and Satake, H.: Hydrogen and oxygen isotopic ratio and major element chemistry of Japanese thermal water systems, *Geochemical Journal*, **7**, 123-151, 1973.
- 22) 松葉谷 治, 酒井 均, 鶴巻道二：有馬地域の温泉, 鉱泉水の水素と酸素の同位体比について, 岡山大学温泉研究所報告, **43**, 15-28, 1974.
- 23) Tanaka, K., Koizumi, M., Seki, R. and Ikeda, N.: Geochemical study of Arima hot-spring waters, Hyogo, Japan, by means of tritium and deuterium, *Geochemical Journal*, **18**, 170-180, 1984.
- 24) 山田芳宗, 靱 幹夫, 加藤岩夫, 阪上正信：金沢市および六甲山周辺等の地下水のトリチウム濃度, 地球化学, **20**, 1-12, 1986.
- 25) Sano, Y. and Wakita, H.: Geographical Distribution of  $^3\text{He}$   $^4\text{He}$  Ratio in Japan: Implications for Arc Tectonics and Incipient Magmatism, *J. Geophys. Res.*, **90**, (No. B10), 8276-8741, 1985.
- 26) Urabe, A., Tominaga, T., Nakamura, Y. and Wakita, H.: Chemical compositions of natural gases in Japan, *Geochemical Journal*, **19**, 11-25, 1985.
- 27) Masuda, H., Sakai, H., Chiba, H. and Tsurumaki, M.: Geochemical characteristics of Na-Ca-Cl-HCO<sub>3</sub>/type waters in Arima and its vicinity in the western Kinki district, Japan, *Geochemical Journal*, **19**, 149-162, 1985.
- 28) Masuda, H., Sakai, H., Chiba, H., Matsuhisa, Y. and Nakamura, T.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 19-28, 1986.
- 29) 寺西 清, 磯村公郎, 山本研三：有馬温泉と近隣泉源での塩水—カルサイト相互作用, 温泉科学, **38**, 141-153, 1988.