

# Ge(Li) 検出器を用いた放射化分析法による温泉 中の希土類元素の定量と地球化学的考察\*

九州大学温泉治療学研究所 小田 敏之

(昭和 44 年 12 月 10 日受理)

## Determination of Rare Earth Elements in Hot Springs by Activation Analysis, Using Ge(Li) Detector, and Geochemical Studies on Those Elements

Toshiyuki ODA

The Institute of Balneotherapeutics, Kyushu University

Lanthanum, samarium, europium, gadolinium, dysprosium, ytterbium and scandium content in Tatsumakijigoku and Umijigoku Hot Springs were determined by activation analysis, a lithium drifted germanium high resolution semiconductor detector being used. Samples of spring water, deposits from thermal water, core and pyroxene andesite were used for an analysis. The neutron irradiation was carried out by using a JRR-2 Reactor (thermal neutron flux  $8 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>sec) for twenty minutes. Rare earth elements in hot spring waters have been studied geochemically. The content of rare earth elements in acid hot spring waters were found to be higher than those in neutral or alkaline spring waters.

The relative abundance of the rare earth elements in the core sample almost coincides with the Clarke Numbers of the corresponding elements. On the other hand, the relative abundance of those elements in the hot spring waters and the deposits coincided with that in a fresh rock samples of pyroxene andesite.

### 1. 緒 言

近年、希土類元素は多方面で再認識され始めた感があり、希土類元素を対象とした研究が数多く発表されている。

著者は温泉水中の希土類元素の定量を昭和 41 年来行ない、別府温泉 5 ヶ所、山陰地区の温泉津温泉、池田鉦泉、ワイラケイ温泉 (ニュージーランド) の各温泉水より、スカンジウム、ランタン、サマリウム、ネオジム、ユーロピウム、ジスプロシウムの 6 元素を検出定量した。

Ge(Li) 半導体検出器の最近の発達は希土類元素の放射化分析を助長し、希土類元素の相互分離を伴わない放射化分析法が盛んに行なわれている<sup>1)2)3)</sup>。今回はこの高分解能を持つ Ge(Li) 検出器を用いて、別府の竜巻地獄、海地獄温泉について、温泉水のみならず、温泉沈積物、ボーリングコア、輝石安山岩中の希土類元素を放射化分析法により定量し、あわせて地球化学

\* この報文を“温泉中の希土類元素の分析化学的、地球化学的研究(第4報)”とする。

的考察を行なった。尚、Ge(Li) 検出器を用いることにより、新たにガドリニウム、イッテルビウムを検出した。

## 2. 分析方法

温泉水 10 l をり前報<sup>4)</sup>と同じ方法で希土類元素を温泉水より分離した、温泉沈積物、ボーリングコア、輝石安山岩は乾燥させたのち、メノウ鉢で粉砕し 1 g を精秤する。炭酸ナトリウム 5 g をこれに加え、白金ルッポにて溶融し塩酸にとかす。常法により珪酸を除いた後、温泉水の場合と同じ方法で、カルシウム担体と共にシュウ酸塩として共沈させ、口別後、焼灼して酸化物となし照射試料とした。

## 3. 熱中性子照射及び照射済試料の処理

試料を JRR-2 号炉の気送管(熱中性子密度  $8 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) で 20 分間照射したのち、2 時間冷却後、化学処理を行なった。照射熱中性子総数は  $9.6 \times 10^{16} \text{n/cm}^2$  であり、前回に比べ

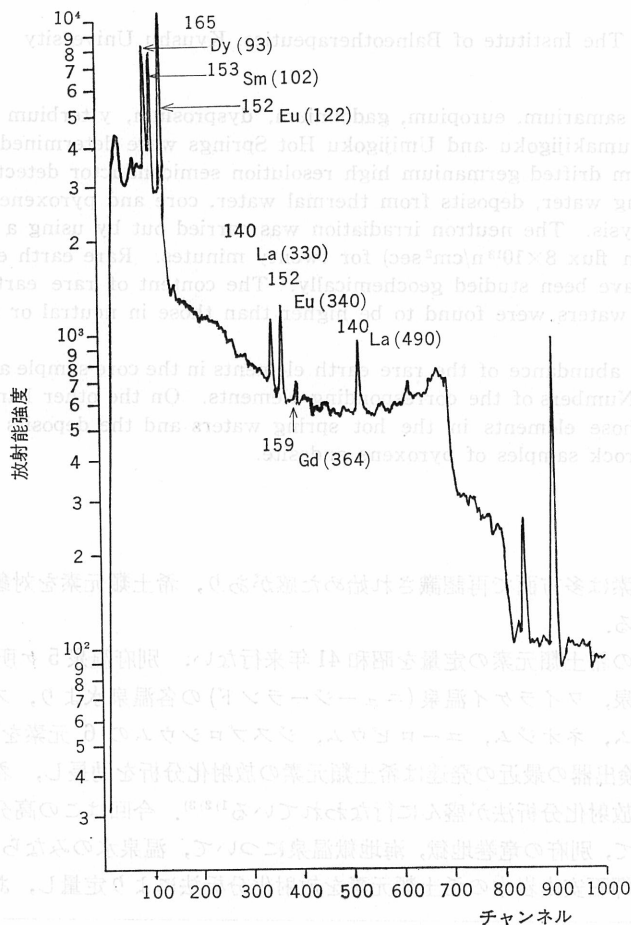


図 1.  $\gamma$  線スペクトル図 (10 時間後)

て約 13 倍の量である。本報で使用した検出器は有効体積が 0.4 cc で非常に小さく、検出効率が悪いのを考慮して増量したのである。

#### 4. 結果と考察

化学処理を終り、酸化物とした試料はポリエチレン製の測定容器に入れて  $\gamma$  線測定を行なった。測定器は Nuclear Data 製の 1024 ch 多重波分析器と東芝製の Ge(Li) 検出器 (商品番号 M8823-4) を組み合わせて使用した。

検出器試料間の距離は 3 cm とした。この測定条件での測定値のフラクチュエーションを知るために同一試料を 10 回出し入れして測定した結果、計数值  $10^3$  カントに対して 7% 以内であることを知ったので、この状態で  $\gamma$  線スペクトロメトリーを行なった。

図 1, 図 2 に照射してから 10 時間後と 3 日後の  $\gamma$  線スペクトル図を示す。

希土類元素核種の  $\gamma$  線スペクトルで一番問題となるのは低エネルギー領域である。 $\gamma$  線エネルギー 400 keV までの領域にほとんどの希土類元素核種のピークが存在するので、希土類元

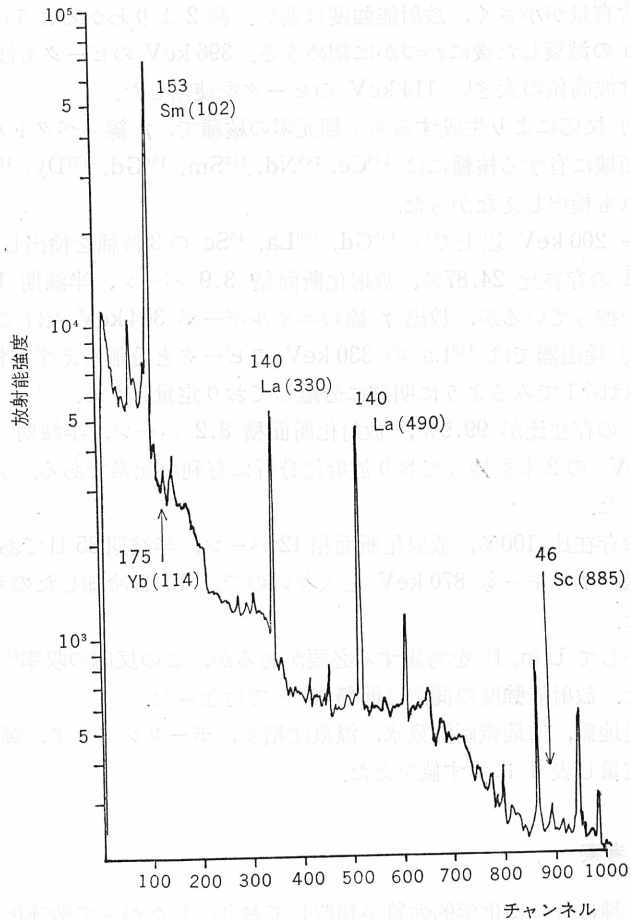


図 2.  $\gamma$  線スペクトル図 (3 日後)

素が混在する場合には特にスペクトル分解能の高い測定器が望まれる。本報で使用した Ge(Li) 検出器の分解能は  $^{134}\text{Cs}$  の 662 keV のホットピークに対して FWHM で 3.7 keV であった。

図 1 は照射 10 時間後の  $\gamma$  線スペクトルであるが、エネルギー 100 keV 近くの  $^{165}\text{Dy}$  の 96 keV,  $^{153}\text{Sm}$  の 103 keV,  $^{152}\text{Eu}$  の 125 keV の 3 本のピークが明確に分離している。

$^{165}\text{Dy}$  は半減期が 2.32 時間、放射化断面積 800 バーン,  $^{164}\text{Dy}$  の存在比 28.18% であり、本報の試料中の含量も多いので、大きな放射能強度を示したが、半減期が短いので測定を急ぐ核種である。

$^{153}\text{Sm}$  は半減期 47 時間、放射化断面積 140 バーン,  $^{152}\text{Sm}$  の存在比 26.7% であり、放射化分析に適した核種である。 $^{165}\text{Dy}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  に比べて半減期が長く、放射能強度も大きいので、照射後 3 日おき、両者が減衰したのち 103 keV のピークを測定した。

$^{152}\text{Eu}$  は半減期が 9.2 時間で放射化断面積が 7700 バーンと非常に大きいので、試料中の含有量が少ないにもかかわらず、大きな放射能強度を持ち明確な 125 keV のピークを認めうる。

$^{175}\text{Yb}$  は  $^{174}\text{Yb}$  の存在比が 31.84%, 放射化断面積 60 バーン, 半減期 101 時間で 114 keV, 396 keV の 2 本のピークを持っており、これも放射化分析に適した元素といえる。しかし試料中の含有量が小さく、放射能強度は弱い。図 2 よりわかるように 114 keV のピークが  $^{165}\text{Dy}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  の減衰した後にわづかに認めうる。396 keV のピークも波高値は小さいが認めうる。定量には波高値の大きい 114 keV のピークを使用した。

この他に (n,  $\gamma$ ) 反応により生成する希土類元素の核種で、 $\gamma$  線スペクトルを 200 keV までの低エネルギー領域に有する核種には  $^{143}\text{Ce}$ ,  $^{149}\text{Nd}$ ,  $^{155}\text{Sm}$ ,  $^{156}\text{Gd}$ ,  $^{157}\text{Dy}$ ,  $^{166}\text{Ho}$ ,  $^{195}\text{Yb}$ ,  $^{179}\text{Lu}$  があるが、いずれも検出しえなかった。

$\gamma$  線エネルギー 200 keV 以上では  $^{159}\text{Gd}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{46}\text{Sc}$  の 3 核種を検出した。

$^{159}\text{Gd}$  は  $^{158}\text{Gd}$  の存在比 24.87%, 放射化断面積 3.9 バーン, 半減期 18 時間で放射化分析に適した条件を持っているが、放出  $\gamma$  線のエネルギーが 364 keV だけであり、従来、使用してきた NaI(Tl) 検出器では  $^{140}\text{La}$  の 330 keV のピークと分離しえず定量しえなかったが、Ge(Li) 検出器では図 1 でみるように明確に分離しており定量しうる。

$^{140}\text{La}$  は  $^{139}\text{La}$  の存在比が 99.9%, 放射化断面積 8.2 バーン, 半減期 40 時間で  $\gamma$  線も 330 keV, 490 keV の 2 本を持っており放射化分析に有利な元素である。定量には 490 keV のピークを使用した。

$^{46}\text{Sc}$  は  $^{45}\text{Sc}$  の存在比 100%, 放射化断面積 12 バーン, 半減期 85 日である、半減期が他に比して長く、 $\gamma$  線エネルギーも 870 keV と大きいので、10 日冷却したのち NaI(Tl) 検出器を用いて定量した。

尚、定量にさいして U(n, f) を考慮する必要があるが、この反応の収率<sup>6)</sup>が小さいことから本報では無視した。放射能強度の測定は面積法<sup>6)7)</sup>で行なった。

別府地区の竜巻地獄、海地獄兩温泉水、温泉沈積物、ボーリングコア、輝石安山岩に適用して希土類元素を定量し表 1 に示す値をえた。

## 5. 地球化学的考察

希土類元素 16 種は互いに化学的性質が類似しており、したがって地球化学的挙動も似ている。(スカンジウムは異なった挙動をする場合が多いので除く)。岩漿分化、すなわち岩石が岩

漿より分化する過程では液相と固相との分配係数が僅かづつ異なり、その結果岩石中の希土類元素の相対的存在比が異なってくる。この性質をとらえて地殻の原始物質と同じ元素組成を持つとされているコンドライト中の希土類元素の相対存在比と岩石中のそれを比較し、岩石の履歴、更には地球の成因をさぐる研究<sup>7)~16)</sup>は数多くなされている。しかし水圏については温泉水、鉱泉水中の含有量について数少ない報告があるに留り、地球化学的考察を行なった報告はない。

著者は別府の竜巻地獄、海地獄温泉について表1の結果をえたのでこれを試みた。

表1 希土類元素の含有量

	La	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	Sc
海地獄 温泉水	0.0 $\mu\text{g/l}$	0.19 $\mu\text{g/l}$	0.06 $\mu\text{g/l}$	0.13 $\mu\text{g/l}$	0.41 $\mu\text{g/l}$	0.02 $\mu\text{g/l}$	1.2 $\mu\text{g/l}$
” 沈積物	56 ppm	2.0 ppm	0.9 ppm	1.25 ppm	3.9 ppm	0.04 ppm	4.5 ppm
” ボーリングコア (深さ50m)	1.3 ”	0.8 ”	0.26 ”	0.78 ”	0.64 ”	0.12 ”	0.8 ”
” ボーリングコア (深さ60m)	4.9 ”	1.9 ”	0.6 ”	1.6 ”	0.92 ”	0.32 ”	1.4 ”
竜巻地獄 温泉水	0.0 $\mu\text{g/l}$	0.3 $\mu\text{g/l}$	0.04 $\mu\text{g/l}$	0.5 $\mu\text{g/l}$	0.35 $\mu\text{g/l}$	0.05 $\mu\text{g/l}$	2.5 $\mu\text{g/l}$
” 沈積物	51 ppm	2.6 ppm	1.0 ppm	1.3 ppm	4.1 ppm	0.27 ppm	9.3 ppm
” ボーリングコア (深さ37m)	73 ”	3.8 ”	0.9 ”	1.4 ”	1.5 ”	0.13 ”	1.5 ”
輝石安山岩	85 ”	1.9 ”	0.72 ”	2.0 ”	4.8 ”	0.47 ”	1.6 ”

別府地区の温泉掘さくは上総掘りが多く、垂直的地質構造の記載例は少ないが、温泉湧出地帯の地下地層の層序、構造、変質状態については鈴木<sup>7)</sup>、森山<sup>18)</sup>により研究されている。

別府の温泉は市の南と北にはぼ東西に走る2本の断層に沿って湧出しており、本報で研究対象とした竜巻地獄、海地獄両温泉は共に北の断層に沿って湧出する温泉である。この地域の地下地層は森山によると別府湾の背後にそびえる由布、鶴見火山岩類の御越山溶岩地帯である。両地獄温泉の岩相柱状図は存在しないが、近傍の柱状図でみると深度50mまでは角閃安山岩、50~100m付近では輝石安山岩が混り、それ以上280mまでは両輝石安山岩となっている。地質図からみて両地獄温泉の帯水地層も、この柱状図に類似したものと考える。

両温泉の主化学成分を表2に示す。

表2. 竜巻地獄、海地獄両温泉水の主化学成分

	Tem (°C)	pH	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Ca+Mg me/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	HCO <sub>3</sub> mg/l
竜巻地獄温泉	98.2	2.10	740	149	74.4	5.62	1289	574	0.0
海地獄温泉	74.0	2.48	806	194	81.2	6.50	1330	602	0.0

主化学成分からして両温泉の生成機構の類似が推測される。地下熱水溜りより、塩素の多い高熱水が上昇する過程で、硫化水素の酸化などにより生じた硫酸イオンを含んだ高熱水と混りつつ輝石安山岩層を流動する間に、その温度、酸性度で不飽和な希土類元素を含む諸々の元素

を溶出し、塩分濃度の高い熱水として上昇し、地表面近くで地下水と混り、温泉水として湧出するものと思われる。

著者は第3報<sup>19)</sup>で希土類元素酸化物の酸性度の違いによる溶出の割合を報告した。その結果、アルカリ性、中性の溶液では溶出が行なわれないが、pH 2.0の溶液では2時間の煮沸で、ランタン、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウムの5元素が70~100%溶出することを知った。

竜巻、海両地獄温泉の生成機構、輝石安山岩の希土類元素含有量、溶出実験の結果からして両温泉の希土類元素含有量は中性、アルカリ性温泉水中のそれよりも大きいことが予想される。事実、第2報<sup>4)</sup>の定量値はこれを証明している。

次に酸性度の違いによる温泉水中の希土類元素の含有量の差をみる。希土類元素16種の全てについてはデータがないので、放射化分析に適し発表されたデータの数が多し、ランタン、サマリウム、ユーロピウムについて比較してみる。

中性、アルカリ性泉では別府の天然砂湯<sup>4)</sup>(pH 6.9)でランタン 0.81  $\mu\text{g/l}$ 、サマリウム 0.022  $\mu\text{g/l}$ 、ユーロピウム 0.003  $\mu\text{g/l}$ 、ニュージーランドのワイラケイ温泉<sup>4)</sup>(pH 8.4)でランタン 0.41  $\mu\text{g/l}$ 、サマリウム 0.014  $\mu\text{g/l}$ 、ユーロピウム 0.005  $\mu\text{g/l}$ 、増富鉱泉の金泉湯<sup>20)</sup>(pH 6.2)で、ランタン 0.32  $\mu\text{g/l}$ 、サマリウム 0.037  $\mu\text{g/l}$ 、ユーロピウム 0.005  $\mu\text{g/l}$ である。含有量のオーダーをみると、ランタン  $10^{-1} \mu\text{g/l}$ 、サマリウム  $10^{-2} \mu\text{g/l}$ 、ユーロピウム  $10^{-3} \mu\text{g/l}$  で共通しているのは興味深い。

先の溶出実験<sup>19)</sup>では中性、アルカリ性溶液では希土類元素は溶出されなかったが炭酸イオン、ヒドロ炭酸イオンの存在が帯水岩石よりの溶出に重要な役をすると考え、炭酸ガスによる溶出実験を行なった。

ランタン、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、イッテルビウムの酸化物を30mgずつ秤り取り、直径4.3cm、長さ20cmの円筒ガラス容器に入れる。食塩1gと蒸留水100mlを加える。内径5.0mm $\phi$ のガラス管に挿入し、ゴム管を連結して炭酸ガスを2ml/sec程度で吹き込み希土類元素を溶出させた。炭酸ガス吹き込みを始めて3日後にガラス管壁に乳白色の沈殿が付着し始め日毎に付着物は大きくなった。一週間で炭酸ガス吹き込みを止め、残滓物、ガラス管の付着物、ろ液にわけ、各々の希土類元素含有量を蛍光X線を用いて測定した。溶出状況を表3に示す。尚、表中の希土類元素の量は酸化物換算値である。

表3 炭酸ガスで溶出された希土類元素の量

	溶液 (mg)	付着物 (mg)	滓残物 (mg)
La	15	14.3	0
Sm	6.2	13.0	1.0
Eu	5.3	20.1	6.0
Gd	7.6	18.3	3.6
Dy	9.3	8.5	2.1
Yb	23.5	5.0	1.5

希土類元素6種についての値であるが、元素により溶液、付着物、残滓物への分配が違っている。ランタンでは溶液、付着物に100%移っており残滓物中にはほとんど残っていないのに

対して、ユーロピウムでは溶液、付着物へ 80% 移り、残滓物には 20% 残っており、ランタンより溶出し難いことを示している。

この実験では食塩を添加した。食塩なしで溶出を行なうとガラス管壁の乳白色付着物が生成しないことからして付着物は希土類元素の炭酸塩、複塩例へばランタンについていえば  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{21)}$  形の複塩ではないかと思われる。

ランタンの場合、残滓中に残っていないので複塩を作り易いと考へられる。ユーロピウムは複塩は作り易いが解離が小さいので溶出量が 6 元素中で一番小さい。イッテルビウムは解離度が大きく、溶出量が最も大きい。

この実験から、中性、アルカリ性泉では炭酸ガスが希土類元素の溶出に重要な役をすることを知った。

酸性泉では別府の竜巻地獄 (pH 2.6) でランタン  $0.0 \mu\text{g/l}$ 、サマリウム  $0.3 \mu\text{g/l}$ 、ユーロピウム  $0.04 \mu\text{g/l}$ 、那須の元湯温泉<sup>22)</sup> (pH 1.6) ランタン  $1.6 \mu\text{g/l}$ 、サマリウム  $1.03 \mu\text{g/l}$ 、ユーロピウム  $0.3 \mu\text{g/l}$ 、草津<sup>23)</sup> (pH 1.5) ランタン  $4.7 \mu\text{g/l}$ 、サマリウム  $2.6 \mu\text{g/l}$ 、ユーロピウム  $0.6 \mu\text{g/l}$  といづれも中性、アルカリ性泉よりもかなり大きな含有量を示している。ここで注目されるのは別府の酸性泉ではランタン含有量が非常に小さく、検出しえなかったことである。中性、アルカリ性泉であれば加水分解による沈殿、又は採水のさい容器へ付着し消失することも考えられるが、酸性泉でありこれは考えられない。この地域の温泉特有の化学的条件でランタンがカルシウムや鉄の沈殿に吸着、共沈するのではないかとして、次の実験を行なった。

鉄の酸性溶液へ、微量のランタンを加えてオートクレーブで加熱すると赤色の鉄の沈殿を生じる。この鉄の沈殿は酸化物であり、別府の血ノ池地獄温泉の鉄の沈殿と同じ化学型であることを古賀<sup>23)</sup>が報告した。ランタンがこの鉄と共沈する可能性を考えたがランタンは溶液へ残り共沈しなかった。

次に硫酸カルシウムの飽和溶液にランタンを加え鉄の場合と同じようにオートクレーブで高

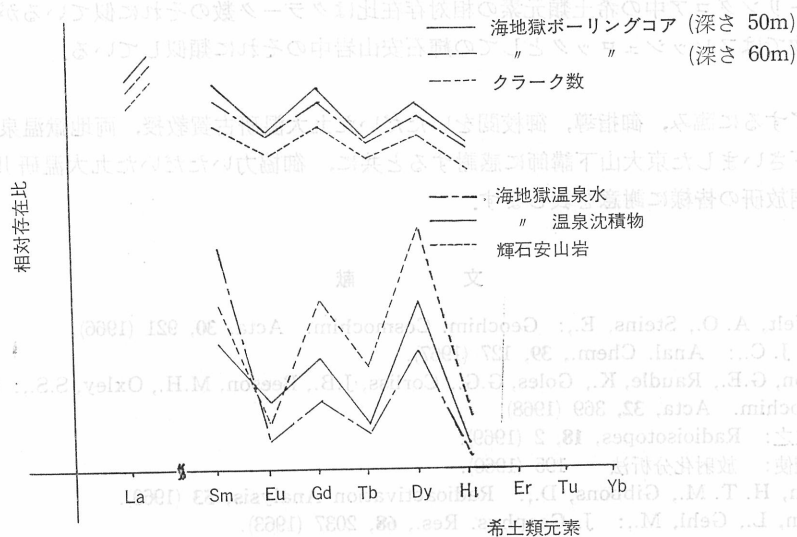


図 3. 海地獄温泉の希土類元素の相対存在比

温高圧 (15 atm, 280°C) にすると硫酸カルシウムの白沈を生じる。沈殿へランタンが吸着するのを確認したが、ランタンだけでなく、その他の希土類元素(ネオジウム, サマリウム)も共沈し、ランタンの特異性とはいえない。この点は今後に残された課題である。

しかし、この実験により派生的に次のことを知った。硫酸カルシウムの溶解積は温度上昇と共に小さくなるので、硫酸カルシウムの飽和した温泉水で中性のものは温度が高いほど硫酸カルシウムの沈殿を多く生じ、これに希土類元素が吸着、共沈するので温泉水中の希土類元素含有量が小さくなる。

小沼<sup>24)</sup>によると三朝温泉 (pH 6.9) の希土類元素含有量はランタン  $1.9 \times 10^{-2} \mu\text{g/l}$ 、サマリウム  $6.3 \times 10^{-3} \mu\text{g/l}$ 、ユーロピウム  $5.5 \times 10^{-4} \mu\text{g/l}$  であり、前述の中性泉(鉄泉)よりも含有量がかなり小さい。この原因の一つとして泉温が 76.0°C で前述の温泉よりも高いことが考えられる。海地獄の温泉水、温泉沈積物、ボーリングコア、輝石安山岩中の希土元素の相対的存在比をイッテルビウムを基準として出したものが図3である。

ボーリングコアは深度 50 m, 60 m のものにクラーク数と同じ形を示しているが、温泉水、温泉沈積物は輝石安山岩型のパターンを示している。即ち、希土類元素は深度 50~60 m 程度の壁岩からの溶出ではなく、初期の段階で主として溶出するものと考えられる。

## 6. 結 語

本研究で得られたことをまとめると、次のようになる。

- 1) Ge(Li) 半導体検出器を用いた放射化分析法により、別府地区の竜巻地獄、海地獄、両温泉の温泉水、温泉沈積物、ボーリングコア、輝石安山岩について、ランタン、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、イッテルビウム、スカンジウムの希土類元素7種を定量した。
- 2) 温泉水中の希土類元素含有量は中性、アルカリ性泉よりも酸性泉の方が圧倒的に多い。
- 3) ボーリングコア中の希土類元素の相対存在比はクラーク数のそれに似ているが、温泉水、温泉沈積物ではフレッシュロックとしての輝石安山岩中のそれに類似している。

稿を終了するに臨み、御指導、御校閲をいただいた九大温研古賀教授、両地獄温泉沈積物を提供して下さいました京大山下講師に感謝すると共に、御協力いただいた九大温研川上助教授、原研開放研の皆様には謝意を表します。

## 文 献

- 1) Brunfelt, A. O., Steins, E.,: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 921 (1966).
- 2) Cobb, J. C.,: *Anal. Chem.*, **39**, 127 (1967).
- 3) Gordon, G.E., Raudle, K., Goles, G.G., Corliss, J.B., Beeson, M.H., Oxley, S.S.,: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 369 (1968).
- 4) 小田敏之: *Radioisotopes*, **18**, 2 (1969).
- 5) 矢島聖使: *放射化分析法* — 195 (1960).
- 6) Bowen, H. T. M., Gibbons, D.,: *Radioactivation Analysis*, **53** (1963).
- 7) Haskin, L., Gehl, M.,: *J. Geophys. Res.*, **68**, 2037 (1963).
- 8) Haskin, L. A., Frey, F. A.,: *Science*, **152**, 300 (1966).
- 9) 増田彰正: *化学と工業*, **22**, 764 (1969).



