
原 著

玉川温泉の湯花中の放射能

¹ 日本大学文理学部自然科学研究所, ² 日本大学大学院総合基礎科学研究科,

³ 日本大学文理学部化学科

齊藤 敬¹, 山形武靖², 永井尚生³

(平成 19 年 8 月 6 日受付, 平成 19 年 12 月 4 日受理)

Radioactivity of Sulfurous Sinter Deposit from Tamagawa Hot Spring

Takashi SAITO¹, Takeyasu YAMAGATA² and Hisao NAGAI³

¹ The Institute of Natural Sciences, Nihon University

² Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University

³ Department of Chemistry, College of Humanities and Sciences, Nihon University

Abstract

Radioactivities of several sulfurous sinter deposits from Tamagawa Hot Spring, Akita Prefecture, were investigated. Radioactivity of radium isotopes and the progeny was observed by nondestructive gamma-ray spectrometry. The activity ratio of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ tended to be lower, and that of $^{228}\text{Th}/^{226}\text{Ra}$ higher for the sample taken at a longer distance from the spring source, respectively. The micro crystals of hokutolite were observed by SEM-EDS in the residue of the sulfurous sinter deposit from which sulfur was removed.

On the assumption that the radioactivity source of sulfurous sinter deposit is derived by the micro crystals of hokutolite, the formation age of the hokutolite and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of the hokutolite at the time of formation in Tamagawa hot spring were estimated. The $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of the micro hokutolite within the sulfurous sinter deposit agreed with the value of the sample taken from the surface of the known-age hokutolite.

Key words : Tamagawa hot spring, sulfurous sinter deposit, radioactivity, hokutolite, radium isotopes

要 旨

秋田県玉川温泉で生成する硫黄沈殿物(湯花)中の放射能を測定した。湯花について非破壊ガンマ線スペクトロメトリーを行ったところ、ラジウム同位体(^{226}Ra , ^{228}Ra)の娘核種からの放射能が観察された。また、湯花中のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ は、源泉から離れるに従い減少したが、 $^{228}\text{Th}/^{226}\text{Ra}$ の放射能比は増加した。湯花から硫黄を取り除いた残留物を

走査電子顕微鏡 (SEM-EDS) で観察したところ, 微小の北投石の結晶が認められた.

湯花中の放射能が微小の北投石中のラジウムによると仮定すると, 湯花の生成年代および北投石が生成した時点のラジウム同位体の放射能比が推定できた. また, 本報で推定されたラジウム同位体の放射能比は, 生成年代既知の北投石表面から採取された試料について推定されたラジウム同位体の放射能比と一致した.

キーワード: 玉川温泉, 湯花, 放射能, 北投石, ラジウム同位体

1. はじめに

秋田県の玉川温泉と台湾の北投温泉では, バリウムにラジウムが共沈している北投石と呼ばれる含鉛重晶石 ($\text{Ba}(\text{Pb})\text{SO}_4$) が温泉沈殿物として生成することが知られている (例えば, 菅沼, 1930).

天然に存在するラジウムには, ウラン系列の ^{226}Ra (半減期: 1600 y), トリウム系列の ^{228}Ra (半減期: 5.75 y), ^{224}Ra (半減期: 3.66 d) およびアクチニウム系列の ^{223}Ra (半減期: 11.4 d) の 4 種の同位体があるが, これまでに報告されている北投石の放射能に関する研究により, 北投石にはラジウム同位体のうち ^{226}Ra と ^{228}Ra が主に存在し, それらの娘核種の放射能が検出されることが知られている (例えば, Saito ら, 1963). ^{226}Ra と ^{228}Ra を含む壊変系列の一部を Fig. 1 に示す. また, Saito and Nagai (2007) は, 生成年代既知の北投石表面のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ がほぼ一定の値を示すことを報告している. さらに佐々木 (2005) は, 褐色の部分と白色の部分からなる縞状北投石の放射能を測定し, 褐色層より白色層の方が放射能が強いことを報告している.

玉川温泉中の湯花もまた放射能を持つことが知られている. Saito ら (1963) は, 玉川温泉水中の湯花が強い放射能を持ち, その放射能が湯花の中に存在する微小の北投石 (Micro hokutolite) に

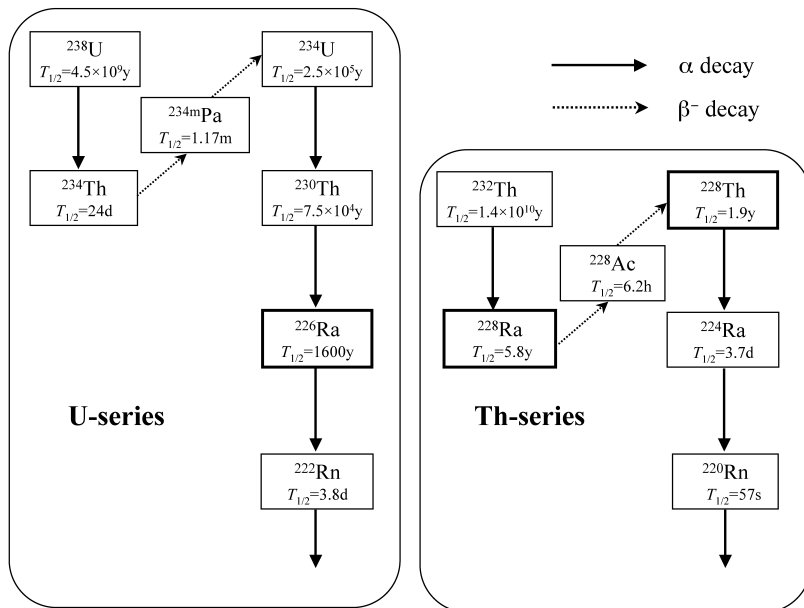


Fig. 1 A part of decay chain of uranium and thorium series.

起因すると報告している。また、武藤ら（2006）は、湯花に ^{226}Ra 、 ^{228}Ra および ^{228}Th （半減期：1.91 y）が存在することを報告している。しかし、これらの湯花中のラジウムの同位体の含有量およびその他の放射性核種の含有量や由来はよくわかっていない。

そこで、本研究では玉川温泉中の湯花を採取し、その放射能を測定して存在する放射性核種の同定とその含有量および放射能比を測定した。さらに、湯花から主成分の硫黄を取り除いた残渣をエネルギー分散型 X 線分析装置付走査電子顕微鏡（SEM-EDS）を用いて観察した。

2. 実 験

2.1 試 料

湯花試料は 2006 年 7 月に秋田県仙北市玉川温泉において採取もしくは提供を受けたものである。試料の採取地点は以下の通りである。

Sinter A : 源泉（大噴）より約 50 m 下流で、湯花が大量に生成し始める地点

Sinter B : 湯花樋の前半部分で、黄色の湯花が析出している地点

Sinter C : 湯花樋の後半部分で、赤褐色の湯花が析出している地点

ここで Sinter A は温泉水採取時に採水器に付着したものを試料とした。Sinter B, C は玉川温泉ホテルが採取し乾燥したものを提供して戴いた。玉川温泉の概図および試料採取地点を Fig. 2 に示すが、Sinter A, B, C の順番で源泉から離れている。

2.2 実験操作

湯花試料は赤外線ランプを用いて穏やかに乾燥後、約 4 g をポリプロピレン製の測定容器に封入し、EURYSIS 社製ウェル型ガンマ線スペクトロメータで ^{226}Ra 、 ^{228}Ra および ^{228}Th の娘核種のガン

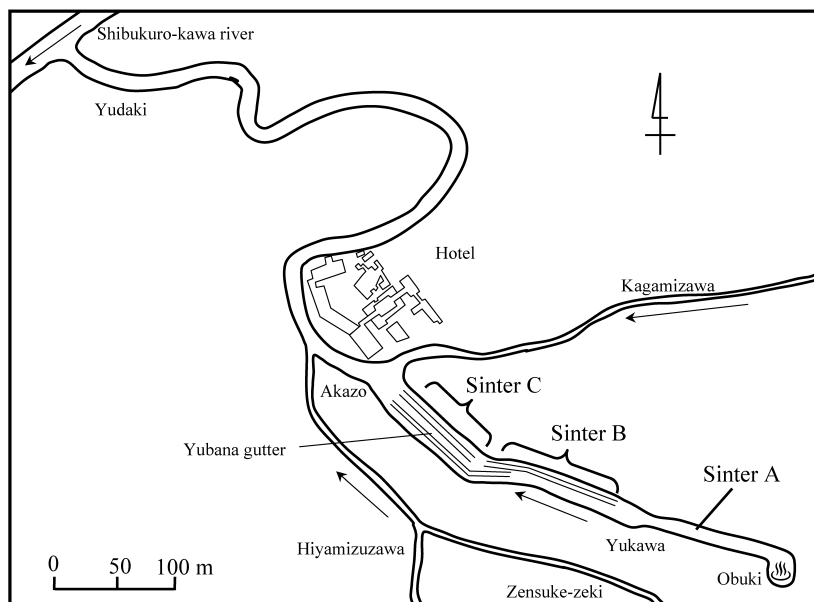


Fig. 2 Sampling localities of sulfuriferous sinter deposits from Tamagawa hot spring.

Table 1 Target nuclides and the measurement progenies and gamma-ray energy for gamma-ray spectrometry

Target nuclide	Half life	Measurement daughter nuclide	Half life	Gamma-ray energy (keV)
^{226}Ra	1600 y	^{214}Pb	26.8 m	352
^{228}Ra	5.75 y	^{228}Ac	6.15 h	911
^{228}Th	1.91 y	^{212}Pb	10.6 h	239

Table 2 Concentrations and activity ratios of Ra and Th in sulfurous sinter deposit from Tamagawa hot spring

Sample	Concentration (Bq/g)			Activity ratio	
	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Th}/^{226}\text{Ra}$
Sinter A	0.98 ± 0.02	21.4 ± 0.2	1.88 ± 0.01	21.9 ± 0.5	1.92 ± 0.04
Sinter B No. 1 No. 2 No. 3 No. 4	1.02 ± 0.02	19.2 ± 0.2	6.83 ± 0.02	18.9 ± 0.4	6.73 ± 0.11
	0.78 ± 0.02	13.8 ± 0.2	6.18 ± 0.02	17.9 ± 0.4	7.96 ± 0.17
	0.77 ± 0.02	13.3 ± 0.1	5.95 ± 0.02	17.2 ± 0.4	7.70 ± 0.16
	0.79 ± 0.02	13.3 ± 0.1	5.87 ± 0.02	16.9 ± 0.4	7.47 ± 0.15
Sinter C No. 1 No. 2 No. 3 No. 4	0.46 ± 0.01	7.06 ± 0.09	4.02 ± 0.02	15.2 ± 0.4	8.67 ± 0.23
	0.49 ± 0.01	7.38 ± 0.07	4.54 ± 0.01	14.9 ± 0.3	9.19 ± 0.16
	0.47 ± 0.01	7.07 ± 0.07	4.15 ± 0.01	15.0 ± 0.3	8.79 ± 0.15
	0.44 ± 0.01	6.22 ± 0.07	3.79 ± 0.01	15.1 ± 0.3	8.65 ± 0.16

マ線を測定し、それぞれの娘核種と放射平衡に達している親核種の濃度を算出した。測定および計算に用いた核種とガンマ線のエネルギーを Table 1 に掲げる。

SEM-EDS 用の試料としては、湯花 10 g (Sinter B) を $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ -NaOH 水溶液 200 mL に加えて加温し、多硫化ナトリウム (Na_2S_x) を生成させて硫黄を除去した後、遠心分離により残渣を分離・洗浄したものをを用いた。この試料に炭素を蒸着し、明治大学理工学部のエネルギー分散型 X 線分析装置付走査電子顕微鏡 (日本電子社製 JSM-6390LA) を用い、加速電圧 20 kV の条件下で試料の観察および主成分の分析を行った。

3. 結 果

湯花の ^{226}Ra , ^{228}Ra および ^{228}Th の放射能強度と放射能比を Table 2 に掲げる。また、ガンマ線スペクトルの一例 (Sinter A) を Fig. 3 に示した。玉川温泉の温泉水中には、ウランとトリウムおよびそれらの娘核種が含まれていることが齊藤 (2005) により報告されているが、Table 2 と Fig. 3 を見る限りでは、玉川温泉の湯花中には、 ^{226}Ra , ^{228}Ra および ^{228}Th とそれらの娘核種の放射能しか検出されていない。これは、武藤ら (2006) の報告とも一致している。また、湯花の放射能比は源泉から離れるに従い、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ の放射能比が減少し、 $^{228}\text{Th}/^{226}\text{Ra}$ の放射能比が増加した。

測定に供したすべての試料において ^{228}Ra の濃度より娘核種の ^{228}Th の濃度が低く ^{228}Ra - ^{228}Th の間では放射平衡に達していないことが判明した。放射非平衡の試料は、しばらく放置をした後に再び測定を行えば、 ^{228}Ra は壊変して放射能は減少し、 ^{228}Th はビルドアップして放射能は増加するは

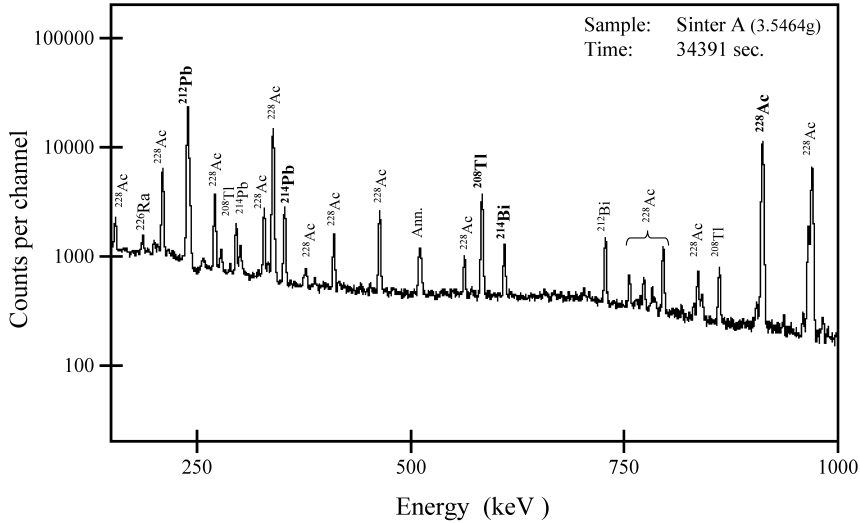


Fig. 3 Typical gamma-ray spectra of a sulfurous sinter deposit from Tamagawa hot spring.

ずである。試料採取時から18日後および226日後のガンマ線スペクトルの一部をFig. 4に示した。Figure 4に見られるように、 ^{228}Ac (^{228}Ra)のスペクトル線の強度は経過時間とともに減少し、 ^{212}Pb (^{228}Th)のスペクトル線の強度は増加していた。Table 2の値は試料採取時点の値に戻した値で、それぞれ壊変およびビルドアップを補正してある。

本研究では湯花をポリプロピレン製の容器に密封し、ラジウムの娘核種の放射能を測定した。 ^{226}Ra の娘核種の ^{214}Pb は、希ガスの ^{222}Rn (半減期: 3.82 d) を経由して生成する。Saitoら(2002)は、ポリエチレン容器に ^{226}Ra を吸着させた樹脂を充填し ^{214}Pb の放射能測定をしたところ、密封した容器からも ^{222}Rn が容器の材質を通して漏れ出し、実際の ^{226}Ra の値よりも低く見積もられることを指摘している。本研究においても ^{226}Ra から生成する ^{222}Rn がポリプロピレン容器から漏れ出すおそれがある。そこで、試料を乾燥し密封直後のガンマ線測定値と、放射平衡に達する時間を経過した同じ試料の測定値とを比較し ^{222}Rn 漏出の有無を調査した。結果をTable 3に掲げた。湯花中の ^{226}Ra が硫黄の表面に吸着しているような状態であれば、試料の乾燥直後は試料内には ^{222}Rn はほと

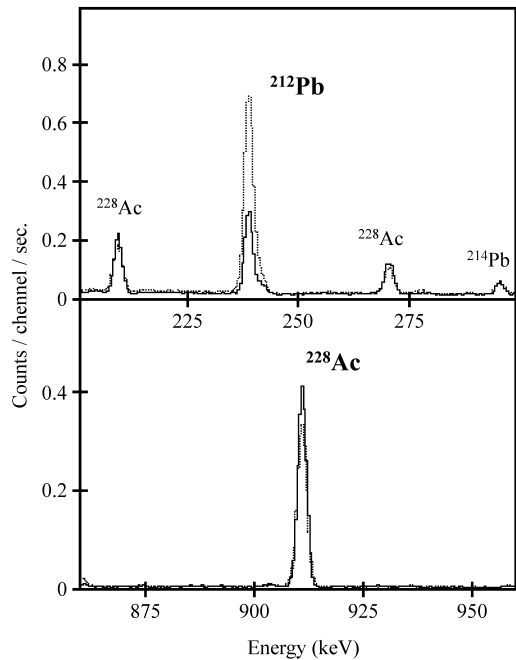


Fig. 4 A part of gamma-ray spectrum of a sulfurous sinter deposit from Tamagawa hot spring (Sinter A).

Storage times for 18 and 226 days are represented by a solid line and a dotted line, respectively.

Table 3 Time after source preparation and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of sulfurous sinter deposits from Tamagawa hot spring sulfurous sinter

Sample	Time after source preparation (day)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio*)
Sinter A	1	21.3 ± 2.0	21.3 ± 2.0
	209	21.6 ± 0.5	23.2 ± 0.6
Sinter B	1	19.5 ± 1.8	19.5 ± 1.8
	205	18.6 ± 0.4	20.0 ± 0.4
Sinter C	1	15.8 ± 1.5	15.8 ± 1.5
	208	15.0 ± 0.4	16.1 ± 0.5

*) Corrected for decay

んど存在せず、時間の経過とともに ^{222}Rn がビルドアップしてくるので、ラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ は小さくなるはずである。また ^{222}Rn がポリプロピレン容器から漏れ出している場合、放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ は実際の放射能比より大きく見積もられるはずである。しかし、Table 3 に見られるように試料を密封して 1 日後でも 200 日後でもラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ の補正値は誤差の範囲内で一致しており、 ^{226}Ra から生成する ^{222}Rn がラジウムが含まれた鉱物の中に留まっていて、漏れ出していないことを示している。この観察に基づけば、本報での測定法では ^{222}Rn が容器から漏出する影響はほとんど無いものとして取り扱うことができる。

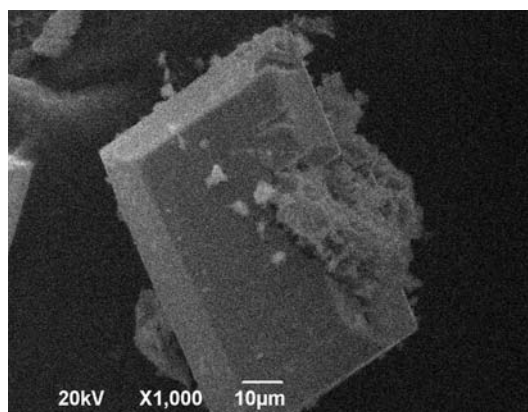


Plate 1 SEM image of residual solid material in the sulfurous sinter deposit from Tamagawa hot spring.

4. 考 察

湯花中には ^{226}Ra , ^{228}Ra および ^{228}Th が存在しているが、湯花中の放射能は北投石中のラジウムから放出されている可能性が高く、 ^{228}Th は北投石中の ^{228}Ra から生成したものであると考えられる。そこで、湯花から硫黄を除去して得られた残留物を SEM-EDS を用いて観察した。観察された写真を Plate 1 に示す。Plate 1 に示した SEM 画像には数 $10\mu\text{m}$ 前後の微結晶と数 μm の不定形の微粒子が観察された。Saito (1963) や綿抜 (2003) は玉川温泉の硫黄沈殿物には微小の北投石の結晶が存在していることを報告しているので、残留物 (結晶: 3 試料, 不定形粒子: 1 試料) の主成分分析を行い、結果を Table 4 に掲げた。結晶の主成分は鉛を含んだ硫酸バリウムで、不定形の微粒子の主成分は二酸化珪素である。佐々木ら (1991) や Takano and Watanuki (1972) による玉川温泉の北投石の主成分の分析結果は、BaO として 47-61%, PbO として 1.7-14% である。Table 3 に掲げた Ba および Pb の含有量を酸化物に換算するとそれぞれ 54-56%, 14-16% となり、既報の値 (佐々木ら, 1991; Takano and Watanuki, 1972) と一致したので、本研究にて観察された数 $10\mu\text{m}$

Table 4 Chemical composition of residual solid materials of sulfuriferous sinter deposits from Tamagawa hot spring

Element	Crystal 1	Crystal 2	Crystal 3	Amorphous material
O	24.2	25.1	23.4	59.9
Si	ND	ND	ND	36.9
S	13.1	11.9	12.7	0.7
Sr	0.10	0.02	ND	ND
Ba	49.0	50.3	48.7	2.6
Pb	13.6	12.7	15.2	ND

Unit : w/w%, ND : not detected

前後の微結晶は北投石の結晶 (Micro hokutolite) であると考えられる。

玉川温泉の湯花には北投石が含まれている。

- 湯花に含まれる放射性核種はほとんどが北投石中にあり、SEM-EDS で観察された SiO₂ などの鉱物からの放射能は無視できるほど小さい。
- 微小の北投石が生成するときに取り込まれる放射性元素はラジウムであり、観察されていた ²²⁸Th は北投石中の ²²⁸Ra からビルドアップしたものである。
- 北投石に取り込まれた ²²⁶Ra, ²²⁸Ra および ²²⁸Th の再溶出およびアルファ反跳による北投石からの放出は無視できるほど小さい。

と仮定すると、湯花中の北投石の生成年代および北投石生成時点のラジウム同位体の放射能比 ²²⁸Ra/²²⁶Ra を求めることができる。

Okubo and Sakanoue (1975) は北投石中の放射性核種を測定し、²²⁸Ra の親核種の ²³²Th (半減期: 1.41 × 10¹⁰ y) が存在していることを報告しているが、²²⁶Ra の放射能が 14 Bq/g のとき ²³²Th の放射能は 0.11 Bq/g と 1/100 以下であり、本研究では ²²⁶Ra より ²²⁸Ra の放射能が十分強いいため、本研究においては ²³²Th から供給される ²²⁸Ra の影響は無視できると考えてよい。湯花中には二酸化珪素等の鉱物も含まれているので、これらの鉱物中に含まれる微量のウランの影響も考えられるが、本測定に用いた 0.5-1.0 Bq/g の湯花試料 4 g に 10 ppm のウランを含む鉱物が 1 g 混入しても、²²⁶Ra の濃度は約 3% しか増大しない。したがって、1), 2) の仮定は成立すると考えてよい。また、北投石の中ラジウムおよびトリウムが鉱物中でほとんど動いていないことは、Saito and Nagai (2007) により報告されているため、3) の仮定も成立する。

1)-3) の仮定が成り立つと考えられるので、湯花中の北投石の生成年代および北投石生成時点のラジウム同位体の放射能比 ²²⁸Ra/²²⁶Ra はつぎのようにして求めることができる。北投石が生成してからの経過時間を t (day), 北投石生成時 ($t=0$) の ²²⁸Ra, ²²⁸Th の放射能を $A_{Ra \cdot 0}$, $A_{Th \cdot 0}$, 湯花のサンプリング時の ²²⁸Ra, ²²⁸Th の放射能を A_{Ra} , A_{Th} , ²²⁸Ra, ²²⁸Th の壊変定数を λ_{Ra} , λ_{Th} とすると、逐次壊変の関係から以下の式が成り立つ。

$$A_{Ra} = A_{Ra \cdot 0} \cdot e^{-\lambda_{Ra} t} \quad (1)$$

$$A_{Th} = \frac{\lambda_{Th}}{\lambda_{Th} - \lambda_{Ra}} \cdot A_{Ra \cdot 0} \cdot (e^{-\lambda_{Ra} t} - e^{-\lambda_{Th} t}) + A_{Th \cdot 0} \cdot e^{-\lambda_{Th} t} \quad (2)$$

②式において、北投石が生成した時点では ²²⁸Th は存在しないと仮定しているため $A_{Th \cdot 0} = 0$ であり②式の右辺第 2 項は消去できる。 A_{Ra} , A_{Th} は測定値であり、 λ_{Ra} , λ_{Th} は定数であるので、これらを①式と②式に代入し、 t について解くと以下の通りとなる。

Table 5 Estimated formation age for hokutolite and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of the hokutolite at the time of formation in Tamagawa hot spring

Sample	Formation age (day)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio
Sinter A	91 ± 1	22.6 ± 0.6
Sinter B	No. 1	408 ± 4
	No. 2	531 ± 6
	No. 3	533 ± 6
	No. 4	526 ± 6
Sinter C	No. 1	719 ± 10
	No. 2	797 ± 8
	No. 3	748 ± 8
	No. 4	724 ± 8

$$\lambda_{Ra} = 3.30 \times 10^{-4} (\text{day}^{-1}), \lambda_{Th} = 9.93 \times 10^{-4} (\text{day}^{-1}), \frac{\lambda_{Th}}{\lambda_{Th} - \lambda_{Ra}} = 1.50$$

$$\therefore t = -1510 \cdot \left(\ln \cdot \left(1 - \frac{A_{Th}}{1.50 \cdot A_{Ra}} \right) \right) (\text{day}) \quad \text{③}$$

③式で求められた t を①式に代入すれば、北投石生成時点の北投石中の ^{228}Ra の放射能 $A_{Ra \cdot 0}$ を求めることができる。計算結果を Table 5 に掲げる。北投石の生成年代は源泉から遠ざかるに従い長くなった。このことは、源泉が湧出した直後に生成した微小の北投石が、湯花に取り込まれてゆっくりと下流に向かって移動している可能性を示唆している。また微小の北投石生成時のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ は 20 前後となり、1960-1990 年に生成した生成年代既知の北投石の生成当時のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ の値 22.6-24.3 (Saito and Nagai, 2007) に近い値となった。

5. 結 言

玉川温泉の湯花中の放射能は、温泉水が湧出した際に生成され湯花に取り込まれた微小の北投石に由来していると考えられる。

6. ま と め

- ・玉川温泉の湯花の放射能を測定し、含まれる放射性核種とそれらの放射能を定量した。
- ・湯花にはラジウムおよびラジウムの娘核種の放射能が検出された。
- ・湯花から硫黄を除去した残留物からは、北投石と考えられる微結晶が得られた。
- ・湯花の放射能がすべて北投石由来と仮定すると、北投石生成時点のラジウム同位体比が求められ、生成年代既知の北投石から推定された北投石生成当時のラジウム同位体比と一致した。
- ・玉川温泉の湯花中の放射能は、湯花に取り込まれた微小の北投石であると考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、湯花試料のご提供をいただいた玉川温泉支配人工藤 肇氏ならびに

SEM-EDS の測定にご協力・ご助言をいただいた明治大学理工学部相澤 守准教授に感謝いたします。

参考文献

- 武藤倫子, 道広憲秀, 松葉谷治 (2006) : 玉川温泉の湯の華に含まれる放射性核種 (2), 第 59 回日本温泉科学会大会要旨集, 28.
- Okubo, T. and Sakanoue, M. (1975) : Radioactive Disequilibrium of Thorium Series Nuclides in Hot Spring Deposits, *Geochem. J.*, **9**, 221-226.
- Saito, N., Sasaki, Y. and Sakai, H. (1963) : Radiochemical Interpretation on the Formation of Hokutolite, *In Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs*, 182-198.
- Saito, T., Ohta, T. and Sato, J. (2002) : Determination of Radium Concentration in Hot Spring Water with Cation Exchange Resin, *J. Balneol. Soc. Jpn.*, **52**, 3-11.
- 齊藤 敬 (2005) : 玉川温泉産北投石の成長速度の推定, 日本大学文理学部自然科学研究所「研究紀要」, **40**, 203-207.
- Saito, T. and Nagai, H. (2007) : Estimation of Growth Rate of Hokutolite from Tamagawa Hot Spring, Akita, Japan., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **272**, 443-446.
- 佐々木信行, 綿抜邦彦, 湊 秀雄 (1991) : 低鉛含有北投石の生成条件, 温泉科学, **41**, 209-216.
- 佐々木信行 (2005) : 縞状北投石中の放射能分布とその解釈, 第 58 回日本温泉科学会大会要旨集, 23.
- 菅沼市蔵 (1930) : 天然記念物秋田北投石ノ成分成因ニ就テ, 東京物理学校雑誌, **469**, 58-93.
- Takano, B. and Watanuki, K. (1972) : Strontium and calcium coprecipitation with lead-bearing barite from hot spring water, *Geochem. J.*, **6**, 1-9.
- 綿抜邦彦 (2003) : 北投石を産出する特異な二温泉, *Proc. SITH2003*, 356-357.