

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00527

研究課題名(和文) 地下水の流動状態把握および水質解析のための新たな金属元素同位体指標の確立

研究課題名(英文) Development of non-traditional isotope proxies for groundwater hydrological study

研究代表者

谷水 雅治 (Tanimizu, Masaharu)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：20373459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：地下水の流動速度や方向については、主に水理学的モデルから推定されているが、元素の同位体比は、これとは独立した制約を与えられる。本研究では、地下水中に溶存する微量元素同位体比の $7\text{Li}/6\text{Li}$ 比と $234\text{U}/238\text{U}$ 比を分析し、地下水流動・水質解析研究への利用を試みた。熊本市域の地下水を広域的に分析した結果、両同位体比は地下水の起源を推定する指標として有用であり、とくに前者は海水由来の成分や地下深部からの流体の混入に敏感であること、後者は地下水毎に違う値を取るため、地下水の混合などの指標としての利用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地下水は、涵養から流出まで数年から数千年の時間がかかるため、汚染物質が一度混入すると、その除去には膨大な費用と時間が必要となる。熊本市域地下水の例では、上昇傾向にあった硝酸性窒素の濃度は、さまざまな努力により近年減少傾向に向かっているが、その混入起源物質や混入域の特定には完全には至っていない。このような地下水中に混入した人為起源物質の移行を把握し、さらに元素の地下水中での挙動を正しく把握するため、本研究で確立した溶存微量元素の同位体指標による地下水流動の解析は、有用であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The flow velocity and direction of groundwater have been estimated mainly from hydraulic models, but the isotopic ratios of elements are useful to constrain the parameters independently. In this study, $7\text{Li}/6\text{Li}$ and $234\text{U}/238\text{U}$ isotope ratios dissolved in groundwater were analyzed to use as new isotopic proxies. Their spacial and temporal changes and trends in concentration and isotope ratio of groundwater in the Kumamoto area showed the usefulness of the isotopic proxies to detect small injection of sea water component or hydrothermal fluid, and groundwater mixing process, respectively.

研究分野：地球化学

キーワード：地下水 同位体 質量分析 微量元素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人類が利用可能な淡水は主に河川水と地下水であるが、人類の工業活動により、近年、汚染される傾向にある。特に地下水は、涵養から流出まで数年から数千年の時間がかかるため、汚染物質が一度混入すると、その除去には膨大な費用と時間が必要となる。このような地下水中の汚染物質の移行を予測するには、元素の地下水中で挙動を正しく把握する必要がある。地下水の流動については、主に水理学的モデルから、その流動速度や方向が推定されてきた。これに対して、元素の濃度や同位体比は、水理学的モデルとは独立した制約を地下水流動に与えられる。特に同位体比は天水希釈の効果を受けず保存性が高いため、放射性核種の ^3H や ^{14}C からは地下水の年代が、水の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ やD/H比からは地下水の起源推定が可能であり、盛んに研究が行われている。

このように地下水の主成分元素に由来する同位体が従来から指標として利用されてきた一方で、地下水中に溶存する微量元素の高精度同位体分析は容易ではなく、金属元素同位体を利用した地下水流動の研究例はあまり多くない。しかし近年、アルゴンプラズマをイオン源とした同位体分析用の質量分析装置の普及により、金属元素についても迅速で高精度な同位体測定が可能となり、様々な地球科学分野で利用されはじめており、本研究ではこの手法を地下水研究に適用する。リチウム(Li)やウラン(U)の同位体は、岩石風化や土壌生成に関与する化学反応を推定する指標として、河川水の分析に利用されつつあるが、地下水の流動状態の把握に金属元素の高精度同位体分析を利用した例はほとんどない。研究代表者は、さまざまな金属元素の高精度同位体分析を通して、新たな地球化学的な同位体指標としての可能性を複数提案している。とくに近年研究を進めている海水や温泉水、河川水などの流体中の同位体分析で得られた研究成果をもとにして、 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を新たな同位体指標として、地下水流動・水質解析研究への利用を試みる。

2. 研究の目的

地下水の流動方向に沿った溶存リチウム・ウランの同位体比変化に注目し、ほかの含有微量元素濃度やpH、Ehなどの観測値の変化との相関関係から、地下水流動を把握する新たな金属元素同位体指標としての有用性を検証する。不飽和帯中を流動する地下水の流動方向の推定に関しては、極微量に溶存するLiイオンのうち、 ^6Li が ^7Li に対して選択的に帯水層の粘土表面に吸着され、 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 比が流動に伴い上昇する傾向があることを利用する。さらに、地下水への海水や深部起源流体などのわずかな混入の検出に、リチウムとホウ素(B)の同位体比($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$)を用いる研究が報告されている。両元素の同位体比は値(^7Li と ^{11}B)として-5%から+30%程度の幅広い値をとるために起源推定に有用であり、両元素同位体の挙動を比較しながら議論するために、Liに加えてBの同位体比も分析して解析に用いる。

また、Uは地球表層に微量に存在するアクチノイド元素であり、天然には半減期の長い放射性同位体である ^{238}U と ^{235}U に加えて、 ^{238}U の壊変の過程でできる ^{234}U が極微量に存在する。 ^{234}U の半減期は ^{238}U の半減期よりも数桁短いため、数百万年以上にわたり閉鎖系にある試料は放射平衡($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が時間変化に依らず一定の値をとる)の状態にある。しかし、天然の系では放射平衡に達していない例が複数存在する。地下水中に溶存するウランもその一例であり、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の値は地下水ごとに異なることが予想されるため、地下水流動の解析のための同位体指標としての利用が提案されている。日本のような若い基盤岩中を流動する地下水において、この手法の適用性を検証する。

3. 研究の方法

主な研究対象地域は、熊本市を中心とする阿蘇山西麓域である。熊本市周辺地域は阿蘇山西麓域から涵養した豊富な地下水を利用して、飲用水源のほぼ100%を地下水で賄っている国内随一の地下水都市域である。そのため地下水の質や量などの管理は重要であり、その保全のために多くの観測井戸が存在し、水位や水質など様々なデータが継続的に観測されている。当該地域では高度経済成長期以降、硝酸性窒素濃度の上昇が顕著化しており、その混入源を特定するために地下水の起源や流動様式を詳細に把握する研究が進められている。本研究では、熊本市及び周辺地域における地下水試料を対象にLi、B、Uの濃度と同位体比の測定を主要溶存イオン濃度や水の酸素・水素同位体比の分析とともにを行い、水文学的に決定されている地下水流動方向に沿った、各元素の濃度や同位体比の増減や変動幅についての傾向の解析を行った。

また、2016年4月に発生したM7.3の熊本地震により湧水の枯渇や地下水の混濁などの現象が認められたため、熊本地震に伴う水質の変化についても各元素の濃度と同位体比から検討を行った。

同位体分析のための化学的前処理については、U溶存濃度の低い還元的な地下水においても $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比測定を可能にするために、化学分離法を最適化し、実際の地下水試料の同位体分析を行った。最も還元的な地下水の例ではウラン濃度が1ppt以下と非常に低くなることが報告されており、10リットルを超える大量の地下水試料の処理が必要となる。そこで、従来から普遍的に利用されている鉄共沈法を用いた主要溶存イオンの除去法について、還元的で溶存炭酸濃度が高い地下水へ適用するための手法の最適化を行った。

4. 研究成果

熊本市内とその周辺域について、季節ごとに複数回採水した地下水試料中の微量元素濃度と同位体比の測定結果を、水文学的に推定された地下水流動方向を考慮しながら、測定値の増減や変動幅についての傾向を解析した。その結果、アルカリ金属元素は流動方向にそって徐々に増える傾向が観測された。一方でアルカリ土類金属元素にはこのような傾向は認められず、比較的一定した値を示した。Li 濃度は流動方向に沿って増加し、B 濃度は比較的均一な値をとった。さらに、阿蘇山西麓域での広域的な U 濃度変化の解析では、酸化還元電位の変化とともにウラン濃度が減少する傾向が認められた。これは U が易溶性の U(VI) から難溶性の U(IV) へと価数変化することに伴う水への溶存挙動の違いを反映していると考えられ、地下水流動の方向と相関があった。

各元素の同位体比の測定結果の解析では以下のような傾向が認められた。まず、地下水流動の最下部の有明海に面した沿岸域では、地下水流動の停滞が認められ、地下水の還元化に伴う有害元素の土壌から地下水への溶出が確認されている。沿岸域での Li および B 濃度と同位体比を用いた解析では、沿岸域での地下水流動の方向に従った両元素濃度の増加と両 値の上昇が認められた。このことは、高い両 値をもつ海水に由来する成分の地下水への付加を示唆している。

当該地域の地下水の採水と化学分析に合わせて、阿蘇山を源流として西方に流動し有明海へと流出する一級河川の白川についても、河川水の採水と同様の化学分析を行った。分析結果と周囲の地下水データとの比較から、一部の地下水において白川からの涵養が認められた。

広域的な Li と B の同位体比分析では ${}^7\text{Li}$ 値は $-2.6 \sim +44.0\%$ 、 ${}^{11}\text{B}$ 値は $-1.4 \sim +30.9\%$ の値をとった。北部および沿岸部は両元素の 値が高く、降雨も含めた海水に由来する成分を多く含む可能性がある。これは主要溶存成分の濃度分析結果からの推測を支持するものであった。また中央部および東部の地下水の多くは ${}^7\text{Li}$ 値が約 $+8\%$ 、 ${}^{11}\text{B}$ 値が約 $+4\%$ を示したため、これらの値は、この地域の帯水層を構成する火砕流堆積物と地下水の間での両元素の同位体交換反応の結果として得られたものであると推測した。

熊本地震に伴う、起源を異にする地下水の新たな流入の可能性を調べるために、地震前後の試料の分析値を比較した。ほとんどの地点で地震前後での大きな変動は認められなかったが、1 つの深井戸でわずかな Li と B 濃度の上昇および数%の ${}^7\text{Li}$ 値と ${}^{11}\text{B}$ 値の低下がみられた。両元素の濃度と同位体比の変化傾向の解析結果から、この地点は熊本地震を引き起こした布田川断層の延長上に位置するため、断層の割れ目を通して低い ${}^7\text{Li}$ 値と ${}^{11}\text{B}$ 値を持つ深部起源流体が、地震に伴って数%混入したと解釈することができる。

地下水の U 同位体分析については、実際に還元的な地下水試料を用いて、鉄共沈法と陰イオン交換法により主要溶存イオンを除去したのち、得られた分析試料について ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ 同位体比を質量分析法により測定した結果、約 0.1% の繰り返し再現性が得られた。従来のアルファ線計測で得られる ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ 同位体比の再現性は数% であるため、一桁以上精度が向上した。同位体比分析の結果、地下水の採水深度ごとに ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ 同位体比は異なった値をもち、溶存ウラン濃度とは逆相関の傾向があった。 ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ 同位体比を、異なる起源をもつ地下水同士の混合などの新たな地下水流動解析のための同位体トレーサーとして利用できる可能性が示唆された。

${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ 同位体分析のための従来の化学的前処理法では、地下水の pH を酸性にして加熱し、溶存炭酸を追い出す作業が行われているが、加熱に代えて、超音波脱気と真空脱気を組み合わせることで、大量の地下水試料についても迅速に溶存炭酸濃度を下げられ、その後の化学処理にすばやく移ることが可能になった。

以上の分析結果から、地下水中に微量に溶存するリチウムとウランの濃度と同位体比の変化は、地下水流動（地下水の起源や混合）や地下水水質の解析に有用であることが示唆された。地下水は、涵養から流出まで数年から数千年の時間がかかるため、汚染物質が一度混入すると、その除去には膨大な費用と時間が必要となる。熊本市域地下水の例では、上昇傾向にあった硝酸性窒素の濃度は、さまざまな努力により近年減少傾向に向かっているが、その混入起源物質や混入域の特定には完全には至っていない。このような地下水中に混入した人為起源物質の移行を把握し、さらに元素の地下水での挙動を正しく把握するために、本研究で確立した溶存微量元素の同位体指標による地下水流動の解析は、有用であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Hosono, T., Yamada, Y., Manga, M., Wang, C.-Y., Tanimizu, M.	4. 巻 11
2. 論文標題 Stable isotopes show that earthquakes enhance permeability and release water from mountains	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41467-020-16604-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Ide, K., Hosono, T., Kagabu, M., Fukamizu, K., Tokunaga, T., Shimada, J.	4. 巻 583
2. 論文標題 Changes of groundwater flow systems after the 2016 Mw 7.0 Kumamoto earthquake deduced by stable isotopic and CFC-12 compositions of natural springs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Hydrology	6. 最初と最後の頁 124551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanimizu, M., Nagaishi, K., Ishikawa, T.	4. 巻 34
2. 論文標題 A rapid and precise determination of boron isotope ratio in water and carbonate samples by multiple collector ICP-MS	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 667-674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2116/analsci.18SBP05	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Taniguchi, M., Burnett, K., Shimada, J., Hosono, T., Wada, C.A., Ide, K.	4. 巻 7
2. 論文標題 Recovery of lost nexus synergy via payment for environmental services in Kumamoto, Japan	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Environmental Science	6. 最初と最後の頁 28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 若木重行、川合達也、永石一弥、石川剛志	4. 巻 27
2. 論文標題 多段抽出クロマトグラフィーを利用した地質試料に対するSr-Nd-Pb逐次化学分離法	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 JAMSTEC Report of Research and Development	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.5918/jamstecr.27.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nakagawa Kei, Amano Hiroki, Takao Yuji, Hosono Takahiro, Berndtsson Ronny	4. 巻 550
2. 論文標題 On the use of coprostanol to identify source of nitrate pollution in groundwater	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Hydrology	6. 最初と最後の頁 663 ~ 668
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.05.038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計16件(うち招待講演 1件/うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Hosono, T., Manga, M., Wang, C.-Y., and Working Group of Japanese Association for Groundwater Hydrology
2. 発表標題 Coseismic hydroenvironmental changes in response to 2016 Mw 7.0 Kumamoto crustal earthquake, southern Japan: insights from multidisciplinary approaches
3. 学会等名 AGU Fall Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Okamura, K., Hosono, T., Romero-Mujalli, G., Amann, T., Louvat, P., Hartmann, J.
2. 発表標題 Distribution and formation of highly saline water in the northwest plain of Aso caldera, south Japan
3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 若木重行、手塚勇輝、宮崎隆、堀川恵司
2. 発表標題 海水Ba安定同位体組成の高精度分析法の開発
3. 学会等名 2019年度日本地球化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sugimoto, N., Hosono, T., Tanimizu, M.
2. 発表標題 B-Li isotope systematic of groundwater for water flow proxy
3. 学会等名 Resources for Future Generations 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sugimoto, N., Sakiyama, M., Hosono, T., Tanimizu, M.
2. 発表標題 Trace of anthropogenic nitrate in groundwater by isotopic proxies in Kumamoto area
3. 学会等名 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Boateng, D., Hosono, T., Okumura, A., Sakiur Rahman, A.T.M., Shimada J.
2. 発表標題 Deciphering downward movement of nitrate through volcanic unsaturated formation using high composition ^{15}N and ^{18}O tracers
3. 学会等名 45th IAH Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sakiur Rahman, A.T.M., Hosono, T., Tawara, Y., Boateng, D., Shimada, J.
2. 発表標題 Fully Coupled Surface and Subsurface Flow Simulation with Model Validation Using Stable Isotopes and Tracer of Kumamoto Region in Japan
3. 学会等名 45th IAH Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉本直人、先山正祐、細野高啓、谷水雅治
2. 発表標題 11B- 7Li 同位体指標を用いた地下水の起源推定と熊本地震の影響評価
3. 学会等名 2018年度日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sugimoto, N., Tanimizu, M., Hosono, T.
2. 発表標題 微量元素濃度組成と金属元素同位体比からみた熊本地域地下水の地域的特徴と熊本地震による影響評価
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮越昭暢、谷口真人、井手浄、奥村梓、利部慎、細野高啓、嶋田純
2. 発表標題 地下温度の繰返し測定による熊本地域の地下水流動変化の検討 - 2017・2018年測定値と過去データの比較
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sugimoto N., Hosono T., Tanimizu M.
2. 発表標題 Origin of groundwater in Kumamoto city estimated from multiple stable isotope proxies (B, Li, O, H)
3. 学会等名 Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉本直人、細野高啓、谷水雅治
2. 発表標題 微量元素B,Liからみた熊本市地下水の起源解析
3. 学会等名 日本分析化学会66回年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉本直人、細野高啓、谷水雅治
2. 発表標題 阿蘇山西麓域における同位体指標B,Liを用いた地下水の起源推定
3. 学会等名 2017年度日本質量分析学会同位体比部会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 谷水雅治
2. 発表標題 環境試料の高精度ホウ素同位体比測定に関する分析条件の最適化
3. 学会等名 日本分析化学会66回年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Okumura A., Hosono T., Shimada J.
2. 発表標題 Behaviors of nitrate in unsaturated zone in groundwater recharge area in Kumamoto, southern Japan
3. 学会等名 44th IAH Congress Groundwater Heritage and Sustainability (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Okumura A., Hosono T., Shimada J.
2. 発表標題 Nitrate behaviors and its transportation time scale in unsaturated zone under farmlands with different fertilization log in Kumamoto region
3. 学会等名 European Geosciences Union General Assembly 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ホームページ等 プレスリリース(2020年6月2日) 「熊本地震後にみられた地下水位の異常上昇の原因 - 巨大地震による山体地下水の解放を捉えた!」(熊本大学・関西学院大学共同発表) https://www.kwansei.ac.jp/news/detail/4126</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	細野 高啓 (Hosono Takahiro) (30367065)	熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・准教授 (17401)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	若木 重行 (Wakaki Sigeyuki) (50548188)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・技術研究員 (82706)	