

原 著

大深度掘削井から得られた Na-Cl 型
温鉱泉水中のラジウム (Ra) 同位体
—石川県沿岸地域—

富田純平¹⁾, 佐竹 洋²⁾, 佐々木圭一³⁾, 坂口 綾⁴⁾,
井上睦夫¹⁾, 浜島靖典¹⁾, 山本政儀¹⁾

(平成 20 年 12 月 22 日, 平成 21 年 2 月 19 日受理)

Radium Isotope in Na-Cl Type Saline Waters
from Deep Wells around Coastal Area in
Ishikawa Prefecture, Japan

Junpei TOMITA¹⁾, Hiroshi SATAKE²⁾, Keiichi SASAKI³⁾, Aya SAKAGUCHI⁴⁾,
Mutsuo INOUE¹⁾, Yasunori HAMAJIMA¹⁾ and Masayoshi YAMAMOTO¹⁾

Abstract

Radium isotope (^{226}Ra and ^{228}Ra) in twenty three Na-Cl type saline waters obtained from deep wells around the coastal area of Ishikawa Prefecture, Japan, were measured along with U isotope (^{238}U and ^{234}U), major chemical components and hydrogen and oxygen isotope ratios. The waters sampled were the mixture of local meteoric water and seawater, including fossil seawater in origin from the relationship among δD , $\delta^{18}\text{O}$ and Cl and chemical composition. The ^{226}Ra concentrations in water samples varied in the wide range from 1.78~2143 mBq/kg, and occurrence of saline waters having high concentrations over 370 mBq/kg was confirmed in some of them. The ^{226}Ra concentrations showed a trend increasing with the increase of TDS in the water samples. The $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios (0.83~4.9) of water samples were comparable to or slightly higher compared with $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratios of common rocks in Japan. The ^{238}U concentrations of water

¹⁾ 金沢大学 環日本海域環境研究センター低レベル放射能実験施設 〒923-1224 石川県能美市和気町オ 24. ¹⁾ Low Level Radioactivity Laboratory, Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, Wake, Nomi, Ishikawa 923-1224, Japan.

²⁾ 富山大学理学部 〒930-8555 富山県富山市五福 3190 番地. ²⁾ Faculty of Science, Toyama University, Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.

³⁾ 金沢学院大学美術文化学部 〒920-1392 石川県金沢市末町 10. ³⁾ Faculty of Fine Arts and Informatics, Kanazawa Gakuin University, Sue, Kanazawa, Ishikawa 920-1392, Japan.

⁴⁾ 広島大学原爆放射線医科学研究所 〒734-8553 広島県広島市南区霞 1 丁目 2 番 3 号. ⁴⁾ Research Institute for Radiation Biology and Medicine, Hiroshima University, Kasumi, Minami-ku, Hiroshima 734-8553, Japan.

samples were extremely low ranging from less than detectable to 2.04 mBq/kg. These findings suggest that the main processes for supplying Ra isotope to water were probably not by rock dissolution but by both α -recoil from Th isotopes and desorption reaction of Ra isotopes from water-rock interface.

Key words : Radium isotope, Na-Cl type saline spring water, Deep well, Coastal area, Ishikawa Prefecture

要 旨

石川県沿岸地域の大深度掘削井 23 地点から Na-Cl 型温鉱泉水を採取し, それら温鉱泉水中の Ra 同位体 (^{226}Ra , ^{228}Ra) を中心に, U 同位体 (^{238}U , ^{234}U), 主要溶存成分, 水素同位体比 (δD) および酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) を測定した. δD - $\delta^{18}\text{O}$ -Cl の関係および化学組成から, 採取された Na-Cl 型温鉱泉水は, 地域の天水と海水 (化石海水) の混合物であることが示唆された. 温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度は 1.78~2143 mBq/kg であった. ^{226}Ra 濃度は塩濃度が高くなると高くなる傾向が見出された. 温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は, 0.83~4.90 であり, これらの値は一般的な岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比と較べて同程度からやや高い値であった. 温鉱泉水中の ^{238}U 濃度は非常に低濃度 (~2.04 mBq/kg) であった. 以上の測定結果から, 温鉱泉水中の Ra 同位体は, 岩石の単なる溶解ではなく, 主に岩石表層 (岩石-水境界) に存在する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳および Th 同位体から生まれた Ra 同位体の塩濃度に依存した脱離反応により水相へ供給されたと推察した.

キーワード : ラジウム同位体, 高塩濃度 Na-Cl 型温鉱泉, 大深度掘削井, 沿岸地域, 石川県

1. はじめに

天然にはウラン (^{238}U) 系列の ^{226}Ra (半減期: 1600 y), トリウム (^{232}Th) 系列の ^{228}Ra (5.75 y) および ^{224}Ra (3.66 d), アクチニウム (^{235}U) 系列の ^{223}Ra (11.43 d) の 4 つの Ra 同位体が存在する. これらの同位体濃度および放射能比を用いることにより, 帯水層内の Ra の輸送メカニズムや岩石-水反応など, 地球化学的プロセスについて重要な知見が得られてきた (例えば, Clark and Turekian, 1990).

日本においても, 温鉱泉水中のラジウム (Ra) 同位体研究は, ラドン (^{222}Rn) と同様に多数行われ (Nakai, 1940; 堀内・村上, 1979), 現在までに, いくつかの ^{226}Ra を高濃度に含む温鉱泉水が見出されている (横山, 1955; Kanai, 1988). 例えば, 花崗岩地帯から湧出する有馬温泉 (^{226}Ra : ~6.2 Bq/kg; 横山, 1955) および増富温泉 (^{226}Ra : ~1.4 Bq/L; Kanai, 1988), ウラン鉱床付近から湧出する三朝温泉 (^{226}Ra : ~0.55 Bq/L; 横山, 1955) などが代表的な温鉱泉である. 一方, 世界に眼を向けると, 例えば, 旧チェコスロバキアの油田塩水 (^{226}Ra 濃度: ~27 Bq/L; Behounek *et al.*, 1935), アメリカ内陸地方に胚胎する塩水 (^{226}Ra 濃度: ~128 Bq/kg; Sturchio *et al.*, 2001), メキシコ湾の堆積盆地から得られる塩水 (^{226}Ra 濃度: ~58 Bq/L; Kraemer and Reid, 1984), 死海周辺の塩水 (^{226}Ra 濃度: ~12 Bq/L; Moise *et al.*, 2000) など, 海水をはるかに上回る塩濃度をもつ塩水中に非常に高濃度の Ra 同位体が見出されている. また, アメリカ内陸地方やメキシコ湾周辺から得られる塩水の ^{226}Ra 濃度は塩濃度と良い相関を示すことも報告されている (Kraemer and Reid, 1984; Sturchio *et al.*, 2001).

近年, 掘削技術の進歩により平野部や沿岸地域の大深度掘削井から海水や化石海水を起源とする高塩濃度の Na-Cl 型温鉱泉が多数得られるようになった (例えば, 宮崎ら, 2007). 従来, 日本において ^{226}Ra を高濃度に含む温泉は上記の比較的限られた地域でしか発見されていなかったが, 諸外

国における塩水中の ^{226}Ra 濃度が塩濃度と良い相関を示す観測例から類推すると、わが国においても平野部や沿岸地域の大深度掘削井から得られる高塩濃度 Na-Cl 型温鉱泉水中に ^{226}Ra を高濃度に含む温鉱泉水が存在することは十分予想できる。そこで、我々は高塩濃度 Na-Cl 型温鉱泉水が得易い沿岸地域での Ra 同位体の地球化学的調査・研究を開始した。その結果、石川県の沿岸地域において、推測通り ^{226}Ra を高濃度 (温泉の定義である $1 \times 10^{-8} \text{ mg/kg}$ 以上 (放射能強度に換算すると ^{226}Ra が 370 mBq/kg 以上), 佐々木ら, 2005) に含む温泉を見出した。本論文では、石川県沿岸地域の大深度掘削井から得られた Na-Cl 型温鉱泉水中の Ra 同位体濃度について報告し、Ra 同位体を高濃度に含む温鉱泉水の成因を ^{226}Ra 濃度および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の観点から考察した。

2. 試料採取および実験方法

2.1 研究対象地域の地質および試料採取

石川県の地質図および 6 地点の地質断面図を、それぞれ Fig. 1 (a) および Fig. 1 (b) に示した。石川県には第四紀の堆積岩 (沖積堆積物や段丘堆積物を含む) および火山岩, 第三紀の堆積岩および火山岩 (グリーンタフ), 白亜紀から中生代の基盤岩が分布している (Fig. 1 (a)). 石川県はグリーンタフ地域として知られているが、これらグリーンタフは、基盤岩である花崗岩や片麻岩の上に広く分布しており、その上に第三紀の堆積岩や第四紀の堆積岩および火山岩が分布している (Fig. 1 (b)).

温鉱泉水の試料採取は、2005 年 7 月から 2008 年 1 月にかけて沿岸地域を中心に、計 23 地点にお

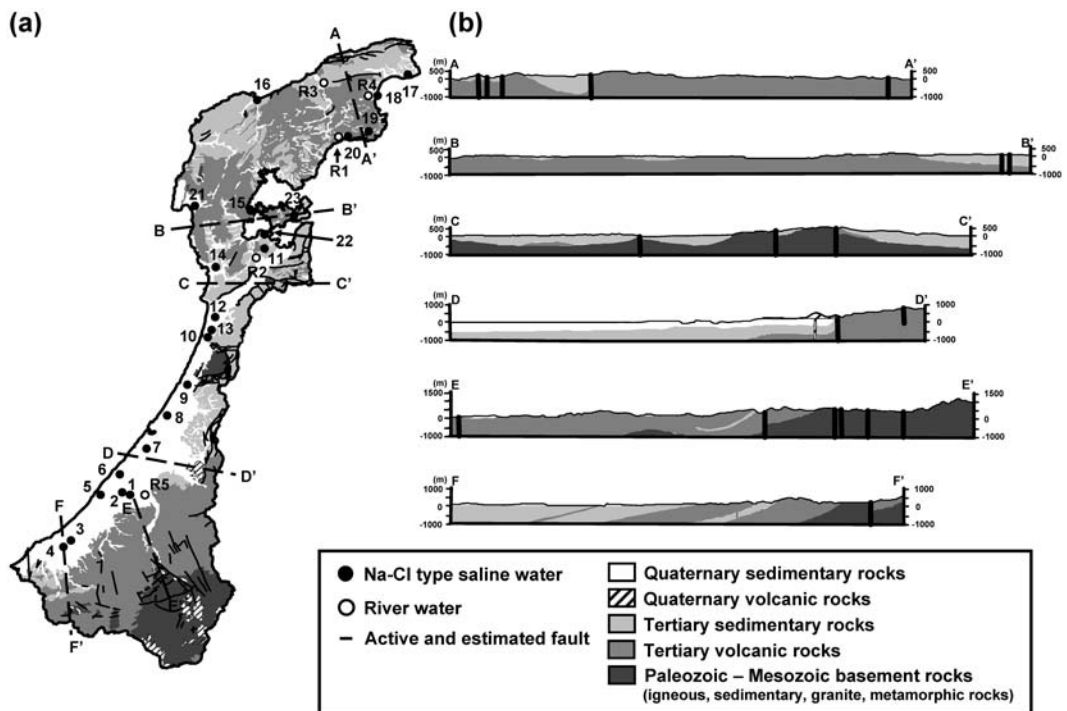


Fig. 1 (a) Geological map of Ishikawa Prefecture, Japan, with sampling sites of Na-Cl type saline waters and river waters, and (b) geological cross-section at six lines (A-F). These maps were compiled based on Kaseno (1993) and Ohwada *et al.* (2007).

いて行った (Fig. 1 (a)). 大部分の温鉱泉水試料は 1,000 m 級の掘削井戸から得られたものであり (Table 1), 温鉱泉水が胚胎する岩種は様々 (凝灰岩, 安山岩, 花崗岩など) である. また, 温鉱泉水の起源を議論するため, 河川水も 5 地点において採取した.

温鉱泉水試料は源泉の湧出孔の出来るだけ近傍で 20~30 L 採水し, それが不可能な場合は貯留タンクから採水した. 温鉱泉水の pH は現地です直ちに測定し, 化学分析用試料はプラスチック容器に保存し, 研究室に持ち帰った.

2.2 実験方法

研究室に持ち帰った試料のうち, 約 20 L を Ra・U 分析に用いた. 温鉱泉水試料に濃硝酸を加え pH を 1 以下にし, ^{232}U 化学収率トレーサーおよび Fe^{3+} キャリアーを加え, 約 2 時間加熱した後, 一晩放置した. 次に, アンモニア水を加えて pH を約 2 に調整し, Ba^{2+} キャリアー (正確に Ba^{2+} : 492 mg) と飽和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液を加え, 2 時間攪拌後, さらにアンモニア水を加えて試料溶液を中性にし, Ra および U 同位体をそれぞれ BaSO_4 および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沈法により回収した. その後, デカンテーションおよび遠心分離により BaSO_4 と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を回収し, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を希硝酸に溶解し, ろ過により BaSO_4 と U フラクシオンを分離した. 回収した BaSO_4 は, 電気炉において強熱 (600°C) し, 秤量後, ポリエチレン袋に二重に密閉した. 一ヶ月放置後, 高純度 Ge 検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーにより ^{226}Ra および ^{228}Ra 濃度を定量した. 試料中の Ra 同位体が低濃度の場合は, 尾小屋地下測定室の極低バックグラウンドの Ge 検出器を用いて測定した (Hamajima and Komura, 2004). スペクトロメーターは NBL 標準試料 No. 42-1 (4.04%-U), No. 79 (1.01%-Th) および KCl 試薬 (特級) により較正した. ^{226}Ra および ^{228}Ra 濃度は, それぞれ 295 keV (^{214}Pb), 352 keV (^{214}Pb), 609 keV (^{214}Bi) および 338 keV (^{228}Ac), 911 keV (^{228}Ac) の分岐比の加重平均によって算出した. ^{226}Ra 濃度を娘核種で測定する場合, ^{214}Pb および ^{214}Bi の親である Rn (^{226}Ra の娘核種) の測定容器からの逃逸が指摘されているが (Saito *et al.*, 2002), 上記の方法で求めた ^{226}Ra 濃度は 186 keV (^{226}Ra) の計算結果とほぼ一致しており, Rn の逃逸はないことを確認している. また, Ra の回収率は BaSO_4 の回収率と等しいと見なし, 回収率補正を行った. 市販の Ba 試薬はしばしば Ra 同位体で汚染されているため (Yamamoto *et al.*, 1989; Inoue and Komura, 2007), 本研究では Ra 同位体汚染の少ない硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ^{226}Ra : 7.6 ± 2.0 mBq/g-Ba, ^{228}Ra : 検出限界以下) または重晶石 (Barite, ^{226}Ra : 0.7 ± 0.1 mBq/g-Ba, ^{228}Ra : 0.2 ± 0.1 mBq/g-Ba, Inoue and Komura, 2007) をキャリアーとして用いた. 重晶石は, Na_2CO_3 融解により精製し, Ba^{2+} キャリアーを調整した. 一方, ろ液の U フラクシオンは, 溶存シリカを分解するため, テフロンピーカーに移し, HF, HNO_3 および HClO_4 処理をした. 残渣を 10 N HCl に溶解し, イソプロピルエーテルを用いた溶媒抽出により大部分の Fe を除去した後, 陰イオン交換樹脂カラム法により U を分離・精製した. その後, 精製した U 同位体を, 磨いたステンレス板上に電着し, Si 半導体検出器を用いた α 線スペクトロメトリーにより定量した. 実験操作の ^{238}U および ^{234}U のブランクレベルは, それぞれ 0.143 ± 0.048 および 0.168 ± 0.051 mBq であった. 本研究では, 試料中の ^{238}U および ^{234}U の全量がブランクレベルの 3 倍以下の場合, 検出限界以下とした.

温鉱泉水の水素同位体比 (δD) および酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は, それぞれ白金触媒を用いた水素ガス平衡法および二酸化炭素ガス平衡法により, 安定同位体比質量分析計 (Micro Mass Prism model) により測定した (Ohsumi and Fujino, 1986; Epstein and Mayeda, 1953). 測定結果は, 標準物質 (V-SMOW) の同位体比からの偏差 (δ 値) として千分率 (‰) で示した. δD および $\delta^{18}\text{O}$ の測定精度は, それぞれ 2‰ および 0.1‰ である.

主要溶存化学成分 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}) はイオンクロマトグラフィー

(Dionex ICS-1000) により測定した。アルカリ度測定は 0.1 M HCl を用いた滴定法で行った。

3. 結果および考察

3.1 Na-Cl 型温鉱泉水の化学組成と起源

Na-Cl 型温鉱泉水の測定結果 (pH, 主要溶存成分, δD および $\delta^{18}O$) を Table 1 に示す。温鉱泉水の pH は 6.6~8.1 で、ほぼ中性であった。主要溶存成分測定結果の陽イオンと陰イオンの電荷バランス ($(\sum \text{cation} - \sum \text{anion}) / (\sum \text{cation} + \sum \text{anion})$ in meq L⁻¹) は $\pm 10\%$ 以内であった。蒸発残留物

Table 1 Chemical and isotopic compositions of Na-Cl type saline waters and river waters

| No. | Sampling date | Well depth (m) | pH | Li | Na | K | Mg | Ca | Cl | Br | SO ₄ | Alkalinity | δD | $\delta^{18}O$ | Balance ^{*1} | |
|-------------------------|---------------|----------------|------|---------|-------|------|------|------|-------|------|-----------------|------------|------------|----------------|-----------------------|--|
| | | | | (mg/kg) | | | | | | | | (meq/L) | (‰) | | (%) | |
| Na-Cl type saline water | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1a | 27/7/2005 | 1200 | 7.0 | 0.53 | 4528 | 72.0 | 28.7 | 1194 | 8538 | 27.2 | 937 | 0.69 | -34.8 | -5.6 | -0.1 | |
| 1b | 17/4/2006 | | 6.9 | 0.55 | 4567 | 72.3 | 31.7 | 1180 | 8342 | 27.4 | 950 | 0.69 | -34.0 | -6.0 | 1.2 | |
| 2a | 27/7/2005 | 1200 | 7.1 | 0.20 | 3497 | 29.3 | 21.5 | 784 | 5731 | 18.5 | 1264 | 0.67 | -41.9 | -6.5 | 1.3 | |
| 2b | 17/4/2006 | | 7.3 | 0.18 | 3481 | 29.0 | 18.8 | 768 | 5711 | 19.8 | 1274 | 0.67 | -40.3 | -6.6 | 0.9 | |
| 3 | 1/8/2005 | 800 | 7.6 | 0.28 | 2299 | 95.1 | 9.11 | 232 | 3372 | 11.6 | 609 | 0.98 | -51.4 | -7.5 | 2.6 | |
| 4 | 1/8/2005 | 120 | 6.9 | 1.43 | 3319 | 78.0 | 4.22 | 2111 | 8546 | 28.1 | 258 | 0.48 | -39.3 | -6.5 | 1.0 | |
| 5 | 29/7/2005 | 1000 | 7.0 | 0.21 | 2437 | 104 | 20.2 | 215 | 3894 | 13.4 | 3.70 | 2.43 | -51.4 | -7.9 | 3.7 | |
| 6 | 29/7/2005 | 1300 | 7.5 | 0.13 | 2947 | 134 | 6.15 | 76.1 | 4652 | 15.5 | 2.49 | 4.63 | -49.3 | -7.5 | -0.1 | |
| 7 | 1/6/2007 | 1160 | 7.3 | 0.50 | 3977 | 203 | 8.83 | 128 | 6071 | 22.8 | n.d.*4 | 8.36 | -39.6 | -7.0 | 1.5 | |
| 8 | 1/6/2007 | 1500 | 7.6 | 1.16 | 2388 | 180 | 14.4 | 74.5 | 3356 | 14.5 | n.d. | 16.2 | -51.1 | -8.6 | 1.1 | |
| 9 | 1/6/2007 | 900 | 7.2 | 0.07 | 1268 | 49.5 | 78.9 | 231 | 2381 | 6.56 | 264 | 2.00 | -48.0 | -8.3 | -0.2 | |
| 10 | 1/6/2007 | 1000 | 7.1 | 2.00 | 3761 | 74.6 | 54.7 | 138 | 5807 | 27.2 | 2.91 | 13.0 | -39.4 | -6.3 | 0.0 | |
| 11 | 8/6/2007 | 1200 | 7.9 | 0.05 | 2306 | 73.5 | 95.0 | 58.7 | 3433 | 11.8 | 478 | 2.24 | -47.1 | -7.3 | 1.7 | |
| 12 | 8/6/2007 | 1300 | 7.7 | 0.78 | 2417 | 77.5 | 33.2 | 104 | 3382 | 13.3 | 22.9 | 14.7 | -46.3 | -7.5 | 2.0 | |
| 13 | 6/6/2007 | 1000 | 7.2 | 2.16 | 1900 | 145 | 13.7 | 54.5 | 2145 | 13.4 | n.d. | 30.4 | -52.8 | -8.4 | -0.3 | |
| 14 | 6/6/2007 | 1500 | 7.6 | 1.72 | 3847 | 110 | 120 | 989 | 7358 | 24.2 | 633 | 3.55 | -36.7 | -6.5 | 1.1 | |
| 15 | 6/6/2007 | 1001 | 7.1 | 0.02 | 1188 | 36.2 | 140 | 119 | 2238 | 7.52 | 260 | 0.95 | -41.1 | -7.1 | 0.3 | |
| 16 | 6/6/2007 | 1245 | 8.1 | 0.14 | 3742 | 14.4 | 0.69 | 1949 | 8456 | 27.3 | 629 | 0.38 | -16.6 | -5.6 | 1.6 | |
| 17 | 6/6/2007 | 1667 | 7.5 | 0.12 | 3690 | 105 | 297 | 475 | 6493 | 22.0 | 641 | 3.82 | -37.0 | -6.3 | 2.6 | |
| 18 | 6/6/2007 | 500 | 7.6 | 0.02 | 291 | 18.9 | 23.2 | 15.5 | 341 | 1.68 | 60.0 | 3.89 | -53.9 | -9.0 | 3.5 | |
| 19 | 7/6/2007 | 1000 | 7.1 | 1.07 | 7638 | 30.6 | 60.2 | 1211 | 13151 | 41.5 | 1117 | 0.80 | -13.8 | -4.4 | 0.4 | |
| 20 | 7/6/2007 | 1500 | 6.6 | 0.46 | 8299 | 295 | 438 | 546 | 14078 | 43.5 | 1117 | 1.47 | -9.5 | -2.6 | 1.1 | |
| 21 | 7/6/2007 | 1200 | 7.0 | 0.16 | 8069 | 228 | 909 | 1004 | 15429 | 50.3 | 1631 | 1.03 | -11.2 | -2.6 | 1.2 | |
| 22 | 7/6/2007 | 200 | 7.4 | 8.63 | 4000 | 132 | 12.6 | 2703 | 10897 | 35.2 | 154 | 0.30 | -21.6 | -5.0 | 0.5 | |
| 23a | 7/6/2007 | 1500 | 6.9 | 11.6 | 4909 | 128 | 30.0 | 3399 | 13685 | 45.7 | 41.2 | 0.27 | -13.1 | -4.7 | 0.4 | |
| 23b | 30/1/2008 | | 7.0 | 11.5 | 4797 | 129 | 30.4 | 3322 | 13494 | 44.3 | 42.2 | 0.40 | n.a.*5 | n.a. | -0.1 | |
| River water | | | | | | | | | | | | | | | | |
| R1 | 7/6/2007 | | n.a. | n.d. | 11.9 | 1.27 | 2.91 | 6.13 | 11.2 | n.d. | 3.67 | 0.54 | -45.0 | -8.4 | 8.1 | |
| R2 | 8/6/2007 | | 7.3 | n.d. | 13.4 | 1.90 | 2.29 | 6.33 | 13.8 | n.d. | 4.05 | 0.52 | -44.4 | -8.1 | 6.5 | |
| R3 | 6/6/2007 | | n.a. | 0.01 | 41.6 | 4.53 | 3.55 | 7.31 | 31.9 | 0.16 | 20.4 | 1.25 | -46.8 | -8.0 | 0.1 | |
| R4 | 6/6/2007 | | n.a. | n.d. | 13.2 | 2.20 | 2.15 | 3.80 | 13.0 | n.d. | 5.85 | 0.46 | -48.4 | -8.3 | 2.4 | |
| R5 | 18/10/2005 | | 7.0 | n.d. | 6.39 | 0.89 | 2.64 | 14.8 | 5.14 | n.d. | 12.2 | 0.64 | -61.8 | -9.8 | 9.2 | |
| | 14/11/2005 | | 7.9 | n.d. | 6.99 | 0.93 | 2.85 | 16.1 | 6.05 | n.d. | 15.5 | 0.79 | -62.8 | -10.1 | 3.2 | |
| Sea water*2 | | | | 0.18 | 11035 | 391 | 1337 | 441 | 19854 | 68.7 | 2786 | 2-2.4*3 | | | | |

*1: Cation/anion balance = $(\sum \text{cation} - \sum \text{anion}) / (\sum \text{cation} + \sum \text{anion})$ in meq L⁻¹. Density of water was assumed to be equal to unity in this calculation.

*2: The data set was referred from Isshiki (2005).

*3: The concentrations of carbon species (HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂) were expressed in mM.

*4: "n.d." denotes "not detected".

*5: "n.a." denotes "not analyzed".

量 (Total Dissolved Solid, TDS ; 本研究では便宜的に主要溶存成分の総和とした) は 1-27 g/kg であった。

Na-Cl 型温鉱泉水の δD および $\delta^{18}O$ は, それぞれ $-54 \sim -10\%$, $-9.0 \sim -2.6\%$ であった。また, 採取した河川水の δD および $\delta^{18}O$ は, それぞれ $-63 \sim -44\%$, $-10.1 \sim -8.0\%$ であった。Fig. 2 (a) に δD - $\delta^{18}O$ の関係を示す。世界の天水は, 一般的に $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ (GMWL) 上にプロットされるが (Craig, 1961), 本研究で採取した河川水は, GMWL よりも左側にプロットされた。これは日本海側冬季の降水の影響を受けているためであり (早稲田・中井, 1983 ; Mizota and Kusakabe, 1994), この地域の一般的な天水線 (LMWL : $\delta D = 8\delta^{18}O + 20$) と矛盾しない (Mizota and Kusakabe, 1994 ; 水谷・佐竹, 1997)。大部分の温鉱泉水の δD および $\delta^{18}O$ は, 明らかにその地域の河川水より高い同位体比を示し, 単に天水を起源とする温鉱泉水ではない。温鉱泉水の起源を考察するために, δD -Cl 濃度 (Fig. 2 (b)) および $\delta^{18}O$ -Cl 濃度 (Fig. 2 (c)) の関係をプロットした。その結果, 大部分の温鉱泉水は, その地域の天水と海水の混合線の中にプロットされ, 地域の天水と海水の混合物であることが示された。一部の温泉 (No. 16, 19, 22, 23) は, Cl 濃度が高いにもかかわらず, 地域の天水線上またはそれよりも左側にプロットされた (Fig. 2 (a))。このような傾向は新潟・秋田などの油・ガス田の地層水 (加藤と梶原, 1986 ; 加藤ら, 2000), 日本海掘削コア間隙水 (Brumsack *et al.*, 1992) においても見出されている。Fig. 3 (a) および Fig. 3 (b) に, Br-Cl および SO_4 -Cl の

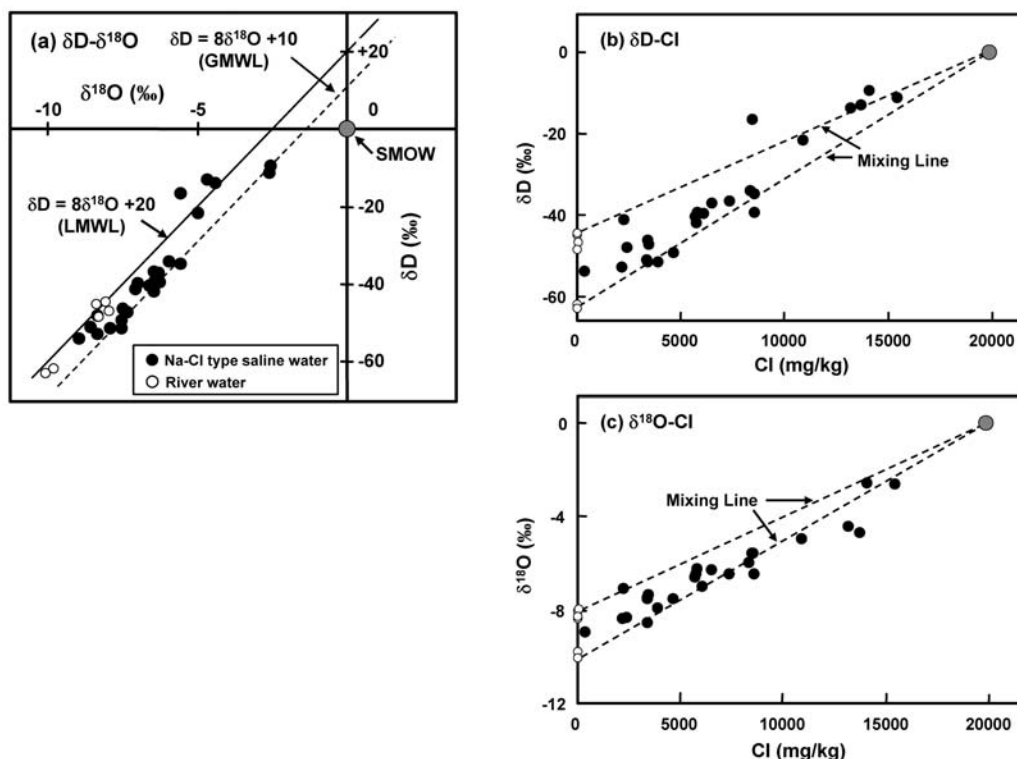
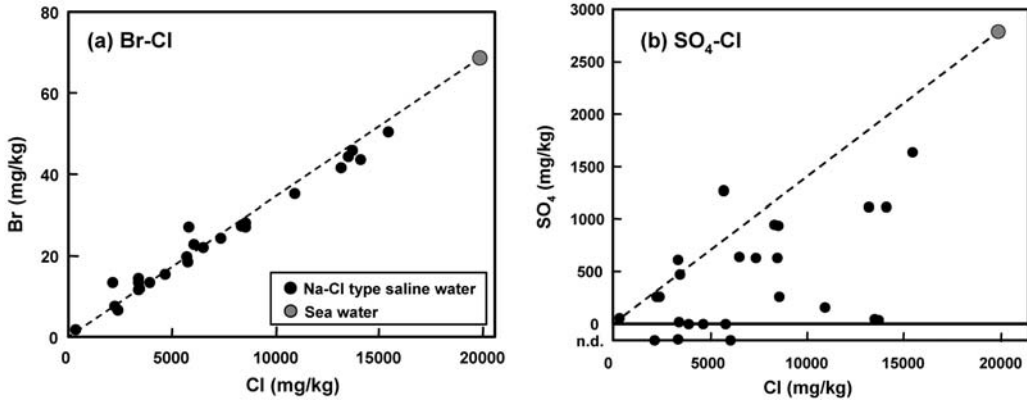


Fig. 2 The plots of (a) δD - $\delta^{18}O$, (b) δD -Cl and (c) $\delta^{18}O$ -Cl for Na-Cl type saline waters obtained from coastal area in Ishikawa Prefecture, Japan. Gray solid circle (●) shows SMOW (Standard Mean Ocean Water). The solid and dashed lines in Fig. 2 (a) show LMWL (Local Meteoric Water Line, $\delta D = 8\delta^{18}O + 20$) and GMWL (Global Meteoric Water Line, $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$), respectively. Dashed lines in Fig. 2 (b) show mixing lines of seawater and local meteoric waters.

Fig. 3 The plots of the relation of (a) Br-Cl and (b) SO₄-Cl

関係を示す。一般的に、Cl と Br は溶液中に保存されやすい元素であり、かつ化学的挙動が類似しているため、地球化学的プロセスで分別が起こりにくく、Cl と Br の起源を知る上で重要な指標となると考えられている (村上ら, 1988)。Fig. 3 (a) に示したように、大部分の温鉱泉水の Br/Cl 比は海水のそれ (0.0035) とほぼ同じ値であり、Cl と Br は海水起源であることが示唆される。また、一部の温鉱泉水では、海水の SO₄/Cl 比 (0.14) よりも非常に低い値を示した (Fig. 3 (b))。これは、起源となる海水が地層中に長期間閉じ込められていることによる硫酸還元の結果であり (Yamanaka and Kumagai, 2006)、化石海水起源であると考えられる。つまり、本研究で採取した温鉱泉水の塩分は、海水 (化石海水) に由来している。

3.2 Ra 同位体 (²²⁶Ra, ²²⁸Ra) および U 同位体 (²³⁸U, ²³⁴U) 濃度

Ra 同位体 (²²⁶Ra, ²²⁸Ra)、U 同位体 (²³⁸U, ²³⁴U) 濃度の測定結果を Table 2 に示す。地質柱状図が得られた温鉱泉については帯水層の岩相も Table 2 に示した。温鉱泉水中の ²²⁶Ra および ²²⁸Ra 濃度はそれぞれ 1.78~2143 mBq/kg および 2.00~4292 mBq/kg と幅広い値を示し、当初予測したように ²²⁶Ra を高濃度 (370 mBq/kg 以上) に含む温鉱泉が存在した (Fig. 4 (a))。本研究で得られた最高値は、増富温泉 (²²⁶Ra : ~1480 mBq/L ; Kanai, 1988) や三朝温泉 (²²⁶Ra : ~550 mBq/L ; 横山, 1955) に匹敵し、これまで報告されていた中性温鉱泉、例えば、関東地域の大深度掘削井から得られた中性の温鉱泉 (²²⁶Ra : ~84 mBq/L ; Nakano-Ohta and Sato, 2006) や和歌山白浜温泉 (²²⁶Ra : ~282 mBq/L ; 堀内・村上, 1979) よりも高い (Fig. 4 (a))。しかし、それらの濃度は、現在までに報告されている諸外国の塩水の ²²⁶Ra 濃度の最高値と比べると 1 桁から 2 桁低い。

温鉱泉水中の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比は 0.83~4.90 であった。この値は、関東地域で得られた中性の温鉱泉の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比 (0.7~2.5 ; Nakano-Ohta and Sato, 2006) と同程度からやや高い値であった (Fig. 4 (b))。Ra 同位体の供給源は周囲の岩石であると考えられるが、日本の代表的な花崗岩および玄武岩では ²³²Th/²³⁸U 放射能比 (放射平衡を仮定すると ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比と等しい) は、それぞれ 0.4~2.9, 0.8~2.2 (Miyake *et al.*, 1975) である (Fig. 4 (b))。また、No. 22 の温泉において掘削の際得られたカッティングス (深さ 15~100 m を 5 m ずつ分採したもの) の U・Th 同位体を測定したところ、泥岩および凝灰岩 (石英質角礫凝灰岩, 角礫凝灰岩, 凝灰岩, 溶結凝灰岩) の ²³²Th/²³⁸U 放射能比は、それぞれ 0.19~0.33, 0.12~1.04 であった (富田, 未公表データ)。No. 22 の温鉱泉水中の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比は 2.17 であり、これらの岩石の ²³²Th/²³⁸U 放射能比と比べ

Table 2 Concentrations of Ra and U isotopes in Na-Cl type saline waters

| No. | ^{226}Ra (mBq/kg) | ^{228}Ra (mBq/kg) | $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio | ^{238}U (mBq/kg) | ^{234}U (mBq/kg) | $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio | Geology ^{*4} |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|---|-----------------------|
| Na-Cl type saline water | | | | | | | |
| 1a | 352±12 ^{*1} | 1271±139 | 3.61±0.41 | n.d. ^{*2} | 0.047±0.007 | — | Tertiary |
| 1b | 369±10 | 1299±139 | 3.52±0.39 | n.d. | 0.015±0.004 | — | |
| 2a | 216±6 | 654±70 | 3.02±0.34 | n.d. | 0.041±0.006 | — | Tertiary |
| 2b | 204±7 | 607±66 | 2.98±0.34 | 0.016±0.004 | 0.040±0.006 | 2.51±0.78 | |
| 3 | 1.78±0.20 | 2.00±0.48 | 1.13±0.30 | 0.014±0.003 | 0.024±0.004 | 1.69±0.50 | |
| 4 | 52.5±1.8 | 45.0±4.8 | 0.86±0.10 | n.d. | n.d. | n.d. | |
| 5 | 5.62±0.80 | 23.5±2.9 | 4.18±0.79 | 0.015±0.003 | 0.032±0.004 | 2.17±0.59 | Tertiary |
| 6 | 6.64±0.69 | 8.48±1.62 | 1.28±0.28 | n.d. | 0.023±0.005 | — | Tertiary |
| 7 | 40.1±1.1 | 48.9±2.9 | 1.22±0.08 | n.d. | 0.017±0.003 | — | |
| 8 | 69.9±1.6 | 101±6 | 1.45±0.09 | 0.022±0.003 | 0.050±0.004 | 2.28±0.41 | Tertiary |
| 9 | 10.0±1.4 | 15.1±2.4 | 1.52±0.32 | 0.156±0.012 | 0.248±0.016 | 1.59±0.16 | |
| 10 | 62.7±2.5 | 69.3±4.9 | 1.11±0.09 | 0.019±0.003 | 0.025±0.004 | 1.32±0.29 | |
| 11 | 10.9±1.0 | 19.6±2.2 | 1.80±0.26 | 0.027±0.004 | 0.053±0.005 | 1.96±0.31 | |
| 12 | 196±5 | 961±51 | 4.90±0.29 | 0.057±0.005 | 0.091±0.007 | 1.59±0.19 | Granite |
| 13 | 39.7±1.8 | 36.3±3.2 | 0.91±0.09 | 0.032±0.004 | 0.066±0.005 | 2.04±0.31 | |
| 14 | 2082±40 | 4164±216 | 2.00±0.11 | 0.093±0.010 | 0.220±0.017 | 2.38±0.32 | Tertiary |
| 15 | 22.1±1.5 | 46.6±3.7 | 2.11±0.22 | 0.063±0.006 | 0.203±0.011 | 3.20±0.36 | Tertiary |
| 16 | 9.27±0.97 | 28.7±2.7 | 3.09±0.43 | n.d. | n.d. | n.d. | Tertiary |
| 17 | 24.4±1.6 | 31.6±3.2 | 1.29±0.16 | 1.51±0.06 | 4.29±0.17 | 2.84±0.17 | Tertiary |
| 18 | 4.22±0.52 | 3.50±0.84 | 0.83±0.22 | 2.04±0.10 | 2.42±0.11 | 1.19±0.08 | Tertiary |
| 19 | 337±14 | 698±47 | 2.07±0.16 | 0.161±0.012 | 1.07±0.05 | 6.66±0.59 | |
| 20 | 169±6 | 392±24 | 2.31±0.16 | 0.033±0.004 | 0.056±0.005 | 1.68±0.26 | Tertiary |
| 21 | 17.2±1.2 | 46.3±3.6 | 2.69±0.28 | 0.118±0.010 | 0.464±0.024 | 3.93±0.39 | Tertiary |
| 22 | 197±7 | 427±26 | 2.17±0.15 | 0.027±0.004 | 0.034±0.004 | 1.28±0.23 | Tertiary |
| 23a | 2143±40 | 4292±174 | 2.00±0.09 | 0.017±0.003 | 0.025±0.003 | 1.52±0.35 | Granite |
| 23b | 1916±21 | 3985±166 | 2.08±0.09 | 0.049±0.016 | 0.066±0.007 | 1.37±0.47 | |
| Sea water ^{*3} | 1.05–2.53 | 0.38–7.14 | 0.21–2.98 | 40.7±2.5 | | 1.14±0.03 | |

^{*1}: Error shows 1 σ standard deviation from counting statistics.

^{*2}: “n.d.” denotes “not detected”. Detection limit is three times of blank level (see text)

^{*3}: The data sets of Ra and U isotopes in sea water were referred from Inoue *et al.* (2007) and Ku *et al.* (1977), respectively.

^{*4}: The geology was referred from stratigraphic column of each spring.

ると温鉱泉水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比はやや高い値である。

温鉱泉水中の ^{238}U 濃度は、検出限界以下~2.04 mBq/kg と非常に低濃度であった。Fig. 5 に ^{238}U 濃度と Cl の関係を示す。温鉱泉水が海水（化石海水）と天水の混合物であることから、 ^{238}U が水相中に保存されているとすると、海水-天水混合線上にプロットされることが予想される。しかしながら、天水の影響が大きい No. 18 を除き、すべての温鉱泉水は海水-天水混合線より下にプロットされ (Fig. 5), U が水相から除去されていることが示唆される。一般的に、天然水中では、U 同位体は酸化雰囲気では溶溶性の UO_2^{2+} (VI) やその炭酸錯塩として存在するが、還元雰囲気では不溶性の UO_2 (IV) として存在すると考えられている。採取した温鉱泉水は上述したように硫酸還元が起きるような還元雰囲気に貯留されていることが示唆され、U 同位体は不溶性の UO_2 (IV) として沈

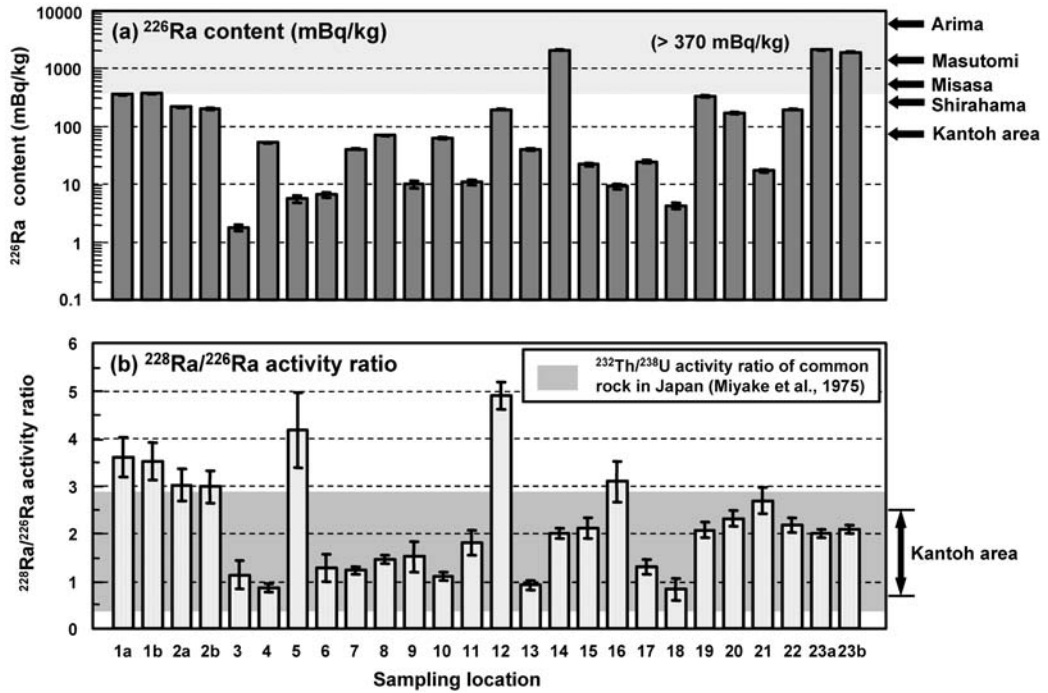


Fig. 4 Distributions of (a) ^{226}Ra contents and (b) $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios for Na-Cl type saline waters obtained from coastal area in Ishikawa Prefecture, Japan. Gray shaded area (□) in Fig. 4 (a) shows the concentration higher than 370 mBq/kg in ^{226}Ra . Gray solid area (■) in Fig. 4 (b) represents the range of $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratio of common rock (granite, basalt) in Japan reported by Miyake *et al.* (1975).

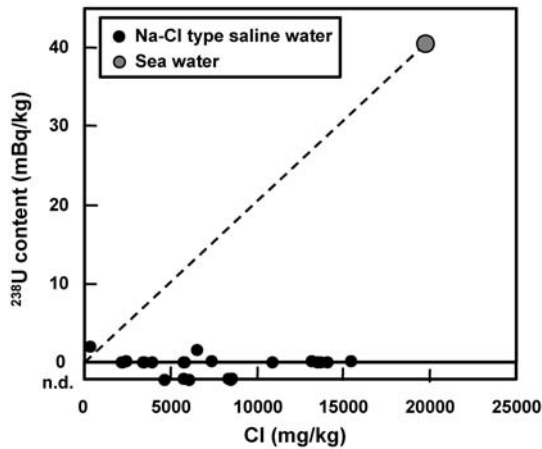


Fig. 5 The relationship between ^{238}U concentration and Cl.

殿し、非常に低濃度となっていると考えられる。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、1.19~6.66 と幅広い値であり、すべて放射平衡値である 1 以上であった。これは α 反跳効果による ^{234}U の優先的溶出の結果であると考えられる (例えば, Kigoshi, 1971 ; Yamamoto *et al.*, 2003)。

3.3 水相への Ra 同位体輸送

ここまで述べてきたことから, 大深度掘削井から得られた高塩濃度の Na-Cl 型温鉱泉水において, 高濃度の Ra 同位体を含む幾つかの温泉水が存在することが明らかとなった. 温鉱泉水は, 上述したように δD - $\delta^{18}O$ -Cl の関係から, その地域の天水と地層中に閉じ込められた海水 (化石海水) との混合により形成されており, それらの塩分は主に海水に由来すると考えられる. しかし, 現在の海水の ^{226}Ra 濃度は $1\sim 3$ mBq/kg と低濃度 (Table 2, Inoue *et al.*, 2007) であり, 海水起源の Ra 同位体の寄与は無視できる. また, 過去の海水の ^{226}Ra 濃度は定かではないが, ^{226}Ra の半減期 (1600 y) は地質学的な時間スケールで考えると十分に短く, 閉じ込められた当時の海水中の ^{226}Ra は完全に壊変している. 高濃度の Ra 同位体を水相に保つためには, 供給源として半減期の長い親核種の存在が必要であり, ^{226}Ra を供給するためには親核種である ^{238}U (4.47×10^9 y), ^{234}U (2.45×10^5 y), ^{230}Th (7.5×10^4 y) の, ^{228}Ra を供給するためには ^{232}Th (1.41×10^{10} y) の存在が必須である. したがって, Ra 同位体は岩石-水相互作用によって絶えず水相へ供給されていると考えられる.

水相への Ra 同位体の輸送については, 主に①溶存親核種 (Th 同位体) の壊変, ②岩石の溶解, ③岩石中の Th 同位体 (Ra 同位体の親核種) の α 壊変に伴う α 反跳, ④岩石表層 (岩石-水境界) における Ra 同位体の脱離反応が考えられている (例えば Sturchio *et al.*, 2001).

3.3.1 溶存親核種 (Th 同位体) の壊変

まず, ^{226}Ra および ^{228}Ra の親核種である溶存 ^{230}Th および ^{232}Th の壊変による Ra 同位体の供給であるが, Th は 4 価の元素で不溶性であり, 一般的に中性の天然水中では非常に低濃度である (下方ら, 1991). したがって, 溶存親核種 (Th 同位体) の壊変による Ra 同位体の供給は無視できると考えられる.

3.3.2 岩石の溶解

次に, Ra 同位体が岩石の溶解により水相へ供給される場合について議論する. 未固結な堆積物中の間隙水が固結岩石の断層・亀裂を通る被圧裂隙水であるか, さらに温鉱泉水の汲み上げによる水の移動など考慮すべき要因があるが, 本研究では, 第一次近似として海水 (化石海水) を起源とする温鉱泉水が地層中に均一に閉じ込められている単純な系 (閉鎖系) を仮定する. また, 岩石の溶解により水相へ放出された Ra 同位体は全て水相へ保存されるとすると, その系内での Ra 同位体濃度の時間変化は以下のように表される (例えば, Tricca *et al.*, 2001).

$${}^{Ra}A_w = \rho_r \cdot (1-n) \cdot \omega_{Ra} \cdot {}^{Ra}A_r \cdot (1 - e^{-\lambda_{Ra} \cdot t}) / (\rho_w \cdot n \cdot \lambda_{Ra}) \times 10^3 \quad \dots (1)$$

上記の式において, ${}^{Ra}A_w$, ρ , n , ω_{Ra} , ${}^{Ra}A_r$, λ_{Ra} は, それぞれ水中の Ra 同位体濃度 (mBq/kg), 比重 (g/cm^3), 間隙率, 岩石中の Ra 同位体の溶解速度 (s^{-1}), 岩石中の Ra 同位体濃度 (mBq/g), Ra 同位体の壊変定数 (s^{-1}) を表し, 添え字の w および r は水相および岩石相を表す. ここで, $\omega_{226Ra} = \omega_{228Ra}$ であるとして定常状態を仮定すると, 水相中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比 (${}^{228Ra}A_w/{}^{226Ra}A_w$) は

$$\begin{aligned} {}^{228Ra}A_w/{}^{226Ra}A_w &= (\lambda_{226Ra}/\lambda_{228Ra}) \cdot ({}^{228Ra}A_r/{}^{226Ra}A_r) \\ &= 0.0036 ({}^{228Ra}A_r/{}^{226Ra}A_r) \approx 0.0036 ({}^{232Th}A_r/{}^{238U}A_r) \quad \dots (2) \end{aligned}$$

となる. (1)式において, 岩石中の ^{226}Ra 濃度 (^{238}U 濃度), 間隙率, ^{226}Ra 溶解速度を変化させると水相中の ^{226}Ra 濃度は大きく変動させることができ, 本研究で得られた高濃度の ^{226}Ra は岩石の溶解によって説明することは十分可能である. しかし, Ra 同位体が主に岩石の溶解によって水相へ供給されているとすると, (2)式に示すように $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比は非常に低くなる. 例えば, 日本の代表的な花崗岩および玄武岩では $^{232}Th/^{238}U$ 放射能比は, それぞれ $0.4\sim 2.9$, $0.8\sim 2.2$ (Miyake *et al.*, 1975) であり, Th 含有量が高いモナザイトでさえも $^{232}Th/^{238}U$ 放射能比は 8.4 である (Nagai *et al.*, 2006). つまり, 岩石の溶解では, 水相中の $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比は, 定常状態で, 最大でも 0.03 程度

であり, 本研究で得られた温鉱泉水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の値と矛盾する. また, 岩石と水が接触した直後は, 温鉱泉水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比と同じ値になる. しかし, この場合, 本研究で採取した温鉱泉は地層中に長期間閉じ込められた海水を起源とすることと矛盾する. また, このような長期間地層に閉じ込められている温鉱泉水の大部分は, シリカに飽和している場合が多く, 岩石の溶解は制限されるため (Kraemer and Reid, 1984), 現在の岩石の溶解による Ra 同位体の寄与は少ないと考えられる.

3.3.3 α 反跳

Ra 同位体は親核種である Th 同位体の α 壊変により生まれるので, α 反跳による Ra 同位体の水相への輸送メカニズムも重要であると考えられる. 今日まで α 反跳の研究は主に天然水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射非平衡に焦点をあてたものがほとんどであった (例えば, Kigoshi, 1971; Yamamoto *et al.*, 2003). 親核種である Th 同位体の α 壊変により水相中へ放出された Ra 同位体が全て水相中に保存されると仮定すると, α 反跳による Ra 同位体濃度の時間変化は以下のように表される (Kraemer, 1981).

$${}^{\text{Ra}}A_w = 3\rho_r \cdot (1-n) \cdot L \cdot {}^{\text{Th}}A_r \cdot (1-e^{-\lambda_{\text{Ra}}t}) / (4\rho_w \cdot n \cdot r) \times 10^3 \quad \dots (3)$$

ここで, L , ${}^{\text{Th}}A_r$, r は, それぞれ Ra 同位体の反跳距離, 鉱物の Th 同位体 (Ra 同位体の親核種) 放射能濃度 (mBq/g), 鉱物の半径 (cm) を表す. (3)式において, 岩石 (鉱物) 中の ^{230}Th 濃度, 間隙率, 鉱物の半径を変化させると水相中の ^{226}Ra 濃度は大きく変動する. 例えば, $\rho_r = 2.6 \text{ g/cm}^3$, $\rho_w = 1.0 \text{ g/cm}^3$, $n = 0.1$, $L = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}$, ${}^{230\text{Th}}A_r = 30 \text{ mBq/g}$, $r = 0.01 \text{ cm}$ (細粒砂程度) を (3)式に代入すると, 定常状態において ^{226}Ra 濃度は 105 mBq/kg と試算される. また, 上記の条件で $r = 0.0002 \text{ cm}$ (例えば粘土など), または ${}^{230\text{Th}}A_r = 300 \text{ mBq/g}$ にすると, 定常状態において ^{226}Ra 濃度はそれぞれ 5265 mBq/kg , 1053 mBq/kg と見積もられる. つまり, α 反跳による供給のみで Ra 同位体濃度が高くなるためには, 鉱物の粒径を粘土鉱物のように小さい, または α 反跳により ^{226}Ra が直接水相へ放出される岩石 (または鉱物) 表層の ^{230}Th が高濃度である, あるいはその両方である必要がある. 一方で, 定常状態において, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は,

$${}^{228\text{Ra}}A_w / {}^{226\text{Ra}}A_w \approx {}^{232\text{Th}}A_r / {}^{230\text{Th}}A_r \quad \dots (4)$$

と表せる. (4)式から明らかなように, α 反跳による水相への Ra 同位体供給では, 定常状態において岩石の $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比と等しくなる (例えば日本の代表的な花崗岩および玄武岩では, それぞれ $0.4 \sim 2.9$ および $0.8 \sim 2.2$). つまり, 本研究で得られた $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比 ($0.83 \sim 4.90$) が説明可能である.

3.3.4 岩石表層 (岩石-水境界) における Ra 同位体の吸着・脱離反応

Ra 同位体はアルカリ土類金属に属し, 一般的に海水中などの塩濃度の高い環境では溶存態と見なされているが (例えば, Moore, 1996), 陸域環境の塩濃度の低い環境 (河川水・湖水など) では Ra は低濃度であり, surface reactive element と考えられている (例えば, Tricca *et al.*, 2001). ^{226}Ra 濃度と TDS の関係を Fig. 6 に示す. Fig. 6 に示すように, ^{226}Ra 濃度と TDS の間には, ばらつきは大きいものの, 塩濃度が高くなると ^{226}Ra 濃度も高くなる傾向が見出された. 母石が花崗岩 (基盤岩) と考えられる温鉱泉水 (No. 12, 23, Table 2) は, ^{226}Ra 濃度と TDS の関係において上方にプロットされる (Fig. 6). 一般的に, 塩濃度が低い環境では多価の陽イオンが岩石表層の吸着サイトに吸着するが, 塩濃度の高い環境では一価の陽イオンが吸着サイトに吸着し多価の陽イオンが水相へ放出されると考えられている. Ra 同位体は, 水相中で大部分が Ra^{2+} として存在していると考えられており (Sturchio *et al.*, 2001), 2 価で存在する Ra 同位体は, 他の陽イオンとの競合反応により, 塩濃度の低い水中では岩石表層の吸着サイトに優先的に吸着し, 塩濃度の高い水中では水相中に放出されると考えられる (Kraemer and Reid, 1984). 岩石 (または鉱物) の U・Th 含有量の違

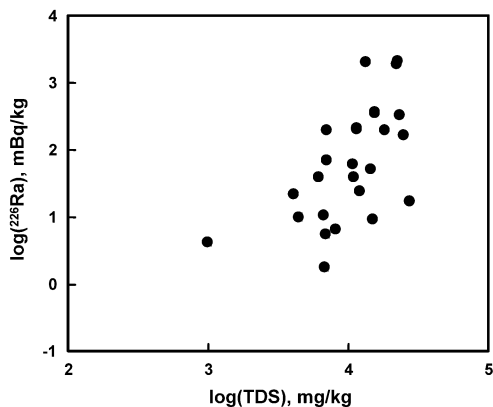


Fig. 6 The relationship between ^{226}Ra concentration and TDS.

い, pH, 温度および酸化還元状態 (Herczeg *et al.*, 1988) などによるばらつきはあるものの, 本研究で得られた ^{226}Ra 濃度と TDS の正の相関は, 岩石表層 (岩石-水境界) における Ra 同位体の吸着・脱離反応の塩濃度依存性によって起きており, 塩濃度が高い温鉱泉水であるほど Ra 同位体は水相に保持されることを示唆する. この場合, 水相中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は岩石表層の同位体比を反映すると考えられる.

3.3.5 Ra 同位体の輸送メカニズム

以上述べてきたことから, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の観点から, Na-Cl 型温鉱泉水中の Ra 同位体は, 主に岩石 (または鉱物) 表層の Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳により供給され, また, ^{226}Ra -TDS の関係から, Ra 同位体濃度は主に塩濃度依存性の吸着・脱離反応 (岩石表層の Th 同位体の α 壊変により生まれた Ra 同位体の脱離反応も含む) に支配されていることが推察される. 上述したように, Ra 同位体が α 反跳により供給される場合, 温鉱泉水中の Ra 同位体が高濃度であるためには, Th 同位体を含む鉱物が粘土のような粒径が小さな鉱物であるか, または岩石 (または鉱物) 表層の Th 同位体が高濃度である, あるいはその両方の必要がある. 前者は, 温鉱泉水が胚胎する断層・亀裂には岩石-水反応により生成された粘土鉱物が含まれていることとも矛盾しない. 後者については, 近年様々な議論がなされている. 例えば, Tricca *et al.* (2001) は, 地下水中の Ra および Rn 濃度を説明するには, 初期の岩石の溶解により水相へ放出された Th が岩石表層に沈殿している必要性を, また, Sturchio *et al.* (2001) は, 塩水中の高濃度の Ra 同位体を説明するために, 岩石の溶解により一度水相中に放出された不溶性の Th 同位体が岩石表層に蓄積・濃集した層 (Th isotope-enriched surface layer) の必要性を指摘している. この Th 濃集層は, 現在までに直接の観測例はなく, その実験的証明が今後の課題であるが, 岩石表層に粘土のような粒径の小さい鉱物が存在し, 初期の岩石の溶解により水相へ放出された Th 同位体がそれらに高濃度に含まれると考えれば, 本研究で得られた温鉱泉水中の高 Ra 濃度も説明可能であると考えられる.

4. 結 論

大深度掘削井から得られる高塩濃度の Na-Cl 型温鉱泉は, Ra 同位体を高濃度に含むのではないかとの仮説の下で, 石川県沿岸地域に点在する大深度掘削井を含む計 23 地点の Na-Cl 型温鉱泉水の Ra 同位体を測定した. 採取した温鉱泉水は, $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$ の関係から海水または化石海水を起源

とすることが明らかとなった。 ^{226}Ra 濃度および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、それぞれ 1.78~2143 mBq/kg および 0.83~4.90 であり、我々の推測通り Ra 同位体を高濃度に含む温鉱泉水が存在した。温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比と同程度からやや高い値であること、温鉱泉水中の ^{238}U が非常に低濃度であること、ばらつきは大きいものの温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度と TDS の間に相関が見られたことから、水相の Ra 同位体は、岩石 (粘土のような粒径の小さい鉱物) 表層に存在する ^{232}Th および ^{230}Th の α 壊変に伴う α 反跳、および岩石表層で成長した Ra 同位体の塩濃度依存性の脱離反応により岩石から水相へ輸送されていることが示唆された。

本研究は、大深度掘削により開発された温鉱泉水中の Ra 濃度を示しただけでなく、地下深部における放射性核種の挙動解明の一助となる研究である。核燃料物質の Pu などは、長期間保存の後、放射壊変により Ra 同位体になるため、本研究で得られた結果は、現在問題となっている高レベル放射性廃棄物の地層処分に絡むアナログ研究としても重要であると考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、泉源所有者および管理者の皆様からは、試料採取に対して快諾いただいた。本研究の一部は、日本学術振興会特別研究員奨励費 (富田純平, No. 20・6070) で実施された。2名の査読者と井上源喜編集委員長には有益な助言を頂いた。関係者の皆様に深謝いたします。

引用文献

- Behounek, F., Santholzer, V. and Ulrich, F. (1935) : Radioactivity of Oil-Waters in Czechoslovakia, *Nature*, **136**, 910-911.
- Brumsack, H.J., Zuleger, E., Gohn, E. and Murray, R.W. (1992) : Stable and Radiogenic Isotopes in Pore Waters from Leg 127, Japan Sea, Proc. ODP, Scientific Results, 127/128, Pt. 1, 635-650.
- Clark, J.F. and Turekian, K.K. (1990) : Time Scale of Hydrothermal Water-rock Reactions in Yellowstone National Park Based on Radium Isotopes and Radon. *Jour. Volc. Geotherm. Res.*, **40**, 169-180.
- Craig, H. (1961) : Isotopic Variations in Meteoric Waters, *Science*, **133**, 1702-1703.
- Epstein, S. and Mayeda, T.K. (1953) : Variation of O-18 Content of Waters from Natural Sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 213-224.
- Hamajima, Y. and Komura, K. (2004) : Background Components of Ge Detectors in Ogoya Underground Laboratory. *Appl. Radiat. Isotopes*, **61**, 179-183.
- Herczeg, A.L., Simpson, H.J., Anderson, R.F., Trier, R.M. and Mathieu, G.G. (1988) : Uranium and Radium Mobility in Ground Waters and Brines within the Delaware Basin, South-eastern New Mexico. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience)*, **72**, 181-196.
- 堀内公子, 村上悠紀雄 (1979) : 白浜温泉における Ra, Rn の存在とその起因に関する地球化学的考察. *温泉科学*, **29**, 175-182.
- Inoue, M. and Komura, K. (2007) : Determination of Radionuclides in Chemical Reagents by Low-background γ -Ray Spectrometry and Application of the Coprecipitation Method to Seawater Sample. *Radioisotopes*, **56**, 77-82.
- Inoue, M., Tanaka, K., Kofuji, H., Nakano, U. and Komura, K. (2007) : Seasonal Variation in the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ Ratio of Coastal Water Within the Sea of Japan : Implications for the Origin and Circulation Patterns of the Tsushima Coastal Branch Current. *Mar. Chem.*, **107**, 559-

568.

- 一色健司 (2005) : 海水の化学, 宗林由樹・一色健司編「海と湖の化学」, 13-16, 京都大学学術出版会, 京都.
- Kanai, Y. (1988) : Behavior of Uranium-238 and its Daughter Nuclides in the Masutomi Spring, Yamanashi Prefecture, Central Japan. *Geochem. Jour.*, **22**, 285-292.
- 鮎野義夫 (1993) : 新版・石川県地質図. 石川県.
- 加藤 進, 梶原義照 (1986) : 新潟地域油・ガス田付随水の水素および酸素の同位体組成. *石技誌*, **51**, 113-122.
- 加藤 進, 安田善雄, 西田英毅 (2000) : 秋田・山形地域油・ガス田の地層水の地球化学. *石技誌*, **65**, 229-237.
- Kigoshi, K. (1971) : Alpha-recoil Thorium-234 : Dissolution into Water and Uranium-234/uranium-238 Disequilibrium in Nature. *Science*, **173**, 47-48.
- Kraemer, T.F. (1981) : ^{234}U and ^{238}U Concentration in Brine from Geopressured Aquifers of the Northern Gulf of Mexico Basin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **56**, 210-216.
- Kraemer, T.F. and Reid, D.F. (1984) : The Occurrence and Behavior of radium in Saline Formation Water of the U.S. Gulf Coast Region. *Chem. Geol. (Isotope Geoscience)*, **2**, 153-174.
- Ku, T.L., Knauss, K.G. and Mathieu, G.G (1977) : Uranium in Open Ocean : Concentration and Isotopic Composition. *Deep-Sea Res.*, **24**, 1005-1017.
- Miyake, Y., Sugimura, Y. and Hirao, Y. (1975) : Uranium, Thorium and Potassium Contents in Granitic and Basaltic Rocks in Japan. *Proc. 2nd. Inter. Symp. Natural Radiat. Environ.*, 535-558.
- 宮崎哲郎, 柴田智郎, 秋田藤夫, 高橋徹哉, 青柳直樹, 中山憲司, 内野栄治, 橋爪 清, 甘露寺泰雄 (2007) : 関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方における大深度温泉. *温泉科学*, **57**, 99-114.
- Mizota, C. and Kusakabe, M. (1994) : Spatial Distribution of δD - $\delta^{18}\text{O}$ Values of Surface and Shallow Groundwaters from Japan, South Korea and East China. *Geochem. Jour.*, **28**, 387-410.
- 水谷義彦, 佐竹 洋 (1997) : 地下水かん養源の指標としての河川水の水素および酸素同位体組成. *地下水学会誌*, **39**, 287-297.
- Moise, T., Starinsky, A., Katz, A. and Kolodny, Y. (2000) : Ra Isotopes and Rn in Brines and Ground Waters of the Jordan-Dead Sea Rift Valley : Enrichment, Retardation, and Mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2371-2388.
- Moore, W.S. (1996) : Large Groundwater Inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichment. *Nature*, **380**, 612-614.
- 村上京子, 高松信樹, 今橋正征 (1988) : 食塩泉の Br/Cl 比について. *温泉科学*, **38**, 111-119.
- Nagai, K., Hashimoto, E. and Sato, J. (2006) : Activity Ratios of Ra and Th Isotopes in Leachate from Monazite, *Radioisotopes*, **55**, 567-575.
- Nakai, T. (1940) : Radium Content of Mineral Springs in Japan. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **15**, 333-426.
- Nakano-Ohta, T. and Sato, J. (2006) : An Application of Mn-impregnated Acrylic Fiber to the Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Hot Spring Waters. *Jour. Balneologi. Soc. Japan*, **56**, 37-46.

- Ohsumi, T. and Fujino, H. (1986) : Isotope Exchange Technique for Preparation of Hydrogen Gas in Mass Spectrometric D/H analysis of Natural waters. *Anal. Sci.*, **2**, 489-490.
- Ohwada, M., Satake, H., Nagao, K. and Kazahaya, K. (2007) : Formation Processes of Thermal Waters in Green Tuff : A Geochemical Study in the Hokuriku District, Central Japan. *Jour. Volc. Geotherm. Res.*, **168**, 55-67.
- Saito, T., Ueda, H., Ohta, T. and Sato, J. (2002) : Determination of Radium Concentrations in Hot-Spring Waters with Cation Exchange Resin. *Jour. Balneologi. Soc. Japan*, **52**, 3-11.
- 佐々木信行, 辻内和七郎, 深澤喜延, 古田靖志, 山村順次 (2005) : 温泉学入門—温泉への誘い—, 日本温泉科学会編, pp. 3.
- 下方敏蔵, 神谷 宏, 尾崎敦子 (1991) : 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.
- Sturchio, N.C., Banner, J.L., Binz, C.M., Heraty, L.B. and Musgrove, M. (2001) : Radium Geochemistry of Ground Waters in Paleozoic Carbonate Aquifers, Midcontinent, USA. *Appl. Geochem.*, **16**, 109-122.
- Tricca, A., Wasserburg, G.J., Porcelli, D. and Baskaran, M. (2001) : The Transport of U- and Th-series Nuclides in Sandy Unconfined Aquifers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1187-1210.
- 早稲田周, 中井信之 (1983) : 中部日本・東北日本における天然水の同位体組成. *地球化学*, **17**, 83-91.
- Yamamoto, M., Komura, K. and Ueno, K. (1989) : Determination of Low-Level ^{226}Ra in Environmental Water Samples by Alpha-Ray Spectrometry. *Radiochim. Acta*, **46**, 137-142.
- Yamamoto, M., Sato, T., Sasaki, K., Hama, K., Nakamura, T. and Komura, K. (2003) : Anomalous High $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Activity Ratios of Tatsunokuchi Hot Spring Waters, Ishikawa Prefecture, Japan. *Jour. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 369-373.
- Yamanaka, M. and Kumagai, Y. (2006) : Sulfur Isotope Constraint on the Provenance of Salinity in a Confined Aquifer System of the Southwestern Nobi Plain, Central Japan. *Jour. Hydrol.*, **325**, 35-55.
- 横山祐之 (1955) : 温泉水中のラジウムの同位元素について. *日化誌*, **76**, 558-562.
(2007年9月20日 第60回日本温泉科学会大会にて発表)