

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：13301
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22510057
 研究課題名（和文）大深度掘削泉水を用いた高塩分熱水環境における天然放射性核種の挙動
 研究課題名（英文）Behavior of natural radionuclides in high saline underground waters from the deep wells
 研究代表者
 山本 政儀（YAMAMOTO MASAYOSHI）
 金沢大学・環日本海域環境研究センター・教授
 研究者番号：10121295

研究成果の概要（和文）：

大深度掘削 NaCl 型温鉱泉水でラジウムが高濃度になる成因解明を目指した。具体的には、日本海に面する石川県から北海道にいたる深部 NaCl 型地下熱水を採取し、試料の化学成分、水素・酸素同位体、U、Th、Ra 同位体、さらに掘削コア岩石試料の測定を行った。その結果、①Ra 濃度と塩分との正の相関、②水相中への Ra 供給は岩石表層の親核種の α 壊変に伴う α 反跳に支配されていること、更に③溶解した Ra は塩分が高いと保存性として存在することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Radium isotopes (^{226}Ra and ^{228}Ra) were measured for Na-Cl type groundwater samples collected from Hokkaido, Aomori, Akita and Yamagata Prefectures in Japan. The ^{226}Ra contents varied in the wide range from 9 - 5000 mBq kg⁻¹ and their values were roughly correlated to the total dissolved solid (TDS). Activity ratios of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ in groundwater ranged from 0.3 - 4.2 and most of them clustered around those of $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ of common rocks in Japan. These observations agreed well with the previous results from Ishikawa, Toyama and Niigata Prefectures, and, overall, indicated that Ra was mainly transported into the groundwater by α -recoil process and its concentration in groundwater was constrained by adsorption-desorption reaction depending on salinity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：天然放射性核種、大深度温鉱泉、高塩分地下水、ラジウム、ウラン

1. 研究開始当初の背景

掘削技術の進歩により、陸域で1000m級の大深度掘削が可能になり、日本列島の平野部の地下には、深層熱水地下水と呼ばれる高塩分の水が貯留されていることが分かってきた。諸外国では、高塩分をもつ塩水中に非常に高濃度の ^{226}Ra 同位体が見出されている。そこで、数年前から、大深度掘削井から得られる高塩分深層熱水に興味を持ち、北陸の沿岸地域を中心に1000m級の大深度掘削井から湧出する温泉水中の天然放射性核種（ウラン(U)、トリウム(Th)、ラジウム(Ra)同位体)の測定を継続してきた。その結果、Ra同位体を高濃度(>1 Bq/kg)（放射能温泉としての定義： $^{226}\text{Ra} \geq 0.37 \text{ Bq/kg}$ ）に含む温泉水を数多く新規に見出し、ウラン鉱床の無い沿岸の平野部の温鉱泉でこのような値が検出されることは極めてまれであるため、その成因解明が、放射能温泉探査のみならずU,Thを含むRaのホットアトム反跳化学、岩石-高塩分熱水反応に絡む物質循環研究、高レベル放射性廃棄物地層処分の長期挙動解明のナチュラル・アナログ研究にも役立つのではないかとこの着想に至り研究を進めてきた。

2. 研究の目的

温鉱泉水中の放射性核種については、火山地域に胚胎する温泉を中心に数多くの研究がなされてきたが、平野部の高塩分深層熱水に絡む放射能研究は皆無である。本研究では、上記の経緯を踏まえ、高塩分深層熱水が何故高濃度にRa同位体を含むのかの普遍性と成因を解明することを第一の目的とした。一般に、水相中のRa同位体は主として①溶存親核種の壊変、②帯水層岩石の溶解、③岩石表層の親核種の α 壊変に伴う α 反跳、④岩石表層の吸着・脱離反応、⑤沈殿反応により支配される。具体的には、日本海に面する石川県から北海道にいたる深部NaCl型熱水を採取し、試料の化学成分、水素・酸素同位体、U、Th、Ra同位体、さらに掘削コア-岩石試料の測定をおこない、上記①~⑤を検討し、高濃度Ra温泉の成因解明を目指した。本研究は、U,Thを含むRaのホットアトム反跳化学、岩石-高塩分熱水反応に絡む物質循環研究、高レベル放射性廃棄物地層処分の長期挙動解明のナチュラル・アナログ研究への貢献が期待できる。

3. 研究の方法

日本海に面する石川、富山、新潟、山形、秋田、青森、北海道西部を中心に、主として1000m以深から湧出する温泉水に着目して試料水を採取した。試料水は源泉付近から採水を行い(計100地点以上)、現地でも温度、pHを測定した。温泉水20Lを用いてU,Ra同位体

をFe, Ba共沈にて分離・精製し、 α 線および γ 線測定によりU,Ra同位体を定量した。また、別途採水した温泉水100mLを用いてイオンクロマトグラフと安定同位体比用質量分析計(富山大学 張研究室)により主要溶存イオン濃度と水素・酸素安定同位体比を測定、0.1M硫酸とメチルクレゾールを用いてpH4アルカリ度を測定した。掘削カッティングスを用いた抽出実験は、試料10gを希酸(0.5M塩酸300mL)で15分間超音波振盪で反応させ、抽出相と残渣を分離して、それぞれの放射能を測定した。またRaの吸着実験はバッチ法にて、鉱物試料(モンモリロナイト、カオリナイト、ゲータイト)0.01gにNaCl溶液(0.001M, 0.01M, 0.1M, 0.5M, 1.0M)30mLを混合し、 ^{226}Ra トレーサーを添加して2日間反応させた後に溶液を分離し、 γ 線測定にて吸着量を測定して、分配係数 K_d 等を算出した。

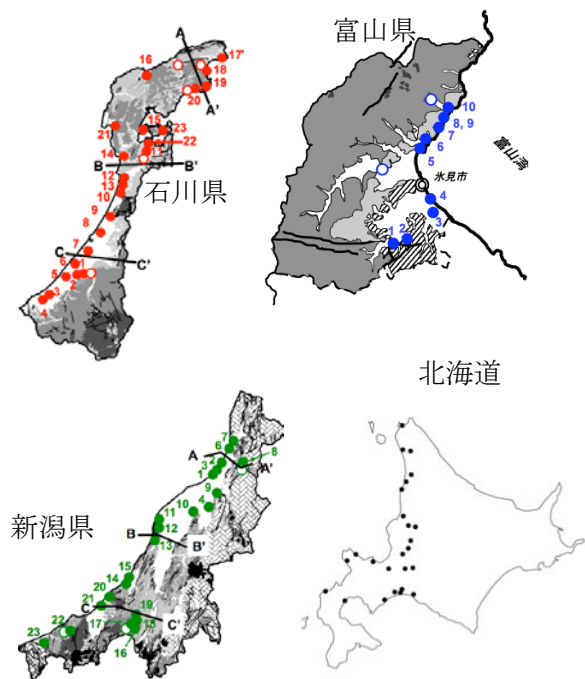


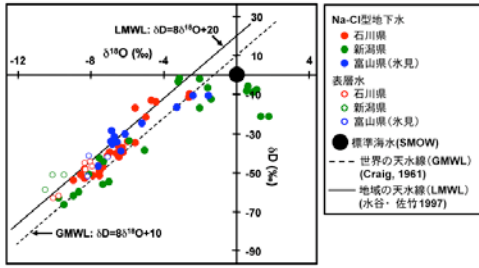
図1. 温泉水のサンプリング地点

4. 研究成果

(1) 温泉水の特徴

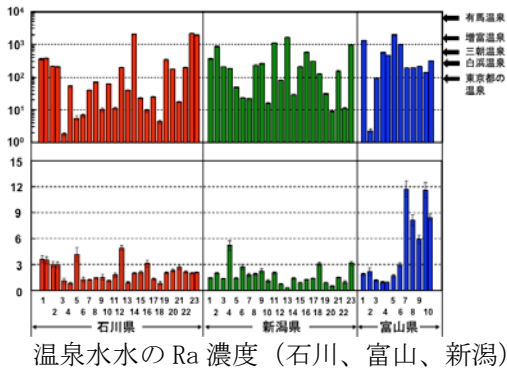
採取した全ての温泉水について主要溶存イオン濃度と水素・酸素安定同位体比を測定した。石川、富山、新潟の例を下図に示す。得られた温泉水は天水と海水の混合に由来すると考えられ、その化学組成と海水との比較より、大部分の温泉水は天水と海水または化石海水の混合に由来することが判明した。

δD - δ¹⁸Oの関係

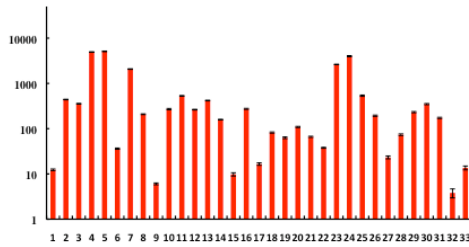


(2) Ra 濃度について

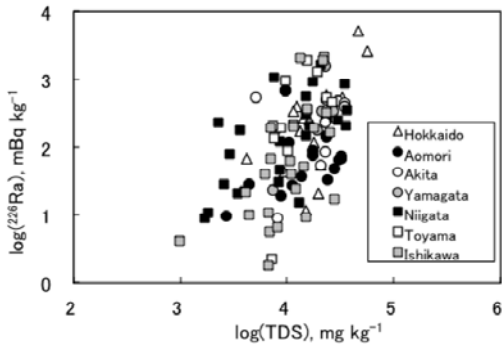
石川、富山、新潟、北海道から採取した温泉水の Ra-226 および Ra-228/Ra-226 放射能比を下記に示す。Ra-226 濃度は、非常に幅広い濃度範囲で分布し、北海道の神恵内温泉においてこれまでの研究を含めた中で最高の 5097 mBq/kg の値を得た。ウラン鉱床や火山性に関係なく沿岸や平地で高い Ra-226 濃度の熱水が点在していることが明らかになった。TDS と Ra 濃度には正の相関がある。



温泉水水の Ra 濃度 (石川、富山、新潟)



温泉水の Ra 濃度 (北海道)

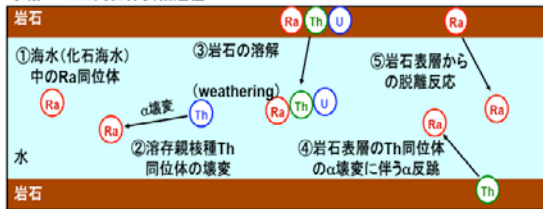


Ra 濃度と TDS (全溶解物質質量) との関係

(3) 高濃度 Ra 温泉の成因解明

一般に、水相中の Ra 同位体は主として①溶存親核種の壊変、②帯水層岩石の溶解、③岩石表層の親核種の α 壊変に伴う α 反跳、④岩石表層の吸着・脱離反応、⑤沈殿反応により支配される。①の溶存親核種については、Ra の親核種である Th は中性溶液中では Th(IV) で不溶性であるため、その寄与は少ないと考えられる。²²⁶Ra の半減期(1600 年)は地球化学的に見ると短いため、Ra 同位体は絶えず岩石から供給されていると考えられ、主として②岩石の溶解と③ α 反跳が寄与しているものと思われる。年代の古い地下水を考えた場合、水相中への Ra 供給が帯水層岩石の溶解が主であるとすると、水相中の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 比は帯水層岩石の放射能比に 0.0036(²²⁸Ra と ²²⁶Ra の半減期の比)を乗じた値になるのに対し、α 反

水相へのRa同位体供給過程

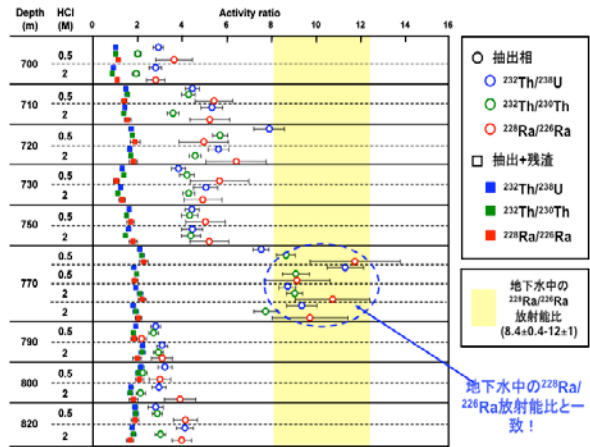


地下水中の²²⁸Ra濃度および²²⁸Ra/²²⁶Ra放射能比の両方を説明できるメカニズムは？

跳が主であるとすると、帯水層岩石と水の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 比がほぼ等しくなる。

① 富山・氷見の温泉井のボーリングコアを用いてのリーチング実験

希塩酸による抽出結果・・・Th系列/U系列放射能比



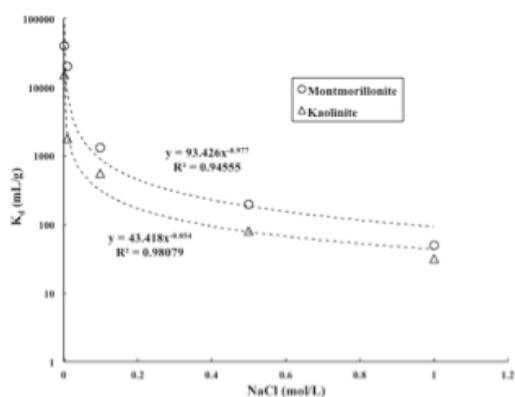
地下水中の²²⁸Ra/²²⁶Ra放射能比 (8.4±0.4-12±1) 地下水中の²²⁸Ra/²²⁶Ra放射能比と一致!

氷見の温泉の温泉水とバルクでの掘削カッティングス試料の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 比はそれぞれ 1-2、約 10 であり、温泉水のほうが非常に高い値である。このことは、水相中への Ra 同位体の供給は帯水層岩石の溶解では説明できず、岩石表層の親核種の α 壊変に伴う α 反跳に支配されていることを示唆する。さらに、抽出実験から、いくつかの抽出相の放射能比(²³²Th/²³⁰Th, ²³²Th/²³⁸U)がバルク岩石

と比較して、水相中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比に近い値となっており、 α 反跳による Ra の供給を考えると、全岩石で考えるよりも α 反跳に寄与し得るような岩石表層（表面コーティング層）の値を考えたほうが調和的な結果が得られることが明らかとなった。

(4) 岩石表層の吸着・脱離反応

Ra と鉱物試料を用いた吸着実験では、ゲータイトへの Ra の吸着はほとんど見られないが、モンモリロナイト・カオリナイトについては分配係数 K_d は塩分が低いと大きく、逆に塩分が高くなると K_d が小さくなった(下図)。 K_d を塩分の関数でフィッティングすると、 K_d は塩分に反比例することが明らかとなった。結果として、高塩分地下水では、Ra は鉱物等に吸着せず、保存性として振る舞うことが判明した。



カオリナイト、モンモリロナイトへの Ra 吸着の塩分依存性

(5) 温泉水からの Ra 除去-沈殿反応

沈殿反応による Ra の除去の検討のため、硫酸イオンと塩化物イオンの比を海水の比と比較し分類した。TDS と ^{226}Ra の関係では硫酸イオンが未検出のものでは比較的良い相関にあるのに対し、硫酸イオンが含まれるものは未相関であることが分かった。また、Ba と ^{226}Ra の関係においても硫酸イオンが未検出のものは比較的良い相関関係にある。これは硫酸イオンが含まれる温泉水では汲み上げる過程で温度・圧力の変化により溶解度の低い鉱物(たとえば BaSO_4)等に Ra が共沈除去され、本来の深層下での組成を反映していない可能性が考えられる。いずれにしても、硫酸イオンの有無が ^{226}Ra 濃度に大きく寄与している可能性がある。

深層熱水地下水と呼ばれる高塩分の水中での天然放射性元素、特に Ra を中心に平野部や沿岸地域で何故、高濃度の Ra 温泉が出現するのかの普遍性と成因解明を目指して取り組み、おおよそのメカニズムが解明できた。

今後も、継続しながらモデルの構築を進めたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1) Tomita, J., Satake, H., Fukuyama, T., Sasaki, K., Sakaguchi, A., Yamamoto, M.: Radium geochemistry I Na-Cl groundwater in Niigata Prefecture, Japan (査読有), J. Environmental Radioactivity, 101, 2010, 201-210.

DOI: 10.1016/j.quaint.2010.02.007

2) Yamamoto, M., Sakaguchi, A., Kofuji, H.: Uranium in acidic mine drainage at the former Ogoya Mine in Ishikawa Prefecture of Japan (査読有), J. Radioanal. Nucl. Chem., 283, 2010, 699-705.

[学会発表] (計 4 件)

1) 高田貴裕、山本政儀、長尾誠也、玉村修一、佐々木圭一、張 勁、秋田藤夫、高塩分温鉱泉中のラジウム同位体の挙動、第 65 回温泉科学会、登別温泉、北海道、2012/9/26-29。

2) 高田貴裕、山本政儀、富田純平、長尾誠也、玉村修一、富田純平、張 勁、秋田藤夫、高塩分温鉱泉のラジウム同位体、第 53 回放射化学討論会、長野、2011/9/20-22。

3) 高田貴裕、山本政儀、長尾誠也、玉村修一、張 勁、秋田藤夫、高塩分温鉱泉のラジウム同位体-北海道西部の大深度掘削泉を中心に、第 64 回温泉科学会、有馬温泉、2011/9/7-9。

4) 玉村修司、高田貴裕、長尾誠也、山本政儀、Ra-226 の粘土鉱物粒子に対する吸着量の塩濃度依存性、日本鉱物科学会 2010 年年会・総会、島根大学、2010/9/23-25。

[図書] (計 1 件)

1) Tomita, J., Fukuyama, T., Sakaguchi, A., Nagao, S., Yamamoto, M.: Radium isotopes in Na-Cl type groundwater from the Japan Sea side of Japan, Central Japan. (査読有), Proceedings of the International Workshop on Low Level Measurements and its Application to Earth and Environmental Sciences (Edts. Yamamoto, M., et al.) ISBN 978-4-924861-23-7: 2010, p.185-190.

[その他]

ホームページ等
作成中

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 政儀 (YAMAMOTO MASAYOSHI)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・
教授

研究者番号：10121295

佐々木 圭一 (SASAKI KEIICHI)

金沢学院大学・文科系・准教授

研究者番号：50340021

張 勁 (CHOU KEI)

富山大学・理工学研究部・教授

研究者番号：20301822

(3) 連携研究者

無し