

北陸グリーンタフ地域から得られる 温鉱泉水中のラジウム (Ra) 同位体

富田純平^{1) 3)*}, 張 頌²⁾, 山本政儀^{1) 4)}

(平成 28 年 9 月 15 日受付, 平成 28 年 9 月 22 日受理)

Radium Isotopes of Groundwater Samples from Green Tuff Region, Hokuriku District, Japan

Junpei TOMITA^{1) 3)*}, Jing ZHANG²⁾ and Masayoshi YAMAMOTO^{1) 4)}

Abstract

To investigate Ra isotope activities and their constraining factor of SO_4 -dominated groundwater with relatively low salinity environment (up to several g kg^{-1} of TDS), Ra isotopes (^{226}Ra and ^{228}Ra) in groundwater samples from Green Tuff region, Hokuriku District, Japan, were determined along with their dissolved components and stable isotope ratios ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$). A drilling core rock sample was also collected, and activities of U- and Th-series radionuclides were measured. The TDS of water samples varied from 0.29 to 4.4 g kg^{-1} . The water chemistries and stable isotopic signatures indicated that groundwater was formed by water (meteoric in origin)–rock interaction such as ion exchange with minerals, dissolution of gypsum associated to submarine volcanisms in the Miocene and deposition of calcite during circulation in the Green Tuff layers as proposed by Ohwada *et al.* (2007). Their ^{226}Ra activities and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios ranged from 0.21 to 176 mBq kg^{-1} and 0.56 to 4.82, respectively, and groundwater samples with high ^{226}Ra activity over 10^3 mBq kg^{-1} were not found in this study. U-238 activities and $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratios of rock samples ranged from 16.1 to 33.9 mBq g^{-1} and 1.04 to 1.80, respectively. Radium isotopes seem to have been probably ejected into water phase by alpha-recoil process from the results of formation process of water chemistry, relationships of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}_{\text{water}}\text{-SO}_4$ and

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. ²⁾ Faculty of Science, University of Toyama, Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.

³⁾ 現在：(国研) 日本原子力研究開発機構原子力科学研究所放射線管理部 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4. ³⁾ Present address : Department of Radiation Protection, Nuclear Science Research Institute, Japan Atomic Energy Agency, Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan. *Corresponding author : E-mail tomita.jumpei@jaea.go.jp, TEL & FAX : 029-282-5201.

⁴⁾ 現在：金沢大学自然科学研究科 〒920-1192 石川県金沢市角間町. ⁴⁾ Present address : Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan.

$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}_{\text{water}}-^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}_{\text{rock}}$. The ^{226}Ra activities showed a trend increasing with the increase of TDS in SO_4 -dominated water samples with relatively low salinity as well as the previous results of Cl-dominated water reported by authors. A decreasing trend of ^{226}Ra activities with the increase of pH was also observed; indicating that adsorption of Ra isotopes in water phase to solid phase was controlled by the pH of solution. It was, therefore, considered that Ra isotopes were ejected into water phase by alpha-recoil and their adsorption was constrained by salinity dependence adsorption/desorption reaction and pH of water sample.

要 旨

SO_4 に富む比較的低塩分（～数 g kg^{-1} ）の地下水中 Ra 同位体濃度及びその挙動を明らかにするために、北陸グリーンタフ地域に湧出する温鉱泉水中の Ra 同位体 (^{226}Ra , ^{228}Ra)、溶存成分及び安定同位体比 ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$) を測定した。また、温泉水を採取した井戸の掘削コア（岩石試料）も 1 地点で採取し、岩石中の U 及び Th 系列核種濃度を測定した。温鉱泉水中の全溶存成分 (TDS) は $0.29\sim 4.4 \text{ g kg}^{-1}$ であった。溶存成分及び安定同位体比の測定結果から、採取した温鉱泉水の水質は、地下に浸透した天水起源の地下水が岩石-水反応（鉱物とのイオン交換、中新世の海底火山活動と関連する石膏の溶解及び方解石の沈殿）により形成されていると考えられた。温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、それぞれ $0.21\sim 176 \text{ mBq kg}^{-1}$ 及び $0.56\sim 4.82$ であり、 10^3 mBq kg^{-1} を超える ^{226}Ra を含む温鉱泉水は見出されなかった。また、岩石試料中の ^{238}U 濃度及び $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、それぞれ $16.1\sim 33.9 \text{ mBq g}^{-1}$ 及び $1.04\sim 1.80$ であった。採取した温鉱泉水の水質形成過程、水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と SO_4 濃度及び水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比の関係から、水中の Ra 同位体は、主に岩石-水境界に存在する Th の α 壊変に伴う α 反跳により供給されたと考えられた。また、著者らによる国内の塩化物泉の結果と同様に、 SO_4 に富む比較的低塩分の温鉱泉水中においても、塩分 (TDS) が増加するにつれて ^{226}Ra 濃度が高くなる傾向が見られた。また、温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度は、pH が高くなると低くなる傾向があり、固相への Ra の吸着が pH にも支配されていることが示唆された。以上のことから、本研究で採取した温鉱泉水中の Ra 同位体は、 α 反跳により水相へ供給され、塩分依存性の吸着・脱離反応及び pH により制約されていると考えられた。

1. はじめに

天然には、ウラン系列の ^{226}Ra （半減期 1600 年）、トリウム系列の ^{228}Ra （5.75 年）と ^{224}Ra （3.66 日）及びアクチニウム系列の ^{223}Ra （11.43 日）の 4 つの Ra 同位体が存在する。放射能を含む温鉱泉水の研究は、最も長半減期である ^{226}Ra 及びこの娘核種である ^{222}Rn を中心に行われてきた（横山, 1955；堀内ほか, 1979）。また、Ra 同位体は、系列及び物理的半減期が異なるため、地下水中の Ra 同位体濃度及びそれらの放射能比は、様々な地球物理的・化学的プロセス、例えば、岩石-水反応に絡む核種移行評価や海底湧水の湧出フラックス評価等の解明に用いられてきた（Charette *et al.*, 2008；Porcelli, 2008）。一方、 10^5 mBq L^{-1} を超える非常に高濃度の ^{226}Ra を含む石油・天然ガス付随塩水の存在に絡む石油・ガス工業作業者の放射線被ばくや環境の Ra 汚染（IAEA, 2003）、地下水を重要な水資源としている乾燥地帯における地下水 Ra 同位体の経口摂取による公衆の内部被ばく（Vengosh *et al.*, 2009；Zheng *et al.*, 2016）等、放射線防護の観点からも地下水中の Ra 同位体濃度やその挙動は重要な研究課題となっている。

日本においては、いわゆる「放射能泉」探査を目的として、古くから温泉水中の Ra 同位体濃度が測定され、ウランを比較的高濃度を含む岩石が存在する花崗岩地帯やウラン鉱床近隣の温鉱泉水が比較的高濃度に Ra 同位体を含むことが知られていた（横山, 1955；Kanai, 1988）。著者らは、諸外国には 10^5 mBq kg^{-1} を超える ^{226}Ra を含む塩水が存在し、塩水中の ^{226}Ra 濃度と塩分との間に正の相関関係が存在すること（Kraemer and Reid, 1984；Sturchio *et al.*, 2001）、掘削技術の進歩によ

り国内の沿岸地域や堆積盆地において大深度掘削によって化石海水等を起源とする高塩分の温鉱泉水 (塩化物泉) が多数得られるようになったことに着目し, これら高塩分塩化物泉の Ra 同位体分布及び地下深部の汽水～塩水環境 (TDS: $\sim 56 \text{ g kg}^{-1}$) における Ra 同位体挙動について研究を進めてきた (富田ほか, 2009; Tomita *et al.*, 2010; 富田ほか, 2014a; 富田ほか 2014b; Tomita *et al.*, 2014c). その結果, 花崗岩地帯やウラン鉱床近隣以外の地域においても, 温泉の定義である 370 mBq kg^{-1} 以上の ^{226}Ra を含む塩化物泉が多数存在していること, ばらつきは大きいものの水中の塩分が増加するにつれて ^{226}Ra 濃度も高くなる傾向があり, 水中の ^{226}Ra 濃度は, 概ね塩分依存性の吸着・脱離反応により支配されていることが明らかとなった. 一方, SO_4 を含む塩化物泉が ^{226}Ra 濃度—TDS の関係におけるばらつきの一要因であることも明らかとなった (富田ほか, 2014a; 富田ほか, 2014b; Tomita *et al.*, 2014c). また, 近年, 諸外国においても地下水中の Ra 同位体挙動に関する研究が盛んに行われるようになった. その結果, 塩分効果が主要な制約要因となるのは TDS が 3 g kg^{-1} 程度までで, それ以下の淡水～汽水環境, つまり比較的低塩分な環境では, 地下水中の Ra 同位体濃度を制約する種々の要因が交錯するため, Ra 同位体の挙動が複雑であることがわかってきた (Vengosh *et al.*, 2009; Vinson *et al.*, 2013). 地下水中の SO_4 が Ra 同位体濃度に与える影響や, 比較的低塩分な環境における Ra 同位体挙動をより詳細に明らかにするためには, SO_4 を高濃度を含む地下水や比較的低塩分な地下水に関するデータの更なる蓄積が必要である.

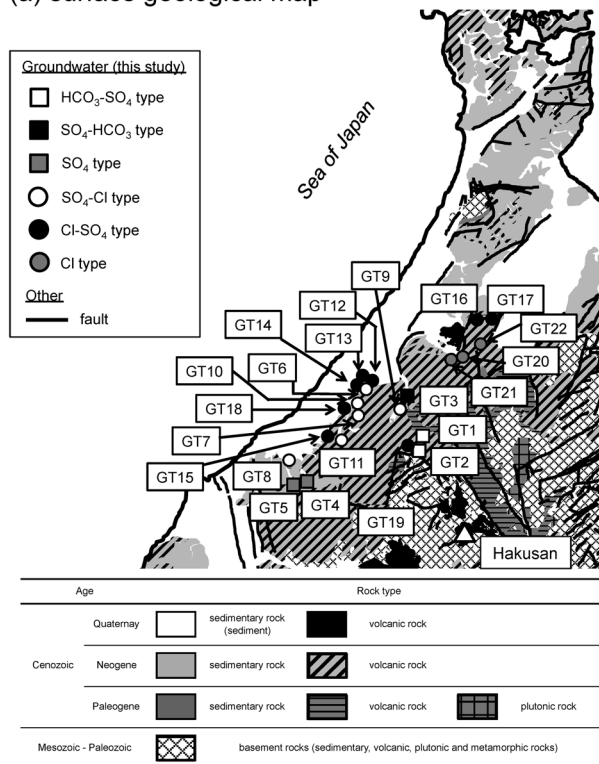
国内には, 北海道及び本州の日本海側を中心に, 新第三紀中新世の海底火山活動に伴って形成された地層, 主に緑色凝灰岩からなるグリーンタフ層が広く分布している. グリーンタフ地域には, SO_4 を高濃度を含み, TDS が $0.5\sim 2 \text{ g kg}^{-1}$ 程度のいわゆる「グリーンタフ型温泉」が点在している (Sakai and Matsubaya, 1977). 北陸地域にも, グリーンタフ型温泉が存在しており, 地下水中の SO_4 が Ra 同位体濃度に与える影響や比較的低塩分な環境における Ra 同位体挙動の研究に適していると考えられる. 本研究では, SO_4 に富む比較的低塩分の環境における Ra 同位体挙動の解明を目的に, 北陸グリーンタフ地域で採取した温鉱泉水の Ra 同位体濃度を報告するとともに, 得られた結果を用いて, 比較的低塩分な環境における Ra 同位体挙動の制約要因について考察した.

2. 研究対象地域

研究対象地域の表層地質図 (産業技術総合研究所, 2015) を Fig. 1 (a), 採取した掘削コアの地質柱状図を Fig. 1 (b) に示した. 研究対象地域には, 第四紀の堆積岩 (堆積物) と火山岩, 新第三紀の堆積岩と火山岩 (グリーンタフ), 古第三紀の堆積岩と火山岩, 中生代から古生代の基盤岩 (堆積岩, 火山岩, 深成岩, 変成岩) が存在する. この地域の特徴として, 基盤岩の上に新第三紀中新世の海底火山活動に由来するグリーンタフ層が広く分布している. グリーンタフ層の上には, 新第三紀の堆積岩や第四紀の堆積岩及び火山岩が分布している.

グリーンタフに胚胎する温鉱泉水は, 「グリーンタフ型温泉」と呼ばれ, その特徴や生成過程は, Sakai and Matsubaya (1977) や Ohwada *et al.* (2007) に詳しい. それらによると, グリーンタフ型温泉は, 天水を起源とし, その水質は主に Na-Ca-Cl-SO_4 型及び Na-Cl-SO_4 型に代表され, SO_4/Cl 比が高い一方, K と Mg は低濃度である. また, グリーンタフ型温泉水中の溶存 SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ は, グリーンタフ層に含まれる硫酸塩鉱物のそれと似ており, 中新世の海水中の SO_4 を起源とする硫酸塩からの溶出と考えられている (Sakai and Matsubaya, 1977). グリーンタフ型温泉の生成過程は, 断層に沿って上昇してきたマントル由来 He と深部 CO_2 ガスを含む天水起源の地下水が, グリーンタフ層に浸透・循環している間に, 地温勾配により熱せられ, 鉱物とのイオン交換, 海底火山活動により海水から生成した石膏 (CaSO_4) の溶解及び方解石 (CaCO_3) を沈殿することにより Na-Ca-

(a) surface geological map



(b) geological column of GT12 well

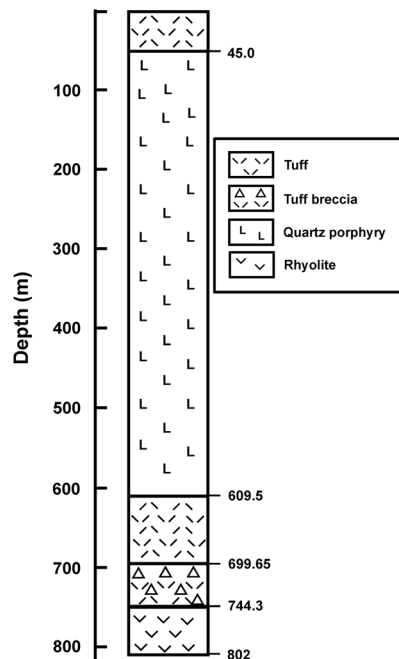


Fig. 1 (a) Surface geological map of Hokuriku district, central Japan, with sampling sites of groundwaters, and (b) geological column of rock samples from GT13 well. The surface geological map was compiled based on that from Geological survey of Japan, AIST (2015).

Cl-SO₄ 型の熱水が形成されると考えられている (Ohwada *et al.*, 2007).

3. 試料採取と実験方法

3.1 試料採取

試料採取は, Fig. 1 (a) に示す 22 地点において, 2004 年 9 月から 2006 年 4 月に行った. 温鉱泉水試料は, 貯留タンク流入前のドレン配管や貯留タンク流入口等の源泉湧出孔に出来るだけ近い位置で採水するように心掛けたが, それが不可能な場合は, 貯留タンクや浴場において採取した. 採取した温鉱泉水の泉温, pH は現地です直ちに測定した. また, 試料採取地域に分布する岩石の ²³⁸U 及び ²³²Th 濃度を把握するために, GT-12 の温泉井の掘削コアを用いた.

3.2 実験方法

3.2.1 温鉱泉水中の Ra 同位体

温鉱泉水中の Ra 同位体 (²²⁶Ra, ²²⁸Ra) 分析には, 約 20L の水試料を用いた. 温鉱泉水中の Ra 同位体は, 富田ほか (2009) に従い分析した. 以下に分析法の概要を示す. 採取した温鉱泉水を HNO₃ で pH を 1 以下にし, Fe³⁺ キャリアー (200 mg) を添加して加熱後, 一晩放置した. その後, その試

料溶液に NH_4OH を加えて pH を 2 に調整し, Ba^{2+} キャリアー (正確に 300 mg) 及び飽和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 30 mL を添加後, 約 2 時間攪拌し, 水中の Ra 同位体を BaSO_4 に共沈させた. 試料溶液に再び NH_4OH を加え, 溶液を中性として $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成させ, 沈殿が沈降するまで放置した. デカンテーション及び遠心分離により沈殿を回収後, HCl を加えて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を溶解し, ろ過 ($0.45 \mu\text{m}$ 孔) により BaSO_4 を回収した. 回収した BaSO_4 沈殿は, 600°C で強熱し, 秤量後, ポリエチレン袋に二重に密閉した. BaSO_4 中の ^{226}Ra と娘核種 (^{214}Pb 及び ^{214}Bi) を放射平衡にするために一ヶ月放置後, 高純度 Ge 半導体検出器により ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 濃度を測定した. Ra の回収率は, BaSO_4 の回収率と等しいと見なし, 重量法により決定した. なお, 本研究では, Ra 汚染が少ない BaNO_3 試薬 (^{226}Ra : $7.6 \pm 2.0 \text{ mBq g}^{-1}$ -Ba, ^{228}Ra : 検出限界以下; 富田ほか, 2009) を用いて Ba^{2+} キャリアーを調整した. Ba^{2+} キャリアーを 300 mg 添加した場合の ^{226}Ra 汚染は $2.3 \pm 0.6 \text{ mBq}$ である. スペクトロメータは, NBL 標準試料 No. 42-1 (4.04%-U), No. 79 (1.01%-Th) 及び特級 KCl 試薬により校正した. また, Ra が低濃度の試料については, 金沢大学低レベル放射能実験施設保有の極低バックグラウンド放射能測定一尾小屋地下測定室 (Hamajima and Komura, 2004) に設置している高純度 Ge 半導体検出器により測定した.

3.2.2 安定同位体比

温泉水の水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$) は白金触媒を用いた水素ガス平衡法 (Ohsumi and Fujino, 1986), 酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は二酸化炭素ガス平衡法 (Epstein and Mayeda, 1953) により同位体比用質量分析計 (Micromass Prism model) を用いて測定した. 温泉水中の溶存 SO_4 の硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) は, 水試料に Ba^{2+} キャリアーを添加して, 溶存 SO_4 を BaSO_4 として回収し, Yanagisawa and Sakai (1983) に従い, SO_2 ガスを精製後, $\delta^{34}\text{S}$ を同位体比用質量分析により測定した. $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ 及び $\delta^{34}\text{S}$ の測定精度は, それぞれ $\pm 2\%$, $\pm 0.1\%$ 及び $\pm 0.3\%$ 程度である.

3.2.3 主要溶存成分

温泉水の溶存成分はイオンクロマトグラフ測定装置により定量した. また, 炭酸成分については, 2004 年度に採取した試料は TOC 測定装置, 2005 年度以降に採取した試料は HCl による滴定法により定量した.

3.2.4 岩石中の U・Th・Ra 同位体

採取した岩石試料は, 粉碎後, グラインダーで均一化した. その後, 均一化した岩石試料をプラスチック容器 (直径 6 cm, 高さ 2 cm) に封入し, 約一ヶ月放置後, 高純度 Ge 半導体検出器を用いた非破壊 γ 線スペクトロメトリーにより岩石中の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 濃度を測定した. スペクトロメータは, NBL 標準試料 No. 42-1 (4.04%-U) 及び特級 KCl 試薬により校正した.

岩石試料中の U・Th 分析法は, Sakaguchi *et al.* (2010) により詳細に示されているので, 本論文では簡潔に示す. 均一化した試料 0.5 g 程度をテフロンビーカーに移し, 化学収率補正用トレーサの ^{232}U 及び ^{229}Th を既知量添加し, HF , HNO_3 及び HClO_4 で分解した. その後, 蒸発残渣に 8 M HNO_3 を加え, 加熱・放冷後, $0.45 \mu\text{m}$ 孔のろ紙を用いてろ過した. ろ紙上の残渣は, 白金るつぽ内で Na_2CO_3 により溶融し, 放冷後, 8 M HNO_3 に溶解し, 上記のろ液に加えた. 得られた溶液に少量の Fe^{3+} キャリアーを添加し, NH_4OH を用いて溶液を中性とし, 溶液中の U・Th 同位体を鉄共沈により回収した. その後, 遠心分離により回収した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を 10 M HCl に溶解し, ジイソプロピルエーテルを用いて大部分の Fe を除き, 水相を蒸発乾固した. 蒸発残渣を再び 10 M HCl に溶解し, 陰イオン交換樹脂カラム法より逐次的に U 及び Th 同位体を放射化学分離・精製した. 精製した U・Th 同位体は, 磨いたステンレス板上に電着し, α 線スペクトロメトリーにより U・Th 同位体濃度を定量した.

4. 結果と考察

4.1 温泉水の水質

採取した温泉水の水質, 溶存成分及び安定同位体比の測定結果を Table 1 に示す. 温泉水の pH は 6.7 から 8.9 であり, 中性から弱アルカリ性であった. また, TDS は, $0.29\sim 4.4\text{ g kg}^{-1}$ であった. 一部の温泉水については, Ohwada *et al.* (2007) と同じ源泉で採取しているが, 概ね同様の結果が得られた.

採取した温泉水のパイパーダイアグラムを Fig. 2 に示す. Fig. 2 に示すように, 採取した温泉水の水質的な特徴として, 陽イオンは Na 及び Ca が主成分である. 一方, 陰イオン組成は, 全ての試料において海水よりも SO_4 に富んでおり, GT1~3 を除き, HCO_3 成分が少ない. また, 採取した温泉水は, 陰イオンの特徴から, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$ 型 (GT1, 2), $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ 型 (GT3), SO_4 型 (GT4, 5), $\text{SO}_4\text{-Cl}$ 型 (GT6~11), Cl-SO_4 型 (GT12~19) 及び Cl 型 (GT20~22) に分類することが出来る.

Fig. 3 に $\delta^2\text{H}\text{-}\delta^{18}\text{O}$, Na-Cl, Ca-Cl 及び $\text{SO}_4\text{-Cl}$ の関係を示す. 温泉水の $\delta^2\text{H}$ 及び $\delta^{18}\text{O}$ は, それぞれ $-71\sim -53$ 及び $-11.5\sim -8.8\%$ であった. Fig. 3 (a) に示すように, 温泉水は, 概ね日本海側地域の天水線 (LMWL: $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 20$; 水谷・佐竹, 1997) 上にプロットされ, 天水起源であることが示された. Figs. 3 (b)-(d) に示すように, 採取した温泉水の Na/Cl (重量比: $0.65\sim 11.7$), Ca/Cl ($0.077\sim 28.0$) 及び SO_4/Cl ($0.46\sim 85.1$) は海水のそれら (Na/Cl: 0.56 , Ca/Cl: 0.022 , SO_4/Cl : 0.14) よりも高く, 岩石-水反応により, Na, Ca 及び SO_4 が地下に浸透した天水に供給されたと考えられる. 温泉水中の溶存 SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ ($+18.6\sim +25.6\%$) は, 一部の試料において硫酸還元細菌による溶存 SO_4 還元の影響を受けたと考えられる高い $\delta^{34}\text{S}$ 値が見られるものの (Yamanaka and Kumagai, 2006), $+21\%$ 付近に分布している. この結果は, 温泉水中の溶存 SO_4 が, グリーントフに含まれる中新世の海水から沈殿した石膏等の硫酸塩を起源としていることを示唆している (Sakai and Matsubaya, 1977).

本研究で得られた測定結果を用いて, Geochemist's Workbench (Bethke and Yeakel, 2014) により, 石膏及び方解石に対する飽和指数 (Saturation Index, SI) を試算した (Table 1). その結果, 2 試料 (GT5, 9) を除き石膏に対して不飽和であった. 一方, 方解石については, 3 試料 (GT7, 10, 11) を除き飽和している. なお, HCO_3 が検出限界以下の試料 (GT9, 16, 17, 19, 21, 22) については, 試行錯誤的に HCO_3 値を入れて計算したところ, 5 mg kg^{-1} という低濃度の HCO_3 存在下で方解石に飽和することが確認できた. 以上のことから, Ohwada *et al.* (2007) の結果と同様に, 本研究で採取した温泉水は, 概ね地下に浸透した天水が, グリーントフ層を循環し, 主にグリーントフ層中の石膏の溶解及び方解石を沈殿することで, 上記の水質を形成していると考えられる.

4.2 温泉水中の Ra 同位体及び岩石中の U・Th 系列核種

温泉水中の Ra 同位体濃度及び放射能比を Table 2 に示す. 温泉水中の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 濃度は, それぞれ $0.21\sim 176$ 及び $0.35\sim 290\text{ mBq kg}^{-1}$ であった. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は, $0.56\sim 4.82$ であり, ^{226}Ra 濃度と $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の間に, 明瞭な相関関係は見られなかった (Fig. 4). また, 温泉水中の ^{226}Ra 濃度及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と泉質との間に関連性は見られなかった. 本研究で得られた ^{226}Ra 濃度は, 関東平野の温泉水 (^{226}Ra : $0.3\sim 84\text{ mBq L}^{-1}$, ^{228}Ra : $0.24\sim 104\text{ mBq L}^{-1}$; Nakano-Ohta and Sato, 2006) や和歌山県白浜温泉 (^{226}Ra : $36\sim 282\text{ mBq L}^{-1}$; 堀内ほか, 1979) と同程度であった. 近年, 著者らにより 10^3 mBq kg^{-1} 以上の ^{226}Ra を含む塩化物泉が, 日本海側の沿岸地域や堆積盆地において多数見出されたが (例えば, Tomita *et al.*, 2010; 富田ほか, 2014a), 本研究では,

Table 1 Physicochemical results of water samples collected in this study.

No.	Name	Sampling date	Temp. (°C)	pH	EC (mS/m)	$\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$	Na	K	Mg	Ca (mg kg ⁻¹)	Cl	SO ₄	HCO ₃	Balance ¹ (%)		SI
																Gypsum	Calcite	
HCO₃-SO₄ type																		
GT1	Kawachi	2004/9/14	22.8	8.2	58.9	-64	-10.3	22.9	94.0	1.04	0.30	5.84	8.15	92.6	91.4	9.6	-2.7	-0.4
GT2	Hakusanri	2004/10/12	34.0	7.9	284	-71	-11.5	25.6	632	5.49	3.23	11.5	73.5	577	774	3.0	-2.1	0.3
SO₄-HCO₃ type																		
GT3	Meotoiwa	2004/11/25	(41.6) ²	7.6	152	-60	-9.6	21.6	165	2.02	17.7	143	36.3	637	121	-1.3	-	-
SO₄ type																		
GT4	Yamanaka	2005/8/1	41.8	7.9	122	-55	-8.9	21.5	101	1.27	0.07	161	29.1	564	29.5	-2.3	-0.9	0.3
GT5	Yamanaka	2005/8/1	46.4	8.6	201	-59	-9.3	24.2	147	1.37	0.03	351	12.5	1067	16.0	2.3	-0.4	0.9
SO₄-Cl type																		
GT6	Terai	2006/4/7	57.5	7.7	375	-63	-9.5	n.a. ⁴	632	7.02	1.30	171	391	1097	29.1	2.7	-0.7	0.1
GT7	Akahodani	2005/8/6	31.6	6.7	171	-59	-9.4	20.9	259	3.47	0.26	107	117	521	28.4	6.7	-1.1	-1.4
GT8	Yamashiro	2005/8/1	57.9	7.6	201	-59	-8.8	23.2	328	8.74	0.19	81.3	190	606	57.9	-1.0	-1.1	0.1
GT9	Tedori	2004/10/18	27.5	8.1	430	-66	-10.5	23.9	658	4.89	19.0	465	268	2269	n.d. ⁵	-1.2	-0.2	-
GT10	Yusenji	2005/8/6	43.0	7.2	286	-63	-9.5	21.0	430	8.65	0.29	209	294	884	22.9	4.1	-0.7	-0.6
GT11	Seryo	2005/8/2	30.1	6.9	203	-59	-9.2	21.3	246	4.13	0.94	195	90.1	765	21.8	4.6	-0.7	-1.1
Cl-SO₄ type																		
GT12	Tatsunokuchi	2005/11/9	26.6	7.5	462	-55	-9.1	21.1	894	19.3	10.6	135	705	1020	159	3.6	-0.9	0.1
GT13	Tatsunokuchi	2005/11/9	37.8	7.3	630	-58	-9.3	21.2	1245	26.4	17.0	193	1067	1555	138	0.9	-0.7	0.1
GT14	Terai	2005/7/29	48.0	7.7	379	-62	-9.3	20.6	729	9.10	3.08	107	478	1068	29.5	1.8	-1.0	-0.2
GT15	Awazu	2005/8/2	53.4	7.2	305	-63	-9.4	21.2	563	17.0	0.82	75.3	309	782	95.0	4.0	-1.1	-0.2
GT16	Hukumitsu	2004/12/1	39.5	8.9	141	-62	-9.9	22.0	240	2.14	n.d.	219	333	n.d.	n.d.	-0.5	-1.5	-
GT17	Horiiji	2004/12/1	38.8	8.9	180	-60	-10.0	21.0	320	1.63	0.02	48.7	217	436	n.d.	3.8	-1.4	-
GT18	Yahata	2005/8/6	28.4	7.7	279	-61	-9.1	20.8	573	17.9	5.58	39.8	517	465	126	2.8	-1.6	-0.1
GT19	Daimon	2004/10/18	33.9	8.8	271	-67	-10.5	25.4	372	1.66	0.06	163	367	611	n.d.	2.6	-0.9	-
Cl type																		
GT20	Yuwaku	2004/12/1	37.0	7.8	378	-53	-9.3	18.6	651	8.97	0.81	137	894	479	40.1	-0.6	-1.1	0.1
GT21	Asanogawa	2004/12/1	42.7	7.8	716	-58	-9.4	19.7	1249	6.29	1.18	324	1931	880	n.d.	-1.4	-0.7	-
GT22	Arose	2004/12/1	15.6	8.9	469	-53	-9.5	21.4	849	2.81	0.05	163	1097	679	n.d.	0.1	-1.0	-
Seawater³									11035	391	1337	441	19854	2786	122			

¹: Cation/anion balance = (Σcation - Σanion) / (Σcation + Σanion) × 100 in meq kg⁻¹.

²: Temperature of this sample was measured after heating for bathing.

³: The data set was referred from Isshiki (2005).

⁴: 'n.a.' denotes 'not analysis'.

⁵: 'n.d.' denotes 'not detected'.

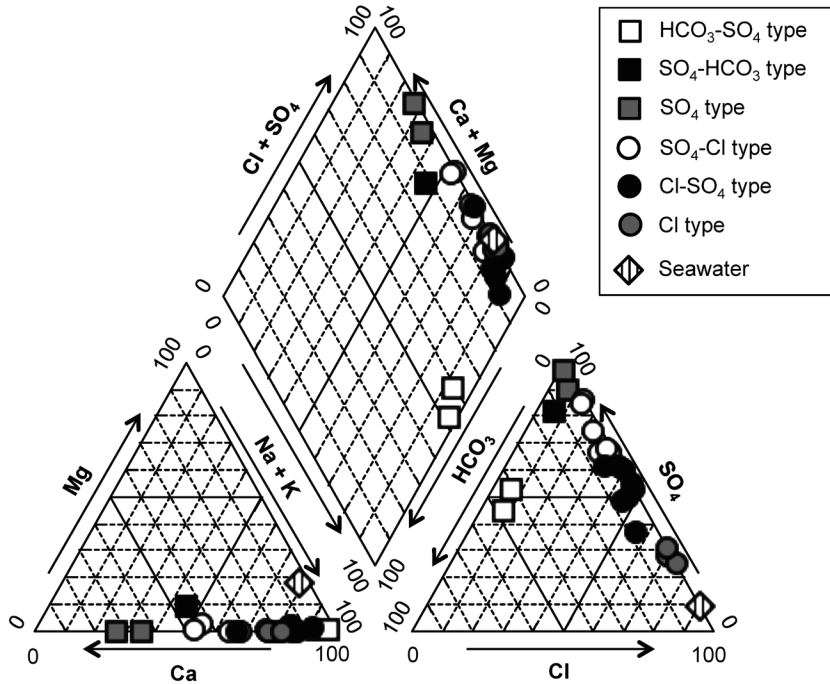


Fig. 2 Piper diagram of groundwater samples collected in this study.

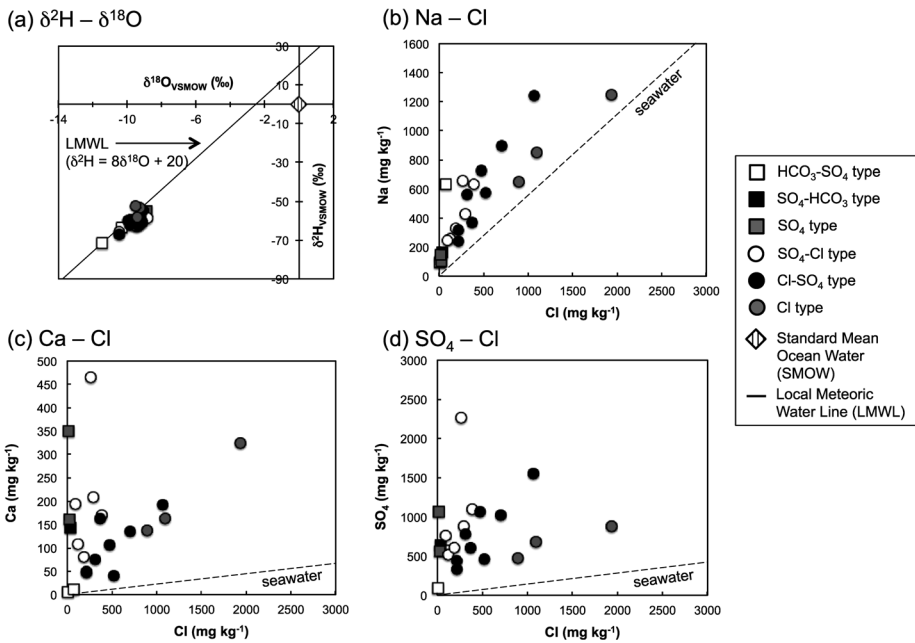


Fig. 3 The plots of (a) $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$, (b) Na-Cl, (c) Ca-Cl and (d) $\text{SO}_4 - \text{Cl}$ for groundwater samples collected in this study.

Table 2 Activities and activity ratios of Ra isotopes in the water samples in this study.

No.	^{226}Ra (mBq kg ⁻¹)	^{228}Ra (mBq kg ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio
<i>HCO₃-SO₄ type</i>			
GT1	1.50 ± 0.07 ^{*1}	0.84 ± 0.12	0.56 ± 0.08
GT2	15.5 ± 0.5	26.3 ± 1.9	1.70 ± 0.13
<i>SO₄-HCO₃ type</i>			
GT3	13.5 ± 0.3	28.5 ± 1.6	2.11 ± 0.13
<i>SO₄ type</i>			
GT4	19.3 ± 0.3	70.8 ± 2.8	3.67 ± 0.16
GT5	1.19 ± 0.06	4.62 ± 0.27	3.87 ± 0.30
<i>SO₄-Cl type</i>			
GT6	9.80 ± 0.39	23.9 ± 1.5	2.44 ± 0.18
GT7	12.1 ± 0.2	58.3 ± 1.8	4.82 ± 0.16
GT8	0.88 ± 0.05	1.02 ± 0.09	1.17 ± 0.12
GT9	176 ± 1	231 ± 9	1.31 ± 0.05
GT10	14.7 ± 0.4	61.0 ± 3.0	4.14 ± 0.24
GT11	23.1 ± 0.4	45.8 ± 2.2	1.98 ± 0.10
<i>Cl-SO₄ type</i>			
GT12	74.6 ± 1.1	118 ± 6	1.58 ± 0.08
GT13	156 ± 2	290 ± 12	1.86 ± 0.08
GT14	16.7 ± 0.5	41.4 ± 2.4	2.48 ± 0.16
GT15	8.44 ± 0.40	22.5 ± 1.6	2.66 ± 0.22
GT16	1.26 ± 0.08	4.07 ± 0.31	3.24 ± 0.32
GT17	0.21 ± 0.04	0.35 ± 0.06	1.64 ± 0.40
GT18	3.94 ± 0.18	11.7 ± 0.7	2.98 ± 0.23
GT19	1.88 ± 0.07	5.16 ± 0.32	2.75 ± 0.20
<i>Cl type</i>			
GT20	17.3 ± 0.6	54.0 ± 2.9	3.13 ± 0.20
GT21	23.5 ± 0.5	54.8 ± 2.7	2.34 ± 0.13
GT22	3.00 ± 0.19	11.0 ± 0.9	3.68 ± 0.39

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

そのような ^{226}Ra を高濃度に含む温鉱泉水は見出されなかった。

採取した岩石試料 (掘削コア) 中の U 系列 (^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra) 及び Th 系列核種 (^{232}Th , ^{228}Ra) 濃度を Table 3 に示す。岩石中の ^{238}U 及び ^{232}Th 濃度は、それぞれ 16.1~33.9 及び 22.9~41.6 mBq g⁻¹ であり、岩石の種類の違いによる明瞭な変化は見られなかった。また、本研究で得られた岩石中の ^{238}U 及び ^{232}Th 濃度は、これまでに報告されている国内の岩石中の濃度 (Miyake *et al.*, 1975; Tomita *et al.*, 2010; 富田ほか, 2014a) と同程度である。同系列内の核種濃度については、系列内における Ra 同位体の明瞭な欠損はなく、死海周辺の掘削コアで観測されたような Ra の溶出 (Kronfeld *et al.*, 1993) は見られなかった。岩石中の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、1.04~1.80 であり、Th 系列 / U

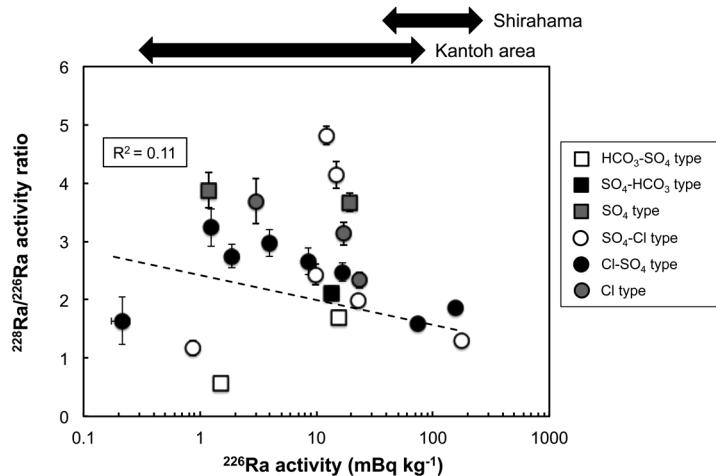


Fig. 4 Relationship between ^{226}Ra activities and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of groundwater samples collected in this study. The ^{226}Ra activities of groundwater samples from Kanto area (Nakano-Ohta and Sato, 2006) and from Shirahama-spa in Wakayama Prefecture (Horiuchi *et al.*, 1979) were shown in this figure for comparison.

系列放射能比についても、岩石の種類の違いによる明瞭な変化は見られなかった。

温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比 (0.56~4.82) は、岩石中の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比 (1.04~1.80) と比較すると、概ね同程度から高い値であった。また、岩石試料を採取した井戸から得られる温泉水 (GT12) の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は 1.58 であり、岩石中の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比とほぼ等しい値であった。

4.3 温鉱泉水への Ra 同位体の供給

一般的に、Ra 同位体は、岩石の溶解又は鉱物表面 (岩石-水境界) に存在する Th の α 壊変に伴う α 反跳により水相へ供給される。上記 4.1 において議論したように、天水起源の地下水が、グリーンタフ層中の石膏を溶解し、 SO_4 に富む水質を形成していることから (Ohwada *et al.*, 2007)、石膏中に含まれる ^{238}U 及び ^{232}Th の娘核種である Ra 同位体が、石膏の溶解により絶えず水相へ供給されている可能性が考えられる。この場合、石膏の溶解速度が一定であると仮定すると、 SO_4 濃度が高くなるほど滞留時間が長くなり、 ^{226}Ra と ^{228}Ra の物理的半減期の違いにより $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が小さくなることが予想される (例えば、富田ほか, 2009)。しかしながら、Fig. 5 に示すように、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と SO_4 濃度の間には、明瞭な負の相関関係は見られなかった。また、石膏の溶解により Ra が水相へ供給される場合、Ra 同位体の半減期の違いにより、水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比よりも小さくなるが (富田ほか, 2009)、大部分の温鉱泉水が、岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比と同程度又は高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比であることから、石膏の溶解により水相へ Ra 同位体が供給されているとは考え難い。従って、温鉱泉水中の Ra 同位体は、主に鉱物表面 (岩石-水境界) に存在する Th の α 壊変に伴う α 反跳により水相へ供給されていると考えられる。

Ra 同位体が α 反跳により水相へ供給される場合、定常状態において、水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比と等しくなる (富田ほか, 2009)。Yamamoto *et al.* (2003) は、

Table 3 Activities and activity ratios of U- and Th-series radionuclides of drilling core rock samples from GT12 well.

Depth (m)	Geology	U-series (mBq g ⁻¹)				Th-series (mBq g ⁻¹)				Th/U-series activity ratio			
		²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	²³² Th/ ²³⁸ U	²²⁸ Ra/ ²²⁶ Th	²³² Th/ ²³⁰ Th	²²⁸ Ra/ ²²⁶ Ra		
156	Quartz porphyry	22.7 ± 0.8 ¹	23.1 ± 0.8	24.0 ± 0.8	26.8 ± 0.6	23.6 ± 0.8	25.9 ± 0.9	1.04 ± 0.05	0.98 ± 0.04	0.97 ± 0.04			
160	ditto	17.2 ± 0.9	16.3 ± 0.9	16.6 ± 0.7	17.6 ± 0.9	22.9 ± 0.9	27.0 ± 2.0	1.33 ± 0.09	1.38 ± 0.07	1.53 ± 0.14			
176	ditto	16.1 ± 1.3	19.6 ± 1.4	19.4 ± 0.8	20.6 ± 1.2	29.0 ± 1.0	27.3 ± 1.6	1.80 ± 0.16	1.50 ± 0.07	1.33 ± 0.11			
237	ditto	20.2 ± 0.6	21.7 ± 0.7	21.8 ± 0.7	25.1 ± 0.6	29.6 ± 0.8	31.5 ± 1.3	1.47 ± 0.06	1.35 ± 0.05	1.25 ± 0.06			
285	ditto	22.5 ± 1.0	20.0 ± 0.9	21.4 ± 1.0	26.4 ± 0.6	31.2 ± 1.2	32.5 ± 1.4	1.39 ± 0.08	1.46 ± 0.08	1.23 ± 0.06			
320	ditto	19.6 ± 0.4	20.8 ± 0.4	21.6 ± 1.0	24.1 ± 0.7	26.4 ± 1.2	25.7 ± 1.2	1.35 ± 0.07	1.22 ± 0.07	1.07 ± 0.06			
380	ditto	23.8 ± 0.8	23.7 ± 0.7	25.0 ± 0.8	27.7 ± 0.6	34.9 ± 1.0	36.2 ± 1.2	1.47 ± 0.06	1.40 ± 0.05	1.31 ± 0.05			
412	ditto	23.6 ± 0.6	24.6 ± 0.7	23.0 ± 1.2	27.3 ± 0.9	30.8 ± 1.4	29.7 ± 1.4	1.31 ± 0.07	1.34 ± 0.08	1.09 ± 0.06			
446	ditto	22.9 ± 0.9	23.2 ± 0.9	25.1 ± 0.9	26.8 ± 0.7	36.7 ± 1.1	36.7 ± 1.4	1.60 ± 0.08	1.46 ± 0.06	1.37 ± 0.06			
482	ditto	22.7 ± 0.9	24.0 ± 1.0	25.2 ± 1.1	27.7 ± 0.8	35.0 ± 1.4	34.8 ± 1.3	1.54 ± 0.09	1.39 ± 0.07	1.26 ± 0.06			
541	ditto	29.1 ± 1.3	29.1 ± 1.3	28.8 ± 1.3	n.a. ²	31.4 ± 1.4	n.a.	1.08 ± 0.07	1.09 ± 0.06	-			
585	ditto	27.2 ± 1.4	27.5 ± 1.4	26.6 ± 1.1	28.6 ± 0.8	37.8 ± 1.4	31.4 ± 1.6	1.39 ± 0.09	1.42 ± 0.07	1.10 ± 0.06			
601	ditto	25.4 ± 1.1	27.7 ± 1.1	26.3 ± 1.2	28.3 ± 0.7	32.6 ± 1.4	31.1 ± 1.2	1.28 ± 0.08	1.24 ± 0.07	1.10 ± 0.05			
640	Tuff	33.9 ± 1.2	35.1 ± 1.2	37.9 ± 1.0	n.a.	39.6 ± 1.0	n.a.	1.17 ± 0.05	1.05 ± 0.03	-			
689	ditto	26.9 ± 1.0	26.9 ± 1.0	27.0 ± 1.1	28.0 ± 0.7	41.6 ± 1.4	47.7 ± 1.9	1.55 ± 0.08	1.54 ± 0.07	1.70 ± 0.08			
698	ditto	19.4 ± 0.7	18.9 ± 0.7	22.4 ± 0.9	22.2 ± 0.8	29.3 ± 1.0	31.6 ± 1.4	1.51 ± 0.07	1.30 ± 0.06	1.42 ± 0.08			
723	Tuff/breccia	17.8 ± 0.8	18.2 ± 0.8	21.1 ± 0.8	20.2 ± 0.6	28.5 ± 0.9	31.7 ± 1.4	1.60 ± 0.09	1.35 ± 0.06	1.57 ± 0.08			
750	Rhyolite	21.3 ± 1.4	20.7 ± 1.3	18.7 ± 0.8	22.5 ± 0.5	33.0 ± 1.1	33.3 ± 0.9	1.55 ± 0.11	1.76 ± 0.08	1.48 ± 0.05			
765	ditto	19.5 ± 0.9	17.8 ± 0.9	21.4 ± 0.8	21.6 ± 0.5	32.0 ± 1.1	31.9 ± 1.1	1.64 ± 0.10	1.50 ± 0.07	1.48 ± 0.06			
800	ditto	21.2 ± 0.7	21.6 ± 0.7	23.3 ± 1.0	21.7 ± 0.7	34.1 ± 1.3	33.1 ± 1.4	1.61 ± 0.08	1.46 ± 0.07	1.53 ± 0.08			
802	ditto	18.3 ± 0.6	18.4 ± 0.6	21.0 ± 0.9	19.0 ± 0.8	30.8 ± 1.2	31.8 ± 1.3	1.68 ± 0.08	1.47 ± 0.07	1.67 ± 0.10			

¹: Error shows 1σ standard deviation from counting statistics.

²: 'n.a.' denotes 'not analysis'.

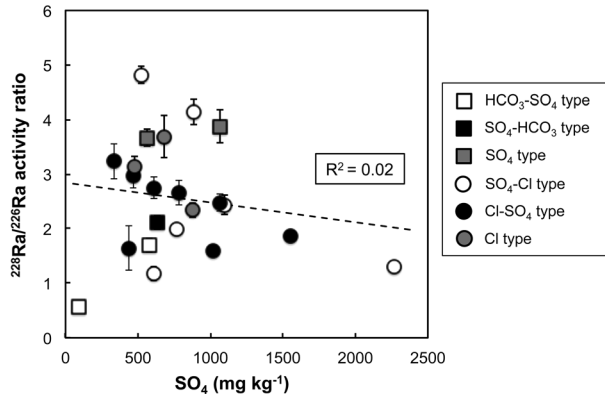


Fig. 5 Relationship between SO_4 concentration and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of groundwater samples collected in this study.

GT13 の水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が最大 51 に及ぶことを見出し, Andrews *et al.* (1989) によって提案された式を用いて, 水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比から, GT13 の温泉水の滞留時間を $10^4 \sim 10^5$ 年と見積もった. この時間スケールでは, 物理的半減期が 1600 年である ^{226}Ra に対して定常状態を仮定することができる. GT13 の温泉水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比 (1.86) は, 近隣で採取した GT12 の岩石中 $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比 (1.04~1.80) と概ね等しく, 水中の Ra 同位体が α 反跳により水相へ供給されているという考察と整合的である. また, 採取した温泉水 22 試料のうち 14 試料において, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が 2 を超えており, 岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比よりも高く, Ra 同位体が α 反跳により水相へ供給されていることを示唆している. 温泉水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比よりも高い理由として, 定常状態が成立していない又は α 反跳により水相へ Ra 同位体を供給し得る岩石—水境界に不溶性の ^{232}Th 同位体が濃集している可能性が考えられる (例えば, Tricca *et al.*, 2001 ; Tomita *et al.*, 2010). しかしながら, 本研究で得られた結果では, 各温泉水の滞留時間及び岩石—水境界の ^{232}Th 分布を評価できず, 今後解決すべき課題であろう.

4.4 温泉水中 Ra 同位体濃度の制約要因

地下水中の ^{226}Ra 濃度は, 一義的には供給源となる岩石の U 濃度に依存すると考えられる. 本研究で得られた岩石のデータは 1 地点のみであるが, その ^{238}U 濃度が通常の濃度範囲であること, 温泉水中の ^{226}Ra 濃度が約 3 桁の変動幅 (Table 2) であるのに対し, 岩石の変動幅が数倍程度 (Table 3) であることから, 温泉水中の ^{226}Ra 濃度の変動幅は, 岩石の ^{238}U 濃度ではなく, 水質に起因していると考えられる.

採取した温泉水中の ^{226}Ra 濃度と TDS の関係を Fig. 6 (a) に示す. Fig. 6 (a) に示すように, 温泉水中の ^{226}Ra 濃度は, TDS の増加とともに高くなる傾向がある. また, ^{226}Ra —TDS 分布と泉質との間に明瞭な関係は見られなかった. 一般的に, 地下水中の Ra 濃度は, 塩分が増加すると高くなることが知られている (例えば, Kraemer and Reid, 1984 ; Tomita *et al.*, 2014). Fig. 6 (b) に示すように, 諸外国では, TDS が低くなるほどばらつきが大きくなり, 淡水系 (TDS : 1 g kg^{-1} 以下) においても ^{226}Ra を 10^2 mBq kg^{-1} 以上含む地下水の存在が知られており, 低塩分な環境では, 塩分以外の要因も Ra 濃度の制約要因として重要であると考えられている (例えば, Vengosh *et al.*, 2009 ; Vinson *et al.*, 2013). しかしながら, 本研究で得られた ^{226}Ra —TDS の関係は, これまでに報告されている国内の塩化物泉と同様の傾向であり (Fig. 6 (b)), 本研究で採取した温泉水中

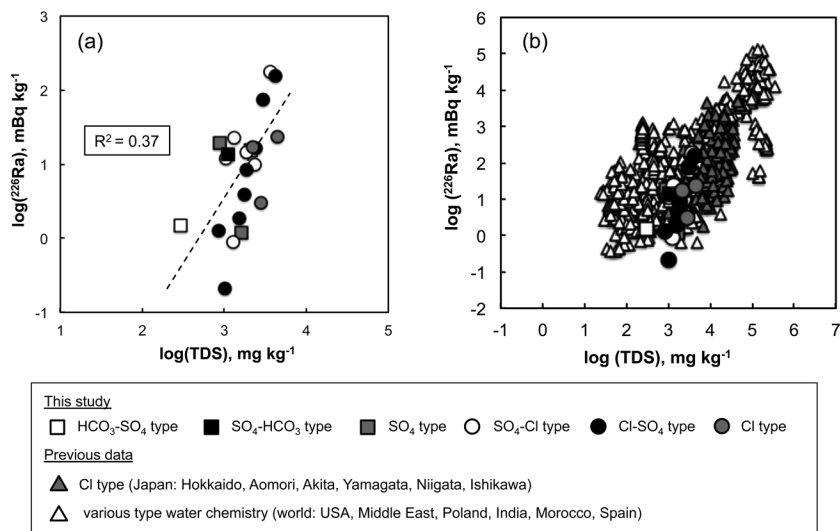


Fig. 6 Relationship between ^{226}Ra activities and total dissolved solid (TDS) contents of groundwater samples. (a) Logarithmic plot of ^{226}Ra -TDS for groundwater samples collected in this study. (b) Logarithmic plot of ^{226}Ra -TDS for groundwater samples collected in this study along with those for Cl-dominated groundwater samples from Japan (Tomita *et al.*, 2009 ; Tomita *et al.*, 2010 ; Tomita *et al.*, 2014a ; Tomita *et al.*, 2014c) and for groundwater samples with various water chemistry around the world (Kraemer and Reid, 1984 ; Krishnaswami *et al.*, 1991 ; Pluta and Zuber, 1995 ; Sturchio *et al.*, 2001 ; Tricca *et al.*, 2001 ; Vengosh *et al.*, 2009 ; Vinson *et al.*, 2009 ; Chu *et al.*, 2012 ; Vinson *et al.*, 2012 ; Vinson *et al.*, 2013 ; Guerrero *et al.*, 2016 ; Zheng *et al.*, 2016).

の ^{226}Ra 濃度も概ね塩分依存性の吸着・脱離反応により支配されていると考えられる。

温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度と Mg, Ca, SO_4 及び pH の関係を、それぞれ Figs. 7 (a)-(d) に示す。温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度は、Mg 及び Ca が増加すると高くなる傾向が見られ (Figs. 7 (a), (b)), + II 価である Ra が Mg や Ca と類似した挙動をするためと考えられる (Guerrero *et al.*, 2016)。また、本研究では、 ^{226}Ra 濃度と SO_4 濃度の間に正の相関関係が見られた (Fig. 7 (c))。世界の幾つかの地域では、地下水中の ^{226}Ra 濃度は、 SO_4 濃度との間に負の相関関係が見られ、Ra の硫酸塩 (主に重晶石) への共沈 (Chu *et al.*, 2012 ; Szabo *et al.*, 2012 ; Vinson *et al.*, 2013) が示唆されているが、本研究では、それらとは異なる結果が得られた。上記 4.3 において考察したように、 $^{226}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}-\text{SO}_4$ の関係から、温鉱泉水中の Ra 同位体は、グリーンタフ層に含まれる石膏の溶解ではなく、 α 反跳により水相へ供給されたと考えられる。したがって、Fig. 7 (c) で見られる $^{226}\text{Ra}-\text{SO}_4$ 間の正の相関関係はグリーンタフ層に含まれる石膏の溶解に起因するわけではない。本研究で採取した温鉱泉水は、 SO_4 を高濃度を含むため、TDS 中の SO_4 が占める割合が大きい (重量比で 20-67%)。つまり、 SO_4 が高濃度になるほど TDS が大きくなり、塩分依存性の吸着・脱離反応により ^{226}Ra が高濃度になるため、結果として、 $^{226}\text{Ra}-\text{SO}_4$ 間に正の相関が見られたと考えるのが妥当であろう。Fig. 7 (d) に示すように、温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度と pH の間には、負の相関が見られた。この結果は、pH が低いほど固相への Ra の吸着が抑制されるためと考えられる (Benes, 1990)。以上のことから、 α 反跳により水相へ供給された Ra 同位体の固相への吸着は、概ね塩分及び pH に制約されていると考えられる。

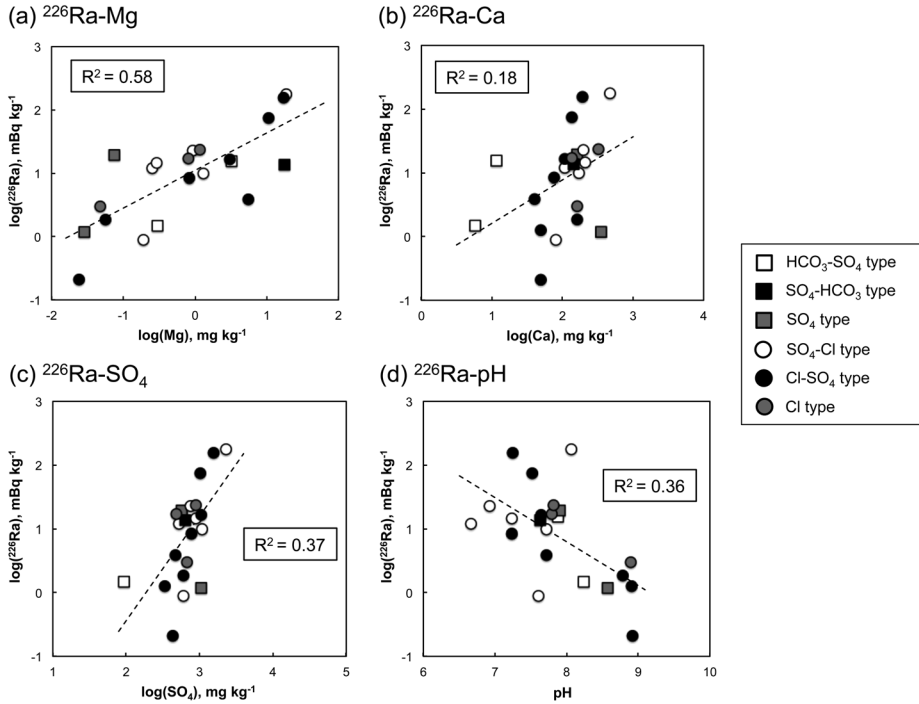


Fig. 7 Logarithmic plots of (a) ^{226}Ra -Mg, (b) ^{226}Ra -Ca, (c) ^{226}Ra - SO_4 and (d) ^{226}Ra -pH for groundwater samples collected in this study.

著者らがこれまでに実施してきた塩化物物系中の Ra 同位体に関する研究では、化石海水を起源としている温鉱泉水を対象としていた。そのため、温鉱泉水中の塩分が高く、Ra 同位体を水相中に保持しやすい環境となり、 10^3 mBq kg^{-1} 以上の ^{226}Ra を含む温鉱泉水が存在し得た (富田, 2014b)。一方、本研究で採取した温鉱泉水は、天水を起源としているため、TDS が最大でも 4.4 g kg^{-1} とそれほど高くならなかった。その結果、水中の Ra 同位体の固相への吸着が促進され、水中の ^{226}Ra 濃度が高くならなかったと考えられる。

5. 結 論

SO_4 に富む比較的低塩分 (\sim 数 g kg^{-1}) の地下水 Ra 同位体濃度及びその挙動を明らかにするために、北陸地方のグリーンタフ地域に湧出する温鉱泉水 (計 22 試料) を採取し、Ra 同位体 (^{226}Ra , ^{228}Ra) 濃度、主要溶存成分及び安定同位体比 ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$) を測定した。また、温泉水を採取した井戸の掘削コア (岩石試料) も 1 地点で採取し、岩石中の U 及び Th 系列核種濃度を測定した。採取した温鉱泉水の TDS は、 $0.29 \sim 4.4 \text{ g kg}^{-1}$ であり、陰イオン組成から、 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$ 型、 $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ 型、 SO_4 型、 $\text{SO}_4\text{-Cl}$ 型、 Cl-SO_4 型及び Cl 型に分類された。また、温鉱泉水は天水起源、溶存 SO_4 は中新世の海底火山活動によりグリーンタフ層に取り込まれた海水起源の硫酸塩を起源としており、地下に浸透した天水がグリーンタフ層を循環し、石膏の溶解及び方解石を沈殿することで、 HCO_3 が少なく、 SO_4 に富む水質を形成していると考えられた。温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、それぞれ $0.21 \sim 176 \text{ mBq kg}^{-1}$ 及び $0.56 \sim 4.82$ であった。温鉱泉水中の Ra

同位体濃度と泉質との間に明瞭な関係は見出されなかった。岩石中の ^{238}U 濃度及び $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、 $16.1\sim 33.9\text{mBq g}^{-1}$ 及び $1.04\sim 1.80$ であった。採取した温鉱泉水の水質形成過程、温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と SO_4 濃度の関係、温鉱泉水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比の関係から、Ra 同位体は主に岩石—水境界に存在する Th の α 壊変に伴う α 反跳により水相に供給されたと考えられた。また、水相へ供給された Ra は、主に水中の塩分依存性の吸着・脱離反応及び pH により固相への吸着が制約されていると考えられた。

本研究では、比較的低塩分な環境 ($\text{TDS}: 0.29\sim 4.4\text{g kg}^{-1}$) においても、国内の塩化物泉と同様に、水中の ^{226}Ra 濃度の塩分依存性が確認された。また、地下水中の SO_4 の存在は、 ^{226}Ra 濃度—TDS の関係におけるばらつきの一要因であると考えられていたが、本研究で採取した温鉱泉水のように TDS 中の SO_4 が占める割合が高い場合、 SO_4 が TDS を高くするため、温鉱泉水中の Ra 同位体濃度を高くすることが示唆された。今後、種々の泉質の低塩分地下水 (温鉱泉水も含む) について、さらに測定データを蓄積し、水質が水中の Ra 同位体挙動に及ぼす影響について考察を進めていく予定である。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、泉源所有者及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。また、溶存炭酸測定では、アムズ株式会社 (石川県) にご協力いただいた。関係者の皆様に感謝する。

引用文献

- Andrews, J.N., Ford, D.J., Hussain, N., Trivedi, D. and Youngman, M.J. (1989) : Natural radioelement solution by circulating groundwaters in the Stripa granite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1791-1802.
- Benes, P. (1990) : Radium in (continental) surface water. In : The environmental behavior of radium. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Vol. 1, pp. 373-418.
- Bethke, C.M. and Yeakel, S. (2014) : *GWB essentials guide*, University of Illinois.
- Charette, M.A., Moore, W.S., Burnett, W.C. (2008) : Uranium- and thorium-series nuclides as tracers of submarine groundwater discharge. In : Krishnaswami, S. and Cochran, J.K. (eds) *U-Th series nuclides in aquatic systems*. Elsevier, Amsterdam, pp. 155-191.
- Chu, N.D., Lucyna, R., Jakub, N. and Pawel, J. (2012) : Radium isotopes in the Polish Outer Carpathian mineral waters of various chemical composition. *J. Environ. Radioact.*, **112**, 38-44.
- Epstein, S. and Mayeda, T.K. (1953) : Variation of O-18 content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 213-224.
- Guerrero, J.L., Vallejos, A., Ceron, J.L., Sanchez-Martos, F., Pulido-Bosch, A. and Bolivar, J.P. (2016) : U-isotopes and ^{226}Ra as tracers of hydrogeochemical processes in carbonated karst aquifers from arid areas. *J. Environ. Radioact.*, **158-159**, 9-20.
- Hamajima, Y. and Komura, K., (2004) : Background components of Ge detectors in Ogoya underground laboratory. *Appl. Radiat. Isot.*, **61**, 179-183.
- 堀内公子, 甘露寺泰雄, 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**, 175-185.
- IAEA, International Atomic Energy Agency Authority (2003) : Radiation protection and management of radioactive waste in the oil and gas industry. Safety reports series No. 34,

Vienna.

- 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. J.*, **22**, 285-292.
- 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.
- Krishnaswami, S., Bhusan, R. and Baskaran, M. (1991) : Radium isotopes and ^{222}Rn in shallow brines, Kharaghoda (India). *Chem. Geol. (Isotope Geoscience)*, **87**, 125-136.
- Kronfeld, J., Minister, T. and Ne'eman, E. (1993) : ^{238}U -series disequilibrium in the Upper Cretaceous oil shales of Israel as the primary source for Dead Sea's ^{226}Ra anomaly. *Terra Nova*, **5**, 563-567.
- 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.
- 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. *J. Hot Spring Sci.*, **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. *J. Volc. Geotherm. Res.*, **168**, 55-67.
- Pluta, U. and Zuber, A. (1995) : Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from stable isotope and chemical data. *Appl. Geochem.*, **10**, 447-460.
- Porcelli, D. (2008) : Investigation of groundwater processes using U- and Th-series nuclides. In : Krishnaswami, S. and Cochran, J.K. (eds) U-Th series nuclides in aquatic systems. Elsevier, Amsterdam, pp. 105-153.
- Sakaguchi, A., Yamamoto, M., Tomita, J., Mino, K., Sasaki, K., Kashiwaya, K. and Kawai, T. (2009) : Uranium-series chronology for sediments of Lake Hovsgol, Mongolia, and the 1-Ma records of uranium and thorium isotopes from the HDP-04 drill core. *Quatern. Int.*, **205**, 65-73.
- Sakai, H. and Matsubaya, O. (1977) : Stable isotopic studies of Japanese geothermal systems. *Geothermics*, **5**, 97-124.
- 産業技術総合研究所 (2015) : 日本シームレス地質図 (基本版), 産業技術総合研究所地質調査総合センター発行 (<https://gbank.gsj.jp/seamless/download/downloadIndex.html>)
- 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.
- Szabo, Z., dePaul, V.T., Fischer, J.M., Kraemer, T.F. and Jacobsen, E. (2012) : Occurrence and Geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of United States. *Appl. Geochem.*, **27**, 729-752.
- 富田純平, 佐竹 洋, 佐々木圭一, 坂口 綾, 井上睦夫, 浜島靖典, 山本政儀 (2009) : 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—. *温泉科学*, **58**, 241-255.

- Tomita, J., Satake, H., Fukuyama, T., Sasaki, K., Sakaguchi, A. and Yamamoto, M. (2010) : Radium geochemistry in Na-Cl type groundwater in Niigata Prefecture, Japan. *J. Environ. Radioact.*, **101**, 201-210.
- 富田純平, 高田貴裕, 玉村修司, 張 頌, 高島容子, 秋田藤夫, 長尾誠也, 山本政儀 (2014a) : 北海道中・西部における塩化物泉中のラジウム (Ra) 同位体. *温泉科学*, **64**, 146-164.
- 富田純平 (2014b) : 塩化物泉中のラジウム同位体. *温泉科学*, **64**, 252-266.
- Tomita, J., Zhang, J. and Yamamoto, M. (2014c) : Radium isotopes (^{226}Ra and ^{228}Ra) in Na-Cl type groundwaters from Tohoku District (Aomori, Akita and Yamagata Prefectures) in Japan. *J. Environ. Radioact.*, **137**, 204-212.
- 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.
- Vengosh, A., Hirschfeld, D., Vinson, D., Dwyer, G., Raanan, H., Rimawi, O., Al-Zoubi, A., Akkawi, E., Marie, A., Haquin, G., Zaarur, S. and Ganor, J. (2009) : High naturally occurring radioactivity in fossil groundwater from the Middle East. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1769-1775.
- Vinson, D.S., Vengosh, A., Hirschfeld, D. and Dwyer, G.S. (2009) : Relationships between radium and radon occurrence and hydrochemistry in fresh groundwater from fractured crystalline rocks, North Carolina (USA). *Chem. Geol.*, **260**, 159-171.
- Vinson, D.S., Lundy, J.R., Dwyer, G.S. and Vengosh, A. (2012) : Implications of carbonate-like geochemical signatures in a sandstone aquifer : Radium and strontium isotopes in the Cambrian Jordan aquifer (Minnesota, USA). *Chem. Geol.*, **334**, 280-294.
- Vinson, D.S., Tagma, T., Bouchaou, L., Dwyer, G., Warner, N. and Vengosh, A. (2013) : Occurrence and mobilization of radium in fresh to saline coastal groundwater inferred from Geochemical and isotopic tracers (Sr, S, O, H, Ra, Rn). *Appl. Geochem.*, **38**, 161-175.
- Yamamoto, M., Sato, T., Sasaki, K., Hama, K., Nakamura, T. and Komura, K. (2003) : Anomalously high $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of Tatsunokuchi hot spring waters, Ishikawa Prefecture, Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **255**, 369-373.
- Yamanaka, M. and Kumagai, Y. (2006) : Sulfur isotope constraint on the provenance of salinity in confined aquifer systems of the southwestern Nobi plain, central Japan. *J. Hydrol.*, **325**, 35-55.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983) : Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentaoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur isotope ratio measurements. *Anal. Chem.*, **55**, 985-987.
- 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.
- Zheng, M.J., Murad, A., Zhou, X.D., Yi, P., Alshamsi, D., Hussein, S., Chen, L., Hou, X.L., Aldahan, A. and Yu, Z.B. (2016) : Distribution and sources of ^{226}Ra in groundwater of arid region. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **309**, 667-675.