

火山噴出物ならびに温鉱泉中の ^{210}Pb と ^{210}Po (その1)

— 火山噴気ガスおよびイオウ昇華物中の ^{210}Pb と ^{210}Po —

金沢大学理学部附属低レベル放射能実験施設*¹, 石川県保健環境センター*²,

金沢大学名誉教授*³

小村和久*¹, 山本政儀*¹, 上野馨*¹,

内田賢吾*², 阪上正信*³

(平成6年3月5日受付, 平成6年4月9日受理)

^{210}Pb and ^{210}Po in Volcanic Products and Mineral Springs (1)

— ^{210}Pb and ^{210}Po in Volcanic Gas and Sulfur Sublimates —

Kazuhisa KOMURA*¹, Masayoshi YAMAMOTO*¹, Kaoru UENO*¹,

Kengo UCHIDA*² and Masanobu SAKANOUÉ*³

*¹ Low Level Radioactivity Laboratory, Kanazawa University,

*² Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science,

*³ Emeritus Professor of Kanazawa University

Abstract

Lead-210 and ^{210}Po in volcanic gas and sulfur sublimates have been measured for Mt. Usu, Mt. Tarumae, Mt. Tokachi and Mt. Me' Akan in Hokkaido District and Mt. Kujyu and Ebino Plateau (Mt. Kirishima) in Kyushu District. Concentrations of ^{210}Pb and ^{210}Po in volcanic gas ranged from 0.017 to 0.121 Bq/l and 0.016 to 0.730 Bq/l, respectively, and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activity ratios from 0.23 to 42.9. On the other hand, concentrations of ^{210}Pb and ^{210}Po in sulfur sublimates were from less than detection limit to 30.6 mBq/g-S and 0.07 to as high as 704.5 mBq/g-S, respectively, and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activity ratios from 0.29 to 24.7. General tendency was observed that concentrations of ^{210}Pb and ^{210}Po and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activity ratios in volcanic gas and sulfur sublimates depend highly on the temperature of gas except Mt. Tokachi.

1. はじめに

半減期22.3年の ^{210}Pb とその娘核種で半減期138日の ^{210}Po は, 天然の放射性トレーサーとして, 大気や水の動態の研究, 堆積物の年代測定などに広く利用されている. 火山からの ^{210}Po に関して Lambert ら¹⁾ は噴気ガス中の ^{210}Po の測定結果から大気中の ^{210}Po の60%が火山由来であるとの推定を行っており, セントヘレナ火山の爆発により極めて大量の ^{210}Po が放出されたとの報告もある²⁾. 筆者らは, 桜島周辺の大気浮遊塵中の ^{210}Po の粒度分布を詳しく測定し, 3.3~7.0 μm

成分の比率が火山活動と密接な相関があることを見いだした³⁾。

わが国の多くの温泉は火山と密接に関連しており、火山の噴気ガスやイオウ昇華物中のこれら核種の研究は、別報⁴⁾で報告する温鉱泉水の²¹⁰Pbおよび²¹⁰Poの研究を補完するものとして、地球化学的観点からのみならず環境放射能の観点からも有意義と考えられる。

本研究では、北海道の有珠山、樽前山、十勝岳および雌阿寒岳の4火山と大分県の久住山で採取した噴気ガスとイオウ昇華物および霧島のえびの高原で採取したイオウ昇華物について²¹⁰Pbと²¹⁰Poおよび²¹⁰Po/²¹⁰Pb同位体比を測定したので報告する。

2. 試料採取

本研究で試料を採取した火山の位置を図1に示す。噴気ガス試料の採取にあたって、勢いの強い噴気孔をいくつか選び、熱電対型の温度計を噴気孔に差し込んで噴気ガスの温度を測定し、最も温度の高い地点を選んだ。噴気ガスの採取は、図2に示す捕集装置を用いて行なった。チタンで作ったロートを噴気孔に被せ、チタン製のパイプを通して噴気ガスを冷却管に導いて凝縮させ、生成した凝縮水をポリエチレンびんに採取した。噴気量や噴気孔の温度にもよるが、各火山とも50~100mlの試料を採取するのに約1時間を要した。

試料を採取した噴気孔の温度および凝縮水のpH、硫酸イオン濃度と塩素イオン濃度を表1に示す。久住山の試料は筆者らの測定であるが、北海道の4火山の値は室蘭工業大学の安孫子勤氏による測定値である。

今回、試料を採取した北海道の4火山の中で、最も噴気温度が高かったのは有珠山で1989年8月時点で557℃であった。同行した東京工業大学の平林順一氏によれば、1977年の噴火以来毎年数10℃の割合で低下しているという。有珠山に続いて高かったのは十勝岳の328℃で、雌阿寒岳は256℃、樽前山は210℃と今回測定した火

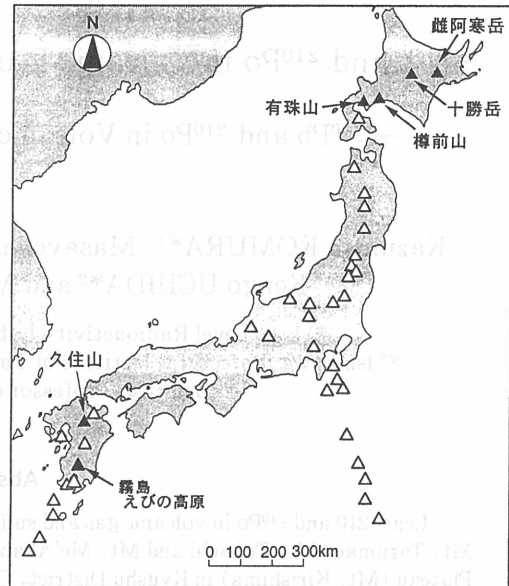


図1 火山の噴気ガスおよびイオウ昇華物の採取地点

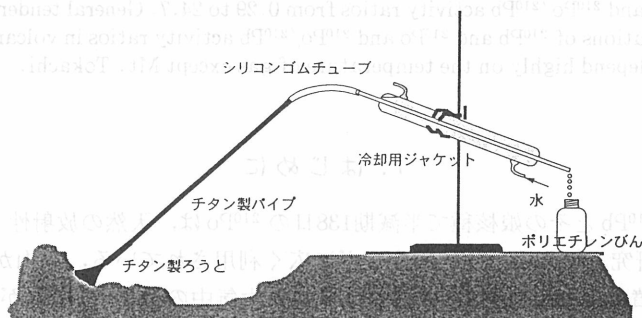


図2 火山噴気ガスの採取方法

表1 採取した火山ガス噴気孔の温度と凝縮水の化学分析結果

火山名	噴気孔温度 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	SO_4^{2-} (mg/l)	Cl^- (mg/l)
有珠山	557	1.45	76	1287
十勝岳	328	0.71	6246	2139
雌阿寒岳	256	0.92	2383	3330
樽前山	210	0.93	2560	4030
久住山	112	0.75	3200	1300

山で最も温度が低かった。これらの火山では、噴気孔のへりに析出しているイオウ昇華物も採取した。

久住山は北海道の火山に比べて噴気ガスの温度が低く、最も温度の高い地点でも 112°C しかなかったが、噴気の勢いはむしろ久住山の方が強かった。ここではイオウを析出させるのに適した温度まで噴気ガスを誘導しているため、その試料も採取した。

なお、霧島のえびの高原のイオウ昇華物は鹿児島大学理学部の坂元隼雄氏に依頼して採取していただいたものである。

3. ^{210}Pb と ^{210}Po の放射能測定

^{210}Pb と ^{210}Po は親子関係にあり、試料の保存中に ^{210}Pb から成長してくる ^{210}Po の補正が必要になるため、試料採取から化学分離までの時間を可能な限り短くすることが望ましい。中でも、水試料の場合には、圧倒的に放射能レベルが高い親核種 ^{222}Rn から生成する ^{210}Pb と ^{210}Po の成長も無視できないくらいに大きくなり、採取後長い時間を経過した試料では採取時点の ^{210}Pb や ^{210}Po 濃度の評価が困難になることさえある。しかし、今回測定を行なった火山噴気ガスの場合には、凝縮して試料を採取する際に気体の ^{222}Rn は凝縮水には溶解しにくいので、この問題は無視できると考えられる。

凝縮水中の ^{210}Pb 濃度は極めて低く、Ge-LEPSを用いて ^{210}Pb からの 46.5keV γ 線を直接測定することは出来なかった。このため、 ^{210}Po による ^{210}Pb の間接測定の妥当性を検討するため、含有量の大きい別の試料を用いて非破壊 γ 線測定と間接測定を行なって比較した結果を表2に示す。表からわかるように2つの方法による値は誤差の範囲内でよく一致しており測定結果は十分信頼できることを確認した。 ^{210}Pb の測定は ^{210}Po を分離除去した残液を数ヶ月間保存し、成長してくる ^{210}Po を測定することによって求めた。

凝縮水は25~50mlを、イオウ昇華物は20~50gを試料として ^{210}Po の測定に使用した。これらの試料に既知量の ^{209}Po (半減期102年, $E\alpha=4.88\text{MeV}$) を加えて収率トレーサーとし、試料採取および保管中に $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ 反応により析出したイオウを王水により分離した。ろ

表2 非破壊 γ 線計測によるPb-210の直接測定と娘核種Po-210によるPb-210間接測定の比較

試料番号	γ 線計測 (mBq/g-S)	α 線計測 (mBq/g-S)	Ratio (Bq/Bq)
1	17.9 ± 2.2	17.9 ± 1.7	1.00 ± 0.17
2	19.9 ± 1.9	20.9 ± 1.8	0.98 ± 0.13
3	35.9 ± 3.3	32.9 ± 3.2	1.10 ± 0.15
4	42.9 ± 3.0	39.9 ± 3.9	1.07 ± 0.13

過によって砂粒などの不溶残さを取り除き、 ^{210}Pb の分離操作を行なった。ろ液は蒸発乾固の後、希塩酸に溶解し $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿によりPoを共沈捕集した。0.5M塩酸でこれを溶解し、アスコルビン酸を加えて鉄をマスクした後、温浴上で加温しながら銀板上にポロニウムを析出させて α 線測定用線源を作製した。 α 線測定による ^{210}Po の測定には表面障壁型のシリコン検出器を用いた。この方法による測定誤差は検出できなかった試料を除いて10%以下である。

4. 測定結果と考察

4.1 噴気ガス中の ^{210}Pb と ^{210}Po

噴気ガス凝縮水中の ^{210}Pb と ^{210}Po の濃度(Bq/l-凝縮水)と $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比(Bq/Bq)を表3に示す。

凝縮水の ^{210}Pb 濃度は0.017~0.12Bq/lの範囲にあり、 ^{210}Po は0.038~0.73Bq/lの範囲にあった。個々の試料について見ると、噴気温度の最も高い有珠山では $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比が極めて高く43にもなっているが、雌阿寒と樽前山は2より少し高い程度であった。

$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比が1より高いことはポロニウムと鉛化合物の揮発性の違いによるものと考えられるが、十勝岳の $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比は予想外に低く0.31でしかないがその理由は不明である。

表4にPb, Bi, Poの単体および酸化物, ハロゲン化物, 硫化物等の融点および沸点を示す。これから分かるように、Poのハロゲン化物は沸点が非常に低く、中でも臭化物(360℃)と塩化物(390℃)は400℃以下でとくに低い。これに続いてBiの塩化物と臭化物の沸点が低く500℃以下である。この温度は元素状態のイオウの沸点(444.6℃)に近い。これに対してPbのハロゲン化物の沸点は900℃以上でPoやBiに比べて著しく高く、元素状のPoと同程度である。火山ガス中の塩素濃度は表1に示すように非常に高いので、噴気ガス中のPoは塩化物としてガス状態で放出されていると考えられる。今回は測定できなかったが、Lambertらが報告しているように、 ^{210}Bi も沸点の低いハロゲン化物の形でPoとともにかなり多量に放出されていると考えられる。

一方、噴気温度の低い久住山では、同一場所で連続して採取したにもかかわらず $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比が1より高い試料と低いものがあった(表3)。このような変動は、噴気ガスの放出が「息をして」時間と共に勢いに変化していることから、ある程度は予想された。

表3 火山ガス凝縮水中のPb-210, Po-210

試料	噴気孔温度(℃)	Pb-210(Bq/l)	Po-210(Bq/l)	Po/Pb(Bq/Bq)
有珠山	557	0.017	0.730	42.9
十勝岳	328	0.121	0.038	0.31
雌阿寒岳	256	0.066	0.157	2.38
樽前山	210	0.098	0.214	2.18
平均		0.076	0.285	3.75
久住山-1	112	0.042	0.039	0.93
-2		0.071	0.016	0.23
-3		0.032	0.066	2.06
平均		0.048	0.041	0.85

表4 鉛, ビスマス, ポロニウム化合物の融点と沸点

物質名	Pb		Bi		Po	
	融点(℃)	沸点(℃)	融点(℃)	沸点(℃)	融点(℃)	沸点(℃)
元素状	328	1744	271	1560	254	962
塩化物	501	950	230	447	300	390
酸化物	888	1470	824	1900	885昇華	
臭化物	373	918	218	453	330	360
フッ化素	855	1290	725			
ヨウ化物	402	954	439	500分解		
硫化物	1114		685	685分解		

$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比を温度の関数として図 3 に示す. Po 塩化物の沸点よりも噴気ガスの温度が高い有珠山の $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比が極めて高いのは, Po の塩化物がガス状態で放出されていることを裏付けているものと思われる. 北海道の火山では $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比が異常に低い十勝岳を除くと噴気温度と $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比は実線で示すような相関があるように見える. 図中の直線の勾配は約 3 であり噴気ガスの温度の 3 乗に比例して急激に放射能比が高くなる. 後述するように十勝岳はイオウ昇華物でも他の 3 火山に比べて著しく濃度が低い傾向が見られた. これは熱源から噴気孔までの距離が長くて途中で析出してしまうため噴気孔まで到達しないためと考えられる.

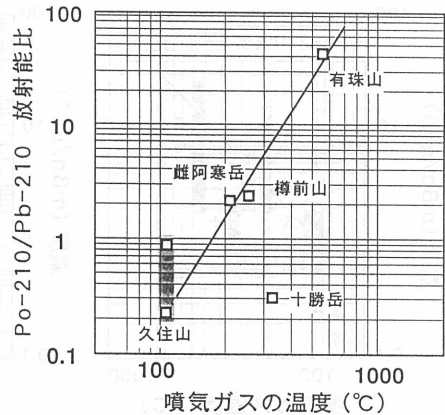


図 3 噴気ガスの温度とPo-210/Pb-210の相関

4.2 イオウ昇華物中の ^{210}Pb と ^{210}Po

イオウ昇華物の ^{210}Pb と ^{210}Po および $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比を表 5 に示す. Po 塩化物の沸点(390℃)はイオウ(444.6℃)とあまり変わらないので, イオウが析出するものと考えられる.

ガスを採取した噴気孔とイオウ昇華物を採取した場所は必ずしも同一ではないので, 噴気孔の温度とイオウの析出温度は異なっているが, 噴気孔温度は一応の目安となる. どの火山でも見掛け上新鮮なイオウ昇華物を採取したが, かなり ^{210}Po 濃度が低いものもありイオウ昇華物が析出してから採取・分析が行なわれるまでの経過時間が長い試料があるためかも知れない.

^{210}Pb と ^{210}Po の濃度は mBq/g-S 単位で表示した. 北海道の 4 火山のイオウ昇華物の ^{210}Pb 濃

表 5 イオウ昇華物中のPb-210及びPo-210濃度と放射能比

試料 (温度)	Pb-210 (mBq/g-S)	Po-210 (mBq/g-S)	Po-210/Pb-210 (Bq/Bq)	
有珠山 (557℃)	1	4.08	54.6	13.4
	2	28.6	704.5	24.7
	3	30.6	53.2	1.74
	4	2.05	4.82	2.35
	5	4.67	70.1	15.0
十勝岳 (328℃)	1	0.79	1.78	2.25
	2	13.4	4.31	0.32
	3	1.65	1.81	1.10
	4	0.67	2.83	4.22
	5	1.72	2.96	1.72
熊の沢	0.59	18.0	30.5	
樽前山 (210℃)	1	3.97	10.70	2.70
	2	13.87	17.66	1.27
	3	—	0.07	—
	4	2.04	0.60	0.29
	5	6.44	14.29	2.22
	6	—	5.66	—
えびの高原 (97℃)	1	0.23	0.26	1.13
	2	2.07	4.75	2.29
久住山 (112℃)	1	2.11	5.13	2.43
	2	0.70	1.00	1.43

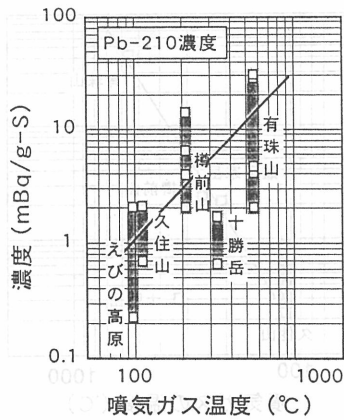


図4 イオウ昇華物の
Pb-210濃度

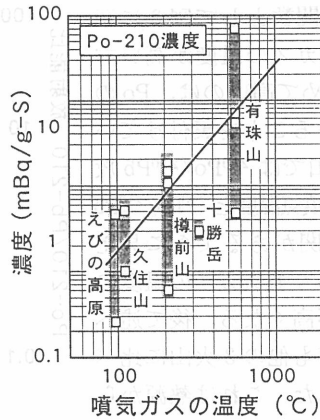


図5 イオウ昇華物の
Po-210濃度

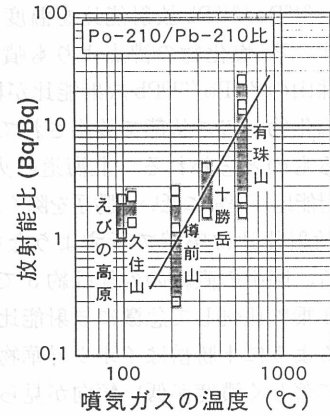


図6 イオウ昇華物のPo-210/
Pb-210放射能比

度は検出限界以下のものから31mBq/g-Sの範囲に、また ^{210}Po は0.07から705mBq/g-Sにおよぶ。濃度範囲は4桁にもおよんでおり、同一火山からの試料でも濃度や濃度比に大きな違いが見られる。一方、九州の火山からのイオウ昇華物は噴気ガスの温度が低いこともあり、極端に濃度の高いものは見られなかった。 ^{210}Pb の平均濃度は約1 mBq/g-S、 ^{210}Po は約3 mBq/g-Sである。有珠山で見られたように噴気温度がPo塩化物の沸点を超えると急激に $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 比が高くなるものとすれば、同じ火山のイオウ昇華物でも噴気温度の僅かな違いによって $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 比に大きな違いが生じたものと考えられる。

イオウ昇華物の場合、析出した時の温度が不明ではあるが噴気ガス採取地点のすぐ近くで試料を採取したので、この噴気ガスの温度を使って、イオウ昇華物の ^{210}Pb および ^{210}Po の濃度と $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比をプロットし、図4,5,6に示した。これらの図から分かるように十勝岳の ^{210}Pb および ^{210}Po の濃度がかけ離れて低いが、これを除けば ^{210}Pb および ^{210}Po の濃度と噴気温度には強い正の相関があると言える。 $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比については図6に見られるように十勝岳の試料も線上に載っている。

なお、十勝岳の熊の沢の試料は温泉が湧き出ている場所で採取したイオウ沈殿物である。この試料で著しく高い ^{210}Po が検出されたが、これは噴気ガスとして供給されたものではなく、非常に温度の高い状態で塩化物あるいは硫化物として供給されたものが温度の低下に伴ってイオウとともに析出したものと考えられる。

5. おわりに

火山の噴気ガスとイオウ昇華物について ^{210}Pb と ^{210}Po および $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比を測定した。その結果、 ^{210}Pb と ^{210}Po の濃度と $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ 放射能比は噴気の温度と正の相関があることが分かった。噴気孔の温度が、Po塩化物の沸点より高いとPo放出量が急激に増加する可能性が示唆された。本研究に当たり、化学成分の分析をして下さった室蘭工業大学の安孫子勤氏と試料を採取して下さいた鹿児島大学の坂元隼雄氏に深く感謝します。

参考文献

- 1) G. Lambert, A. Ardouin and G. Polian: Jour. Geophys. Res., **87**, C13, 11103-11108 (1982).
- 2) P.K. Kuroda, J.C.H. Liou, A.D. Banavali, J.D. Akridge and L.A. Burchfield: Geochem. J., **18**, 55-56 (1984).
- 3) 小村和久, 内田賢吾, 山本政儀, 上野 馨, 坂元隼雄: 「環境ラドン」(下道国, 辻本忠編), 電子科学研究所, p.167-176 (1992).
- 4) 山本政儀, 渡口 輝, 指物和彦, 小村和久, 上野 馨, 阪上正信: 温泉科学, **44**, 18-27 (1994).

*1 Low Level Radioactivity Laboratory, Kansai University,
*2 Professor, Faculty of Science, Kansai University

Masayoshi YAMAMOTO*, Akira TOGUCHI*, Kazuhiko SASHIRO*,
Kazuhisa KOMURA*, Kazuo HIRONO*, and Masanori SAKANOUBA*

Measurement of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po Contents in Mineral Springs

²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in Volcanic Products and Mineral Springs (2)

Abstract

Measurement of low radioactivity by alpha-ray spectrometry (AMS) and ²¹⁰Pb in water were compared with the results of the AMS method. The AMS method was used as a reference method. The ²¹⁰Pb was placed on a silver disc and detected by alpha-ray spectrometry using a silicon surface barrier detector. The ²¹⁰Po was α -transformed from the ingrown amount of the daughter ²¹⁰Pb. By using this method, ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po contents in some mineral springs have been determined along with ²²²Rn and ²²⁶Ra contents. Preliminary results showed that ²¹⁰Po (0.2-85mBq/l) and ²¹⁰Pb (0.0-50mBq/l) contents were greatly different to their parent, ²²⁶Ra (0.4-300Bq/l). The measured ²¹⁰Po/²¹⁰Pb activity ratios were mostly less than 1.0, probably further insight into the mechanism of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in these waters.

はじめに

温鉱泉中の放射能濃度は、その母体である ²²⁶Ra の濃度と密接な関係にある。従って、²²⁶Ra の濃度を測定すれば、²¹⁰Pb と ²¹⁰Po の濃度も推定できる。しかし、²¹⁰Pb と ²¹⁰Po の濃度は、²²⁶Ra の濃度とは異なる場合がある。これは、²¹⁰Pb と ²¹⁰Po が、²²⁶Ra から直接生成されるのではなく、火山噴出物や大気中の放射性物質から生成されるためである。本研究では、AMS (Accelerator Mass Spectrometry) を用いて、温鉱泉中の ²¹⁰Pb と ²¹⁰Po の濃度を高精度で測定し、その母体である ²²⁶Ra の濃度と比較した。その結果、²¹⁰Pb と ²¹⁰Po の濃度は、²²⁶Ra の濃度とは大きく異なることが確認された。これは、²¹⁰Pb と ²¹⁰Po が、²²⁶Ra から直接生成されるのではなく、火山噴出物や大気中の放射性物質から生成されるためであると考えられる。