

北海道中・西部における塩化物泉中のラジウム (Ra) 同位体

富田純平^{1)4)*}, 高田貴裕¹⁾, 玉村修司¹⁾⁵⁾, 張 頸²⁾,
高島容子¹⁾⁶⁾, 秋田藤夫³⁾, 長尾誠也¹⁾, 山本政儀¹⁾

(平成 26 年 4 月 8 日受付, 平成 26 年 5 月 29 日受理)

Radium Isotopes in Saline Groundwater from
the Western and Central Hokkaido, Japan

Jumpei TOMITA^{1)4)*}, Takahiro TAKADA¹⁾, Shuji TAMAMURA¹⁾⁵⁾, Jing ZHANG²⁾,
Youko TAKAHATAKE¹⁾⁶⁾, Fujio AKITA³⁾, Seiya NAGAO¹⁾
and Masayoshi YAMAMOTO¹⁾

Abstract

To investigate the occurrence of groundwaters with high Ra content and its constraining factor, Cl-type groundwaters were collected from hot and mineral spring wells at 30 locations in the western and central Hokkaido, Japan. The Ra isotopes (²²⁶Ra and ²²⁸Ra) in these samples were measured along with the dissolved components and stable isotope ratios of both $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Furthermore, leaching experiments with diluted HCl were conducted using drill cutting rock samples obtained at one hot spring with high ²²⁶Ra content. Both stable isotope ratios of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$, and dissolved components indicated that the collected Cl-type groundwater samples originated from seawater or fossil seawater. Ra-

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. *Corresponding author: E-mail tomita.jumpei@jaea.go.jp, TEL & FAX 029-282-5201.

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⁾ 北海道立総合研究機構地質調査研究所 〒060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 12. ³⁾ Geological Survey of Hokkaido, Hokkaido Research Organization, Kita-ku-kita, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan.

⁴⁾ 現在: (独) 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白根 2-4. ⁴⁾ Present address: Department of Radiation Protection, Nuclear Science Research Institute, Japan Atomic Energy Agency, Shirakata-Shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan.

⁵⁾ 現在: (公財) 北海道科学技術総合振興センター幌延地圏環境研究所 〒098-3221 北海道天塩郡幌延町栄町 5-3. ⁵⁾ Present address: Horonobe Research Institute for the Subsurface Environment, Northern Advancement Center for Science and Technology, Sakae, Horonobe, Teshio, Hokkaido 098-3221, Japan.

⁶⁾ 現在: (独) 日本原子力研究開発機構核燃料サイクル工学研究所福島技術開発試験部 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33. ⁶⁾ Present address: Department of Fukushima Technology Development, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Japan Atomic Energy Agency, Muramatsu, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1194, Japan.

^{226}Ra activities and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios in the water samples ranged from 5.68~5,080 mBq kg^{-1} and 0.085~3.92, respectively. The highest ^{226}Ra activity in this study was comparable to that from the Arima Hot spring water with the highest ^{226}Ra activities in Japan, confirming our previous results that groundwaters with high ^{226}Ra activity exist even in sedimentary basins and coastal areas. Activity ratios of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ in groundwater samples were comparable to or higher than Th-series/U-series activity ratios of both drill cutting rock samples in this study and common rocks in Japan. Comparison of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of groundwater samples and rock samples indicated that Ra isotopes were mainly ejected into water phase by alpha-recoil from rock (grain) surface. Ra-226 activities in the groundwater samples were approximately constrained by adsorption-desorption reaction depending on the salinity although occurrence of Ra removal by barite formation within the well was presented. The leaching experiment of U, Th and Ra isotopes from drill cutting rock samples with diluted HCl solution showed the possibility of the existence of a Th-enriched surface layer, suggesting the relevance as the source of high Ra isotope contents or high $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios, or both.

Key words : Ra isotopes, saline groundwater, Hokkaido, alpha-recoil, adsorption-desorption reaction

要 旨

北海道中・西部の計 30 地点における塩化物泉中の Ra 同位体 (^{226}Ra 及び ^{228}Ra) 濃度を測定すると共に、併せて温泉水中の溶存成分、安定同位体比 ($\delta^2\text{H}$ 及び $\delta^{18}\text{O}$) 及び温泉井からの掘削カッティングス中の U, Th, Ra 同位体の抽出実験の結果から、 ^{226}Ra を高濃度に含む温泉水の成因に関わる地下水中の Ra 同位体挙動について考察した。主要溶存成分及び安定同位体比 ($\delta^2\text{H}$ 及び $\delta^{18}\text{O}$) の測定結果から、採取した温泉水は海水または化石海水を起源としており、その ^{226}Ra 濃度は 5.68~5,080 mBq kg^{-1} であった。本研究で見出された ^{226}Ra 濃度の最高値は、有馬温泉に匹敵するものであり、沿岸地域や堆積盆地の大深度掘削井から得られる高塩分の塩化物泉において ^{226}Ra を高濃度に含む温泉水が存在するこれまでの結果を強く支持した。温泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、0.085~3.92 であり、掘削カッティングス (岩石) の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比及び国内の岩石中の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比と同程度から高い値であったことから、温泉水中の Ra 同位体は主に岩石 (鉱物) 表層に存在する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳により供給されていることが示唆された。スケールの分析結果から、井戸内において重晶石が析出し Ra が除去されている可能性が示唆されたが、温泉水中の ^{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た。掘削カッティングス (岩石) を用いた抽出実験において、抽出相中の Th 系列/U 系列 ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) 放射能比は、岩石全体 (バルク) の Th 系列/U 系列放射能比よりも概ね高い値を示し、高濃度 ^{226}Ra 及び高 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の温泉水成因に関わる Ra 供給源としての岩石 (鉱物) 表層の Th 濃集層の存在可能性を強く示唆した。

キーワード : Ra 同位体, 高塩分塩化物泉, 北海道, α 反跳, 吸着・脱離反応

1. はじめに

天然には、4つのラジウム (Ra) 同位体 (ウラン (U) 系列の ^{226}Ra : 半減期 1600 年, トリウム (Th) 系列の ^{228}Ra : 5.75 年及び ^{234}Ra : 3.66 日, アクチニウム (Ac) 系列の ^{223}Ra : 11.43 日) が広く分布・存在している。これらの Ra 同位体は系列及び半減期が異なることから、濃度及び同位体間の放射能比を用いて様々な地球化学のプロセス、例えば、海水の水塊混合 (Inoue *et al.*, 2007)、海底湧水の出湧・混合 (Moore, 1996)、放射性廃棄物の地層処分に絡む核種移行挙動 (Krishnaswami *et al.*, 1982) 解明研究などに用いられてきた。一方、高濃度の ^{226}Ra ($100,000 \text{ mBq L}^{-1}$) を含む石油・天然ガス付随塩水の存在や世界保健機関 (WHO) の定める最大汚染レベル (^{226}Ra が $1,000 \text{ mBq L}^{-1}$, WHO,

2011) を超える飲料用地下水の存在など, 放射線防護の観点からも地下水中の Ra 同位体について注目され, Ra 同位体濃度分布やその高濃度 Ra の成因について多数の研究がなされてきた (例えば, Kraemer and Reid, 1984 ; Sturchio *et al.*, 2001 ; Vengosh *et al.*, 2009 ; Szabo *et al.*, 2012) .

日本においては, 古くから Ra を含む温鉱泉 (^{226}Ra 濃度が 370 mBq kg^{-1} 以上) の探査を目的として, 温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度が多数測定され, 母岩が ^{226}Ra の親核種である U を比較的高濃度に含む花崗岩地帯やウラン鉱床周辺において高濃度の ^{226}Ra を含む温泉が見出されてきた (横山, 1955 ; Kanai, 1988) . 近年, 著者らは, 諸外国の石油・天然ガス付随塩水 (海水よりも高塩分) が高濃度の ^{226}Ra を含むことに着目し, 沿岸地域や堆積盆地の大深度掘削井から得られる塩分の比較的高い塩化物泉 (塩分: 1-36% 程度) 中の Ra 同位体濃度や Ra 同位体挙動を研究してきた. その結果, $1,000\text{ mBq kg}^{-1}$ を超える高濃度の ^{226}Ra を含む温鉱泉水が, 花崗岩地帯以外の地域においても存在することを見出した. また, 温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と岩石中の Th 系列/U 系列放射能比の関係から, 温鉱泉水中の Ra 同位体は, 主に岩石表層に存在する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳により水相へ供給され, ^{226}Ra と塩分の関係から, Ra 濃度が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を明らかにしてきた. 高 Ra 濃度及び岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比よりも高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の温鉱泉水においては, 岩石 (鉱物) 表層に不溶性の Th 同位体が蓄積した Th 濃集層の存在可能性を示唆してきた (富田ほか, 2009 ; Tomita *et al.*, 2010 ; Tomita *et al.*, 2014) . しかしながら, Ra はアルカリ土類元素であることから地下水の水質, さらに不溶性の Th 同位体の娘核種であることから地域独特の帯水層の特徴に影響されやすい. 例えば, 温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度と塩分の関係においてばらつきが大きく, 塩分依存性の吸着・脱離反応以外の要因 (例えば硫酸塩生成による Ra の除去や酸化還元状態) により Ra 同位体濃度が支配されている可能性がある (例えば, Vinson *et al.*, 2009 ; Szabo *et al.*, 2012) . また, 温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比が岩石中の Th 系列/U 系列放射能比よりも高い値を有する場合があります, ^{232}Th を濃集したコーティング相が岩石-水境界に存在する可能性も指摘されている (Reynolds *et al.*, 2003 ; Vengosh *et al.*, 2009) . このように地下水をはじめとする温鉱泉水の Ra 同位体挙動は非常に複雑であり, その地球化学的挙動の普遍性を明らかにするためには更なるデータの蓄積が必要である.

北海道には, 多数の塩化物泉, 中には海水よりも高い塩分を有する温鉱泉水 (松波, 1992) が存在し, 温鉱泉水の溶存成分や安定同位体比データが取得され, 温泉水の起源や成因に関する情報が充実している (松波, 1992, 1993, 1994, 1995) . 本研究では, 北海道中・西部の塩化物泉中の Ra 同位体 (^{226}Ra 及び ^{228}Ra) 濃度を報告するとともに, 併せて温泉水中の溶存成分, 温泉井からの掘削カッティングス中の U, Th, Ra 同位体の抽出実験の結果から, 温泉水中への Ra 同位体輸送メカニズムや Ra 同位体濃度の支配要因について考察した.

2. 試料採取及び実験方法

2.1 研究対象地域の概要及び試料採取

Fig. 1 に研究対象地域の表層地質図を示す (産業総合研究所, 2012) . 北海道中央部の日高変成帯西側には, 東から西に向かって順に白亜系, 古第三系及び新第三系の地層が分布しており, 石狩低地帯では第四紀の堆積物が分布している. 新第三系の大部分は海成の堆積岩 (砂岩, 泥岩, 頁岩, シルト岩等) からなり, 褶曲地帯を形成していることから石油・天然ガスの探査で開発された温鉱泉も存在している. 札幌・苫小牧より以西の北海道西部は, 海底火山活動に由来するグリーンタフ地域である (松波, 1992) .

温鉱泉水試料は, 2009 年から 2011 年にかけて Fig. 1 に示す計 30 地点において採水した. HK10,

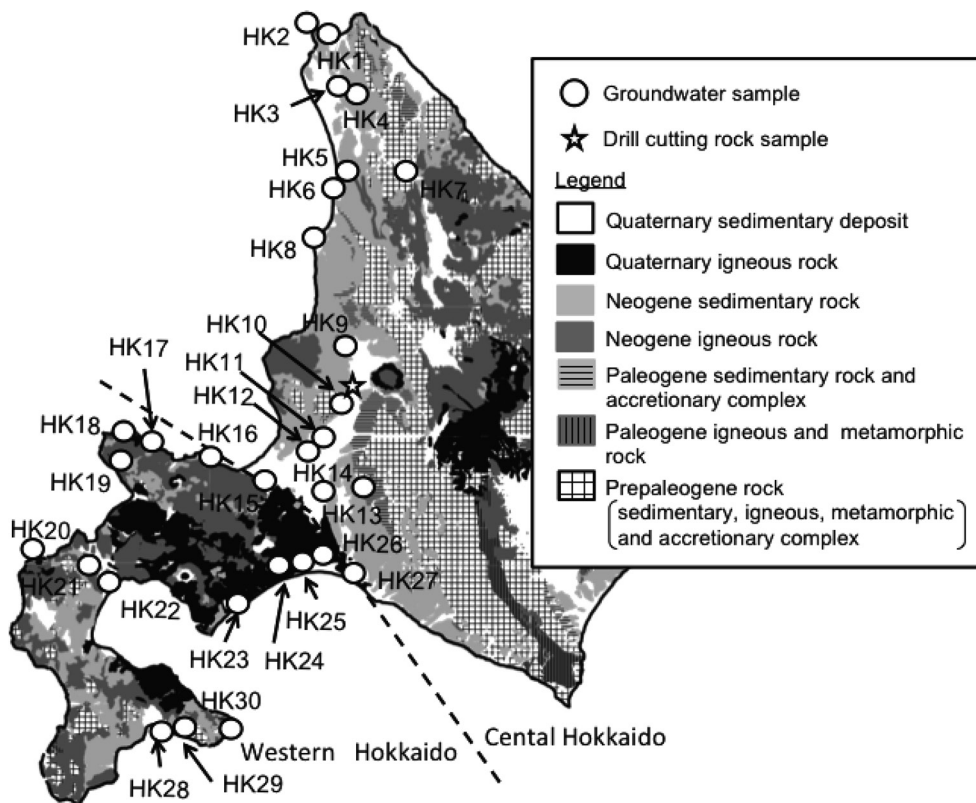


Fig. 1 Surficial geological map of Hokkaido, Japan with sampling sites of Cl-type groundwater (○) and drill cuttings rock samples (☆). This map was compiled based on geological map from Geological survey of Japan, AIST (2012).

17, 19, 22, 27 の 5 地点については、採取日を変えて 2 度採水した。北海道中央部の高塩分の温鉱泉水のうち、一部は古第三紀堆積岩に胚胎しているが、大部分は新第三紀の堆積岩に胚胎していると推定されている。一方、北海道西部の高塩分の温鉱泉水は新第三紀の堆積岩や火砕岩に胚胎している (松波, 1992, 1993, 1994, 1995)。

温鉱泉水試料は、タンク流入前のドレン配管や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、貯留タンクから採水した。Ra 同位体分析用に、約 20L の水試料をポリエチレン容器に、その他化学分析用試料は 500mL, 100mL 及び 50mL のポリエチレンまたはポリプロピレン容器に採水した。温鉱泉水の pH は現地で直ちに測定した。

水試料以外に、今回 HK10 の温泉井で掘削時の約 1,000m 深さまでの掘削カッタリングス保存試料を譲受することができ、放射能分析や抽出実験に供した。また、HK27 の温泉井からパイプ内に生成したスケールも採取した。

2.2 実験方法

2.2.1 温鉱泉水試料の分析

Ra 同位体分析は約 20L の水試料を用い、富田ほか (2009) 及び Tomita *et al.* (2010) と同様の

方法を用いて行った. ここでは概略について述べる. 水試料 (約 20L) に HNO_3 と Fe^{3+} キャリアーを加え, 加熱後一晩放置した. NH_4OH を加え $\text{pH}=2$ に調整した後, Ba^{2+} キャリアー及び飽和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を加え, Ra 同位体を BaSO_4 共沈法により回収した. その後, 微細な BaSO_4 沈殿を効率的に回収するために, NH_4OH を加えて中性とし, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成し, 静置した. デカンテーション及び遠心分離によりその沈殿物を回収後, HCl を加えて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を溶解し, ろ過 (0.45 μm 孔フィルター) により BaSO_4 沈殿を回収後, 乾燥・秤量し, Rn の逸脱が無視できるフィルム (35 mm \times 35 mm) に封入した. Ra 同位体濃度は, 同軸型 Ge 半導体検出器 (ORTEC GEM-30195, CANBERRA GC-4019) を用いた γ 線スペクトロメトリーにより定量した. スペクトロメーターは, NBL 標準試料 No. 42-1 (4.04% - U), No. 79 (1.01% - Th) 及び KCl 試薬 (特級) により校正した. ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 濃度は, それぞれ 186 keV (^{226}Ra), 295 keV (^{214}Pb), 352 keV (^{214}Pb), 609 keV (^{214}Bi) 及び 338 keV (^{228}Ac), 911 keV (^{228}Ac) のピークから算出した. 分析における Ra 同位体の回収率は BaSO_4 の回収率と等しいとみなした. また, BaSO_4 共沈に使用した Ba キャリアーは, Ra 同位体の汚染が極微量である重晶石 (^{226}Ra : $0.7 \pm 0.1 \text{ mBq g}^{-1}\text{-Ba}$, ^{228}Ra : $0.2 \pm 0.1 \text{ mBq g}^{-1}\text{-Ba}$) から精製した (Inoue and Komura, 2007).

温鉱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, 酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は二酸化炭素ガス平衡法により測定 (Micromass Prism model) した (Epstein and Mayeda, 1953; Ohsumi and Fujino, 1986). 測定結果は, 標準物質 (V-SMOW) の同位体比からの偏差 (δ 値) として千分率 (‰) で示した. $\delta^2\text{H}$ 及び $\delta^{18}\text{O}$ の測定精度は概ね $\pm 3\text{‰}$ 及び $\pm 0.1\text{‰}$ である.

温鉱泉水試料中の主要溶存成分はイオンクロマトグラフ測定装置 (Dionex ICS-1000), Sr 及び Ba は誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, Thermo elemental X7) で測定した. アルカリ度は 0.1 M HCl または H_2SO_4 による滴定法により定量した.

2.2.2 岩石試料 (掘削カッティングス) の分析

HK10 で採取した岩石試料については, 乳鉢で粉碎し, できる限り均一化した後, 粉末試料 10 g をポリエチレン容器に封入し, 同軸型 Ge 半導体検出器 (ORTEC GEM-FX5825-HJ, ORTEC GEM-FX5825-LB-C-HJ, CANBERRA GC-4019) を用いた γ 線スペクトロメトリーにより定量した. スペクトロメーターは, NBL 標準試料 No. 42-1 (4.04% - U) 及び KCl 試薬 (特級) により校正した. 岩石試料中の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 濃度は, 娘核種濃度から算出した.

2.2.3 スケールの分析

HK27 で採取したスケールについては, 乳鉢で粉碎・均一化し, 76 g をポリエチレン容器に封入し, 同軸型 Ge 半導体検出器 (ORTEC GEM-30195) を用いた γ 線スペクトロメトリーにより定量した. スペクトロメーターは, NBL 標準試料 No. 42-1 (4.04% - U) 及び KCl 試薬 (特級) により校正した. 計算方法は上記方法と同様である. また, スケールの鉱物組成を明らかにするために, 粉末 X 線回折分析 (XRD; Rigaku, RINT2000, $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 20 mA) を行った.

2.2.4 岩石試料の抽出実験

温鉱泉水への Ra 同位体供給メカニズム, 特に Ra の水相への供給において重要とされる岩石 (鉱物) 表層の Th 濃集層の存在有無を議論するために, 粉末化した均一試料を用いて, 岩石試料の抽出実験を行った. Tricca *et al.* (2001) は, 地下水中の ^{232}Th 濃度は ThO_2 溶解度に制限されていることを, Sturchio *et al.* (2001) は, 不溶性のケイ酸塩, リン酸塩及び水酸化物に Th が濃集している可能性を指摘しているが, その存在状態等については不明であるため, Th 濃集層のみを抽出する方法は確立されていない. 中性領域において Th は不溶性であるため, 抽出実験では, Th を抽出するために酸を使用する必要があるが, 酸による抽出では, 岩石 (鉱物) 表層の Th のみならず, 目的としない岩石由来の Th も抽出される. 岩石由来の Th 溶出を出来る限り抑えるためには, 濃

い酸の使用及び長時間の抽出は避ける必要がある。以上のことから、抽出実験では、0.5 M HCl を使用することとし、超音波浸透を 15 分のみ実施することとした。また、抽出実験は室温、固液比 1 g/30 mL で実施した。

まず、500 mL 遠沈管に岩石の粉末試料 10 g を入れ、0.5 M HCl を 300 mL 加えた後、15 分間超音波浸透し、0.45 μm のフィルターでろ過した。次に、得られたろ液（抽出相）を U・Th 同位体分析用と Ra 同位体分析用に分割し、各々核種分析を実施した。抽出相中の U・Th 同位体は、化学収率補正用の ^{232}U 及び ^{229}Th トレーサーを既知量添加し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沈後、通常陰イオン交換樹脂カラム法を用いた放射化学的分離により U 及び Th をそれぞれ分離・精製し、ステンレス板に電着した。U 及び Th 同位体濃度は α 線スペクトロメトリーにより定量した (Tomita *et al.*, 2010)。抽出相中の Ra 同位体は、濃度が低いため、温鉱泉水試料同様に上記の低 Ra 汚染 Ba キャリアーを用いた BaSO_4 共沈により回収後、尾小屋地下測定室における極低バックグラウンド γ 線スペクトロメトリー (Hamajima and Komura, 2006) により、その同位体濃度を定量した。

3. 結果と考察

3.1 温鉱泉水の起源

採取した温鉱泉水の pH, 安定同位体比 ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$)、溶存成分濃度を Table 1 に示す。採取した温鉱泉水はほぼ中性であった。溶存成分測定結果の陽イオンと陰イオンの電荷バランスは $\pm 10\%$ 以内であった。Fig. 2 に示すように、採取した温鉱泉水は Cl 型であるが、海水と比較して Mg と SO_4 イオンの著しい減少が見られ、その水質は化石海水のそれと類似している。また、今回採取した温鉱泉水のうち、HK10 及び HK19 は海水以上の Cl 濃度を有しており、これは松波 (1992) の報告と同様の結果であった。

温鉱泉水の $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ はそれぞれ $-70 \sim -7$, $-10.7 \sim +5.1\%$ であり、その大部分は北海道内の表層水 ($\delta^2\text{H} = -70\%$, $\delta^{18}\text{O} = -11\%$; 松波, 1995) よりも高い同位体比を示した。Figs. 3 (a)-(c) に、 $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}-\text{Cl}$ 及び $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$ の関係を示す。北海道の温鉱泉や地下水については、これまでに多数の $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ 及び Cl 濃度測定結果が報告されていることから (松葉谷ほか, 1978; 松波, 1992, 1993, 1995; 甲斐・前川, 2009)、本研究の採取地点と同じ温泉及び同地域から採取した温鉱泉や地下水のデータについてもプロットした。Figs. 3 に示すように、大部分の温鉱泉水は概ね地域の天水と海水の混合線付近にプロットされ、温鉱泉水が地域の天水と海水の混合物であることが明らかとなった。北海道中央部北側で採取した温鉱泉水 (HK1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) は、地域の天水と海水の混合線から大きく外れ、 $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ がプラス側へシフトしている。この結果は、松波 (1993) や甲斐・前川 (2009) の報告と同様の結果である。甲斐・前川 (2009) は、この地域には珪藻質泥岩が卓越しており、天水と海水の混合の他にオパールの変質に伴って脱水した水が混合することにより高い同位体比を有すると推測している。一方、HK10 及び HK19 は、松波 (1992) の報告と同様に、海水を上回る Cl 濃度を有し、 $\delta^2\text{H}-\text{Cl}$ 及び $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$ の関係において天水と海水の混合線から大きく外れる。松波 (1992, 1994) は、海水を上回る Cl 濃度について更なる検討が必要であるが、 $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ の関係から、その起源に海水が関与していると推定している。本研究で採取した温鉱泉水が海成堆積岩類を主体としている (松波, 1992, 1993, 1994, 1995) ことを考慮すると、本研究で採取した温鉱泉水は、概ね海水または化石海水を起源としていると考えられる。

3.2 温鉱泉水中の Ra 同位体

温鉱泉水中の Ra 同位体 (^{226}Ra 及び ^{228}Ra) 濃度及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を Table 1 に示す。温鉱

Table 1 Chemical and isotopic composition of groundwater samples from Hokkaido, Japan.

No.	sampling date	pH	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Na^+ (g kg ⁻¹)	K^+ (mg kg ⁻¹)	Mg^{2+} (mg kg ⁻¹)	Ca^{2+} (mg kg ⁻¹)	Sr^{2+} (mg kg ⁻¹)	Ba^{2+} (mg kg ⁻¹)	Cl^- (g kg ⁻¹)	Br^- (mg kg ⁻¹)	SO_4^{2-} (mg kg ⁻¹)	HCO_3^- (mg L ⁻¹)	TDS ^{a2} (g kg ⁻¹)	Balance ^{a3} (%)	²²⁶ Ra (mBq kg ⁻¹)	²²⁸ Ra (mBq kg ⁻¹)	²²⁶ Ra/ ²²⁸ Ra activity ratio
HK1	2009/8/30	6.7	-46	-1.0	4.90	70.0	76.6	164	3.14	2.52	7.62	61.0	4.67	1372	14.3	-1.9	313 ± 6 ⁵	226 ± 14	0.72 ± 0.05
HK2	2009/8/30	8.0	-21	3.9	7.91	63.6	23.4	53.6	0.57	4.20	8.81	58.4	n.d. ^{a4}	6632	23.6	-1.1	661 ± 6	157 ± 8	0.24 ± 0.01
HK3	2009/8/31	7.4	-23	2.8	4.33	35.0	27.6	118	3.01	5.41	5.87	19.7	n.d.	1951	12.4	0.0	431 ± 6	155 ± 7	0.36 ± 0.02
HK4	2009/8/31	7.5	-33	2.4	4.74	30.6	16.1	58.0	2.08	1.44	5.60	25.5	n.d.	2954	13.4	1.0	186 ± 6	61.3 ± 3.1	0.33 ± 0.02
HK5	2009/8/30	7.4	-14	5.1	5.34	38.0	28.1	713	29.6	8.41	9.79	30.2	n.d.	193	16.2	-1.4	257 ± 12	336 ± 15	1.31 ± 0.09
HK6	2009/8/31	7.2	-40	-2.2	5.51	11.5	36.5	155	1.13	1.81	8.59	42.2	n.d.	450	14.9	0.6	11.2 ± 0.4	14.4 ± 1.1	1.29 ± 0.11
HK7	2009/8/30	7.4	-7	1.6	11.2	555	119	110	4.58	3.00	17.2	191.8	n.d.	3592	32.9	-2.7	548 ± 24	513 ± 24	0.94 ± 0.06
HK8	2009/8/31	7.2	-16	1.6	9.73	99.2	64.4	669	11.3	4.47	16.6	39.7	n.d.	235	27.5	-1.0	329 ± 5	533 ± 25	1.62 ± 0.08
HK9	2011/8/26	7.4	-61	-9.2	3.59	230	67.3	225	2.16	1.46	5.94	20.8	n.d.	439	10.5	1.1	173 ± 3	179 ± 17	1.03 ± 0.10
HK10	2009/9/1	7.1	-18	-0.9	8.20	84.3	19.9	12218	161	10.7	35.3	72.8	n.d.	14.2	56.1	-1.2	3695 ± 33	6744 ± 290	1.83 ± 0.08
HK11	2011/8/26	7.1	-28	-3.0	8.59	403	299	1494	8.40	2.60	16.9	56.5	n.d.	184	53.5	2.4	3970 ± 71	7375 ± 676	1.86 ± 0.17
HK12	2011/8/25	7.2	-25	-3.3	8.60	449	261	654	5.54	2.72	14.7	55.3	n.d.	282	25.0	2.5	231 ± 4	372 ± 30	0.92 ± 0.09
HK13	2011/8/24	7.1	-42	-2.2	4.30	199	35.1	1445	59.6	9.31	8.93	20.7	n.d.	50.3	15.1	3.0	533 ± 11	1095 ± 101	2.05 ± 0.19
HK14	2009/9/1	7.4	-19	-1.3	6.93	98.1	45.2	640	4.39	0.66	11.9	41.1	n.d.	80.8	19.8	0.2	21.5 ± 3.8	19.0 ± 1.9	0.88 ± 0.18
HK15	2011/8/25	7.2	-63	-9.6	1.29	47.6	37.4	84.4	2.70	0.40	2.05	n.d.	n.d.	106	3.62	4.0	73.3 ± 1.8	80.8 ± 7.7	1.10 ± 0.11
HK16	2010/8/28	6.8	-24	-4.0	5.92	197	256	1126	8.22	0.05	12.6	50.8	1640	146	21.9	-7.2	12.0 ± 0.3	47.1 ± 2.2	3.92 ± 0.21
HK17	2009/9/3	7.0	-70	-10.7	3.50	64.2	97.0	653	19.2	0.11	6.01	18.5	888	267	11.5	0.5	349 ± 20	434 ± 21	1.24 ± 0.09
HK18	2010/8/28	7.0	-62	-8.1	3.43	54.1	103	605	16.8	0.09	5.78	29.9	948	246	11.2	0.7	439 ± 4	537 ± 23	1.22 ± 0.05
HK19	2009/9/3	6.8	-32	-2.8	15.9	465	227	599	40.9	0.46	22.8	75.1	1332	4611	46.0	0.5	5080 ± 49	7131 ± 309	1.40 ± 0.06
HK20	2010/8/30	6.8	-57	-8.0	2.33	291	147	439	6.11	0.07	3.96	15.2	678	912	8.78	0.7	2075 ± 17	4480 ± 190	2.16 ± 0.09
HK21	2010/8/30	6.6	-63	-8.2	1.90	519	145	440	7.10	0.32	3.49	11.8	84.5	1686	8.29	0.9	1118 ± 12	1133 ± 48	1.01 ± 0.04
HK22	2009/9/2	7.8	-46	-7.6	3.39	148	10.8	162	1.44	1.79	5.21	22.4	n.d.	498	9.44	1.6	43.3 ± 0.6	28.5 ± 1.5	0.66 ± 0.03
HK23	2011/8/24	8.3	-64	-9.7	0.29	22.5	1.00	735	0.10	0.33	1.09	35.7	n.d.	505	8.92	3.1	36.0 ± 0.7	22.7 ± 1.4	0.63 ± 0.04
HK24	2009/9/2	7.3	-53	-8.2	1.31	70.4	39.8	158	1.06	0.05	2.40	6.98	131	70.7	4.19	-1.2	70.2 ± 5.7	62.6 ± 3.5	0.89 ± 0.09
HK25	2011/8/24	7.0	-35	-5.6	5.78	367	96.2	431	2.76	1.59	9.90	35.8	n.d.	223	16.8	1.2	194 ± 4	98.3 ± 9.3	0.51 ± 0.05
HK26	2009/9/2	7.8	-35	-4.7	5.86	148	90.7	676	4.27	1.69	10.9	41.1	n.d.	165	17.9	-1.9	126 ± 6	90.7 ± 4.6	0.72 ± 0.05
HK27	2009/9/1	7.5	-25	-3.5	6.48	161	354	711	6.26	0.82	11.7	48.4	407	530	20.4	0.3	54.6 ± 3.8	52.4 ± 2.8	0.96 ± 0.08
HK28	2010/9/1	6.7	-34	-4.1	4.93	471	329	486	5.73	0.11	8.41	24.9	865	770	16.3	1.6	64.0 ± 1.6	64.8 ± 6.3	1.01 ± 0.10
HK29	2010/9/1	6.9	-60	-8.7	2.12	129	152	594	7.02	0.07	3.52	11.3	755	888	8.18	3.0	4379 ± 36	374 ± 17	0.085 ± 0.004
HK30	2010/9/1	7.3	-37	-5.4	3.17	118	204	213	2.29	0.10	5.38	13.0	924	174	10.2	-1.6	5.68 ± 0.19	7.23 ± 0.46	1.27 ± 0.09

^{a1}: Concentration of HCO₃⁻ ion were calculated from alkalinity.

^{a2}: Total dissolved solid (TDS) concentration were defined here as the sum of concentration of both measured cations and anions.

^{a3}: Cation/anion balance = $(\sum[\text{cation}] - \sum[\text{anion}] / (\sum[\text{cation}] + \sum[\text{anion}])) \times 100$ in meq kg⁻¹.

^{a4}: n.d. = not detection.

^{a5}: Errors are based on counting statistics of 1 σ .

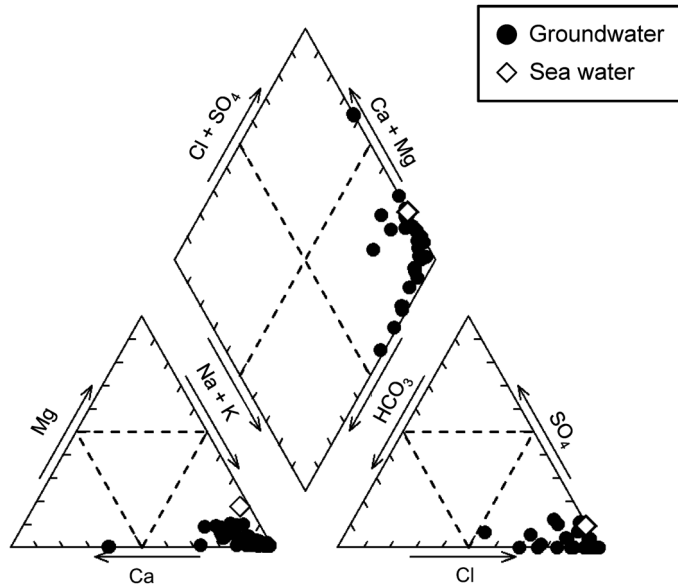


Fig. 2 Piper diagram of Cl type groundwater samples collected in this study.

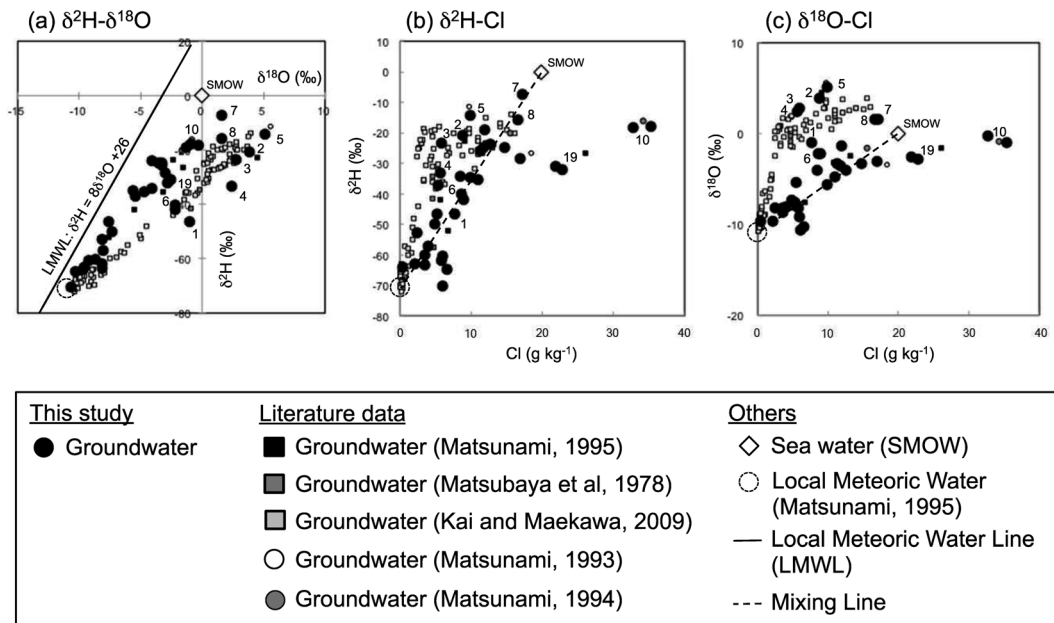


Fig. 3 The plots of (a) $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$, (b) $\delta^2\text{H}-\text{Cl}$ and (c) $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}$ for Cl type groundwater samples together with data sets of literatures (Matsubaya *et al.*, 1978 ; Matsunami, 1993, 1994, 1995 ; Kai and Maekawa, 2009).

泉水中の ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 濃度は、それぞれ $5.68\sim 5,080\text{ mBq kg}^{-1}$ 、 $7.23\sim 7,375\text{ mBq kg}^{-1}$ であった。本研究で見出された ^{226}Ra 濃度の最高値 $5,080\text{ mBq kg}^{-1}$ は有馬温泉の最高値 $6,200\text{ mBq kg}^{-1}$ (横山, 1955) に匹敵するものであり、日本屈指である。温泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は $0.085\sim 3.92$ で

あり, HK29 の最小値 (0.085) を除けば, これまで報告されている日本の温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と同程度であった (富田ほか, 2009; Tomita *et al.*, 2010; Tomita *et al.*, 2014).

3.3 岩石 (掘削カッティングス) 中の Ra 同位体

HK10 から採取した岩石中の Ra 同位体 (^{226}Ra 及び ^{228}Ra) 濃度及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を Table 2 に示す. 岩石中の ^{226}Ra 濃度及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は, それぞれ $11.7\sim 29.9\text{ mBq g}^{-1}$ 及び $0.60\sim 1.95$ であった. これらの値はこれまでに報告されている国内の岩石 (花崗岩, 玄武岩, 凝灰岩, 泥岩,

Table 2 Ra isotopes (^{226}Ra and ^{228}Ra) activities and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of bulk rock samples from HK10.

Depth (m)	^{226}Ra (mBq g ⁻¹)	^{228}Ra (mBq g ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio	Depth (m)	^{226}Ra (mBq g ⁻¹)	^{228}Ra (mBq g ⁻¹)	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio
10	16.5 ± 0.8 ^{*1}	25.0 ± 1.3	1.51 ± 0.07	510	25.1 ± 1.3	30.7 ± 2.0	1.22 ± 0.10
20	19.7 ± 1.2	30.7 ± 2.3	1.56 ± 0.10	520	11.7 ± 0.8	15.8 ± 1.4	1.35 ± 0.15
30	16.5 ± 1.2	29.7 ± 2.6	1.80 ± 0.11	530	23.4 ± 0.7	29.5 ± 1.0	1.27 ± 0.06
40	12.6 ± 1.2	18.7 ± 2.2	1.49 ± 0.15	540	19.1 ± 0.8	26.8 ± 1.5	1.41 ± 0.10
50	15.0 ± 1.2	24.2 ± 2.3	1.61 ± 0.12	550	16.8 ± 0.8	25.3 ± 1.4	1.51 ± 0.11
60	14.9 ± 1.2	28.9 ± 2.4	1.94 ± 0.11	560	20.3 ± 0.8	31.7 ± 1.4	1.56 ± 0.10
70	14.4 ± 1.2	26.7 ± 2.4	1.85 ± 0.12	570	28.8 ± 1.2	40.3 ± 2.3	1.40 ± 0.10
80	12.4 ± 1.2	24.2 ± 2.2	1.95 ± 0.13	580	18.6 ± 1.1	25.8 ± 2.1	1.39 ± 0.14
90	12.1 ± 1.1	16.3 ± 2.0	1.34 ± 0.15	590	23.1 ± 1.1	39.9 ± 2.4	1.73 ± 0.13
100	15.3 ± 1.2	17.8 ± 2.0	1.16 ± 0.14	600	14.0 ± 1.3	20.3 ± 2.0	1.45 ± 0.20
110	18.1 ± 0.9	28.5 ± 1.6	1.58 ± 0.08	610	23.1 ± 1.4	30.7 ± 2.2	1.33 ± 0.12
120	24.7 ± 1.3	27.3 ± 2.1	1.10 ± 0.10	620	19.0 ± 1.2	29.5 ± 2.1	1.55 ± 0.15
130	15.5 ± 1.2	16.3 ± 1.9	1.05 ± 0.14	630	26.0 ± 1.3	37.8 ± 2.3	1.45 ± 0.11
140	13.8 ± 1.2	16.5 ± 2.0	1.20 ± 0.15	640	22.9 ± 1.1	36.3 ± 2.0	1.58 ± 0.12
150	18.3 ± 1.4	19.0 ± 2.3	1.04 ± 0.14	650	15.6 ± 1.1	20.6 ± 1.9	1.32 ± 0.15
160	13.1 ± 1.2	17.4 ± 2.1	1.33 ± 0.15	660	26.4 ± 0.9	36.1 ± 1.7	1.37 ± 0.08
170	15.4 ± 1.2	15.8 ± 1.8	1.03 ± 0.14	670	25.4 ± 0.9	36.7 ± 1.9	1.44 ± 0.09
180	17.1 ± 1.1	18.3 ± 1.7	1.07 ± 0.11	680	21.2 ± 1.0	33.2 ± 2.0	1.57 ± 0.12
190	22.5 ± 1.0	28.8 ± 1.8	1.28 ± 0.08	690	17.5 ± 1.0	23.0 ± 2.1	1.32 ± 0.14
200	20.0 ± 1.3	20.3 ± 2.1	1.01 ± 0.12	700	20.6 ± 1.2	26.9 ± 2.3	1.31 ± 0.14
210	18.1 ± 1.3	23.4 ± 2.3	1.30 ± 0.12	710	23.4 ± 1.2	32.1 ± 2.4	1.37 ± 0.12
220	19.9 ± 1.4	21.0 ± 2.3	1.06 ± 0.13	720	17.5 ± 1.2	26.1 ± 2.1	1.50 ± 0.16
230	20.3 ± 1.5	25.3 ± 2.6	1.25 ± 0.13	730	20.0 ± 1.2	26.4 ± 2.0	1.32 ± 0.13
240	17.0 ± 1.6	18.4 ± 2.7	1.08 ± 0.17	740	17.6 ± 0.9	27.7 ± 1.5	1.57 ± 0.12
250	14.6 ± 1.2	17.7 ± 2.3	1.21 ± 0.15	750	18.5 ± 1.2	26.3 ± 2.0	1.42 ± 0.14
260	20.7 ± 1.2	20.2 ± 2.2	0.98 ± 0.12	760	12.0 ± 1.1	15.8 ± 1.8	1.32 ± 0.19
270	19.8 ± 0.9	19.0 ± 1.6	0.96 ± 0.10	770	15.0 ± 1.1	18.2 ± 1.9	1.22 ± 0.16
280	19.4 ± 1.3	24.2 ± 2.4	1.25 ± 0.12	780	14.8 ± 1.2	20.1 ± 1.9	1.35 ± 0.17
290	22.6 ± 1.4	18.1 ± 2.2	0.80 ± 0.14	790	19.1 ± 1.1	22.4 ± 2.0	1.17 ± 0.13
300	19.0 ± 1.2	15.2 ± 2.1	0.80 ± 0.15	800	21.3 ± 1.2	26.3 ± 2.1	1.23 ± 0.12
310	25.2 ± 1.6	22.4 ± 2.9	0.89 ± 0.15	810	18.5 ± 1.1	25.7 ± 2.1	1.39 ± 0.14
320	23.5 ± 1.3	16.6 ± 2.1	0.71 ± 0.14	820	14.2 ± 1.1	20.2 ± 2.0	1.42 ± 0.18
330	21.6 ± 1.2	16.4 ± 2.0	0.76 ± 0.14	830	14.9 ± 0.7	22.9 ± 1.2	1.54 ± 0.11
340	22.5 ± 0.8	16.5 ± 1.1	0.73 ± 0.08	840	16.0 ± 1.0	18.5 ± 1.8	1.16 ± 0.13
350	24.8 ± 1.5	17.0 ± 2.3	0.69 ± 0.15	850	14.8 ± 1.2	21.5 ± 2.1	1.45 ± 0.18
360	29.9 ± 1.1	18.1 ± 1.5	0.60 ± 0.09	860	16.2 ± 1.3	25.6 ± 2.1	1.58 ± 0.18
370	19.8 ± 1.4	16.9 ± 2.0	0.85 ± 0.14	870	16.1 ± 1.1	27.2 ± 2.0	1.69 ± 0.17
380	13.6 ± 0.8	9.75 ± 1.13	0.72 ± 0.09	880	20.1 ± 0.8	26.9 ± 1.3	1.34 ± 0.08
390	16.8 ± 0.8	12.4 ± 1.3	0.73 ± 0.09	890	20.1 ± 0.9	27.6 ± 1.5	1.37 ± 0.10
400	16.3 ± 0.9	13.4 ± 1.8	0.82 ± 0.12	900	18.4 ± 1.2	26.1 ± 2.1	1.42 ± 0.14
410	26.6 ± 1.6	21.7 ± 2.0	0.81 ± 0.09	910	19.8 ± 1.1	26.7 ± 2.2	1.35 ± 0.13
420	23.3 ± 1.3	21.6 ± 2.1	0.93 ± 0.10	920	21.2 ± 0.8	30.0 ± 1.4	1.42 ± 0.09
430	25.3 ± 1.4	21.8 ± 2.0	0.86 ± 0.09	930	20.1 ± 1.1	25.8 ± 1.9	1.28 ± 0.12
440	23.0 ± 1.3	26.2 ± 2.1	1.14 ± 0.11	940	22.1 ± 1.2	34.2 ± 2.2	1.55 ± 0.13
450	21.2 ± 0.9	23.6 ± 1.2	1.11 ± 0.08	950	19.0 ± 1.1	25.4 ± 2.1	1.34 ± 0.14
460	21.9 ± 1.2	20.8 ± 2.1	0.95 ± 0.11	960	15.6 ± 1.2	16.4 ± 1.9	1.05 ± 0.15
470	21.3 ± 1.3	18.3 ± 1.7	0.86 ± 0.10	970	14.4 ± 0.7	22.5 ± 1.2	1.56 ± 0.12
480	24.1 ± 1.1	23.8 ± 1.2	0.99 ± 0.07	980	15.5 ± 0.9	27.2 ± 1.6	1.76 ± 0.15
490	23.9 ± 1.4	20.3 ± 2.2	0.85 ± 0.10	990	16.4 ± 1.1	24.0 ± 1.9	1.47 ± 0.15
500	14.9 ± 0.9	16.3 ± 1.2	1.09 ± 0.10	1000	18.3 ± 1.1	23.2 ± 2.0	1.27 ± 0.13

*1: Errors are based on counting statistics of 1σ.

砂岩) 中の ^{238}U 濃度及び $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比 (0.1~2.8) の範囲内であった (Miyake *et al.*, 1975; 富田ほか, 2009; Tomita *et al.*, 2010).

HK10 の温泉井では, ストレーナーが設置されている深度 690~1,000 m から温泉水を採水している. この深度における岩石の ^{226}Ra 濃度及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は, それぞれ $12.0\sim 23.4\text{ mBq g}^{-1}$ (平均 17.8 mBq g^{-1}) 及び $1.05\sim 1.76$ (平均 1.4) であった. HK10 温泉水中の ^{226}Ra 濃度は国内屈指の約 $4,000\text{ mBq kg}^{-1}$ であるのに対し, 岩石中の ^{226}Ra 濃度 (放射平衡を仮定すると ^{238}U 濃度) は $12.0\sim 23.4\text{ mBq g}^{-1}$ の範囲で国内の岩石中の濃度レベルである. この結果は, 温泉水中の ^{226}Ra 濃度が岩石全体 (バルク) の ^{226}Ra (^{238}U) 濃度に支配されているわけではないことを示唆する. 一方, 温泉水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は $1.83\sim 1.86$ であり, 岩石の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比 ($1.05\sim 1.76$) と比較すると, 同程度から僅かに高い値であった.

3.4 温鉱泉水への Ra 同位体供給及び濃度の支配要因

Ra 同位体は, 溶存親核種の壊変, Ra を含む鉱物の溶解, 鉱物表層に存在する Th の α 壊変に伴う α 反跳及び岩石 (鉱物)–水境界における Ra の脱離反応により水相へ供給される. また, 水相中の Ra 同位体は, 岩石 (鉱物)–水境界における吸着反応 (イオン交換を含む) 及び硫酸塩等の沈殿への共沈反応により固相へ除去される (例えば, Tricca *et al.*, 2001; Porcelli, 2008).

Ra 同位体は Th 同位体の α 壊変により生成される. Ra-226 及び ^{228}Ra の親核種は, それぞれ ^{230}Th 及び ^{232}Th であるが, Th は環境中で IV 価として存在しているため中性溶液中では不溶性であり, 極低濃度である (下方ほか, 1991; Tricca *et al.*, 2001; Reynolds *et al.*, 2003). このため, 温鉱泉水中の Ra 同位体の供給源としては, 溶存親核種の壊変による供給は無視できる.

Ra を含む岩石の溶解によって Ra 同位体が温鉱泉水に供給される場合, 滞留時間の長い定常状態の温鉱泉水においては, ^{226}Ra と ^{228}Ra の半減期の違いにより温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は岩石の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比よりも低くなる. 一方, 岩石表層に存在する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳により Ra 同位体が温鉱泉水に供給される場合, 半減期の違いにより, 温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は岩石表層に存在する Th 同位体の $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比と等しくなる (富田ほか, 2009; Tomita *et al.*, 2010). Fig. 4 に温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度と $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の関係及び岩石中の ^{226}Ra 濃度と $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の関係を示す. 温鉱泉水の採取地点が広範囲であるので, HK10 で採取した岩石試料と単純に比較することは出来ないが, Fig. 4 に示すように, HK10 で採取した岩石中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と同程度の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を有する温鉱泉水が多い. これまでに報告されている国内で採取した岩石の $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 放射能比 (放射平衡を仮定すると $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比) と比較すると, HK16 を除き, ほぼこの範囲に入る. 採取した温鉱泉水の大部分が滞留時間の長い化石海水を起源としていることを考慮すると, この結果は, 温鉱泉水中の Ra 同位体は, 主に α 反跳により水相へ供給されていることを示す. HK16 のように岩石中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比よりも高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を有する温鉱泉水については, α 反跳による Ra 同位体供給が可能な岩石 (鉱物) 表層部での $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比の高い層の存在が必要であり, その起源として過去の岩石の溶解等により水相に供給された不溶性の ^{232}Th (^{230}Th も供給されるが ^{232}Th と比べて半減期が短い) が岩石–水境界に濃集されている可能性が指摘されている (例えば, Reynolds *et al.*, 2003; Vengosh *et al.*, 2009; 富田ほか, 2009; Tomita *et al.*, 2010).

水相へ供給された Ra 同位体は, 吸着反応及び沈殿生成によりその濃度が支配される. Ra の吸着反応については, pH, 酸化還元環境及び塩分が重要な支配要因となることが知られている (Krishnaswami *et al.*, 1982; Kraemer and Reid, 1984; Vengosh *et al.*, 2009; Vinson *et al.*, 2009; Szabo *et al.*, 2012). 一般的に水相の pH が低くなると, Ra 同位体の吸着が抑制される. 水相の酸

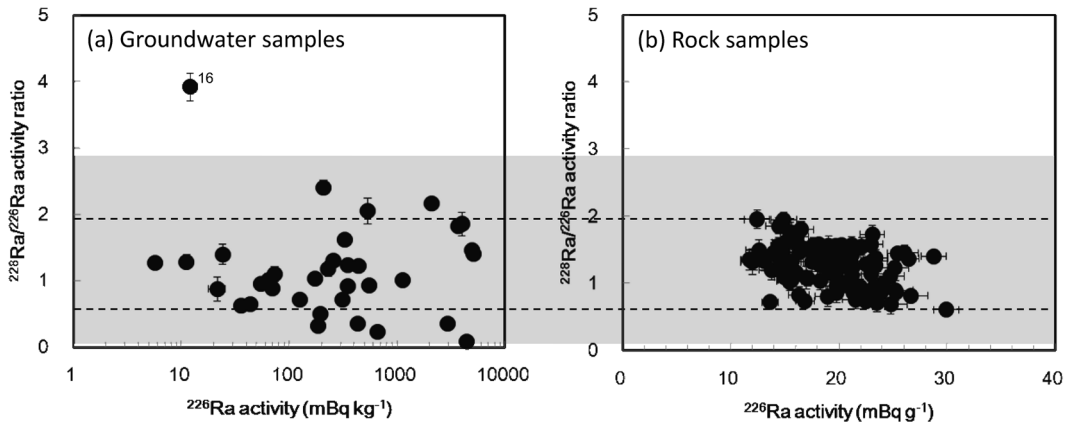


Fig. 4 The plots of (a) ^{226}Ra activity and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of Cl-type groundwater samples and (b) ^{226}Ra activity and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio of drill cutting rock samples. Gray solid area showed the $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ activity ratios of common rocks in Japan reported by Miyake *et al.* (1975), Tomita *et al.* (2009) and Tomita *et al.* (2010).

化還元状況により Ra の価数が直接変化することはないが, Ra を強力に吸着させる Mn 酸化物等が酸化的环境下では存在するため, 間接的に Ra 濃度を支配する. 水相が高塩分環境の場合, そのほとんどが II 価で存在する Ra 同位体は, I 価の Na 等に吸着サイトを占領されるため, 固相への吸着が抑制される. Ra-226-pH, $^{226}\text{Ra}-\text{SO}_4/\text{Cl}$ 及び $^{226}\text{Ra}-\text{TDS}$ の関係を, それぞれ Figs. 5 (a)-(c) に示す. また, Fig. 5 (d) に現在までに報告されている日本の塩化物泉及び諸外国の Cl 型地下水の $^{226}\text{Ra}-\text{TDS}$ の関係を示す. SO_4/Cl 比は海水を起源とする場合, 酸化還元状態の指標として考えられる. Figs. 5 (a)-(c) に示すように, ばらつきが大きく ^{226}Ra 濃度の支配要因と考えられる pH, 酸化還元状態, 塩分との間に明瞭な関係が見られなかった. Fig. 5 (d) に示すように, Cl 型地下水中の Ra 濃度は, 地下水の胚胎状況等の地域特有の支配要因によりばらつきは見られるが, 塩分が増加すると ^{226}Ra 濃度が増加する傾向があり, 本研究で得られた $^{226}\text{Ra}-\text{TDS}$ の分布は, そのばらつきの中でほぼ一致している. この結果は, 温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度が概ね塩分に依存する吸着・脱離反応により支配されていることを示唆しており, ^{226}Ra の粘土鉱物への吸着実験結果もこの考察を支持する (Tamamura *et al.*, 2014).

BaSO_4 等の硫酸塩沈殿の生成は水相から Ra 同位体を共沈により除去するため, 沈殿生成が ^{226}Ra 濃度を支配すると考えられる. 地下水中の Ra 濃度と硫酸塩生成との関連性について検討するために, Fig. 6 に $^{226}\text{Ra}-\text{SO}_4$ の関係を示す. Szabo *et al.* (2012) は, アメリカの飲料水中の Ra 濃度調査において, 硫酸イオンに富む地下水では, ^{226}Ra 濃度と SO_4 濃度の間に負の相関が見られ, 地下水中の Ra 濃度は BaSO_4 生成に伴う共沈により支配されていると考えた. しかし, 本研究では, Fig. 6 に示すように $^{226}\text{Ra}-\text{SO}_4$ の関係において明瞭な関係が見られず, SO_4 が高濃度 ($1,000 \text{ mg kg}^{-1}$) で検出されている場合においても $1,000 \text{ mBq kg}^{-1}$ を超える温鉱泉水も存在することから, 硫酸塩生成が ^{226}Ra 濃度を一義的に支配しているとは言い難い.

温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度の支配要因についてさらに検討するために, 採取した温鉱泉水について SO_4 検出と未検出のグループに分類して考察を進める. SO_4 検出と未検出毎にプロットした $^{226}\text{Ra}-\text{Ca}$, $^{226}\text{Ra}-\text{Sr}$, $^{226}\text{Ra}-\text{Ba}$, $^{226}\text{Ra}-\text{TDS}$ 及び $^{226}\text{Ra}-\text{pH}$ の関係をそれぞれ Figs. 7 (a)-(e) に示す. Fig. 7 (d) に示すように, SO_4 未検出の温鉱泉水は, 塩分が増加するとともに ^{226}Ra 濃度が高くなる傾向が見られ, Fig. 7 (e) の $^{226}\text{Ra}-\text{pH}$ の関係において相関が見られないことから, 温鉱泉水中の ^{226}Ra 濃度

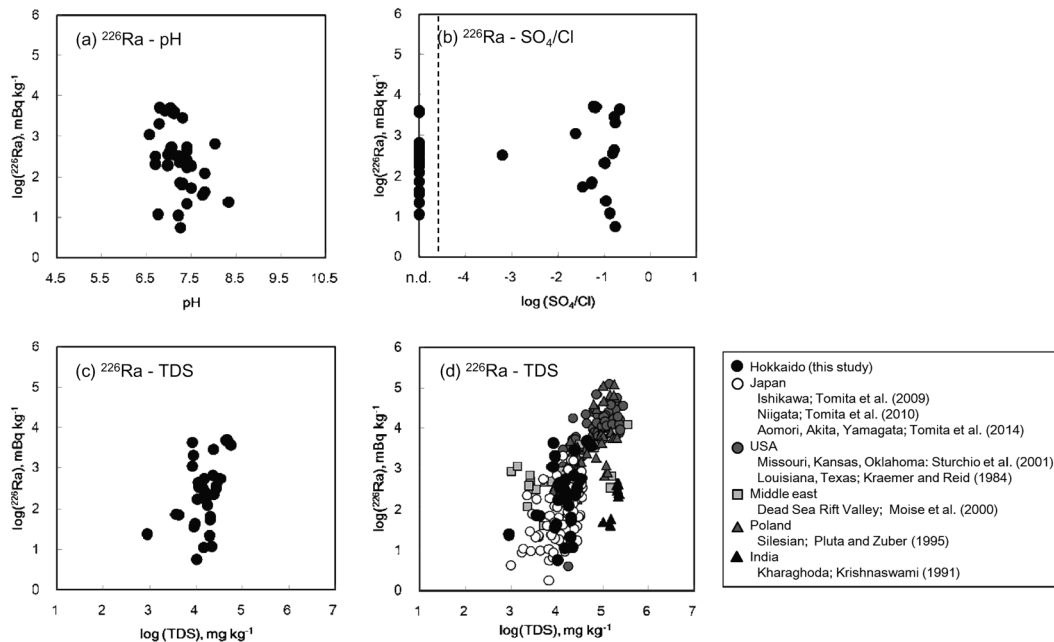


Fig. 5 Relationship between ^{226}Ra and pH, SO_4/Cl and TDS in Cl-type groundwater samples in this study. (a), (b) and (c) represent logarithmic plot of ^{226}Ra -pH, ^{226}Ra - SO_4/Cl and ^{226}Ra -TDS, respectively. (d) shows logarithmic plot of ^{226}Ra -TDS for Cl-type groundwater samples in this study along with those from Ishikawa Prefecture (Tomita *et al.*, 2009), Niigata Prefecture (Tomita *et al.*, 2010), Tohoku district (Aomori, Akita and Yamagata Prefectures ; Tomita *et al.*, 2014) and Cl-dominated water samples from around the world (Kraemer and Reid, 1984 ; Krishnaswami, 1991 ; Pluta and Zuber, 1995, Moise *et al.*, 2000 and Sturchio *et al.*, 2001)

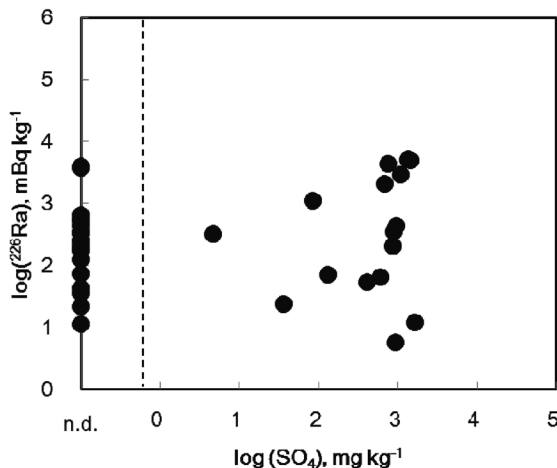


Fig. 6 The logarithmic plot of ^{226}Ra - SO_4 for Cl type groundwater samples.

は塩分依存性の吸着・脱離反応により支配されていることが示唆される。つまり、塩分が高くなると I 価の Na 等に固相の吸着サイトを占領されるため、II 価で存在する Ra の吸着が抑制され、水相中の ^{226}Ra 濃度が高くなる。 SO_4 が未検出である温鉱泉水中の ^{226}Ra と同じアルカリ土類金属であ

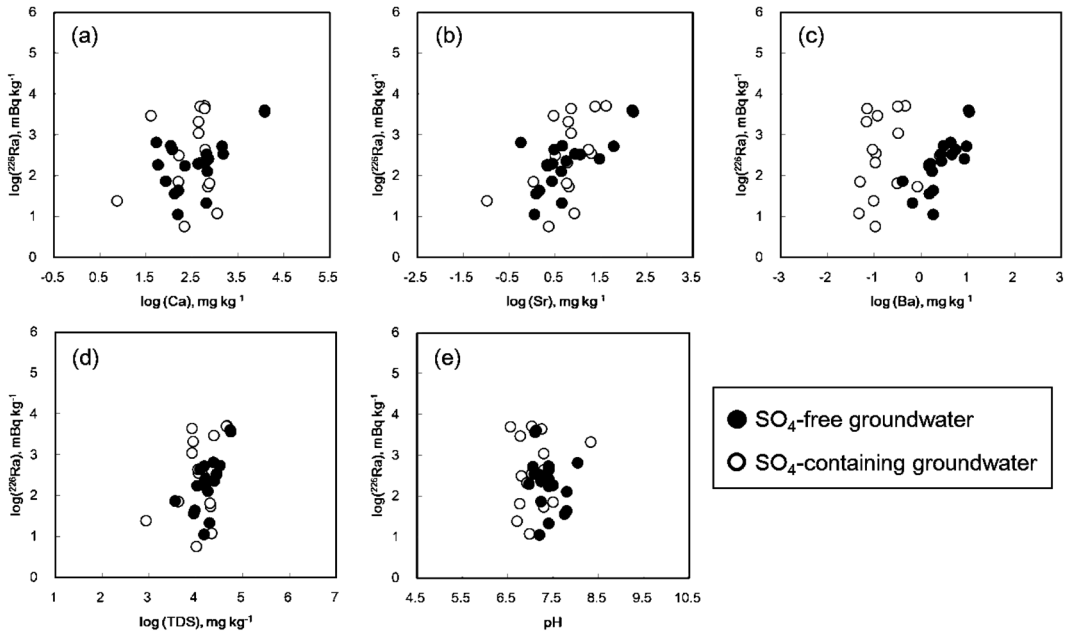


Fig. 7 The plot of (a) ^{226}Ra -Ca, (b) ^{226}Ra -Sr, (c) ^{226}Ra -Ba, (d) ^{226}Ra -TDS and (e) ^{226}Ra -pH for CI type groundwater samples. Black and gray solid circle show sulfate-free groundwater and sulfate-containing groundwater.

る Ca, Sr, Ba との相関関係 (Figs. 7 (a)-(c)) も、この考察を支持する。一方、 SO_4 が検出されている温鉱泉水は、 ^{226}Ra -Ca, ^{226}Ra -Sr, ^{226}Ra -Ba 及び ^{226}Ra -TDS の関係においていずれもばらつきが大きく、明瞭な相関関係は見られない。Szabo *et al.* (2012) は、アメリカの地下水 (飲料水) 中の Ra 同位体濃度を調査し、 SO_4 を含む地下水においても Ra 同位体を比較的高濃度に含む場合があり、その理由として SO_4 が存在する地下水の場合、Ba 濃度が低濃度であるため Ra を共沈させる BaSO_4 が生成されない、またはその生成速度が非常に遅いため、Ra 同位体は Ba と異なり、鉱物表面から α 反跳で水相に供給されるため Ra を比較的高濃度で含むのではないかと推測している。さらに、 SO_4 が存在する地下水において、Ra 同位体が低濃度である理由として、 BaSO_4 生成による Ra の共沈の他に、 SO_4 を含まず Ra を高濃度に含む地下水と SO_4 を含み Ra が低濃度の地下水が井戸内で混合し、生成した BaSO_4 により Ra が共沈している可能性も指摘している。掘削井の配管内に BaSO_4 を含むスケールが生成し、そのスケール内に高濃度の Ra 同位体が含まれていることは知られている (例えば、Omar *et al.*, 2004)。Fig. 8 に、HK27 の温泉井から採取したスケールの XRD 分析結果を示す。このスケールは主に重晶石 (BaSO_4) 及びカルサイト (CaCO_3) からなり、非破壊 γ 線スペクトロメトリーの結果、そのスケールには ^{226}Ra を 3.0Bq g^{-1} 含む。この結果は、HK27 の温泉では、井戸内で生成した BaSO_4 により温鉱泉水中の Ra 同位体が除去されていることを示唆している。本研究では、商用の温鉱泉水を試料対象として使用しているため、井戸内における地下水の混合や地下の温度・圧力等を正確に評価できず、 BaSO_4 の飽和指数を計算することは出来ない。しかし、 SO_4 を含む温鉱泉水で、Ra 同位体濃度が低い場合は、帯水層における BaSO_4 生成、または井戸内における地下水の混合により BaSO_4 が生成され、Ra 同位体が水相から除去されている可能性があり、Fig. 7 で見られる ^{226}Ra 濃度のばらつきの要因になると考えられる。

以上のことから、Ra 同位体は、主に岩石表層に存在する Th の α 壊変に伴う α 反跳により水相

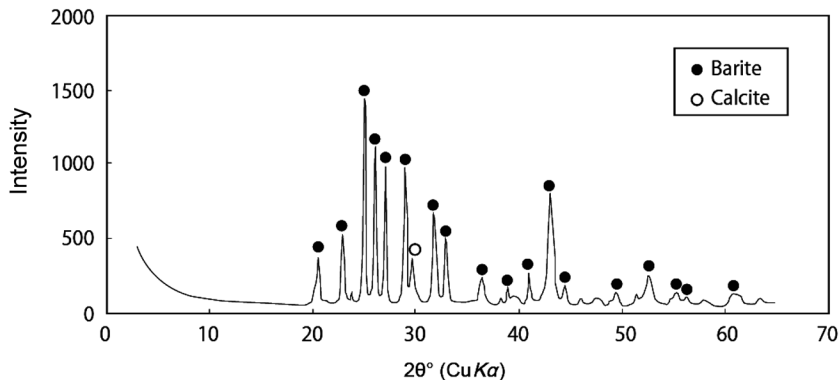


Fig. 8 X-ray powder diffraction pattern of scale samples from HK27.

に供給され、水相の Ra 同位体濃度は概ね塩分依存性の吸着・脱離反応に支配されていると考えられる。SO₄ を含む温泉水については、帯水層における BaSO₄ 生成、または異なる深度から湧出する地下水が井戸内で混合することにより生成する BaSO₄ により Ra 同位体が除去されている可能性が考えられた。その他にも、間隙率、Ra 同位体を供給し得る岩石表層の Th 同位体 (²³²Th, ²³⁰Th) の比放射能濃度及び粒径が温泉水中の Ra 同位体濃度の支配要因として考えられるが (Vengosh *et al.*, 2009; 富田ほか, 2009; Tomita *et al.*, 2010), さらに詳細な議論を進めるためには、今後、地下水の胚胎状況等の基礎データが充実している研究用掘削井において、深度毎に試料を採取する等、品質の良好な試料を対象とする必要がある。

3.5 岩石試料の抽出実験

上述したように、水相への Ra 供給については、 α 反跳により Ra 同位体を水相へ供給できる飛程範囲に存在している岩石 (鉱物) 表層の ²³²Th 及び ²³⁰Th (²³⁸U) 分布が重要な役割を果たす。核種移行モデルにおいても、その重要性が指摘されている (例えば, Tricca *et al.*, 2001, Poceli *et al.*, 2008)。しかしながら、岩石 (鉱物) 表層の ²³²Th 及び ²³⁰Th (²³⁸U) 分布や Th 濃集層の存在に関する実験的な証拠は得られていない。

HK10 では、深度 860 m, 870 m 及び 980 m を除くと、温泉水の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比 (1.83-1.86) は、岩石の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比よりも高い値である。深度 860 m, 870 m 及び 980 m が帯水層の場合は、岩石からの α 反跳による Ra の供給により温泉水の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比を説明できる。一方、それ以外の深度が帯水層である場合、温泉水の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比が岩石の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比よりも高いことから岩石 (鉱物) 表層での Th 濃集層の存在可能性が推測される。そこで、岩石 (鉱物) 表層の ²³²Th 及び ²³⁰Th (²³⁸U) 分布を明らかにするために、710 m, 750 m, 810 m, 850 m 及び 990 m の岩石試料について 0.5 M HCl による抽出実験を行った。

抽出実験の結果を Table 3 に示す。岩石全体 (バルク) の U 系列及び Th 系列の核種は、系列内において概ね放射平衡に近い値を示した。岩石中の ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁰Th, ²²⁶Ra, ²³²Th 及び ²²⁸Ra は、0.5 M HCl により、それぞれ 4.8~16.8, 7.5~21.5, 4.2~22.7, 17.0~38.9, 6.5~21.3 及び 22.7~36.4% 抽出され、娘核種の方が親核種よりも抽出されやすい傾向が見られた。また、Th 系列核種の方が U 系列核種より概ね抽出されやすい傾向にある。

岩石抽出相及び岩石全体中の ²³²Th/²³⁸U, ²³²Th/²³⁰Th 及び ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比を HK10 温泉水中の ²²⁸Ra/²²⁶Ra 放射能比と共に Fig. 9 に示す。抽出相中の Th 系列/U 系列 (²³²Th/²³⁸U, ²³²Th/²³⁰Th 及び

Table 3 Results of 0.5M HCl leaching experiment of rock samples from HK10.

Depth (m)	rock weight used (g)	phase	Activities of U-series nuclide			Activities of Th-series nuclide			Activity ratios of Th-series/U-series nuclides		
			²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	²³² Th/ ²³⁸ U	²³² Th/ ²³⁸ U	²³⁰ Th/ ²³² Th
710	10.02	leachate (mBq)	24.2 ± 1.0 ^{*1}	39.6 ± 1.4	31.0 ± 1.3	71.7 ± 5.4	47.6 ± 1.9	104 ± 9	1.97 ± 0.11	1.53 ± 0.05	1.45 ± 0.17
		residue (mBq)	226 ± 23	236 ± 24	176 ± 18	193 ± 9	245 ± 24	222 ± 16	1.09 ± 0.15	1.39 ± 0.13	1.15 ± 0.10
		activity (mBq g ⁻¹)	24.9 ± 2.3	27.5 ± 2.4	20.7 ± 1.8	26.4 ± 1.0	29.2 ± 2.4	32.5 ± 1.8	1.17 ± 0.14	1.41 ± 0.17	1.23 ± 0.08
750	10.04	leachate (mBq)	27.0 ± 1.0	34.6 ± 1.2	27.8 ± 1.0	64.7 ± 3.8	35.4 ± 1.3	69.1 ± 5.8	1.31 ± 0.07	1.27 ± 0.04	1.07 ± 0.11
		residue (mBq)	204 ± 19	209 ± 19	161 ± 14	165 ± 8	213 ± 18	193 ± 14	1.05 ± 0.13	1.32 ± 0.11	1.17 ± 0.10
		activity (mBq g ⁻¹)	23.0 ± 1.9	24.3 ± 1.9	18.8 ± 1.4	22.8 ± 0.9	24.8 ± 1.8	26.1 ± 1.5	1.08 ± 0.12	1.31 ± 0.14	1.14 ± 0.08
810	10.03	leachate (mBq)	44.7 ± 1.9	58.6 ± 2.4	44.4 ± 2.3	95.4 ± 5.8	57.6 ± 2.9	98 ± 8	1.29 ± 0.08	1.30 ± 0.05	1.03 ± 0.11
		residue (mBq)	221 ± 13	214 ± 12	151 ± 13	150 ± 9	213 ± 16	171 ± 15	0.96 ± 0.09	1.41 ± 0.11	1.14 ± 0.12
		activity (mBq g ⁻¹)	26.5 ± 1.3	27.2 ± 1.3	19.5 ± 1.3	24.4 ± 1.0	27.0 ± 1.6	26.8 ± 1.7	1.02 ± 0.08	1.38 ± 0.12	1.10 ± 0.08
850	10.07	leachate (mBq)	9.29 ± 0.59	13.7 ± 0.8	9.43 ± 0.51	28.7 ± 3.3	17.9 ± 0.8	52.9 ± 5.1	1.92 ± 0.15	1.89 ± 0.10	1.84 ± 0.28
		residue (mBq)	185 ± 10	169 ± 10	213 ± 21	140 ± 8	256 ± 24	181 ± 15	1.38 ± 0.15	1.20 ± 0.11	1.29 ± 0.13
		activity (mBq g ⁻¹)	19.3 ± 1.0	18.1 ± 0.9	22.1 ± 2.1	16.7 ± 0.9	27.2 ± 2.4	23.2 ± 1.6	1.41 ± 0.14	1.23 ± 0.16	1.38 ± 0.12
990	10.03	leachate (mBq)	11.6 ± 0.6	18.2 ± 0.8	14.9 ± 0.7	32.7 ± 4.0	28.5 ± 1.1	62.8 ± 6.6	2.45 ± 0.16	1.92 ± 0.08	1.92 ± 0.31
		residue (mBq)	167 ± 8	162 ± 8	166 ± 13	158 ± 11	223 ± 16	184 ± 20	1.34 ± 0.12	1.35 ± 0.10	1.17 ± 0.15
		activity (mBq g ⁻¹)	17.8 ± 0.8	18.0 ± 0.8	18.0 ± 1.3	19.0 ± 1.2	25.1 ± 1.6	24.6 ± 2.1	1.41 ± 0.11	1.39 ± 0.13	1.30 ± 0.14

*1: Errors are based on counting statistics of 1σ.

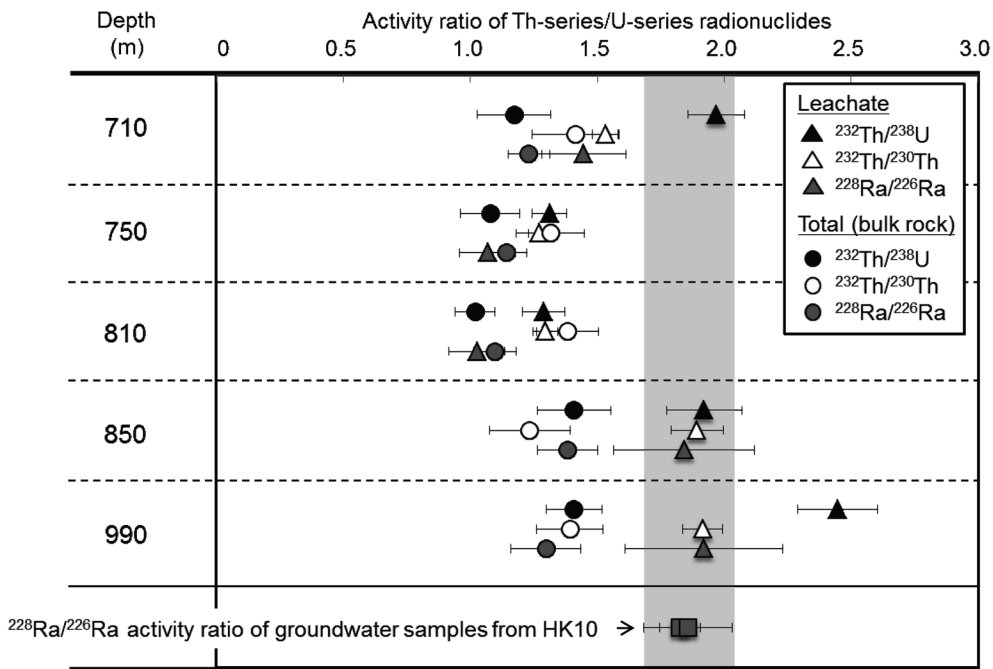


Fig. 9 Distribution of Th-series/U-series activity ratios of leachate, whole-rock and groundwater samples from HK10. Triangle, circle and square were showed the Th-series/U-series activity ratios of leachate, whole-rock and groundwater, respectively. Gray solid area showed the range of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of groundwater from HK10 with error of 1σ .

$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、岩石全体の Th 系列/U 系列放射能比よりも概ね高い値を示した。特に、深度 850 m 及び 990 m の岩石試料において、抽出相中の Th 系列/U 系列放射能比が温泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と一致した今回の結果は、“岩石表層に存在する Th 同位体の α 壊変に伴う α 反跳により Ra 同位体が温鉱泉水に供給される場合、定常状態において、半減期の違いにより、温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は岩石表層に存在する Th 同位体の $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比と等しくなる” という点で興味深く、0.5M HCl に容易に溶解する相に温泉水中の Ra 同位体の供給源となる Th 同位体が濃集している可能性を強く示唆する。しかしながら、抽出実験では、掘削カッティングスを試料として用いているため、本来の岩石（鉱物）表層の U, Th, Ra 同位体分布を攪乱している可能性があること、化学的な抽出実験を行っているため、目的としない岩石由来の Th も抽出されることが予想される。また、本研究で用いた温泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と深度 860 m, 870 m 及び 980 m における岩石中の Th 系列/U 系列放射能比が同程度であること、その他の深度においてもその差が僅かであることから、岩石よりも高い Th 系列/U 系列放射能比を有する岩石（鉱物）表層の Th 濃集層の存在を明瞭に支持する結果を得たとは言いがたい。この Th 濃集層の存在とそれに付随する可能性が高い ^{226}Ra を高濃度に含む温泉や岩石の Th 系列/U 系列放射能比よりも高い $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の温鉱泉の成因をさらに明らかにするためには、温泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比と岩石の Th 系列/U 系列放射能比が大きく異なる試料を入手し研究を進める必要があろう。

4. 結 論

北海道において塩化物泉（計 30 地点）及び掘削カッティングス（岩石）を採取し、温鉱泉水中の Ra 同位体濃度分布及び Ra 同位体挙動の支配要因について検討した。安定同位体比（ $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ ）及び主要溶存成分の測定結果から採取した温鉱泉水は海水または化石海水を起源としており、その ^{226}Ra 濃度は $5.68\sim 5.080\text{ mBq kg}^{-1}$ であった。本研究で見出された ^{226}Ra 濃度の最高値は、有馬温泉に匹敵するものであり、沿岸地域や堆積盆地の大深度掘削井から得られる高塩分の塩化物泉で高濃度 ^{226}Ra を含む温鉱泉水が存在するこれまでの結果を強く支持した。温鉱泉水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は $0.085\sim 3.92$ で、国内の岩石中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$) 放射能比と同程度からやや高い値であり、この結果は、Ra 同位体が主に α 反跳により水相へ供給されていることを示した。また、ばらつきは大きいものの、 ^{226}Ra -TDS の関係から、温鉱泉水中の ^{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おり、 SO_4 を含む温鉱泉水については、 ^{226}Ra -TDS の関係においてばらつきが大きく、井戸内における重晶石の生成による Ra の除去が原因である可能性が示唆された。さらに、掘削カッティングス（岩石）を用いた 0.5 M HCl による抽出実験より、抽出相中の Th 系列/U 系列 ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) 放射能比は、岩石全体（バルク）の Th 系列/U 系列放射能比よりも概ね高い値を示し、高濃度 ^{226}Ra 及び $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の温鉱泉水となる供給源としての岩石（鉱物）表層の Th 濃集層の存在可能性を強く示唆した。

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。本研究は、日本学術振興会特別研究員奨励費（富田純平, No. 20-6070）及び文科省科研費（山本政儀, No. 22510057）の助成を受け実施したものである。また、原稿の改善に際して、2 名の匿名の査読者からは有益な助言を頂いた。関係者の皆様に感謝する。

引用文献

- Epstein, S. and Mayeda, T.K. (1953) : Variation of O-18 content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 213-224.
- Hamajima, Y. and Komura, K. (2004) : Background components of Ge detector in Ogoya underground laboratory. *Appl. Radiat. Isotopes*, **61**, 179-183.
- Inoue, M., Tanaka, K., Kofuji, H., Nakano, Y. and Komura, K. (2007) : Seasonal variation in the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio of coastal water within the Sea of Japan : Implications for the origin and circulation patterns of the Tsushima Coastal Branch Current. *Mar. Chem.*, **20**, 559-568.
- Inoue, M. and Komura, K. (2007) : Determination of radionuclides in the chemical reagents by low-background γ -ray spectrometry and application of the coprecipitation method to seawater samples. *Radioisotopes*, **56**, 77-82.
- 甲斐邦男, 前川恵輔 (2009) : 北海道幌延地域の新第三系珪藻質泥岩中の地下水の酸素・水素同位体比と塩化物イオン濃度. *石油技術協会誌*, **74**, 96-106.
- Kanai, Y. (1988) : Behavior of uranium-238 and its daughter nuclide in the Masutomi Spring, Yamanashi Prefecture, Japan, *Geochem. Jour.*, **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., Graustein, W.C. and Turekian, K.K. (1982) : Radium, thorium and radioactive

- lead isotopes in groundwaters : application to the in situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Research*, **18**, 1633-1675.
- 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.
- 松葉谷 治, 酒井 均, 上田 晃, 堤 真, 日下部 実, 佐々木 昭 (1978) : 北海道の温泉ならびに火山についての同位体化学的踏査報告. *岡山大学温泉研究所報告*, **47**, 55-67.
- 松波武雄 (1992) : 北海道の高濃度塩化物泉について. *地下資源調査所報告*, **64**, 17-30.
- 松波武雄 (1993) : 北海道中央部新第三系堆積盆の塩水について. *地下資源調査所報告*, **65**, 55-72.
- 松波武雄 (1994) : 北海道中央部および東部炭田地帯の塩水について. *地下資源調査所報告*, **66**, 27-39.
- 松波武雄 (1995) : 北海道海岸地域に分布する高濃度塩水について. *地下資源調査所報告*, **67**, 41-58.
- Miyake, Y., Sugiyama, Y. and Hirano, Y. (1975) : Uranium, thorium and potassium contents in granitic and basaltic rocks in Japan. *Proc. 2nd. Inter. Symp. Natural Radiat. Environ.*, 535-558.
- Moise, T., Starinsky, A., Katz, A. and Kolodny, Y. (2000) : Ra isotopes and Rn in brines and ground waters of the Jordan-Dead Sea Rift Valley: Enrichment, retardation, and mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2371-2388.
- Moore, W.S. (1996) : Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments. *Nature*, **380**, 612-614.
- 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.
- Omar, M., Ali, H.M., Abu. M.P., Kontol. K.M., Ahmad, Z., Ahmad, S.H.S.S., Sulaiman, I. and Hamzah, R. (2004) : Distribution of Radium in oil and gas industry wastes from Malaysia. *Appl. Radiat. Isot.*, **60**, 779-782.
- 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) : Investigating groundwater using U-and Th-series nuclides. In : Baxter, M.S. (Ed.), *Radioactivity in the environment*, vol. 13. Elsevier, pp. 105-153.
- Reynolds, B.C., Wasserburg, G.J. and Baskaran, M. (2003) : The transport of U- and Th-series nuclides in sandy confined aquifers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 1955-1972.
- 産業技術総合研究所 (2012) : 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 (承認番号 : 60635130-A-20140326-001)
- 下方鉦藏, 神谷 宏, 尾崎敦子 (1991) : 本邦温泉のトリウム含量—放射化分析による定量—. *温泉科学*, **41**, 155-168.
- Sturchio, N.C., Banner, J.L., Binz, C.M., Heraty, L.B., and Musgrove, M. (2001) : Radium geochemistry of groundwaters 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 the United State. *Appl. Geochem.*, **27**, 729-752.
- Tamamura, S., Takada, T., Tomita, J., Nagao, S., Fukushi, K. and Yamamoto, M. (2014) : Salinity

- dependence of ^{226}Ra adsorption on montmorillonite and kaolinite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **299**, 569-575.
- 富田純平, 佐竹 洋, 佐々木圭一, 坂口 綾, 井上陸夫, 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, *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.
- Tomita, J., Zhang, J. and Yamamoto, M. (2014) : 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., Hieschfeld, 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.
- World Health Organization (2011) : *Guidelines for Drinking-water Quality.*, Fourth Edition, pp. 203-218.
- 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.