
日本温泉科学会奨励賞講演

温泉水中のラジウム濃度を測定する方法の開発

—野外調査への応用—

齊 藤 敬¹⁾

A Method for Determination of Radium Concentration in Hot Spring Water

—Application to the Field Works—

Takashi SAITO¹⁾

Abstract

The concentration of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the environmental water can be determined from the amount of radium isotopes recovered in the two successive batch operations using cation exchange resin. The radium isotopes are collected on the cation exchange resin by a successive collection procedures : the second collection procedure is applied to the same sample water after the removal of the resin in the first procedure. The concentration of radium isotopes in the sample water can be estimated from the amount of radium isotopes recovered in the two operations by calculation. The amount of ^{226}Ra and ^{228}Ra on the resin are obtained by a γ -ray spectrometry for the 352 keV γ -ray from ^{214}Pb and for the 911 keV γ -ray from ^{228}Ac , both in radioactive equilibrium, respectively. The present analytical method is applicable to 10 L of sample water having ^{226}Ra concentration of larger than 10 mBq/L and is also applicable to the ordinary underground water of less than 1 mBq/L by use of 50 L of sample water.

Key words : radium, radioactivity, radium isotopes, gamma-ray spectrometry, cation exchange resin

要 旨

本研究では環境水のラジウム同位体を迅速に分離定量する新しい方法を開発することを目的とした。陽イオン交換樹脂を用い、バッチ法の連続回収操作を行うことにより、野外調査中に簡単な操作で大量の試料水からラジウムを迅速に分離し、回収されたラジウムのみを実験室に持ち帰り、ガンマ線スペクトロメトリーにより、 ^{226}Ra では ^{214}Pb の352 keVのガンマ線、 ^{228}Ra では ^{228}Ac の911 keVのガンマ線をそれぞれ測定し、得られたラジウム量から計算でラジウム濃度を推定する新しい分析方法を開発した。本方法を用いれば、 ^{226}Ra 濃度として、10 Lの試料

¹⁾ 大阪大学安全衛生管理部 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-1. ¹⁾ Department for the Administration of safety and Hygiene, Osaka University, 1-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan.

水を用いれば 10 mBq/L 程度, 50 L の試料水を用いれば 1 mBq/L 以下のラジウムの定量が可能になった。

キーワード：ラジウム, 放射能, ラジウム同位体, ガンマ線スペクトロメトリー陽イオン交換樹脂

1. はじめに

天然に存在するラジウムの同位体はウラン系列核種である ^{226}Ra (半減期: 1,600 年), トウリウム系列核種である ^{228}Ra (半減期: 5.75 年), ^{224}Ra (半減期: 3.66 日) および, アクチニウム系列核種である ^{223}Ra (半減期: 11.4 日) の 4 核種が存在する。これらの同位体は半減期に大きな差があるため, 温泉水, 環境水中のラジウム同位体比, 特に半減期の比較的長い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ を観察することにより, 地球化学的な知見を得られる可能性がある。そこで, 本報では環境水中のラジウム同位体を迅速に分離定量する方法を開発し, さらに水文学的な知見を得る研究の一環として分離したラジウムの同位体比を観測することを目的とした。

これまで, 環境水中のラジウム (主に ^{226}Ra) を分離・定量方法はいくつか報告されている。

- ① 試料水中のラジウムを炭酸バリウム, 二酸化マンガン, 炭酸カルシウムなどと共沈させた後, 沈殿を塩酸で溶解し, これからラジウムを分離してアルファ線スペクトロメトリーにより測定する (岩崎, 1969)。
- ② 試料水のラジウムを塩化バリウム水溶液と硫酸アンモニウム水溶液を加えて生じる硫酸バリウムと共沈させ, 分離した沈殿を EDTA・4Na 水溶液を加えて溶かし, 約 1 ヶ月放置してラジウムとそれから生じたラドンとが放射平衡に達するのを待った後, ラドンを液体シンチレーションカウンタにより測定する (金井ら, 1990)。
- ③ 試料水に塩酸を添加して酸性にした後ラジウムの混入が無視できるバリウム試薬から調整した Ba^{2+} と飽和硫酸アンモニウムを加え, 溶液中のラジウムを硫酸バリウムと共沈させた後約 1 ヶ月放置し, 沈殿中のラジウムと娘核種の ^{214}Pb とが放射平衡に達してから, 沈殿をガンマ線スペクトロメトリーにより測定する (山本ら, 1994)。
- ④ 試料水を蒸発乾固させ, 蒸発残留物をガンマ線スペクトロメトリーにより測定する (佐藤ら, 1975)。
- ⑤ 試料水を 7~10 日間密封放置した後, ラドンを液体シンチレーションカクテル溶液に捕集し, 液体シンチレーションカウンタにより測定を行う。測定されたラドン量に対し, 試料水を放置した時間に応じビルドアップしてくるラドン量からラジウム量を推定する (堀内ら, 1979)。
- ⑥ クロム酸ナトリウムを用いて試料水中のラジウムを ^{226}Ra -free のバリウムと共沈させ, その沈殿を塩酸で溶解し, 陰イオン交換によってクロム酸イオンを除去する。流出液を蒸発乾固させ CyDTA で溶解した後, 陽イオン交換樹脂によってバリウムを除去する。このラジウムフラクションから電着法により線源を作成し, アルファ線スペクトロメトリーにより測定する (Yamamoto *et al.*, 1989)。
- ⑦ 大型のマリネリビーカーに試料水を密封し, 試料水を直接ガンマ線スペクトロメトリーにより測定する (Salih *et al.*, 2000)。
- ⑧ 試料水をバブリングしてラドンを除去した後 1 ヶ月以上密封する。その後ビルドアップしたラドンをバブリングしてラドンガスモニターで測定する (Sapan *et al.*, 2001)。
- ⑨ 硫酸バリウムで共沈させた試料を硝酸溶液にし, Radium Rad DiskTMを用いて固相抽出を行い, Radium Rad DiskTMをガラス容器密封した後ガンマ線スペクトロメトリーにより測定す

る (Rihs and Condomines, 2002).

- ⑩ ラジウムの含有量が少ないバリウム試薬や重晶石を用いて、鉄と共にラジウムを共沈させ、得られた硫酸バリウムを強熱した後ガンマ線スペクトロメトリーにより測定する (富田ら, 2009; Tomita *et al.*, 2010).

また、鉱泉分析法指針 (環境省自然保護局, 2002) においては、鉱泉・温泉中のラジウム (^{226}Ra) の測定は、試料水中のラジウムを硫酸バリウムとともに共沈させ、放射平衡に達した ^{222}Rn とその娘核種を液体シンチレーションスペクトロメトリーによって測定する方法が推奨されている。

しかしながら、これらの共沈操作にしばしば用いられるバリウム試薬中には、微量のラジウムのコンタミネーションがある。Yamamoto *et al.* (1989) は、バリウム試薬中に含まれるラジウム量を測定しており、バリウム 1g 当たり 0.1~0.4 Bq/g 程度混在していると報告している。通常、共沈の操作には、数 100 mg のバリウム試薬が用いられており、これらのコンタミネーションは通常の地下水などラジウム濃度が 1 mBq/L 以下の極低濃度のラジウムを測定する際非常に大きな障害となる。さらに、極低濃度のラジウムを測定する場合、大量の試料水が必要であり、サンプリングを行う現地で、これらの前処理操作を行うことは困難であるために、数 10~数 100 L の試料水を実験室に持ち帰らなければならない。

そこで、陽イオン交換樹脂を用い、バッチ法の 2 回連続回収操作を行うことにより、野外調査中に簡単な操作で大量の試料水からラジウムを迅速に分離し、回収されたラジウムのみを実験室に持ち帰り、ガンマ線スペクトロメトリーによりラジウムの娘核種である ^{214}Pb の 352 keV, ^{228}Ac の 911 keV のガンマ線をそれぞれ測定することにより、樹脂に回収されたラジウム量から、ラジウム濃度を推定する分析方法の開発を試みた。まず、イオン交換樹脂によるラジウムの回収速度、試料水に対する共存イオンの影響、ガンマ線測容器の材質の選択等を確認し、ラジウム回収方法の開発を行った。その後、実試料を使って実験条件を変えた測定による定量値の比較や、本方法と他のラジウム測定法との比較・検討を行い、実際に温泉水や地下水中のラジウムの定量を行った。

2. 原 理

本研究では陽イオン交換樹脂のバッチ法の連続捕集操作によりラジウムの回収率を求め、計算によりラジウム濃度を推定する方法を用いる。バッチ法は一定量のイオン交換樹脂に一定量の試料溶液を加え両相が平衡に達したところで、分離・測定を行う方法である。この方法はカラムに詰めた樹脂に溶液を通すカラム法より、時間をかけずに大量の試料水から目的元素 (ラジウム) を分離することに適している。

ラジウムの量を C_0 、1 回目・2 回目の捕集操作により回収されたラジウム量を、それぞれ C_1 、 C_2 、回収率を α とするとき、以下の式が成り立つ。

$$C_1 = C_0 \cdot \alpha$$

$$C_2 = (C_0 - C_1) \cdot \alpha$$

$$\therefore \alpha = 1 - C_2 / C_1$$

$$C_0 = C_1 / \alpha = C_1 / (1 - C_2 / C_1)$$

これより、 C_1 、 C_2 のラジウム量を測定することによりラジウム量 C_0 が算出される。

しかし、これらの実験操作の過程において溶液の共存イオンの濃度や温度の条件が変化するため、厳密に言えば回収率 α は同じであるとはいえない。しかし、実験的には C_1 、 C_2 の α が同一であると仮定して濃度を求めても差し支えないことが確認された (詳しくは 3.2, 4.2 で述べる)。

3. 実 験

3.1 回収速度の測定

ラジウムの陽イオン交換樹脂への回収速度を求めるために、以下の実験を行った。なお、この実験ではラジウムの廃液を最小限にするため、ラジウムの代わりに性質がよく似ており、原子吸光度法などで容易に測定が可能なバリウムを用いた。

バリウムイオンを3~30 ppm を含んだ5~50 L の0.1 M 塩酸水溶液に対し、乾燥重量で約30 g のコンディショニング済みの陽イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8 (20~50 mesh) を用いて実験を行った。実験方法はバッチ法に加えて、カラムに詰めた樹脂にミニポンプで試料溶液を強制的に循環させることによりバリウムをイオン交換樹脂に捕集させた。経過時間ごとに試料溶液から一定量の溶液を抜き取り、0.1 M 塩酸で定量希釈し原子吸光度計にて測定した。

得られたバリウム濃度から、イオン交換樹脂に捕集されたバリウム量を逆算し、回収速度を求めた。バリウムの濃度と溶液量および回収方法は Table 1 の通りである。また、得られた回収速度曲線を Fig. 1 に示す。

Figure 1 の結果より、試料溶液が5 L 程度であればバッチ法で短時間で効率よくバリウムを回収できるが、50 L になるとバッチ法は困難となることがわかった。しかし、ポンプを用いた循環法を用いることにより50 L の試料でも30分で50%程度回収できることが確認された。この結果より、試料が10 L 程度と少ない場合はバッチ法、50 L を超えるような大量の試料を用いる場合はポンプを用いた循環法で回収した方が有効であることがわかった。

Table 1 Barium concentration, sample volume and collection methods used in the experiments.

Barium conc. (ppm)/Volume (L)	Collection method
30/5.0	Batch method
3.0/50	Batch method
3.0/50	Circulation method (6L/min.)

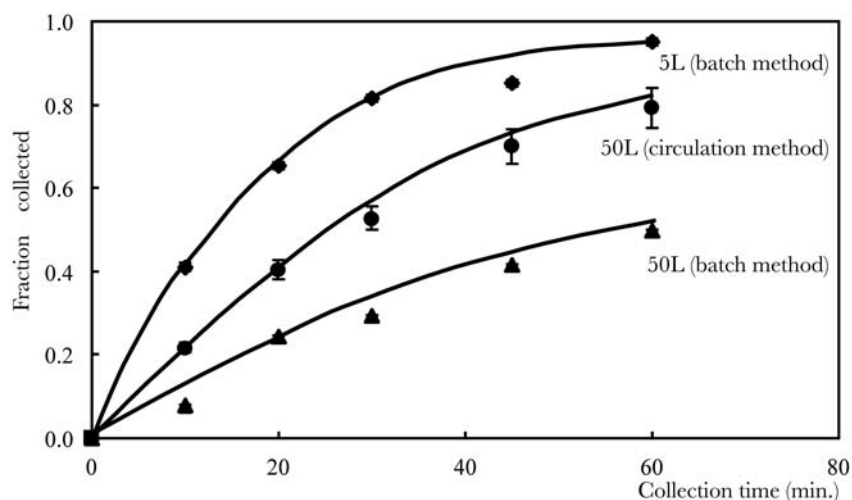


Fig. 1 Collection curve of barium ion onto cation exchange resin.

3.2 共存イオンの影響

通常の温泉水や地下水には、ラジウムのほかにも様々な共存イオンが存在する。それら中でラジウムの回収を妨げる可能性があり、しかも大量に存在するイオンとしては、カルシウムイオンおよび鉄イオンが考えられる。地質調査所による「日本の主要地熱地域の熱水の化学組成」(比留川ら, 1997)によると、 Ca^{2+} および Fe^{3+} の濃度が 500 ppm 以下のものは全体の 98% になる。これを参考にして、共存イオンが存在する場合に生じる試料水からのバリウムが回収される量の変化の大きさについて観察する実験を行った。

バリウムイオン 30 ppm を含む 0.1 M の試料水 5 L にカルシウムイオン、または鉄イオンを加え、カルシウムイオンが 250, 500, 750, 1,250 ppm の濃度となるように、また鉄イオンの濃度が 300, 650, 950, 1,600 ppm となるようにそれぞれ調整した。陽イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8 を 30 g 投入し、15 分攪拌 10 分静置し、溶液の一部を分け取り希釈したものを C_1 、樹脂を取り出した後に残った溶液に再び新しいイオン交換樹脂を 30 g 加えて同様の操作を行い、分け取った溶液を C_2 とした。 C_1 と C_2 を 3.1 と同様の条件でバリウムの濃度の測定を行い、樹脂への回収量 C_1' と C_2' を算出した。 C_1' と C_2' から計算して得られたバリウム濃度 C_c と検水の初濃度 C_0 との比較を行った。結果を Fig. 2 に示す。Figure 2 より濃度と C_c/C_0 とを比較したところ、カルシウムイオンは 1,250 ppm、鉄イオンは 650 ppm 程度存在していても問題なくバリウム濃度が算出されることが判明した。

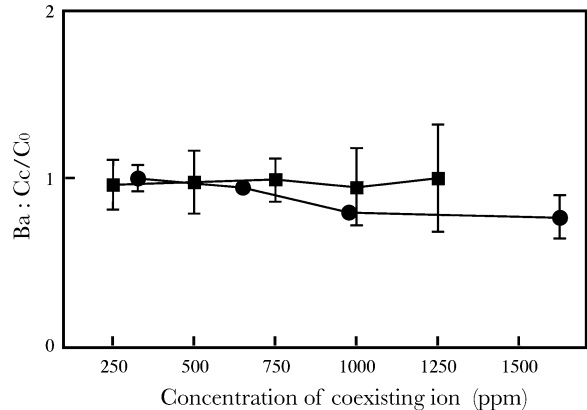


Fig. 2 Concentration of coexisting ions and ratio of C_c to C_0 .
 ■ : Ca^{2+} ; ● : Fe^{3+}

3.3 測定容器からのラドンの散逸

ラジウムの同位体 ^{226}Ra および ^{228}Ra は、天然の壊変系列であるウラン系列・トリウム系列に属している。ウランおよびトリウム系列の概略図を Fig. 3 に示す。

本研究ではラジウムの娘核種から放出されるガンマ線を測定することにより、ラジウムの濃度を測定する。しかし、 ^{226}Ra の娘核種である ^{214}Pb や ^{214}Bi を測定する際、 ^{226}Ra とこれらの娘核種の間には不活性気体であるラドン (^{222}Rn ; 半減期: 3.82 日) が存在しているため、もしラドンの一部が試料容器から逃逸すると ^{226}Ra - ^{214}Pb - ^{214}Bi の間で放射平衡 (永続平衡) が成立しない。このため、測定容器からラドンが逃逸しないように密封の仕方を工夫する必要がある。

そこで、3 種類の測定容器を用いラジウム試薬を吸着させたイオン交換樹脂を測定容器に充填し、それぞれの測定容器について密封法を変えて ^{226}Ra (186 keV) と ^{214}Pb (352 keV) と ^{214}Bi (609 keV) の放射能強度を測定し、放射能比 $^{214}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$, $^{214}\text{Bi}/^{226}\text{Ra}$ を求め、放射平衡が成立しているかどうか実験的検討を行った。

用いたラジウムは不純物としてラジウムが含まれる燐灰石から測定の妨害になる可能性のあるウランとトリウムを、陰イオン交換樹脂を用いて除去したものを使用した。ラジウムは陽イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8 に含浸させ、樹脂とともに測定容器に充填した。その後測定容器を密封し ^{226}Ra と ^{222}Rn が放射平衡に達するまで 30 日以上静置したものを HPGe ガンマ線スペクトロメータにて測定を行った。

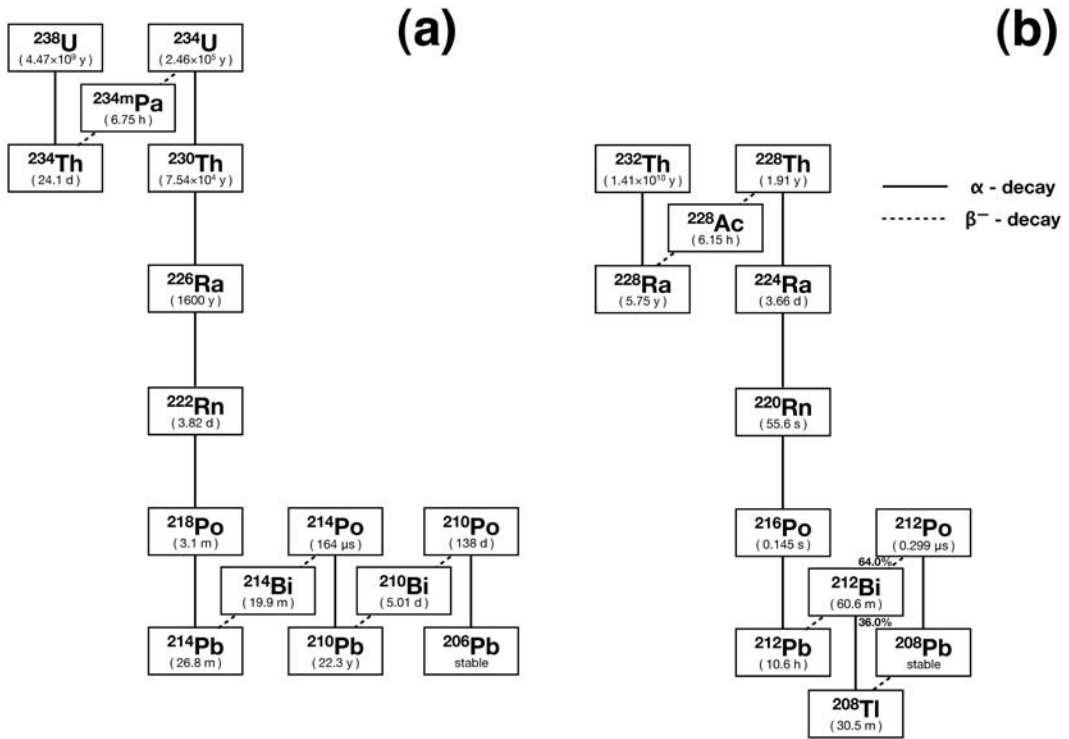


Fig. 3 Decay chains of uranium series (a) and thorium series (b).
(numerical data in parenthesis is half life)

測定容器と密封方法は以下の通りである。

- ① ポリプロピレン容器（直径：65 mm，高さ：15 mm，厚さ：1.0 mm）の容器と蓋をエポキシ系接着剤（Araldite[®]）とシリコンによって密封したもの。
- ② ガラスシャーレ（直径：70 mm，高さ：16 mm，厚さ：2.0 mm）の隙間をシリコン樹脂により充填して密封したもの。
- ③ ブリキ容器（直径：67 mm，高さ：15.5 mm，厚さ：0.25 mm）の蓋と容器の隙間を Araldite[®] で接着し密封したもの。

測定結果（Table 2）より，ポリプロピレン容器の場合は $^{214}\text{Bi}/^{226}\text{Ra}=0.8$ ，ガラスシャーレの場合は $^{214}\text{Bi}/^{226}\text{Ra}=0.3$ であり， ^{214}Bi の 609 keV のガンマ線と 1,120 keV のガンマ線とのサム効果の影響を考慮しても放射平衡には達していない。これは，ポリプロピレンの容器本体の壁を通して，あるいはガラスシャーレのガラスとシリコンの目に見えない隙間などからラドンが逃逸したためと考えられる。それに対し，ブリキ容器の場合， $^{214}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ， $^{214}\text{Bi}/^{226}\text{Ra}$ とも誤差の範囲で1となっており，放射平衡に達していることが確認された。これより，測定にはブリキの測定容器を使用することとした。

しかし，富田ら（2009）は硫酸バリウムとの共沈で回収したラジウムをポリエチレン袋に二重に密封した場合，ラドンの漏れがなかったことを報告している。これは，測定時の化合物が硫酸バリウムであり，さらに 600℃で強熱してあるため，硫酸バリウム内の結晶内からラドンが散逸しにくくなっていることが原因と考えられる。本実験法では，イオン交換樹脂にラジウムイオンが吸着したままであるため，ラドンの散逸が無視できないものになっているものと考えられる。

Table 2 Concentration of ^{226}Ra , ^{214}Pb and ^{214}Bi (in cps), and activity ratios of $^{214}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ and $^{214}\text{Bi}/^{226}\text{Ra}$.

Container	^{226}Ra (186 keV)	^{214}Pb (352 keV)	^{214}Bi (609 keV)	$^{214}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$	$^{214}\text{Bi}/^{226}\text{Ra}$
Polypropylene	2.28 ± 0.20	—	1.57 ± 0.03	—	0.69 ± 0.06
	2.12 ± 0.19	—	1.63 ± 0.03	—	0.77 ± 0.07
	1.22 ± 0.33	—	0.89 ± 0.04	—	0.73 ± 0.20
	2.12 ± 0.33	—	1.63 ± 0.33	—	0.77 ± 0.12
Glass culture dish	1.39 ± 0.12	—	0.52 ± 0.02	—	0.37 ± 0.04
	0.79 ± 0.10	—	0.06 ± 0.02	—	0.08 ± 0.02
Steel (Tin can)	0.89 ± 0.31	0.98 ± 0.05	0.88 ± 0.05	1.10 ± 0.39	0.99 ± 0.35
	5.21 ± 0.54	5.00 ± 0.10	4.38 ± 0.10	0.96 ± 0.10	0.84 ± 0.09
	3.60 ± 0.53	3.03 ± 0.08	2.72 ± 0.09	0.84 ± 0.13	0.76 ± 0.11
	0.87 ± 0.29	1.00 ± 0.05	0.93 ± 0.05	1.15 ± 0.39	1.07 ± 0.36

3.4 陽イオン交換樹脂による環境水中のラジウムの定量

環境水中のラジウム濃度の測定は、7地域 12種の温泉試料と地下水試料 1種類について行った。なお、温泉水試料については 5~10 L に対してバッチ法を用い、地下水試料については 50 L に対してポンプを用いた循環法を用いた。実験操作は以下の通りである。

- ① それぞれの試料に塩酸を添加し、0.1 M の塩酸溶液になるように調整した。
- ② 調整した試料水に乾燥重量で 30 g の陽イオン交換樹脂 Dowex 50W-X8 を投入し 15 分攪拌、10 分静置し樹脂を取り出した。この樹脂を C₁ resin とした。また、試料水が 50 L の場合は 30 g の樹脂をカラム (58 mmφ×8 cm) に充填しミニポンプで 6 L/min の流速で 30 分間試料溶液を循環させた。
- ③ 残った溶液に再び新しい陽イオン交換樹脂を加え、15 分攪拌、10 分静置し、樹脂を取り出した。この樹脂を C₂ resin とした。試料水が 50 L の場合も新しい陽イオン交換樹脂加えた後、②と同様に 30 分間試料溶液を循環させた。
- ④ ラジウムを捕集した樹脂は風乾させた後、3.3 で使用したブリキ製の測定容器に詰め、Araldite[®] で密封をしたのち、 ^{222}Rn が放射平衡に達するまで 1 ヶ月以上静置して保存した。
- ⑤ 静置後の試料は、ポリエチレン袋に入れ HPGe ガンマ線スペクトロメータで、 ^{226}Ra : 186 keV, ^{214}Pb : 352 keV, ^{214}Bi : 609 keV および ^{228}Ac : 911 keV のガンマ線を測定した。測定は 1~14 日間行い、得られた計数率を検出効率と分岐比で除し試料の放射能強度を求めた。
- ⑥ 得られた C₁, C₂ resin の放射能強度から回収率 α と C₀ を計算により求めた。なお、C₂ の放射能強度が検出限界以下の場合、 $\alpha = 1.00$ として計算をした。

3.5 液体シンチレーション法を用いた温泉水中の放射能強度の測定

本測定法で測定したラジウム濃度をクロスチェックするために、液体シンチレーション法を用いて試料水中の総放射能強度の測定を行った。液体シンチレーション法では、検出効率が高いことや吸収を無視できる等利点も多いが、エネルギー分解能がよくないため、複数のエネルギーを有したり複数の種類の放射線を放出する試料では、特定の核種からの放射線を分別して測定することは困難である。温泉水にはラジウムなどの他にも放射性核種が含まれており、その中でも特に顕著にみられる核種は ^{40}K (半減期: 1.23×10^9 年) である。しかし、天然のカリウム中に含まれる ^{40}K の存在比は一定であるため、温泉水中のカリウム濃度を測定すれば ^{40}K の放射能を見積もることができる。実験操作は以下の通りである。

- ① 試料水 500~1,000 mL を蒸発皿に入れ、ホットプレートで穏やかに蒸発乾固させた。
- ② 蒸発残留物を純水で溶かし、100 mL の液体シンチレーション用のバイアルに入れ、純水を加え 50 mL とした。
- ③ バイアルに乳化シンチレータ (INSTA-GEL PLUS) を 50 mL 加え、蓋で密封した状態でよく振とうさせ試料溶液とシンチレータを均一にさせた。また、純水 50 mL に INSTA-GEL PLUS を 50 mL 加えたバックグラウンド用の試料も同時に作成した。
- ④ バイアルを 30 日以上静置した後、液体シンチレーションカウンタ (応用光研 : S-1267) の Gain を ×5、波高分析器のダイヤル (lower level discriminator) を 40, 70, 100 channel (upper level discriminator : off) に設定し 1~2 時間測定を行った。
- ⑤ 得られた結果からバックグラウンドを差し引き、channel number と計数値とから片対数で一次直線式を作成し、0 channel に外挿した値を総計数値とし、検出効率、測定時間で除し総放射能を得た。
- ⑥ 中村ら (1988) の報告を参考に、点滴濾紙を用いた蛍光 X 線分析法により、環境水中のカリウムの定量を行い、温泉水中 ^{40}K の放射能を算出した。

4. 結果と考察

4.1 温泉水・地下水中のラジウム濃度

本方法で測定した、7 地点の 12 カ所の温泉水、および 1 地点の地下水中のラジウム濃度とラジウム放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ の結果を Table 3 に示す。Table 3 より、 ^{226}Ra 濃度として、温泉水試料では 10 L の試料水を用いれば 10 mBq/L 程度、地下水試料では 50 L の試料水を用いれば 1 mBq/L 以下のラジウムの定量が可能になることが明らかになった。また、過去の報告に見られるラジウム濃度とはオーダーレベルではほぼ一致しており、本方法を用いても問題のないことがあきらかになった。

Table 3 Concentration and activity ratios of radium and the progenies in environmental waters.

Sample	Volume (unit : L)	Concentration (unit : mBq/L)				Activity ratio ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ($^{228}\text{Ac}/^{214}\text{Pb}$))	Reported Conc. (unit : mBq/L)	
		Ra-226 (186 keV)	Pb-214 (352 keV)	Bi-214 (609 keV)	Ac-228 (911 keV)		Ra-226	References
Tamagawa	10	134±73	65±9	49±9	1190±40	18±3	55-270	Yokoyama (1955)
Sarugajo	10	100±45	41±3	43±4	—	—	6-110	Sato <i>et al.</i> (1975)
Masutomi 1	10	—	19±3	10±2	—	—	160-300	Horiuchi <i>et al.</i> (1978)
Masutomi 2	10	—	50±6	—	59±11	1.2±0.2	37±5	Yamamoto <i>et al.</i> (1994)
Masutomi 3	10	1780±1150	1070±90	1090±130	2270±140	2.1±0.2		
Arima 1	10	—	203±14	168±12	64±26	0.33±0.14	37-7750	Yokoyama (1955)
Arima 2	10	—	69±10	70±11	49±14	0.71±0.22		Ikeda (1955)
Onogawa 1	10	295±138	351±36	304±34	525±64	1.5±0.2		
Onogawa 2	7	464±146	344±25	298±25	565±42	1.6±0.2		
Misasa 1	10	46±15	48±1	47±2	112±5	2.3±0.1	37-550	Yokoyama (1955)
Misasa 2	10	146±37	52±9	44±12	101±16	1.9±0.4		
Hijiori	9	—	14±2	11±2	32±3	2.2±0.4		
Kasawaki*)	50	—	—	0.64±0.15	—	—		

*) Well water

我が国の温泉法で定められている「温泉」として定義される含有物質質量の中でラジウムは ^{226}Ra 換算で 370 mBq/L に相当する。本実験法ではこの値よりさらに 1 桁低いレベルまで十分に測定可能である。したがって、一般にラジウムが多いとされている温泉の放射能を測定するには非常に有効な方法であると考えられる。

ラジウムの濃度を測定しているときに、186 keV のガンマ線のすべてが ^{226}Ra が放出しているガンマ線であると仮定して求められた ^{226}Ra の放射能強度と、娘核種である ^{214}Pb と ^{214}Bi の放射能強度との間に大きな差が生じている試料がいくつかみられた。これは、陽イオン交換樹脂には ^{226}Ra の他にもウランの同位体である ^{235}U が同時に回収されるためであると考えられる。ウラン-235 は天然のウランに 0.720% 含まれており、 α 壊変して、185.7 keV のガンマ線を分岐比 57.2% で放出する。ラジウム-226 から放出されるガンマ線は 186.1 keV であり、分解能が 2 keV 程度である HPGe ガンマ線スペクトロメータではこの 2 本のガンマ線をスペクトル上で分離することはできない。このため、ウランが大量に回収された試料では ^{226}Ra が見かけ上大きく計算されるものと考えられる。また、 ^{226}Ra の 186 keV のガンマ線の分岐比は 3.6% であり、 ^{214}Pb と ^{214}Bi から放出される 352 keV と 609 keV のガンマ線の分岐比より小さく、かつ低エネルギーであるため、スペクトル上ではコンプトンバックグラウンドにピークが隠れてしまうことがしばしばみられた。このため、ラジウム濃度を求める場合、 ^{226}Ra の 186 keV のガンマ線のピークを用いることは有効ではなく、娘核種である ^{214}Pb や ^{214}Bi のガンマ線を測定する方がよい。

4.2 回収率とラジウム濃度の関係

本分析法でラジウムを分離する際、回収率 α には 30~90% とかなりばらつきがみられた。これは試料水の共存イオンの量が多いために、 α が小さくなってしまったものと考えられる。厳密には回収率 α は C_1 と C_2 とでは溶液中に含まれるイオンの量が増えるため同じではないが、3.2 でも α は一定とみなして問題がないことが確認されている。そこで、実試料においてもラジウムの濃度計算に問題がないことを確かめるため、イオン交換樹脂の粒子径 (mesh) と試料水の量を変え、 α を意図的に変化させたときに計算される濃度の比較を行った。

実験操作はイオン交換樹脂粒子径を 20~50 mesh から 100~200 mesh に、試料水 (Masutomi 3, Onogawa 1) を 5 L に変更し、3.4 と同様の操作を行い C_1 と C_2 から α と濃度を算出した。結果を Table 4 に示す。Table 4 より、回収率 α が 30% であっても 90% であっても、計算される濃度は誤差の範囲内で一致していることが明らかになった。これより、得られた結果は α に依存せず濃度が測定できることが確認された。

4.3 野外調査への応用

本研究の目的の一つとして、野外調査時にラジウムのみを試料水から分離し持ち帰り測定することを想定し、分離法を開発している。そこで、実際現地にて野外調査中に分離したラジウムから求めた濃度と、同じ試料水 (Onogawa 2, Hijiori) を実験室に輸送しその後分離操作を行ったものの比較実験を行った。測定結果を Table 5 に示す。Table 5 より、野外調査時と研究室内のどちらで行った実験結果も誤差の範囲内で一致しており、この方法が野外調査に適用させることに有効であることが判明した。

4.4 ガンマ線スペクトロメトリーと液体シンチレーション計数法との比較

本実験法において、ラジウム濃度自体は過去の文献と大きく変わらず、測定に関して問題がないことが確認されているが、他の測定法で測定した温泉水中の放射能強度とクロスチェックを行い本

Table 4 Radium concentration obtained in different experimental conditions.

Sample	Volume (L)	Resin size (mesh)	Concentration (unit : mBq/L)			Collection efficiency (α)		
			^{226}Ra (^{214}Pb)	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{214}Pb	^{214}Bi	^{228}Ac
Masutomi 3-1	10	20-50	1070 \pm 90	1090 \pm 130	2270 \pm 140	0.33 \pm 0.02	0.27 \pm 0.03	0.38 \pm 0.02
Masutomi 3-2	5	100-200	1120 \pm 30	1030 \pm 30	2670 \pm 60	0.92 \pm 0.01	0.89 \pm 0.01	0.89 \pm 0.01
Onogawa 1-1	10	20-50	351 \pm 36	304 \pm 34	525 \pm 64	0.32 \pm 0.03	0.38 \pm 0.04	0.41 \pm 0.04
Onogawa 1-2	5	100-200	291 \pm 9	284 \pm 9	497 \pm 18	0.91 \pm 0.02	0.91 \pm 0.02	0.93 \pm 0.02

Table 5 Radium concentrations obtained during the field work and in the laboratory work.

Sample	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{228}Ra (^{228}Ac)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (^{214}Pb)
Onogawa 2 (lab.)	280 \pm 15	291 \pm 15	537 \pm 25	1.9 \pm 0.1
Onogawa 2 (field)	344 \pm 25	298 \pm 25	565 \pm 42	1.6 \pm 0.2
Hijiori (lab.)	11 \pm 2	11 \pm 2	34 \pm 4	3.1 \pm 0.7
Hijiori (field)	14 \pm 2	11 \pm 2	32 \pm 3	2.2 \pm 0.4

方法と比較した。3.5の分析法では、試料水は500から1,000 mLとあまり大量に用いることができないため、比較的放射能強度が高いMasutomi 3とOnogawa 2の試料を用いた。

3.5の操作により液体シンチレーションカウンタ(LSC)求められた試料水中の総放射能強度と点滴濾紙を利用して蛍光X線分析法(XRF)で求められたカリウム濃度から算出した ^{40}K の放射能強度が求められた。この総放射能強度から ^{40}K の値を差し引くことにより、試料水中の ^{238}U 、 ^{232}Th とその娘核種の総放射能強度を求めることが可能となると考えられる。しかし、トリウム同位体(^{232}Th 、 ^{230}Th 、 ^{234}Th)はpHが3以下でない限りほとんど存在せず、また、 ^{238}U 、 ^{234}U なども、その半減期の長さから存在していても、検出限界以下となる。そのため、本方法求められる放射性核種はFig. 3より ^{226}Ra ~ ^{214}Bi および ^{228}Ra ~ ^{228}Ac の間の核種であると考えられる。また、研究室内で保管してある試料水は、ポリタンクの壁面にラジウムが付着するのを防止するために、0.1Mの塩酸溶液にしてあるため、長期間保管している試料水中では ^{228}Ra からは ^{228}Th (半減期:1.91年)がビルドアップしているので、それらの娘核種も総放射能に加算されるはずである。

そこで、ガンマ線スペクトロメトリーで得られたラジウムとその娘核種の総放射能強度は、 ^{214}Pb (^{226}Ra)の放射能強度を6倍、 ^{228}Ac (^{228}Ra)の放射能強度を2倍して求めた。トリウム-228の放射能強度は娘核種である ^{212}Pb の239 keVのガンマ線を測定し、7倍することにより求められるはずである。実際にMasutomi 3の試料について、2001年6月に測定した試料と2002年4月に測定した試料を比較した表をTable 6に示す。Table 6より2002年4月に測定した試料の ^{228}Th が約10倍にビルドアップしており、液体シンチレーション法により求められた総放射能には ^{228}Th のビルドアップ分も加算されていることが判明した。Masutomi 3の試料については、測定した ^{212}Pb から ^{228}Th が計算されたが、Onogawa 2については試料水が不足していたために、 ^{212}Pb 最新の測定値を得ることができなかった。そこで、 ^{228}Ac の放射能強度と試料採取時からの経過時間から、 ^{228}Th のビルドアップ量を推定して加算した。これらの結果をまとめた表をTable 7に示す。Table 7より、総放射能強度から ^{40}K の値を差し引いた値とガンマ線スペクトロメトリーにより求められた総放射能強度とがほぼ同じ値になり、ガンマ線スペクトロメトリーにより求められた総放射能強度から計算された濃度は正しいものであることが確認された。しかし、総放射能強度から ^{40}K の値を差し引いた値が、ガンマ線スペクトロメトリーにより求められた総放射能強度より若干低いようにも

Table 6 Build up concentration of ^{228}Th in stored hot spring waters.

Sample	Date of measurement	^{228}Th (^{212}Pb) C_1 (cps $\times 10^{-3}$)	^{228}Th (^{212}Pb) C_2 (cps $\times 10^{-3}$)	Concentration (Bq/L)
Masutomi 3-1	Jun. 26-29, 2001	6.6 \pm 0.7	4.1 \pm 0.4	0.11 \pm 0.2
Masutomi 3-2	Apr. 2-4, 2002	49.2 \pm 0.9	37.8 \pm 0.9	1.09 \pm 0.11

Table 7 Concentration of Ra and the progenies in hot spring waters by different method (in Bq/L).

Sample	Ra+daughters+ ^{40}K (LSC)	Ra+daughters (LSC-XRF)	Ra+daughters (HPGe)
Masutomi 3	26.2 \pm 0.2	17.7 \pm 1.1	20.4 \pm 1.1
Onoawa 2	7.30 \pm 0.09	4.64 \pm 0.20	4.15 \pm 0.12

見られる。この原因としては Masutomi 3 の試料には 3 価の鉄が含まれており、鉄による黄色の着色によるクエンチングの影響で総放射能が低く見積もられたためと考えられる。

4.5 温泉水・地下水中のラジウム同位体比

本研究で行われた、分析法の利点の一つに一般的な ^{226}Ra と同時に、ラジウム同位体である ^{228}Ra も測定できる点にある。これにより、ラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ を求めることができる。Table 3 より、ラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ は 0.3 から 18 と幅広い値を取ることがわかった。

しかし、これらの結果は温泉水を採取した時点の濃度・同位体比であり、これらの値が常に一定であるとは限らない。そこで本実験法を応用し、秋田県玉川温泉を対象に 2003 年 7 月から 2004 年 12 月までの 1 ヶ月毎の温泉水中の ^{226}Ra 、 ^{228}Ra および ^{228}Th の濃度と、放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ を継続的に測定した結果を Fig. 4 に示す。Figure 4 より、ラジウム濃度は夏季と冬季では 1 桁近い濃度の変動があり、かつ放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ も大きく変動することがわかった。それに対し ^{228}Ra の娘核種である ^{228}Th の濃度はほとんど変動しなかった。この期間での温泉水の主成分元素の濃度はほとんど変化しておらず (山形ら, 2009), ラジウムの濃度のみが大きく変動することは非常に興味深い。これらの変動は、ラジウムだけを考えれば温泉の湧出する際の経路が複数あり、その中の幾つかにラジウム濃度が極端に多い経路が存在すれば説明がつくが、 ^{228}Th の濃度が一定であることと一致しない。詳細は現在も調査中であるが、今後温泉水、地下水中のラジウムの測定データがさらに増え、定期的・継続的な測定が行われることにより、地下での水の動きなど地球化学的に有用な情報を得ることができるものと考えられる。

5. ま と め

- ① 環境水中のラジウムを野外調査時に簡便に回収し、ラジウムを持ち帰り実験室に持ち帰ってガンマ線スペクトロメトリーの新しい分析法を開発した。
- ② 本方法は、イオン交換樹脂のバッチ法を応用して分離を行うものであり、試料水の量が 10 L 程度の場合はバッチ法の連続分離で、50 L 以上と大量の試料水が対象になる場合はポンプを用いた循環法で効率よく分離することが可能であった。
- ③ 試料の量が 10 L の場合は 10 mBq/L 程度、50 L の場合は 1 mBq/L 以下の ^{226}Ra の定量が可能

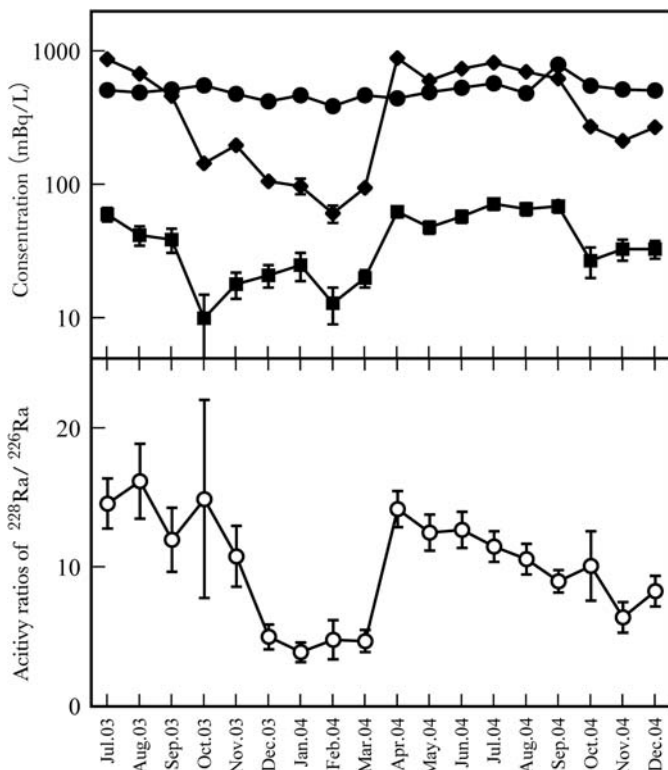


Fig. 4 Concentration of radium isotopes and the progenies, and activity ratios of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ in Tamagawa hot spring water.
 ■ : ^{226}Ra ; ◆ : ^{228}Ra ; ● : ^{228}Th ; ○ : $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$

であった。

- ⑤ 温泉水の試料では、ラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ が採水地より異なった値を持つことが明らかになった。ラジウム濃度と同位体比を調べることにより、地球化学的な知見が得られる可能性が示唆された。

謝 辞

本論文を執筆するにあたりまして、投稿の機会を与えていただきました大妻女子大学・井上源喜教授ならびに査読者の先生方のご助言に感謝申し上げます。また、本研究を行うにあたり、終始ご指導を賜りました明治大学理工学部名誉教授 佐藤 純博士に感謝いたします。本研究を行うにあたり数々のご協力を頂きました、東京大学アイソトープ総合センターの小池裕也博士、京都大学原子炉実験所の太田朋子博士ならびに日立超 LSI 株式会社の植田浩司氏に深く御礼申し上げます。

引用文献

- 比留川貴, 安藤直行, 角 清愛 (編) (1997) : 日本の主要地熱地域の熱水の化学組成. 地質調査所報告, No. 257.
 堀内公子, 石井 忠, 村上悠紀雄 (1979) : 伊豆半島群のラドン, トロン, ラジウムの同時定量について. 温泉科学, **30**, 84-89.

- 堀内公子, 村上悠紀雄 (1978): 鉱泉中のラジウム, ラドン同時定量に関する研究—三朝, 勝浦, 白浜, 網代, 増富におけるラジウム, ラドン同時定量について—. 温泉科学, **29**, 68-75.
- 池田長生 (1955): 有馬温泉の化学的研究 (第 7 報) 天満宮の湯の化学組成 (その 5). 日本化学雑誌, **76**, 1079-1082.
- 岩崎岩次 (1969): 温泉中のラジウム (^{226}Ra) の分布と強放射能泉の生成機構 (その 4). 温泉工学会誌, **7**, 16-24.
- 金井 豊, 坂巻幸雄, 瀬尾俊弘 (1990): 岐阜県東濃ウラン鉱床地域における地下水・地表水中ウラン系列各種 (^{222}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn) の挙動. 地球科学, **24**, 123-132.
- 環境省自然保護局 (2002): 鉱泉分析法指針 (改訂). pp. 18-19, 環境省自然保護局, 東京.
- 中村利廣, 早川哲司, 目崎浩司, 佐藤 純 (1988): 点滴濾紙—蛍光 X 線分析法による温泉水中のナトリウム・マグネシウム・アルミニウム・硫黄・塩素・カリウム・カルシウム・マンガンおよび鉄の定量. 温泉工学会誌, **22** (1), 1-7.
- Rihs, S. and Condomines, M. (2002): An improved method for Ra isotopes (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO_2 -rich thermal waters from the French Massif Central. Chem. Geol., **182**, 409-421.
- Salih, I., Pettersson, H. and Lund, E. (2000): Determination of ^{222}Rn and ^{226}Ra in water using a large volume ionisation chamber. J. Environ. Radioactivity, **48**, 235-245.
- Sapan, A., S., Kullab, K., M. and Ismail, M., A. (2001): Radionuclides in hot mineral spring-waters in Jordan. J. Environ. Radioactivity, **52**, 99-107.
- 佐藤 純, 横澤冲彦, 齊藤信房 (1975): 鹿児島県垂水市猿ヶ城の温泉およびその放射性沈殿物. 温泉工学会誌, **10**, 47-60.
- Tomita, J., Satake, H., Fukuyama, T., Sasaki, K., Aya Sakaguchi, A. and Yamamoto, M. (2010): Radium geochemistry in Na-Cl type groundwater in Niigata Prefecture, Japan. J. Environ. Radioactivity, **101**, 201-210.
- 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.
- 山形武靖, 齊藤 敬, 丸山匡臣, 関根洋典, 永井尚生, 松崎浩之 (2009): 玉川温泉水中の Be 同位体の起源. 第 11 回 AMS シンポジウム, 名古屋大学.
- Yamamoto, M., Komura, K. and Ueno, K. (1989): Determination of low-level ^{226}Ra in environmental water samples by alpha-ray spectrometry. Radiochim. Acta, **46**, 137-142.
- 山本政儀, 渡口 輝, 指物和彦, 小村和久, 上野 馨, 阪上正信 (1994): 火山噴出物ならびに温鉱泉中の ^{210}Pb と ^{210}Po (その 2) —温鉱泉中の ^{210}Pb と ^{210}Po 含量の測定—. 温泉科学, **44**, 18-27.
- 横山祐之 (1955): 放射能線の研究 (第 1~3 報). 日本化学雑誌, **76**, 551-562.
- (本論文は, SAITO, T., UEDA, H., OHTA, T. and SATO, J (2002): Determination of radium concentration in hot-spring waters with cation exchange resin. J. Balneol. Soc. Jpn., **52**, 3-11. において一部発表されているものに加筆, データの修正等を加えたものである. 2010 年 9 月 14 日, 日本温泉科学会第 63 回大会にて発表).