

台湾北投温泉から採取した砂礫の放射性沈殿物

東京都立大学名誉教授 野 口 喜三雄

東 邦 大学化学教室 相 川 嘉 正

北里大学衛生学部化学教室 村 上 悠紀雄

(昭和55年3月28日受理)

Radioactive Deposits on the Surface of Sands and Pebbles Collected from Hokuto Hot Springs, Taiwan

Kimio NOGUCHI,** Kasho AIKAWA** and Yukio MURAKAMI***

* Professor Emeritus of Tokyo Metropolitan University

** Department of Chemistry, Toho University

*** Department of Chemistry, School of Hygienic Sci., Kitasato University

Abstract

Hokuto Hot Springs in Taiwan are well known as the springs where a radioactive mineral Hikutolite (chemical composition (Ba, Pb) SO₄) is created. Noguchi and Aikawa visited Hokuto Hot Springs on Dec. 21, 1977 with the assistance of Professor Pao-Shan Weng of Tsin Hua University and collected some pebbles and sands from Hokuto Hot Springs which γ -ray spectra of the radioactive nuclides of the samples Nos. 4 and 5 were taken by Murakami at the laboratory of Tokyo Metropolitan University. The nuclides ²⁰⁸Tl, ²¹²Pb, ²¹²Bi and ²²⁸Ac of the thorium series, and ²¹⁰Tl, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi and ²²⁶Ra of the uranium series were detected in each of the samples Nos. 4 and 5. Among the above mentioned nuclides ²⁰⁸Tl, ²¹⁰Tl, ²¹⁴Pb and ²¹⁴Bi were the nuclides newly found in the radioactive deposits on sands and pebbles from Hokuto Hot Springs.

緒 言

台湾の北投温泉は強酸性泉で、放射性鉱物北投石〔組成式は(Ba, Pb) SO₄〕の産地として古くから知られている¹⁾。この鉱物が1 g 当り10⁻⁹ g のラジウムを含む事が報告されている²⁾。1977年12月21日台湾新竹州国立清華大学教授翁寶山博士の案内で北投温泉の源泉を調査した。この温泉は多量の塩酸を含む沸騰泉(水温100℃)であるが、岩石が崩壊して生じた砂地にあり、図1に示す通り源泉から湧出した湯は幅約1 m、深さ5~10cmの小川となって流下している。翁教授らが持参したサーベイメーターを使用して、源泉から流下する小川に沿って放射能を詳しく調査した

が、源泉附近では遂に強い放射能は検出されなかった。石津博士の報告¹⁾においても北投温泉の源泉では北投石の生長は見られないと記されている。この事は地表面が砂地であるため川床の砂が押流され易く、そのため温泉から析出する北投石が砂粒に附着して生長することが困難である

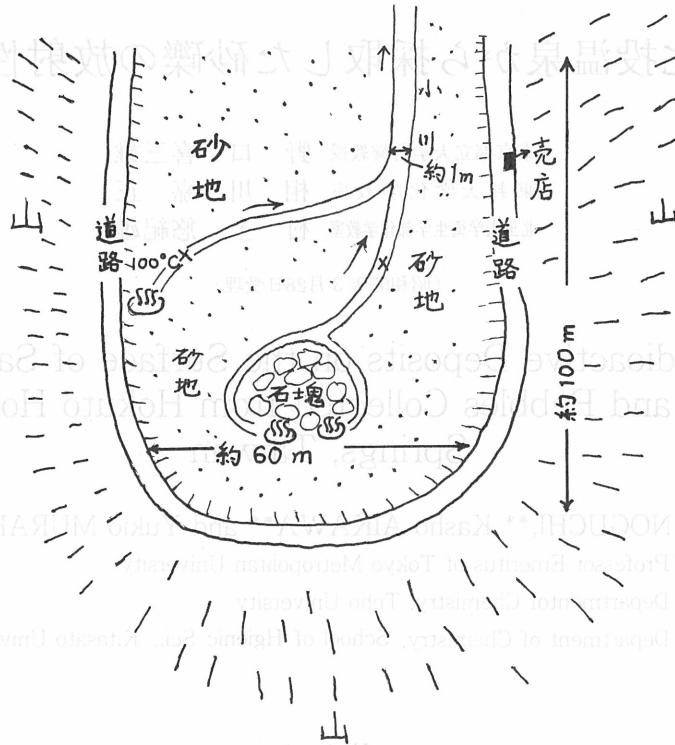


図1 北投温泉源泉附近 ×：試料採取位置を示す

ためかも知れない。又一方には北投石が析出するのに温度が高すぎるのかも知れない。したがって弱いながらも放射能が検出された砂礫を東京へ持帰り、この試料について理研計器株式会社製 GMサーベイメーターを用いて検し、約10cpmを呈した試料No.4, No.5について、 γ 線スペクトロメーターを用いて γ 線放射体を測定した。その結果、この微弱な放射能は砂礫に附着した微細な北投石に基因するものと推定される。検出定量した放射性核種から放射平衡の考えにもとづいて、その成因について考察した。

測定方法

試料を40cm² Ge(Li) 半導体検出器に押し、これに2048チャンネル波高分析器を接続して図2, 3に示す γ 線スペクトルを得た。検出効率の補正にはIAEA標準 γ 線源セットを用いておこなった。セットは²⁴¹Am, ⁵⁷Co, ²²Na, ⁵⁴Mn, ⁶⁰Co, ⁸⁸Y, ¹¹³Sn, ²⁰³Hg からなる検定づみ(1970年)のものからなっている。それぞれ記載された γ 線エネルギーと放射能値より計数効率とエネルギー校正曲線をつくった。

測定結果と考察

図2, 3の試料No.4, 5の γ 線スペクトルからわかるように、トリウム系列では ^{208}Tl , ^{212}Pb , ^{212}Bi 及び ^{228}Ac , ウラン系列では ^{210}Tl , ^{214}Pb , ^{214}Bi 及び ^{226}Ra 等の γ 線に相当する光電ピークが得られた。同時にとったカウント数の記録計の読みからそのフォトピークの面積を計算した。この γ 線スペクトロメーターは前記のIAEA標準 γ 線源セットにより定立体角法により校正がされており、これにもとづき γ 線のエネルギーをもとめ、フォトピークの位置と共に図示した。(スペクトルの高エネルギー部はそれぞれ右上に示した。)

これらから次の如き結論をえた。その前提は短寿命の核種が存在していることは、その親核種として長寿命の核種が存在して、その間に放射平衡が成立してはならない。ウラン・ラジウム系列、トリウム系列の途中に、ラドンの同位体 ^{222}Rn , ^{220}Rn がそれぞれ存在し、 α 崩壊し半減期はそれぞれ3.825日, 54.5秒と短い。しかもこれらは稀ガスであり、結晶中より反跳され一部は系外ににげることが、残部はリテンションされ、それぞれ崩壊生成物をつくる。したがっていづれも長寿命の親核種の ^{226}Ra (1620y), ^{234}Ra (3.64d)が存在しなくてはならない。本実験ではこれらの中の γ 線放出体を測定したことになる。

まずトリウム系列について考察する。トリウム系列の崩壊生成物で γ 線の放出率の大きい4核種が前述の如く確認されている。トロン(^{220}Rn)を境にして*系列を上と下に分けて次の如く考えた。トロンは半減期が54.5秒と短命な γ 放出体ですぐ崩壊し、その崩壊生成物 ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl が検出された。これらはいづれも表1にみる如く時間オーダー以下の半減期である。したがってトロン

表1 主な天然放射性核種の放射能特性

ウラン・ラジウム系列	崩壊	γ 線(MeV)放出率
^{238}U	4.51×10^9 年	α ThのLX線
^{234}Pa	6.75時	β^- 0.900(70%) 0.70(24%) 0.560(15%) 0.36(13%) 0.22(14%) 0.126(26%) 0.100(50%)
^{226}Ra	1620年	α 0.186(4%)
^{222}Rn	3.825日	α 0.51(0.07%)
^{214}Pb	26.8分	β^- 0.352(36%) 0.295(19%) 0.242(4%) 他
^{214}Bi	19.7分	β^- 0.609(47%) 1.120(17%) 1.704(17%) 他
^{210}Tl	1.32分	β^- 0.795(100%) 0.296(80%) 1.31(20%) 1.08(19%) 1.21(17%) 2.43(9%) 他
<u>トリウム系列</u>		
^{232}Th	1.39×10^{10} 年	α RaのLX線
^{228}Ra	6.7年	β^- ナシ
^{228}Th	1.9年	α RaのLX線, 0.084(1.6%) 0.214(0.3%) 0.132(0.1%) 他
^{228}Ac	6.13時	β^- 0.908(25%) 0.96(20%) 0.34(15%)
^{212}Pb	10.64時	β^- 0.239(47%) 0.300(4%)
^{212}Bi	60.6分	β^- , α 0.727(7%) 0.040(2%) 0.785(1.1%) 他
^{208}Tl	3.1分	β^- 0.511(23%) 0.583(86%) 0.860(12%)
<u>アクチノウラン系列</u>		
^{235}U	7.1×10^8 年	α 0.185(54%) 0.143(11%) 0.204(5%)
^{219}Rn	3.92秒	α 0.272(9%) 0.401(5%)

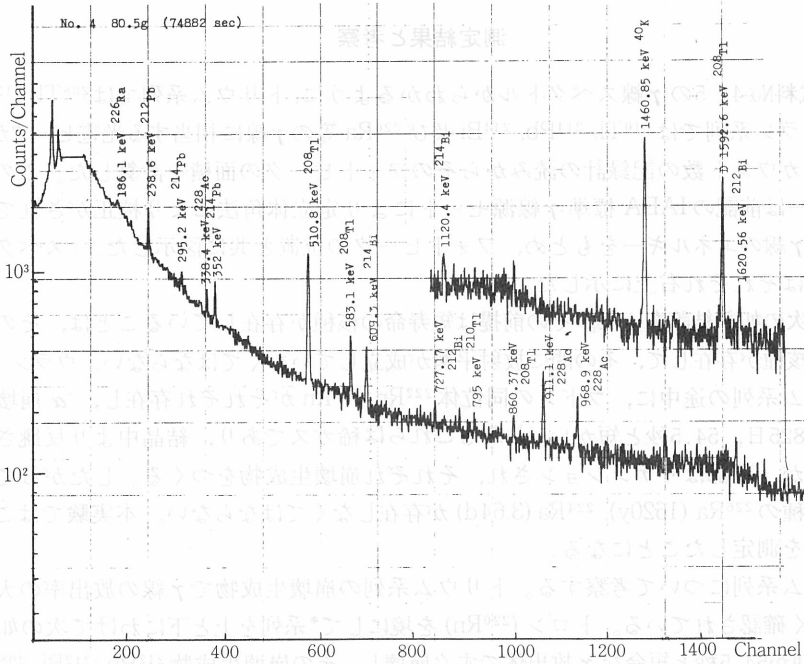


図2 北投温泉の源泉から湯が流下する川床から採取した、放射性沈殿物の附着した砂礫No.4の γ 線スペクトル

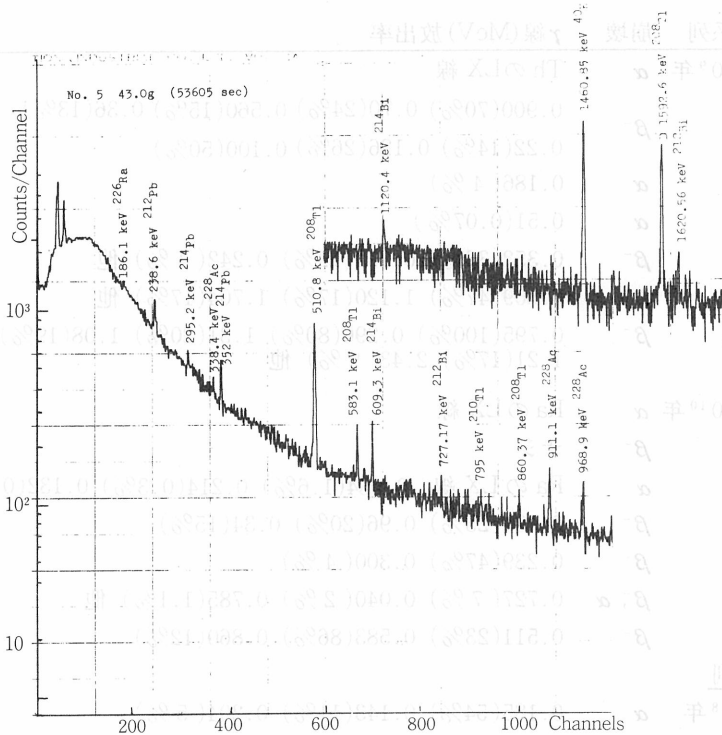


図3 北投温泉の源泉から湯が流下する川床から採取した、放射性沈殿物の附着した砂礫No.5の γ 線スペクトル

の上の ^{224}Ra ($3.64\text{d}\alpha$ 放出体) の存在が必要である。しかしこれでも不十分で、もっと長いその上の ^{228}Th ($1.9\text{y}\alpha$ 放出体) の存在が必要である。しかしこの α 放出体の ^{228}Th は検出はできないが、その親核種 ^{228}Ac (6.13h) が検出されているので必ず存在している。 ^{228}Ac の存在はその上の ^{228}Ra ($6.7\text{y}, \beta^-$ 放出体) の存在を必要とする。ここで更にその上の ^{232}Th ($1.39\times 10^{10}\text{y}\alpha$ 放出体) の存在が必要かというのと北投石の生成年代の古さと関係してくる。この長命な ^{232}Th は α 放出体で、RaのLX線 (20KeV 以下) を放出するが、本測定法では検出不可能である。 ^{232}Th の存在が必要か否かは北投石の生長速度、生成年代と関係してくる。これについては後にふれる。

つぎにウラン・ラジウム系列であるが、ラドン(^{222}Rn) で系列を上下にわけて考える。 ^{222}Rn はそれ以下の崩壊生成物と210分で放射平衡をつくる。その中の γ 放出体である ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{210}Tl の存在は確認できた。従って直接検出はできなかった崩壊生成物で放射平衡にある α 放出体の ^{218}Po (3.05分), ^{210}Po (138.4日) と β 放出体の ^{210}Pb (22年), ^{210}Bi (5.03日) は必ず存在している。さて上の方を考えると、親核種の ^{226}Ra (1620年) は 186KeV (4%) で確認できた。 ^{226}Ra の α 崩壊でできる ^{222}Rn は半減期が前述のトロンのそれとくらべて6,000倍余も長く、系外に逸出する確率はずっと大きくなる。したがってこの崩壊生成物である ^{214}Pb などから ^{226}Ra の放射エネルギーを求めるには後にのべるような前提がある。

^{226}Ra より長命な α 放出体には ^{230}Th ($8.0\times 10^4\text{年}$)、 ^{234}U ($2.47\times 10^5\text{年}$) などがあるが、その γ 線はエネルギーも放出率も低く本測定法では検出できない。 γ 放出体としては ^{234}Pa (6.75時) があり、 900KeV (70%), 100KeV (50%), 126KeV (26%), 700KeV (24%), 560KeV (15%), 360KeV (13%) を放出し、きわめて検出しやすいが検出できなかった。従って上述の ^{230}Th , ^{234}U はないと考える。短命な ^{234}Pa が存在しないので、 ^{234}Th , ^{238}U ($4.5\times 10^9\text{年}$) も存在しない。

さて北投石を分解して化学分離し、 β 線測定をした研究によれば³⁾, Pb^{2+} , Bi^{3+} をキャリアーにして ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{210}Pb , ^{210}Bi が確認されている。また分離した水酸化物の沈殿の半減期は、6時間であることより ^{228}Ac の存在を推定している。しかし本研究ではこれらを γ 線で確認できた。これらの結果にもとづき、温泉水中に溶存する Pb^{2+} , Ba^{2+} と SO_4^{2-} から北投石ができる際、まず ^{226}Ra , ^{228}Ra が共沈し、上述の短寿命の検出された γ 放出体の崩壊生成物が沈殿物中で放射平衡になって存在していると考えられる。 ^{234}Pa が検出されないので $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow ^{234}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th} \rightarrow ^{226}\text{Ra}$ の崩壊は考えられず ^{238}U , ^{234}U はない。したがって北投石に直接 ^{226}Ra が入ったと考える。 ^{238}U と ^{234}Th について ^{234}Pa の間には867日以上で放射平衡が存在すると計算され、もし ^{238}U が存在すれば ^{234}Pa がみつからなくてはならない。更に ^{226}Ra の親核種として ^{234}U を考えると、 ^{238}U と ^{234}U とでは放射平衡になるのに350万年、また ^{230}Th と平衡になるのに126万年を必要とする。そこでこのように古い年代を北投石の生成に考える必要があるかという疑問がある。それは発見当時の記述でもUは存在せずとのべている(石津¹⁾)。しかしPo, Ra及びIoすなわち ^{230}Th が存在したという。前二者は本研究の結果と一致するが、 ^{230}Th については一致しない。 ^{230}Th の α 崩壊で ^{226}Ra ができ、 ^{230}Th と ^{226}Ra では9,300年余で放射平衡となる。もし ^{230}Th が水中から生成の際とこまれたとすると、もっと実在量の多い ^{232}Th が共沈するはずであるが、これは上述の如くみつかっていない。 ^{228}Ra は半減期が6.7年であり ^{226}Ra のその1/240と短かいので ^{232}Th があってもよいが、この間に平衡が成立するには200年が必要と計算される。しかし北投石が現在の温い温泉水におおわれている砂礫の表面に“thin fibrous Crust”¹⁾ となって、ついでとべられているのが発見された状況である¹⁾。しかし温泉水の石津博士による分析結果では PbSO_4 は痕跡であり、 BaSO_4 は 0.007g/kg で、 HCl が 19.596g/kg 存在している。他方わが国の玉川温泉で発見された北投石では、やはり源泉にはなく約200m以上流下したところの温水に接

した岩塊の表面に white opaque と dull yellow の層状に沈積しているのが見られる。このラジオオートグラフをとったが、パラフィン紙の一枚で放射線のとまる点からみて α 線を放出しているが、像は不十分であった。前記研究¹⁾で、セクション面をとると、外側の方が内側よりずっと放射性が強く、また white opaque の層の方が、互層をなしている内側の dull yellow colour の層より強い。これらの事実は放射能の減衰のおこることを示している。この点と層状をなしていることは一つ北投石の生成機序を暗示しているといえよう。また濱口ら³⁾の研究によれば水温 88°C、H⁺は 107.2、SO₄²⁻63.5、Cl⁻は 92.5 m.eq. % で pH 1 ~ 1.5 で蒸発残渣 6.754 g/ℓ であるが、温泉中の Pb²⁺、Ba²⁺ は測定されていない。そして北投石中では PbO/BaO = 1/3.85 モル比である。従って Pb²⁺ と Ba²⁺ が温泉水中に共存している量はきわめて少量でありながら北投石を形成し、その際溶存する ²²⁶Ra、²²⁸Ra を取り込んだと考える。²²⁸Ra は半減期 6.7 年であるから、たとえば 40 年近くで 64 分の 1 に放射能の減衰がみとめられるはずである。しかし ²²⁶Ra は長寿命なので、その間に 1.7% くらい減衰するにすぎない。この点は上述の内側の古い層の放射能の弱い事実を裏付けており、更に試料を保存して再度測定し放射能の減衰をみることで、上記推定の成否を示す上で大切なことになる。すなわち減衰のある点が ²³²Th、²³⁰Th はないと考へる理由である。つぎに記録計のカウンタ数よりピーク面積を出し、それぞれの計数効率を用いてキュリー単位で求めた。²⁰⁸Tl、²¹⁰Tl、²¹⁴Bi、²²⁶Ra はピーク面積が小さく、誤差が大きいので表 2 に示す核種についてのみ算出した。トリウム系について求めた ²²⁸Ac と ²²⁸Ra が放射平衡をつくっているので、従って ²²⁸Ra は $2.18 \pm 0.37 \times 10^{-10}$ Ci となる、放射能比 ²¹²Pb/²²⁸Ac は 0.63 ± 0.13 (No. 4)、これに対し No. 5 では ²²⁸Ra は $5.56 \pm 3.49 \times 10^{-10}$ Ci で、同じように放射能比は 0.56 ± 0.37 となる。この比はよく一致しているとみてよい。これはトロンの半減期が短かく系外に逸散する量は少なく平衡関係が大きく、くづれていないためと考えられる。

表 2 放射能量の定量結果

試料	重量*	²¹² Pb	²²⁸ Ac	²¹⁴ Pb
No. 4	80.5 g	$1.38 \pm 0.15 \times 10^{-10}$ Ci	$2.18 \pm 0.37 \times 10^{-10}$ Ci	$9.19 \pm 1.06 \times 10^{-11}$ Ci
No. 5	43.0 g	$3.12 \pm 0.89 \times 10^{-10}$ Ci	$5.56 \pm 3.47 \times 10^{-10}$ Ci	$5.41 \pm 0.86 \times 10^{-11}$ Ci

* 北投石のついた礫岩の重量である。γ線測定なので量による影響は少ない。

つぎにウラン・ラジウム系について求めると、²¹⁴Pb は $9.19 \pm 1.06 \times 10^{-11}$ Ci (No. 4) $5.41 \pm 0.86 \times 10^{-11}$ Ci (No. 5) とえたが、²²⁶Ra はこれと平衡量ありとはいえない。²²²Rn の半減期が ²²⁰Rn より上述の如く長く、²²²Rn の逸散が大きいからである。²²⁶Ra と ²²²Rn では 66 日で放射平衡となる。従って逸散しなかった ²²²Rn から崩壊生成物 ²¹⁴Pb ができ定量したことを示している。この逸散率を、どう見積るかは古くから年代決定法で問題にされてきたが、まだきまったものはない。⁴⁾⁵⁾ この点ではアクチノウラン系のラドンの同位体即ちアクチノン ²¹⁹Rn (3.92 秒) の測定ができれば、トロンよりもっと短かく、逸散率が少ないので都合よい。しかもよく測定されている ²³⁵U と ²³⁸U の割合から推測ができる。しかしその存在量は少なく本研究では定量できなかった。そこでこれらの点を明らかにするには、 α 放射体の定量を試みる必要がある。従って多量の試料を集めて、その α 線スペクトルの定量を試みるつもりである。しかし ²²⁶Ra の量を知りたいので次のようにした。²²⁶Ra がピーク面積が小さいが、試料 No. 4、No. 5 について放射能比 ²¹⁴Pb/²²⁶Ra を求めたところ、 0.69 ± 0.37 、 0.88 ± 0.58 と出た。誤差は大きいが平均をとり 0.78 ± 0.47 とした。逸散がなければ 1 となるべきである。鉱物中で ²²²Rn は反跳で約 20%、拡散で約 2% の逸散がみられる⁶⁾⁷⁾ という

が、平均値0.78はきわめてよい値といえよう。そこでこの値を用いて平衡量にある ^{226}Ra を求めた。試料No. 4, 5ではそれぞれ $1.18 \pm 0.13 \times 10^{-10}\text{Ci}$, $0.69 \pm 0.11 \times 10^{-10}\text{Ci}$ となる。石津によれば¹⁾, 1 gあたりラジウムを 10^{-9}Ci , 濱口等によれば³⁾ ^{226}Ra は $1.5 \times 10^{-11}\text{Ci/g}$ という。本研究では北投石のみを集めたわけではなく、砂礫についてままで定量をおこなっている。したがってこれらの研究と定量値を直接比較することはできない。しかし γ 線の測定を本研究では用いているのでマトリックスの差は影響が少ないとみられるので試料(砂礫) 1 gあたりで換算すると, No. 4, 5ではそれぞれ $0.14 \times 10^{-11}\text{Ci}$, $0.16 \times 10^{-11}\text{Ci}$ となる。また ^{228}Ra では浜口等は³⁾ $2.5 \pm 0.1 \times 10^{-10}\text{Ci/g}$ と記しているが、本研究では $2.18 \pm 0.37 \times 10^{-10}\text{Ci}$, $5.56 \pm 3.47 \times 10^{-10}\text{Ci}$ である。

結 語

台湾北投温泉の源泉から約20m~30m下流で採集した砂礫についての放射性物質を γ 線スペクトロメトリーにより定量した結果, ^{228}Ac , ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{212}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Bi , ^{210}Tl , ^{208}Tl の存在を確認した。放射平衡の考えにもとづき, ^{228}Ra , ^{226}Ra が存在しており, 北投石の結晶生成の際に取り込まれたと考えた。そしてU, Thは結晶中には存在しないことを示した。 ^{212}Pb , ^{228}Ac , ^{214}Pb よりそれぞれのキュリー単位で放射能を求め, 二つの試料中に ^{226}Ra がそれぞれ $1.18 \times 10^{-10}\text{Ci}$, $0.69 \times 10^{-10}\text{Ci}$ とえた。 ^{228}Ra は $2.18 \times 10^{-10}\text{Ci}$, $5.56 \times 10^{-10}\text{Ci}$ とそれぞれえた。 ^{226}Ra の減衰は少ないが短寿命の ^{228}Ra , ^{224}Ra を含んでいるため北投石の放射能は減衰し, 40年くらいで ^{228}Ra の放射能が1/64に減少することを, 試料を保存して実証することは生成の機作についてきわめて有効である。

謝 辞

本研究を行なうにあたり, 試料採取にあたり御援助をいただいたことを記し, 台湾新竹州国立清華大學教授翁寶山博士および研究室の方に感謝致します。

文 献

- 1) Y. Okamoto: J. Geol. Soc. Tokyo, **16**, 72 (1909); J. Geol. Soc. Tokyo, **18**, 19 (1911)
M. Hayakawa and T. Nakano: Z. anorg. Chem., **78**, 183 (1912)
R. Ishizu: The Mineral Springs of Japan, Part I, 42 (1915)
- 2) K. Kimura: Memoirs of the College of Sci., Kyoto Imp. Univ., **23**, 1 (1940)
- 3) H. Hamaguchi and Y.-T. Lee: 'Geochemistry of Tamagawa Hot Spring', which was dedicated to Professor Eiiti Minami by his friends and students on his sixtieth birthday, p153 (1963)
- 4) Henry Faul ed., Nuclear Geology 295, John Wiley & Sons, N. Y. 1955
- 5) H. E. Landsberg, Advances in Geophysics, p190. Academic Press, N. Y. 1955
- 6) W. Sebaun, Ann. Phys., **1**, 680 (1956)
- 7) Y. M. Vdovenko and Yu. V. Dubasov, Analytical Chemistry of Radium, p 65, John Wiley & Sons, N. Y. 1975