

## 綜 説

### 温 泉 水 の 重 水 濃 度

小 穴 進 也

水の分子は水素2原子と酸素1原子とから出来てゐる、水素にも酸素にも各々3つの同位元素がある、其等を記號で表はすと水素では  $H^1, H^2, H^3$  及び酸素では  $O^{16}, O^{17}, O^{18}$  となる、 $H^2$  及び  $H^3$  は  $H^1$  に比較すると原子量が2倍及び3倍であるので屢々獨立の元素の如く取扱はれ夫々 Deuterium 及び Tritium と呼ばれD及びTで表はされる、之に對して  $H^1$  は Protium と呼ばれ單にHを以て表はされる、此等の同位元素の自然界に於ける存在の割合は大體次の如くである。

$$H : D : T = 1 : 0.0002 : 10^{-9}$$

$$O^{16} : O^{17} : O^{18} = 1 : 0.0003 : 0.002$$

自然界に於て我々の取扱ふ水は此等の同位元素が水素2原子酸素1原子の割合で化合して出来る18種の水の混合物である、存在量の多いものから挙げると  $H_2O^{16}$  99.7%,  $H_2O$  0.2%,  $HO^{16}D$  0.04%,  $H_2O^{17}$  0.03% の順になる、他の14種の水の存在量は何れも極僅かで0.0001%以下である、 $H_2O^{16}$  以外の17種の水は何れも  $H_2O^{16}$  より分子量が大きく随つて比重も大きいと考へられるので重水と總稱せられる、各種重水を純粹に分離することは勿論天然水に於ける各種重水の濃度を實測することも今日では不可能である、實際の水に於ては此等の水の分子の重合も考へられるので水の状態は極めて複雑なものである、天然の水は見方によつては  $H_2O^{16}$  の中に  $O^{18}$ , D,  $O^{17}$  及びTが溶けてゐる0.3%の重水である。

天然水に於ける水素及び酸素の重い同位元素の濃度は水の種類により一様ではない、其等の同位元素の各々に就き其等の濃度を天然水の種類により差の現れる桁迄精密に測定することは出来ない、然し2つの水に於ける酸素及び水素の重い同位元素の總體としての含量の比較は可能である。水の比重は酸素及び水素の重い同位元素の多少により増減する、我々は今日2つの水の比重の差を浮標法<sup>(1)</sup>により  $10^{-7}$  迄測定することが出来る、 $10^{-6}$  を  $\gamma$  で表はすから此の比重差は  $0.1\gamma$  である、種々の水の重水濃度を比較研究する爲に我々は1つの標準水を定め之との比重差  $\Delta d$  を  $\gamma$  を單位として云表はす、著者は一定の東京市水道

水を標準水としてゐる、酸素及び水素の重い同位元素の濃度の差0.0009%が $\Delta d$ として1 $\gamma$ に相當する、本文に於て $\Delta d = -1.2\gamma$ の水といふのは其の水の重水濃度が標準の東京市水道水のそれより0.0011%小さいことを意味する。

昭和9年頃より天然水の $\Delta d$ が測定せられ、それが水の種類により一様でないことが明らかになつて來た、此處には温泉水の $\Delta d$ を理解する爲に先づ循環水の $\Delta d$ を説明する。

### 循 環 水

1. 空氣中の水蒸氣 DOLE は空氣中の水蒸氣を捕集し Michigan 湖の水を標準として $\Delta d$ を測定した結果は $-1.95\gamma$ であつた、彼は此の水を電解して得られた酸素を標準の水素と化合せしめて作つた水と標準水を同様に取扱つて作つた水との $\Delta d$ を測定し $-1.95\gamma$ の中 $-1.5\gamma$ は $O^{18}$ によることを明らかにした<sup>(2)</sup>。

2. 雨及び雪 空氣中の水蒸氣は種々の原因で凝結して雲を生じ雨や雪となつて降る、其等の $\Delta d$ は生成の條件により種々の値を示す。

第1表 雨及び雪の $\Delta d$

	$\Delta d, \gamma$	測定者		$\Delta d, \gamma$	測定者
雨	-0.7	原田、千谷 <sup>(3)</sup>	雪	-3.3~-0.5	原田、千谷 <sup>(3)</sup>
"	-2.3	柴田、野口、金子 <sup>(4)</sup>	"	-1.1	PARRAVANO <sup>(5)</sup>
"	-0.4	PARRAVANO <sup>(5)</sup>	"	-2.7 <sub>9</sub>	小穴 <sup>(7)</sup>
"	-1.3~-1.7	小穴 <sup>(6)</sup>			

3. 河 水 降水が集まつて流れる河川の水の $\Delta d$ は河川の上流では小さくて $-2\gamma$ 程度であるが流下するに隨ひ大きくなり $0\gamma$ となる、著者の標準水を供給する多摩川の水の $\Delta d$ は第2表の如くである<sup>(7)</sup>。

第2表 多摩川の水の $\Delta d$

採水場所	源よりの距離 (km)	採水時刻 (昭和14年9月22日)	$\Delta d, \gamma$
丹 波	17	17時0分(21日)	-1.0 <sub>5</sub>
湯 場	31	5. 40	-1.3 <sub>2</sub>
辨 天 境	41	7. 5	-0.5 <sub>3</sub>
日 原 川*	(17)	7. 40	-0.7 <sub>0</sub>
水 川	41.5	8. 10	-0.8 <sub>3</sub>
御 嶽	53	9. 20	$\pm 0.0_0$
羽 村	70	12. 10	-0.1 <sub>3</sub>
村山上貯水池		14. 50	-0.1 <sub>3</sub>
村山下貯水池		15. 0	-0.0 <sub>4</sub>

\* 日原川は多摩川の支流であり辨天境下流約 200m 氷川で多摩川に合する、合流點直前に於ける多摩川及び日原川の水量は略々同じであつた。

4. 海水 海水の  $\Delta d$  は場所により又測定者により一様ではないがバルチック海の  $+0.21 \sim +0.57$ <sup>(8)</sup> を除き大抵の海洋では  $+1.0 \sim +2.37$  である<sup>(2)(6)(8)(9)(10)(11)</sup>、著者は日本標準海水の  $\Delta d$  を測定し  $+4.27$  を得た<sup>(7)</sup>。

一般に重水の蒸氣壓は常水のそれより小さい、天然水が徐々に蒸發する時には水蒸氣には H 及び  $O^{16}$  が増加し殘液には D 及び  $O^{18}$  が濃縮せられる、循環水の  $\Delta d$  が空氣中の水蒸氣から雪、雨、河水を経て海水に至る迄次第に増加してゐるのは蒸發によるものと考へられてゐる、循環水に於て  $\Delta d$  を決定するものは水素及び酸素の重い同位元素の濃度の總和であるけれども其の中の大部分は  $O^{18}$  に歸せられてゐる、天然水中に含まれる重水の大部分は  $H_2O^{18}$  だからである。

## 岩 漿 水

現在地球の所々では火山が活動し或は赤熱の熔岩を噴出し或は山體自身を爆發せしめてゐる、地表に於ける温泉の配置を大觀すると温泉は火山と密接な關係がある、此の關係から温泉の溫度、水及び含有化學成分の由來に對して種々の説が行はれてゐる。

地球は太古混沌たる一大火球であり冷却の爲に地殻を生じ現在の姿となつたと考へられてゐる、今日我々が見る火成岩は昔岩漿から固化して出來たものであらう、活火山に於て赤熱の熔岩が見られることより想像すれば現在でも地下深處には岩漿が存在するであらう、火山岩には屢々氣泡があつて火山岩の噴出に際しては岩漿から揮發性の成分が遊離したことを示す、又總ての火成岩は數パーセントの水を含んでゐる、此等の事實より岩漿は水を含んで居りそれが冷却すると水を遊離しその高壓は火山爆發を惹起すると考へられてゐる、MOREY は  $H_2O - K_2SiO_3 - SiO_2$  系の状態を  $1000^\circ$  に至る迄相律的に研究し此の系が  $500^\circ$  以上に於ては水を安定に含み溫度降下して  $500^\circ$  に達すると水を遊離して高壓を生ずることを明らかにした<sup>(12)</sup>。岩漿の状態及びそれが冷却する時に起る化學變化は極めて複雑なものであらうが MOREY の實驗は、岩漿が水を含み冷却に際してそれを遊離することを示唆する、茲に岩漿に含まれてゐると考へられる水は岩漿水と稱せられる、岩漿水は地球に地殻が出來て以來一度も陽の目を見たことのない水であるので處女水とも呼ばれる、岩漿水は場合によつては火山爆發の原因となるばかりでなく活火山の火口や火山の噴氣孔から噴出する水蒸氣の中に、又温泉や鑛泉の水の中にも含まれてゐる。

温泉現象は岩漿水の存在を假定しなくても説明せられる、雨水が地中に滲透し地熱により温められ地殻の罅隙を辿つて上昇し温泉となつて湧出するといふのは温泉水の循環水説である、此の説は然しながら温泉水は岩漿水を含んでゐないといふことを實證することが出来なかつた、之に反し温泉水が岩漿水を含むといふことは温泉水の化學成分の研究や物理學的研究により次第に確からしくなつて來た、野滿教授は別府温泉に就き温泉の湧出量と温泉への雨水の混入量とから岩漿水の含量を算出した<sup>(13)</sup>。

柴田雄次教授は岩漿水と循環水の重水濃度の差を豫想し淺間山山麓の温泉及び鑛泉と東京市水道水との $\Delta d$ を測定した<sup>(4)</sup>。

第3表 淺間山麓の温泉及び鑛泉の $\Delta d$  (柴田、野口、金子氏による)

湧出温度 °C. $\Delta d, r$			湧出温度 °C. $\Delta d, r$		
千ヶ淵鑛泉	32.0	-0.1	菱野鑛泉 (花崗宇三郎)	13.8	-0.8
星野温泉 II (鹽壺)	33.8	-0.4	星野温泉 (I)	37.7	-1.5
大谷地鑛泉	13.9	-0.5	大笹鑛泉 (小野澤平→)	29.0	-1.9
大笹鑛泉 (野口ふじの)	22.2	-0.7	湯の瀬鑛泉 (千曲川端)	19.5	-2.0

著者は焼岳山麓の温泉<sup>(14)</sup>、秋田縣駒ヶ嶽山麓の温泉<sup>(15)</sup>及び草津温泉の $\Delta d$ を測定した。

第4表 焼岳山麓温泉の $\Delta d$

湧出温度 °C. $\Delta d, r$			湧出温度 °C. $\Delta d, r$		
穂高温泉 (下)	63.6	-2.7	ト傳風呂	48.2	-2.4
" (上)	53.8	-2.0	上高地温泉	51.0	-2.0
平湯 (下)	81.5	-2.2	中の湯	50.0	-1.5
" (上)	69.0	-1.2	槍見温泉	47.0	-1.4

第5表 秋田駒ヶ嶽山麓温泉の $\Delta d$

湧出温度 °C. $\Delta d, r$			湧出温度 °C. $\Delta d, r$		
大釜温泉	95	+0.4	孫六温泉	78	+0.7
黒湯温泉	95	+1.5	蟹場温泉	53	-0.6

第6表 草津温泉の $\Delta d$

湧出温度 °C. $\Delta d, r$			湧出温度 °C. $\Delta d, r$		
白旗の湯	63.0	+0.8	千代の湯	56.0	-0.8
地藏の湯	60.0	+0.6	風の湯	45.5	-1.0
西の河原 (下)	51.7	+0.3	西の河原 (上)	51.0	-1.2
湯畑	63.0	+0.2	君子の湯	54.0	-1.3
熱の湯	61.2	-0.2	煮川の湯	53.5	-1.8
鷺の湯	56.0	-0.5			

温泉水の $\Delta d$ を概観するとそれは雨や雪の $\Delta d$ のやうに小さな値から+2 $r$ 程度迄にわたつてゐる、以上の結果から岩漿水の $\Delta d$ 及び温泉水に於ける岩漿水の含量を直ちに推論

することは出来ない。

温泉で湧出温度が水の沸騰點以上に達するものは屢々間歇泉となる、又火山の頂上附近には噴氣孔があつて高温の水蒸氣が噴出してゐることがある、温泉も間歇泉も噴氣孔も何れも火山現象であつて其等の水は岩漿水を含み其の含量は温泉より間歇泉、間歇泉より噴氣孔に大きいと考へられる、野口・福島兩氏は鳴子間歇泉の $\Delta d$ を測定した<sup>(16)</sup>。

第7表 鳴子湯泉樓間歇泉の $\Delta d$  (野口・福島兩氏による)

採水時刻	$\Delta d, r$	採水時刻	$\Delta d, r$
昭和11年4月6日		12. 3	+ 2.4
10時50分(噴出始め)		12. 21	+ 2.5
10. 54	+ 1.5	12. 49	+ 2.8
10. 58	+ 2.2	13. 16	+ 3.3
11. 2	—	13. 50	+ 3.7
11. 7	+ 3.7	15. 8	+ 4.0
11. 21	+ 4.0	15. 51(噴出止む)	
11. 43	+ 3.5		

第7表は岩漿水の含量が温泉水より多いと考へられる間歇泉では $\Delta d$ の値が一般の温泉に於けるより大きいことを示してゐる。

著者は焼岳噴氣孔水蒸氣を捕集して $\Delta d$ を測定した<sup>(14)(17)</sup>。

第8表 焼岳噴氣孔水蒸氣の $\Delta d$

	昭和13年8月		昭和14年7月		昭和15年8月	
	$\Delta d, r$	温度 °C.	$\Delta d, r$	温度 °C.	$\Delta d, r$	温度 °C.
A <sub>1</sub>	+ 5.4	170	+ 3.4	185.5	+ 1.8	166.4
A <sub>2</sub>			+ 3.6		+ 2.5	164.2
B	+ 5.1	210	+ 3.6	209	+ 1.2	195.3
C	- 2.7	80.2	- 1.5	81.4	- 1.3	80.7
D	+ 1.4	91	+ 1.4	93	- 0.2	92.0
E <sub>1</sub>			- 1.5	93		
E <sub>2</sub>			- 1.9	93		

焼岳噴氣孔水蒸氣の $\Delta d$ は温度の高い噴氣孔では非常に大きい、そして雨水が多く混入する程 $\Delta d$ が小さくなる、このことは又箱根硫黄山噴氣孔に於ても確められた<sup>(18)</sup>。

第9表 箱根硫黄山噴氣孔水蒸氣の $\Delta d$

採集時日	温度 °C.	$\Delta d, r$	採集時日	温度 °C.	$\Delta d, r$
昭和13年7月19日	96.0	+ 1.8	昭和13年10月21日	96.0	+ 0.3
" 8月20日	"	+ 1.9	" 11月27日	85.0	+ 1.9
" 10月17日	"	- 0.2			

硫黄山噴氣孔水蒸氣の $\Delta d$ は乾燥時には $+1.9\%$ であるが雨が降ると雨水が混入して $\Delta d$ は小さくなる、昭和13年10月15日から16日にかけて硫黄山地域に $-1.3\%$ の雨が69.5mm降つた爲に17日採集せる水蒸氣の $\Delta d$ は $-0.2\%$ になつた、又同年10月20日には $-1.7\%$ の雨が55.9mm降り水蒸氣の $\Delta d$ は21日には $+0.3\%$ となつた、此の結果より直ちに岩漿水の $\Delta d$ は硫黄山に於ては $+1.9\%$ であると云ふことは勿論出来ない、然しながら噴氣孔水蒸氣の $\Delta d$ が降雨の影響で小さくなること、及び温泉より間歇泉や高温の噴氣孔に於て $\Delta d$ が大きいことから岩漿水の $\Delta d$ は大きいと考へられる。

岩漿水の重水濃度に関しては2様の推論が行はれ其等は全く反對の結論に達する、(1)地球は混沌の昔は非常に高温なる火球であり水素も酸素も原子の状態で存在してゐた、地球の温度が適當に下つた時に水素と酸素は化合を始めた、其の際原子量の小さい水素及び酸素は重い同位元素より化合力が大きい爲に優先的に化合した、かくして先づ出来た軽い水が岩漿に含まれた、(2)地球の太古に於ける水素と酸素の化合に於ては同位元素のさ程の濃縮も起らなかつた、岩漿に含まれた水は地球が冷却するに随つて遊離され今日の循環水となつた、岩漿水が岩漿から遊離する際には分子量の小さい水の方が蒸氣壓が大きいので優先的に遊離し岩漿には重水が次第に濃縮されて行つた、この2つの推論は火成岩に含まれる水及び酸素の同位元素的組成の研究により確めらるべきものである。

著者は噴氣孔水蒸氣の $\Delta d$ に對する雨水の影響より岩漿水の重水濃度が大きいと推論した、噴氣孔は大抵の場合火山の頂上近くにあり此の附近に於て雨水が噴氣孔水蒸氣に混入する機作は比較的簡單である、岩漿水は噴氣孔迄上昇する途中既に地下深處に於て循環水を混入するに違ひない、則ち噴氣孔水蒸氣に於て岩漿水の重水濃度を決定し噴氣孔水蒸氣の生成の様を明らかにする爲には既に述べた噴氣孔水蒸氣の $\Delta d$ の短週期變化と共に長週期變化の連續的觀測が必要である。

火山地方の温泉及び鑛泉は岩漿水を含んでゐると考へられるけれども、其の分量は第3表乃至第6表の示す如く大抵の場合少いものである、温泉及び鑛泉は山腹又は谷間に湧出し湧出地點を通る水平面の上には大きな山體が存在するのが普通である、其の結果此等の水の $\Delta d$ 並びに含有化學成分に對する雨水の影響は相當大きな時間のずれを以て現れる。温泉水や鑛泉水に於ける岩漿水の含量を決定するにはその長期にわたる連續測定が必要である。(名古屋帝國大學理學部化學教室)

## 文 獻

1) 原田：日化, 56 (1935), 811.

2) M. D. J. LE: J. Chem. Phys. 4 (1936), 778.

3) M.

- HARADA, T. TITANI : Bull. C. S. J. 10 (1935), 206. 4) 柴田, 野口, 金子 : 日化, 58 (1937), 1013. 5) N. PARRAVANO : "Atti del X° Congr. Intern. Chimica, II. 6) 小穴 : 日化, 60 (1939), 1005. 7) S. OANA : Bull. C. S. J. 17 (1942), 314. 8) H. E. WIRTH, T. G. THOMPSON, C. L. UTTERBACK : J. Am. Chem. Soc. 57 (1935), 400. 9) E. S. GILFILLAN, Jr. : 同誌, 56 (1934), 406. 10) C. H. GREENE, R. J. VOSKUYL : 同誌, 56 (1934), 1649. 11) H. J. EMELÉUS, F. W. JAMES, A. KING, T. G. PEARSON, R. H. PURCELL, H. V. A. BRISCOE : J. Chem. Soc. 1934, 1948. 12) G. W. MOREY : J. Am. Chem. Soc. 39 (1917), 1173. 13) 野満, 池田, 瀬野 : 地球物理, 1938, 2卷, 2號. 14) S. OANA : Bull. C. S. J. 14 (1939), 279. 15) 小穴 : 日化, 60 (1939), 1008. 16) 野口, 福島 : 同誌, 61 (1940), 677. 17) S. OANA : Bull. C. S. J. 17 (1942), 302. 18) 小穴 : 日化, 60 (1939), 1005.