
 総 説

温泉の戦時における利用の試み(I)

小山工業高等専門学校

芦 沢 峻

§ 1 緒 言

昭和17年9月に「温泉の科学」科学朝日特輯号に木村健二郎¹⁾が「温泉の化学」をかき、その中でRa, Th, Au, Ag, Ge, Ga, Be, V, Cr, Mo, Ni, Coなどの分布を明らかにした。また温泉科学について菅原健²⁾は「地球化学論」の中で「1935年は火山研究の発表された最初の年で、柴田、野口の連名で本邦火山の地球化学的研究が日本化学会誌に発表された。その後柴田、野口、岩崎三氏が中心で、20報に及ぶ報告を出した。1938年には温泉研究の第1報を出した。もっとも温泉についてはそれ以前に先輩なる一高の菅沼博士の温泉生成鉱物の研究があり、木村博士の温泉協会雑誌への発表もあった。また東大野口博士等の温泉研究第1報は翌1939年に出た。同年温泉談話研究会(後の温泉科学会)の設立がある。1941年(昭和16年)に勃発した大戦中地球化学者の一部は資源問題について活動した」とのべている。第2次大戦中温泉の化学成分を資源と考えて、戦略元素を採取しようと計画したが、その多くは研究途中で終戦になり知られないままになっている。したがってその例として、Sr(I), Ra, B, I(II)の2部について述べるが、まずHe, 食塩, Mo, Co, Niについてのべる。

§ 2 He, 食塩, Mo, Co, Niについて

ヘリウムは天然ガスより温泉ガスに多いと野口³⁾は報告した。これは多くの研究者により発表された156種を天然ガスなどを分類したものである。Heは窒素型に多く最高は石川県江沼郡作見村(片山津温泉、大正13年4月)でN₂ 94.83%, He 0.308%である。温泉の希ガス、ラドン、希元素について黒田⁴⁾が「温泉化学」に記述している。弧光スペクトル法によりBe, Ga, Ge, Moを測定した。服部安蔵⁵⁾は「温泉と硫黄」中に「殊に○○○○用材料として高純度硫黄は重要である。敵米国は世界産額の大半を占め、ルイジアナ産硫黄は高純度で99.5%に達している。日本は温泉国で硫黄を含む温泉も多く利用は刻下の情勢では軽視出来ない」とのべている。そして草津温泉での湯の花の採取をあげている。

温泉熱を利用して食塩を製造することは日本各地で行われたが、石川鉄彌⁶⁾の「温泉製塩の話」によると長崎県小浜温泉での製塩は終戦後盛んになったもので「戦後4ヵ年を経た現在、専属源泉数69本によって55工場が稼動し、年産8000トン生産している」と書いている。群馬県鬼石町八塩鉱泉(浄法寺鉱泉)でも食塩を蒸発してとり味噌などに利用している*1。鉱泉煎餅で有名な磯部鉱泉での重曹製造工場の様子は西山雪夫⁷⁾によると、「曹達灰に適度に湿気を与え、鉱泉からの

炭酸ガスを吸収させ、毎日500キロの重曹を生産している。」宮城県実沢鉱泉では液化炭酸ガスのポンペを製造していた。昭和18年であったが砂糖やクエン酸を含む鉱泉水に再びポンペから炭酸ガスを吸収させて清涼飲料水を生産していた。現在の泉市(仙台市)であるが今は存在しない。

温泉からマグネシウムを回収することは塩田苦汁から回収する研究が盛んなために行われなかった。ニガリから塩化カリウムとホウ酸の回収が研究されている。テトラエチル鉛の製造に直接関与する臭素に関しては海軍と陸軍とが直接関係したので情報が極めて少ない。栃木県葛生でのドロマイトの生産は減少し、マグネシウムは最近海水からとっている。海水の蒸発に関係した研究の概要は京都大学の石橋雅義⁸⁾、東京大学の岡俊平⁹⁾、専売局の小野寺勇蔵¹⁰⁾らの報告で知ることが出来る。

アルミニウムについては、和同6年(713年)¹¹⁾「相模国白磐石猷」から始まり薩摩の島津斉彬¹²⁾が霧島で明礬の生産を行ったなど多くの記述ある。金属アルミニウムの資源としては伊豆宇久須の明パン石など各地で少量はあったが、

純粋に温泉からのアルノーゲンは使用されなかっただろう。戦時下のアルミニウムの製造について日本軽金属の樋口正吉¹³⁾はコバルトとニッケルについては田中守信^{14, 15)}の鉱物、温泉などの研究結果があり、佐賀県天徳鉱泉はニッケルの最高含有量を示し、11中にNi 9.38mgを含む。著者も昭和23年12月に採水したものでジメチルグリオキシム重量法で9.5mgを得た。大島良雄・芦沢^{16, 17)}の岡山県藤野鉱泉、三石鉱泉のNi, Co, Cu, Znなどの含有量を表1に示す。昭和25年に岡山県の柵原鉱山を訪れたとき、4番坑内に57℃の温泉が2箇所存在した。1つは青緑色の結晶を周囲に大量に晶出し、他方は緑色結晶であった。温泉水と鐘乳状結晶の分析結果を表2、表3に示す。坑口には鉄スクラップが投入され還元銅が回収されていた*2。柵原鉱山の坑内水中の鉄は石灰で沈殿させて酸化鉄を回収し、製鉄原料に用いていた。

表1 鉱泉中のCu, Zn, Co, Niの存在量

	天 徳	藤 野	三 石
採 水 年	1948	1950	1950
pH	—	1.4	2.4
全Fe (g/l)	—	9.56	0.948
Cu (mg/l)	12	5	1.5
Zn (mg/l)	16	7	3.5
Co (mg/l)	6	6	1
Ni (mg/l)	9.5	1	0.1

表2 柵原鉱泉(g/l)

	鉱 泉	銅 泉	坑 内 水
Fe(II)	14.6	1.12	0.78
Fe(III)	0.8	1.11	1.62
Cu	0.44	1.83	
泉 温	57℃	57℃	

表3 柵原鉱泉(結晶%)

	A	B
Fe	13.2	17.8
Cu	5.4	0.07
SO ₄	30.8	30.6
色	青 緑	緑

*1 鉱泉から塩をとり山塩を食料貯蔵に利用したことは海の幸、山の幸の神話からも理解される。著者は七時雨鉱泉の塩を食用にして体調を悪くした戦時中の経験があるが有毒成分には注意すべきである。

*2 養老律令(718年)の中に贖銅法があり、死罪は銅200斤(120kg)でつぐなえるとある。銅は銅貨とも考えられる。砂鉄をタタラで製錬すると使用出来ないセンなどの鉄が副生する。これらの過程での屑鉄を用いて還元銅を採った可能性が考えられる。この考えは中国で最近発表された¹⁸⁾。北宗銭よりも南宗銭に鉄の含有量が多いのは、古い坑道水の硫酸銅から鉄で還元してとった銅を用いるためであろうと結論している。

この酸化鉄は硫黄の含有量が多いがリンの含有量が低いので特別に用いられる。2価の鉄を3価に酸化する時、酸化窒素ガスを触媒に用いる特殊な反応を用いていた。

藤野鉱泉には自然水銀と黒い辰砂を産出していた。鉱床は山陽本線によって分断された。藤野の地名は続日本紀にも出てくる。水銀は戦時中北海道のイトムカ鉱床が大発展して大量の自然水銀を産出した。然別に近いユーンベツ温泉の湧出口には赤い辰砂が鉱染状に産出していたので、昭和28年にこの鉱石から金属水銀を精練した(著者私信)。

モリブデンについては村上悠紀雄¹⁹⁾が関東、東北の約25の温泉水で報告している。万座温泉は90.2℃, pH 2.2でMo 0.182mg, Mn 8.35mg, Zn 2.63mgである。白根湯釜は異常である。鳥取県三朝温泉大橋天然岩窟泉の湧出口には輝水鉛鉱(MoS₂)が存在する。近くの関金温泉には輝水鉛鉱と鉄マンガン重石の鉱床がある。コロラド州のアイダホスプリング鉱山の坑内水には11中MoO₃ 7.98 g 含むものが報告されている。モリブデン青の還元状態で存在している²⁰⁾。

ゲルマニウムの温泉での分布は黒田⁴⁾が強調している。栃木県川治温泉のGe含量は木村が関心を示し、昭和26年頃ゲルマニウムの探鉱や研究が盛んになった時、民間企業と共に木村研究室がこの分野で先端を行くことになった。

§ 3 リチウムとセシウム

昭和16年4月の日本化学会で南英一は温泉に含まれる希アルカリ元素について講演し²¹⁾、「Liは鉱泉の蒸発残渣で容易に検出される。増富、小浜、有馬の蒸発残渣では0.1%も含有する。RbとCsは本邦温泉で研究した例はない。Rbの含有量と同時に検出されたCsについて述べる。分析には太さ7mmの電極に穴を開け試料をつめ陰極として弧光スペクトルをとる。赤外乾板でRb7947, 6A, Rb7800, 2A, Cs8521, 2Aを使用した。赤外乾板の感度極大が8500~8600Åにあるために、新潟県松之山湯本の湯ではCsの光度がRbよりもかえって大きかった。Li, Rb, Na, Kの多い温泉には次のものがある。新潟瀬波、兵庫有馬、北海道登別、岩手七時雨、長野渋、兵庫宝塚、大分湯平、山梨増富、長崎小浜。Rbが少ない例として静岡吉奈がある。その当時の海水での分析値と西村雅吉²²⁾の最近の値から計算した希アルカリ元素の分布について表4に示した*³⁾。

昭和15年10月15日天皇陛下が東大に行幸のさい何を天覧に供するかの話が起り、理学部の化学教室では瀬波温泉からセシウムをとり、国産の光電管を作ることに決まった。南がリーダーとなり野口、黒田が温泉水の蒸発濃縮を行った。瀬波温泉は高温で約100℃あり塩分は11中5g程度あり、最終段階は学生実験室で濃塩酸を加えて食塩を除去していた*⁴⁾。野口によると瀬波から塩化

表4 温泉中の希アルカリの原子数

分析者			海 水	
	瀬 波	吉 奈	南	西 村 ²²⁾
K	2.6	1.7	2.1	2.2
Li	0.1	0.1	0.002	0.0054
Rb	0.05	0.005	6×10 ⁻⁴	2.9×10 ⁻⁴
Cs	—	—		4.7×10 ⁻⁷

希アルカリ元素, 原子数比, Na=100

*³⁾ 現在の海水の値はRb 0.12mg, Cs 0.3μgである。石橋、原田²³⁾はRb 0.035mgを、原田²⁴⁾はCs 0.01~0.002μgという低い値を報告している。著者の経験によると途中で析出したカリウムに吸着して失われたものと理解される。

セシウム1.5gを採取した。南はこれをクロム酸セシウムに変えて、東芝の多田格三に依頼し、多田は当時銀、セシウム光電管の発明などで有名であった浅尾莊一郎が光電管の作製をした*5。国産光電管は工学部で天覧に供された。

木村研究室の黒田、浅利民弥らは昭和18年頃からボーリングで湧出した有馬新温泉(社長片桐実)からCsとLiを採取することを始めた。有馬温泉の化学的研究は池田長生²⁵⁾の(表5)希アルカリ元素の含有量を示す。

表5 有馬新温泉の化学組成(g/l)

分析	黒田和夫(1944)	池田長生(1948)
Li	0.053	0.0436
Na	15.7	15.450
K	4.58	3.615
Rb	0.0059	0.0030
Cs	0.0043	0.0021
Cl	33.06	34.28

希アルカリ元素の分析法は戦後出版された木村健二郎、植村琢²⁶⁾編

の「希元素の化学分析」にある。Rb, Csが微量なのでWells-Stevensのアルコールと硫酸アンモニウムを使用する方法を採用している*6。有馬温泉よりもリチウム含有量の多い温泉はない。本州西部温泉のリチウムに関する逸見吉之助、草地功²⁷⁾の報告によると、有馬温泉以外は60泉源で1l中Li 5mg以下である。また北海道、東北地方については太秦康光、那須義和、那須淑子²⁸⁾らの報告によると114泉でLi 11.2mgが最高である*7~9。山県 登³⁰⁾は東北地方の多数の温泉水中のLi, Rb, Csについて報告した。

○黒田は昭和19年にX線分光計で87番元素の分析を試みたが失敗したという*10, 29)。

○リチウムの用途は塩化リチウムとしてアルミニウムなどの軽合金用フラックスであった。戦時中のことは不明であるが*11、現在使用されているフラックスの例を示す³²⁾。中温ハンダ260~370℃, 70Zn-30Snの時、フラックスの例にLiCl 42, KCl 28, Zn Cl₂24, NaF 6がある。1986年の用途

*4 著者の推定では温泉水2トン以上必要である。塩化スズと塩化アンチモンを用いてRbとCsを分離し、硫化水素でスズ、アンチモンを除去した。

*5 クロム酸セシウムと金属シリコンを側管に入れ、真空で加熱し金属セシウムを生成させる。管球内面には銀を厚く蒸着させ表面は酸化銀としたあとその表面にセシウムを蒸着させる。(Ag-O-Cs真空光電管は近赤外の730nmに分光感度極大がある。)Ag-Cs管は昭和5年から作っていたがSb-Cs管は昭和17年からである。戦争中特に必要としたのは暗視眼鏡(ノクトビジョン)であったからAg-Cs管と考えられる。

*6 著者は蒸発に用いた鉄鍋は次の大きさであったと推定している。10×70×100cm位の鉄平鍋で1枚に1斗(18l)入るものであった。七時雨鉱泉水を煮詰める時に有馬温泉から4枚譲り受けて、著者はホウ酸カリウムを採取した。有馬温泉からは炭酸リチウム60kg採取した。

*7 七時雨鉱泉、安比温泉はもっと多量にリチウムを含む。

*8 黒田²⁹⁾は有馬温泉からセシウムを分離して光電管を作り天覧に供したと書いているが正しくない。

*9 垣花秀武(私信)によれば、山県、垣花等は山梨県増富鉱泉からセシウムをとろうと蒸発を始めたが、1gも採取することなく終戦になったという。垣花はフランシウムのことを考えたという(私信)。

*10 有馬新温泉からの塩化セシウム5gを著者は87番元素用に引受けた。その後テトラフェニルボロンが入手出来たのでセシウムとフランシウムの実験を行って報告した³¹⁾。高純度ピッチブレンド64gからテトラフェニルボロン-メチルブチルケトン-ベンゼンで抽出し、計数効率15%のGM-カウンターでFr 223の400cpmを計測した。これは計算値と一致している。

*11 ドイツ軍はロンドン空襲の際Li照明弾を3ヶ所に落し、目標を推定し爆撃したと浅田常三郎³⁴⁾は書いている。昭和18年9月24日に有楽町の商工奨励館で「希元素展」が開かれた。著者は柴田雄次先生の講演を聞いたが、その時の資料のLiの項の最初に目標用焼夷弾であった。

は吸収冷凍機用LiBr(2450トン), 脂肪酸Li グリース用LiOHH₂O(885トン)である. リチウム電池用は80トンに過ぎない³³⁾.

§ 4 ストロニウム

戦時中ストロンチウム^{*12}は曳光弾や照明弾に必要であった. これについては菅原健³⁶⁾が「ストロンチウムの地球化学」で次のように述べている. 「実際利用の面からみても, とりあげられるのは紅い焰光だけといってもよいくらいで, 戦時中は曳光弾の原料として一時木村健二郎博士の研究室で資源調査的研究が行われた. 木村研究室では主として浅利が精力的に多数の試料の分析を行った. その結果は地球化学的分布を知るデータとして戦後浅利により多数報告された. 今日の放射性ストロンチウムの分離に用いられる発煙硝酸法は浅利・渡辺³⁷⁾らにより分析法がすでに確立されていた. 原理は濃硝酸にストロンチウム, バリウムは不溶だがカルシウムは溶解するというものである.

日本各地の142種(38ヶ所)の石灰岩SrO含有量は0.8%から0.001%以下までであり平均は0.16%である³⁸⁾. 重晶石62種(産地数22ヶ所)中のSrOは0.74%から0.001%以下までであり平均は0.3%であった³⁹⁾. 東アジア産の重晶石にはストロンチウムの多いものがあり, 韓国平安北道満浦鉱山の重晶石はSrO 2.05%含んでいる⁴⁰⁾. 鉱物ではアラレ石によく濃縮し, 石灰岩, ドロマイトがこれにつき, 方解石, 鐘乳石, 螢石は著しく小である. 温泉沈殿物42試料の分析結果では, アラゴナイトには方解石質のものよりストロンチウムは多い. 和歌山県白浜湯崎温泉の沈殿物はSrO含量2.34%である⁴¹⁾. 貝殻は55種類の貝を標本商から購入し分析し, SrO含量はイトマキボラ0.93%, イタヤガイ0.93%が大きい⁴²⁾. 化石, 貝塚の貝, 古墳出土人骨も分析し^{43~44)}, リン酸塩鉱物も26試料を分析している⁴⁵⁾. 岩石32種, 造岩鉱物32種の結果によると, 雲母のストロンチウムの値が与えられていないのは興味あることである⁴⁶⁾. 北投石, タングステン, チタン鉱物も分析された⁴⁷⁾*13.

浅利は温泉関係などの試料にはストロンチウムの多量は期待出来ないので, 重晶石からバリウム塩を製造する工場の廃母液から回収することで解決した³⁹⁾. 曳光弾には硝酸ストロンチウムや炭酸ストロンチウムとして用いた*14.

*12 温泉のストロンチウムについては三好登和子³⁵⁾らの最近の報告がある. また参考文献も27の多数におよんでいる.

*13 イオン交換樹脂で放射性ストロンチウムを分離する時に濃硝酸を用いて多量のカルシウムを除去する前処理は良い方法である.

*14 昭和20年4月14日夜川崎, 生麦方面へのB-29の爆撃があった. これまでとは逆方向で, 海側から低空で侵入して来た. 高角砲と高射砲の曳光弾がオレンジ色の点線で曲線を描き発射された. わずか20分間に6機のB-29が爆発し火の玉になり消えていった. 曳光弾の大量使用とこれだけの撃墜を見たのは最初で最後であった.

*15 未発表であるが, 七時雨鉱泉は蒸発するとほう酸カリウムが晶出するが, ルビジウムは大部分その結晶に入り, 後で晶出する食塩には入ってこない. ストロンチウムは炭酸カルシウム沈殿の初期に析出した部分に「共沈の分布則」⁴²⁾に従って沈殿するらしく, 放置した鉱泉水はカルシウムを含むのにストロンチウムが検出されないことがある. 浅利は雲母のストロンチウムの値を与えていない. 著者が茨城県山の尾で採取した白雲母にはRb 0.089%が含まれていた. この試料のSr含有量は1億年経過した仮定の計算と同じで5ppM以下であった. これについては菅原³⁶⁾はベグマタイトあるいは熱気性岩石のSr/Caの研究では注意が必要であると述べている.

ストロンチウムの分析には原子吸光法が用いられるが、蛍光X線法も適している。七時雨鉱泉の蒸発残渣の測定チャートを図1に示す⁴⁾。X線強度はBr, Rb, Srと原子番号が近いと大体同じになり直観的に半定量が出来る*¹⁵⁾。

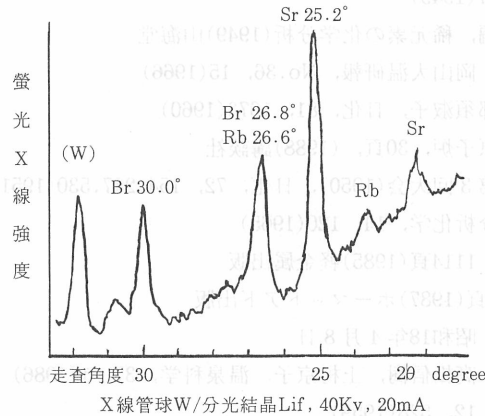


図1 七時雨鉱泉蒸発残留物の蛍光X線スペクトル
理学電機蛍光X線分析装置S X型

文 献

- 1) 木村健二郎, 黒田和夫, 科学朝日, 昭和17年9月号
- 2) 菅原 健, 科学知識, 昭和21年10月, 2頁
- 3) 野口喜三雄, 日化, 62, 298(1941)
- 4) 黒田和夫, 化学実験室, 12巻地球化学(温泉化学)(昭和16年), 河出書房
- 5) 服部安蔵, 試薬研究, 1, No.3, 16頁(1945)非凡閣
- 6) 石川鉄弥, 温泉, 18, No.3, 50頁(1950)日本温泉協会
- 7) 西山雪夫, 温泉, 18, No.11, 50頁(1950)日本温泉協会
- 8) 石橋雅義, 村上敏治, 日本塩学会誌, 4, 51(1950)
- 9) 岡 俊平, 真島久之助, 手島実枝, 日本塩学会誌, 15, 118(1961)
- 10) 小野寺勇藏, 天明茂子, 塩技術研究, 17(1947)
- 11) 続日本紀(前篇)52頁, (昭和60年)吉川弘文館
- 12) 科学朝日, 昭和18年2月号114頁
- 13) 樋口正吉, 科学画報, 昭和18年8月号9頁
- 14) N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 18, 429 (1943)
- 15) N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 19, 171 (1944)
- 16) 大島良雄, 芦沢 峻, 岡山大温研報, No.5, 51(1951)
- 17) 芦沢 峻, 岡山大温研報, No.5, 51(1951)
- 18) 趙匡華, 王偉平, 華覚明, 張宏礼, 自然科史研究, 5, 4, 321(1986)北京
- 19) 村上悠紀雄, 日本温泉科学会第3回大会講演(1950)4月10日
- 20) F.W. Clarke, The Data of Geochemistry, (Metallic Ores) (1924)
- 21) 南 英一, 日化, 62, 665(1941)

- 22) 西村雅吉編, 海洋化学, 54頁(1983)産業図書
- 23) 石橋雅義, 原田保男, 日化, 63, 211(1942)
- 24) 原田保男, 日化, 64, 1049(1943)
- 25) 池田長生, 日化, 70, 17(1949)
- 26) 木村健二郎, 植村琢共編, 稀元素の化学分析(1949)山海堂
- 27) 逸見吉之助, 草地 功, 岡山大温研報, No.36, 15(1966)
- 28) 太秦康光, 那須義和, 那須淑子, 日化, 81, 1673(1960)
- 29) 黒田和夫, 17億年前の原子炉, 30頁, (1988)講談社
- 30) 山泉 登, 温泉科学会第3回大会(1950), 日化, 72, 154,247,530(1951)
- 31) 春山慣二, 芦沢 峻, 分析化学, 14, 120(1965)
- 32) アルミニウム技術便覧, 1114頁(1985)軽金属出版
- 33) 金属データブック, 705頁(1987)ホームアット出版
- 34) 浅田常三郎, 朝日新聞, 昭和18年4月8日
- 35) 三好登和子, 今橋正征, 高松信樹, 上村京子, 温泉科学, 37, 1(1986)
- 36) 菅原 健, 化学と工業, 12, 528(1959)
- 37) 浅利民弥, 渡辺ヒサ, 理研彙報, 23, 614(1944)
- 38) 浅利民弥, 日化, 70, 251,308,361,428(1949)
- 39) 浅利民弥, 日化, 71, 156,205,287,322,269,438(1950)
- 40) 坪田博行, 分析化学, 9, 783,905(1960)
- 41) 芦沢 峻, 梅津芳生, 小沢竹二郎, 綿抜邦彦, 日本温泉科学会第3回大会(1986)
- 42) フリードランダー, ケネディ共著, (斉藤信房, 柴田長夫, 横山祐之, 池田長生共訳), 核化学と放射化学, 324頁(1962)丸善
- 43) T.Nakai, Bull. Chem. Soc. Japan, 15, 333 (1940)
- 44) S.Oana, K.Kuroda, Bull. Chem. Soc. Japan, 15, 485 (1940)
- 45) 中井敏夫, 化学実験学, 12巻地球化学(放射性元素)(昭和16年)河出書房
- 46) K.Kuroda, Bull. Chem. Soc. Japan, 19, 33 (1944)
- 47) 岩崎岩次, 火山の化学, 105頁(1970)講談社
- 48) 岩崎岩次, 温泉工学, 6, 18, 112, 165(1968), 7, 16(1969)
- 49) 斉藤信房, 日本化学会大会(京都)講演 (1950)
芦沢 峻, 岡山大温研報, No.4, 8(1951), No.6, 4(1952)