

## 論文

### 富山における陸水中のトリチウムの分布と挙動

佐竹 洋・亀谷 寛人・水谷 義彦

富山市五福3190富山大学理学部地球科学教室

### Tritium content of ground waters in the Toyama district, Japan

Hiroshi Satake, Hirohito Kamegai, and Yoshihiko Mizutani

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received January 14, 1983)

Tritium content in precipitation and river water samples from the Toyama district were measured. To test the reproducibility of the measurement, the tritium content in tap water was repeatedly measured. Excluding one set of data which was probably lowered because of the accidental condensation of atmospheric moisture on the water sample during electrolysis, the results obtained ranged from 25.6 to 27.4 T.U..

In the Toyama district, the tritium content in precipitation shows its maximum value in spring, and a rather constant value ( $\sim 12$  T.U.) during summer to winter. In some other districts in Japan, however, it was observed that winter precipitation from the air mass generated within the Asia continent has a maximum tritium content.

Tritium content of the seven large rivers in the Toyama district ranged from 19.6 to 27.0 T.U. in April and June, 1980. The tritium content of the river water samples were about two times higher than the annual tritium content average in precipitation, and did not reveal any seasonal variations. These facts suggest that the rivers are recharged from aquifers in which past precipitation is well mixed.

## 1 序 論

トリチウム ( $^3\text{H}$ ) は12.44年の半減期を持つ水素の放射性同位体である。トリチウムは大気上層部において宇宙線と大気との反応、例えば  $^{14}\text{N}(n, ^{12}\text{C})^3\text{H}$ , などにより定常的に生成

されている。生成されたトリチウムは酸素と結合して  $^3\text{HHO}$  (水分子) となり、大気下層部 (対流圏) へと移動し、地表付近における水の循環に加わる。このようにして自然界で生成されたトリチウムの地表水中における濃度は10~20 T.U.\* 程度と見積られている。

1952年以降の核爆発実験によって、人工トリチウムが大気中に大量に放出された結果、地表水中のトリチウム濃度は一時的に天然レベルの10~100倍にも増加したが、その後、米・ソ両国が大気中における核実験を停止したので、現在では、地表水中のトリチウムは漸減の傾向にある。

1952年以降、急激にトリチウム濃度が増加したことに着目し、これをトレーサーとして、大気中や地表における水の循環などの水文学的問題を解明しようとする試みが盛んになった<sup>1)2)</sup>。また、現在地表水のトリチウム濃度は天然レベルに近づいているが、今後原子力利用の増加に伴って、環境トリチウムの増加が予想され、人類に対する影響が懸念されている。そのような事態にそなえ、現在の環境中のトリチウム濃度を正確に把握しておくことは、環境科学の面からも極めて重要である。

富山地方では、冬期に、シベリア大陸からの季節風が吹く。大陸から流れ出る乾燥した気団は、日本海から蒸発する水蒸気を吸収し、日本アルプスにさえぎられ、富山地方に多量の雪または雨を降らせる。本研究は、富山地方において、降水、河川水等の陸水のトリチウムが、どのように挙動しているかを解明し、同地方の水文学的特徴を明らかにすることを目的とする。

## 2 実 験

現在、自然界におけるトリチウム濃度は、1~数十T.U. という低いレベルにある。そのため、それを精度よく測定するためには、試料中のトリチウムの濃縮を必要とする。本研究では、試料中のトリチウムを電気分解により濃縮し、低バックグランド液体シンチレーションカウンターを用いて、その濃度を測定した<sup>3)</sup>。実験操作の概略を Fig.1 に示す。

### (1) サンプルング

Fig.2 に試料採集地点を示す。

#### ① 降水

富山大学理学部2号館屋上に、直径15cmのポリエチレン製ロートを設置し、降水を採

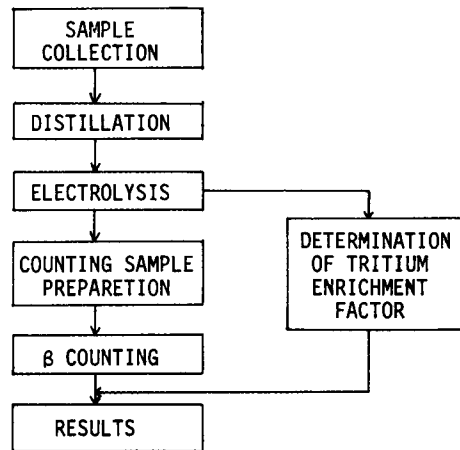


Fig.1. Flow sheet of the experimental procedure.

\* 1T.U. は、 $10^{18}$ 個の水素原子の中に、トリチウム原子が1個含まれている場合に相当する。

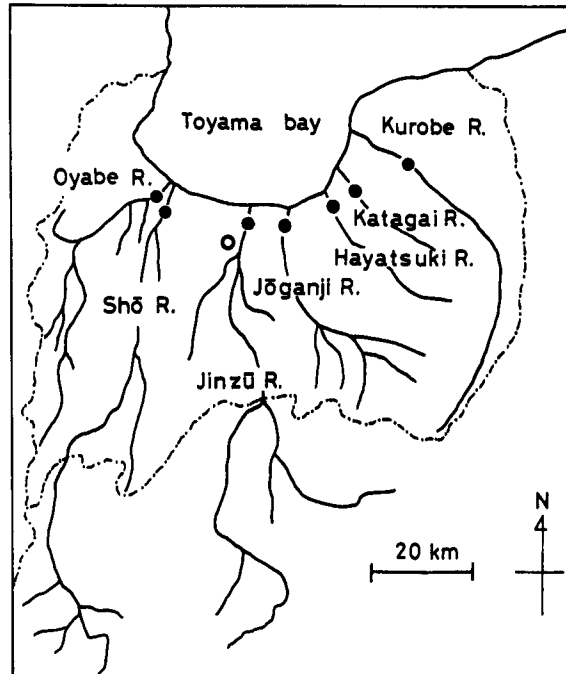


Fig.2. Location of sampling points. ● : river, ○ : precipitation

集した。降水は1ヶ月ごとに回収し、その収量から、その月の降水量を求めた。降雪試料は、採集面積 550cm<sup>2</sup> の降雪採集容器を理学部2号館屋上に設置し、降雪終了後、回収した。降雪試料についても、降雨と同様に、その降水量を求めた。

## ② 河川水

富山県の7大河川である小矢部川、庄川、神通川、常願寺川、片貝川、早月川、黒部川の水を、1980年4月から、毎月1回採集した。各河川とも、河口から数km上流の海水の影響の及ばない地点で試料を採集した。

## (2) 電解濃縮

試料水の脱塩、不純物 R.I. の除去、夾雑有機物の除去等のため、試料をロータリー・エバポレーターを用いて蒸留した。この蒸留試料に電解質として、過酸化ナトリウム (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を加え、その濃度が0.5%になるように調製した。試料溶液 298g を極板面積 85cm<sup>2</sup> の Ni-Ni 電極を持つガラス製電解セルに入れた。電解セル10本を 2°C に制御した水槽に浸し、各電解セルの電極を直列に接続して電解濃縮を行った (Fig.3)。電解濃縮は840アンペア・時 (A・H) の電気量を、電極の電流密度を一定 (約0.07A/cm<sup>2</sup>) に保つように、液量の減少に比例して電流 (直流) を下げつつ流して行った。直流電流の制御は、プログラム設定器を用いた自動制御システムによって行った。これにより、試料は、約一週間で 12g 程度にまで濃縮された。

濃縮試料を電解セルから小型ナスフラスコに移し、中和剤として塩化鉛 (PbCl<sub>2</sub>) 約 5g

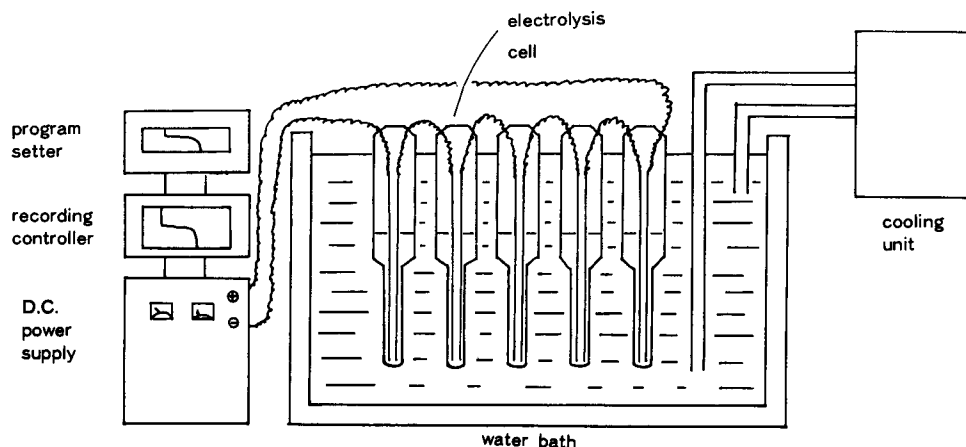


Fig.3. Apparatus for electrolysis.

を加えた後、蒸留精製した。

(3) 測定用試料調製およびトリチウム測定

蒸留精製された電解濃縮試料 9ml を容量 20ml のテフロンバイアルにとり、液体シンチレーター (Instagel) 11ml を加え、温湯中でかくはんし、ゲル状にした。電解濃縮試料が 9ml 以下の場合、そのすべてをバイアルにとり、液体シンチレーターを加えて 20 ml とした。

調製後、測定試料10本とバックグラウンド試料 3 本を低バックグラウンド液体シンチレーションカウンター(アロカ, LB-1)に入れ、各試料について20分計測を約25回繰り返して測定を行った。測定終了後、クエンチング補正を外部標準  $\gamma$  線チャンネル比法を用いて行った。

試料水が少量のため電解濃縮ができない場合は、100ml テフロンバイアルに蒸留した試料を 40ml とり、液体シンチレーター 60mlを加えたものを、液体シンチレーションカウンターにより測定した(直接測定)。

(4) トリチウム濃縮率の決定

上述の操作によって得られたトリチウム濃度は、電解濃縮後の濃度であるため、濃縮前の値を求めるためには、電気分解によるトリチウムの濃縮率を知る必要がある。トリチウム濃縮率の決定は、濃度既知の高濃度トリチウム水の電解濃縮により求める方法と電解前後のデュウテリウム\*濃度の変化から求める方法がある。前者は、濃度既知の高濃度トリチウム水を試料と同時に電解し、実測された濃縮率を試料のそれに等しいと仮定する方法である。この方法は、その簡便さのため、一般的に用いられているが、各セル間での濃縮率のばらつきによる誤差を避けることが出来ない。後者は、各試料について電解前後のデュウテリウム濃度を測定しなければならず、実験的には大変煩雑であるが、個々の試料の濃縮率を直接求める事ができる利点がある。本研究では、デュウテリウム濃度から求める方

\* 水素の安定同位体 ( $^2\text{H}$ )

法を用いた。

電解前後における試料水の容積，トリチウム濃度，デュウテリウム濃度の間には次式のような関係がある<sup>3)</sup>。

$$\log \frac{V_0}{V} = \frac{\alpha}{\alpha-1} \log \frac{D}{D_0} = \frac{\beta}{\beta-1} \log \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

$V_0$  : 電解前の試料の容積

$V$  : 電解後の試料の容積

$D_0$  : 電解前の試料のデュウテリウム濃度

$D$  : 電解後の試料のデュウテリウム濃度

$T_0$  : 電解前の試料のトリチウム濃度

$T$  : 電解後の試料のトリチウム濃度

$\alpha$  : デュウテリウムの電解分離係数

$\beta$  : トリチウムの電解分離係数

一方， $\alpha$  と  $\beta$  との間には，

$$\frac{\log \beta}{\log \alpha} = \eta \quad (2)$$

の関係がある<sup>4)</sup>。

(1)式と(2)式より，(3)および(4)式が得られる。

$$\frac{T}{T_0} = \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (3)$$

ただし，

$$\beta = \left\{ \frac{\log(V_0/V)}{\log(V_0/V) - \log(D/D_0)} \right\}^{\eta} \quad (4)$$

ここで， $\eta$  は電解に用いた電極の種類（鉄・ニッケル・白金など）によって異なる値をとるが，本研究では，Ni-Ni 電極を使用しているので， $\eta=1.4$  を採用した<sup>3)</sup>。(3)および(4)式より， $V_0/V$  および  $D/D_0$  を知れば， $T/T_0$ ，即ちトリチウム濃縮率が求められる。 $V_0/V$  は電解前後のセルの重量変化から， $D/D_0$  は電解前後の試料のデュウテリウム濃度から得られる。デュウテリウム濃度を測定するため，試料水 5 mg を，真空中で，金属ウランにより定量的に還元して水素ガスとした<sup>5)</sup>。得られた水素ガスのデュウテリウム濃度を安定同位体比測定用質量分析計（マイクロマス，MM602E）によって測定した。

上記の一連の測定結果から，次式によって，天然水のトリチウム濃度 (T.U. 単位) が求められる。

$$\text{T.U.} = \left[ \frac{a-b}{E \cdot V \cdot M \cdot 10^{-2} \cdot 7.2} \times 10^3 \right] e^{kt} \quad (5)$$

- a : 測定試料のカウント数 (cpm)  
 b : バックグラウンド試料のカウント数 (cpm)  
 E : 計数効率 (%)  
 V : カウントに用いた試料の量 (mℓ)  
 M : トリチウム濃縮率  
 λ : トリチウムの壊変定数  
 t : 採水から測定までの経過時間

### 3 結果および考察

#### (1) 同一試料の繰り返し測定精度

本研究により得られた測定値の信頼性を評価するため、同一試料（富山大学水道水）について電解濃縮、トリチウム測定を繰り返して行った。測定結果を Table 1 に示す。各試料の水の濃縮率は26～42倍まで大きく変化しており、これに対応してトリチウム濃縮率も19～26倍まで変化している。特に No. 2, 3, 4 は、電解、測定の一連の操作を同時に行っているにもかかわらず、そのトリチウム濃縮率には大きなばらつきが見られる。これは、使用した電解電極が新しいため、各電極の表面状態が一定せず、電解濃縮の程度に差が出たものと思われる。このように水の濃縮率は各試料によって大きなばらつきを示したが、個々の試料について、デュウテリウム法によって求められたトリチウム濃縮率を用いて算出されたトリチウム濃度は、No. 6 の 22.8 T.U. を除き、25.6～27.4 T.U. の狭い範囲に集中した。No. 6 については、電解濃縮時に数回にわたって停電事故があり、そのため空気中の水蒸気が電解セル中に凝縮し、トリチウム濃度の低下をもたらした可能性が高い。No. 6 を除く各測定結果は、それぞれの持つ誤差の範囲内でよく一致しており、この結果から、上述の方法によって得られるトリチウム濃度は、 $\pm 1 \sim 2$  T.U. ( $\pm 2\sigma$ ) の測定精度をもつと

Table 1. Reproducibility experiment

No	Sample volume enrichment (V <sub>0</sub> /V)	Tritium enrichment (T/T <sub>0</sub> )	Tritium content (T.U.)	$\pm 2\sigma$
1	33.1	21.1	27.0	2.2
2	27.7	20.3	25.9	1.3
3	25.8	19.0	26.5	1.8
4	39.9	26.0	25.6	1.8
5	25.9	16.4	27.1	1.3
6	41.9	24.6	22.8	1.7
7	32.4	21.0	27.4	2.4



T.U. から黒部川の 27.0 T.U. までの範囲内にあった (Table 2)。また、黒部川と庄川については、1980年の4月から1981年の10月まで、トリチウム濃度の月変化を観測した (Fig.5)。黒部川、庄川とも、そのトリチウム濃度は降水よりも高い値を示しており、その

Table 2. Tritium contents (T.U.) of river samples

	April, 1980*	June, 1980
Oyabe R.	—	22.2
Shō R.	23.5	21.4
Jinzū R.	24.1	23.5
Jōganji R.	22.6	23.0
Hayatsuki R.	19.6	22.0
Katagai R.	20.2	22.2
Kurobe R.	27.0	21.3

\* Tritium contents of samples were measured at National Institute of Radiological Sciences.

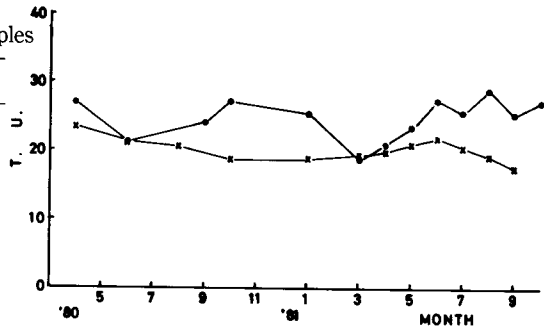


Fig.5. Tritium contents of monthly samples from Shō and Kurobe River.

● : Kurobe R., × : Shō R.

月変化は降水に比べて小さい。これは、過去に高いトリチウム濃度を持った降水が地下に浸透し、十分に混合されて、河川に流出している事を示している。このことは、小田<sup>11)</sup>による安定同位体の研究から得られた結論とよく一致している。また、黒部川のトリチウム濃度は、庄川に比べて、3~5 T.U. 高い値を示している。この差は、両河川の集水域の面積および高度の差、或いは地下水の滞留時間の差に関係している可能性がある。

#### (4) 黒部川地熱地帯の熱水系中のトリチウム

地熱地域における水の循環の研究において、水の滞留時間についての情報を得る事は極めて重要である。富山県黒部川上流域は、点々と温泉が湧出する地熱地域であり、高熱隧道が存在することで有名である。本研究では、高熱隧道中の温泉水および噴気凝縮水のトリチウム濃度を測定し、地熱地域における熱水の由来について検討した。

採取した試料は、温泉水5試料、噴気凝縮水2試料である。このうちの4試料は、得られた試料が少なく電解濃縮が出来なかったため、直接測定によってトリチウム濃度を測定した。結果を Fig.6 に示す。これらの試料を採取した地点は、トンネル内の距離300m以内の狭い範囲にあるが、測定結果は 22~29 T.U. と 0~7 T.U. の2つのグループに大別された。前者は黒部川のトリチウム濃度とほぼ同じであり、これらの水は黒部川の水とほぼ同程度の古さを持つものと思われる。後者は、0~7 T.U. という現在の降水中のトリチウム濃度よりもさらに低い値である。後者は、その低いトリチウム濃度から考えて、核実験が開始された1950年代以前に、地下に浸透した古い水であると推定される。こうして、高熱隧道において湧出する熱水には30年以上の古い水と、比較的新しい水が存在することが判明した。



富山における陸水中のトリチウムの分布と挙動

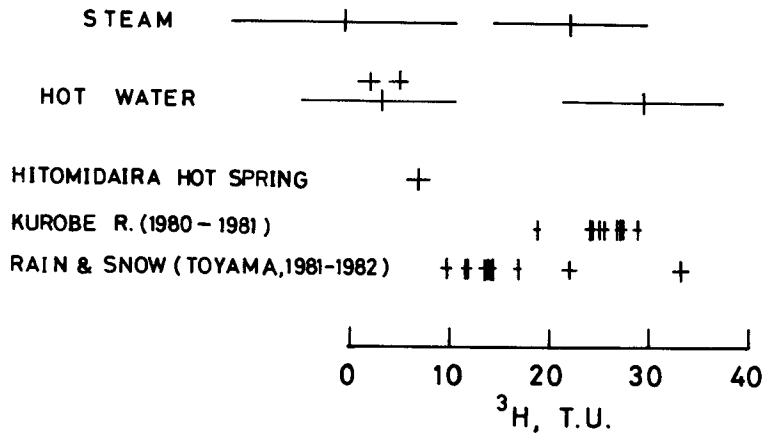


Fig.6. Tritium contents of thermal waters from Kurobe hot tunnel.

#### 4 謝 辞

本研究を始めるにあたり、トリチウムの測定法について御指導いただいた、放射線医学総合研究所の岩倉哲男博士、井上義和博士、田中霧子博士、及びトリチウム測定機器の使用について種々の便宜を計っていただきました富山大学トリチウム科学センターの渡邊國昭教授、松山政夫、三宅 均の両氏に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) W.F. Libby, J.G.R., **66**, 3767 (1962).
- 2) D.H. Ehhalt, J.G.R., **76**, 75 (1971).
- 3) 科学技術庁編「トリチウム分析法」p.84, 日本分析センター, 千葉, 1979.
- 4) J. Bigeleisen, "Tritium in the Physical and Biological Sciences" p.167, I.A.E.A., Vienna, 1962.
- 5) J. Bigeleisen, L. Perlman, C. Prosser, Anal. Chem., **24**, 1356 (1952).
- 6) S. Newell, Q.J.R. Meteorol. Soc., **89**, 167 (1963).
- 7) 茶屋邦男, 加賀見忠明, 浜村憲克, Radioisotopes, **26**, 636 (1977).
- 8) 田中霧子, 井上義和, 岩倉哲男, 第23回環境放射能調査研究成果論文抄録集, 科学技術庁, 1981.
- 9) K. Kigoshi, Y. Yoneda, J.G.R., **75**, 2981 (1970).
- 10) 嶋田 純, Radioisotopes, **27**, 709 (1978).
- 11) 小田松尚, 卒業論文, 富山大学, 1982.