

<報文>

沖縄島における地下水・石灰岩中の鉛同位体比*

座間味 佳孝**・友寄 喜貴**

キーワード ①鉛同位体比 ②地下水 ③石灰岩 ④ICP-MS

要 旨

沖縄島各地で採取した地下水および石灰岩中の総鉛濃度と鉛同位体比 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) を分析した結果、総鉛濃度は地下水で N.D. - 1.03 $\mu\text{g/L}$ 、石灰岩で 0.15 - 1.5 mg/kg 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は、地下水で 1.963 - 2.108 および 0.801 - 0.913、石灰岩で 1.487 - 2.114 および 0.618 - 0.801 となった。また、降水試料では、それぞれ 2.106 - 2.128, 0.862 - 0.878 となった。沖縄島中南部における地下水中の鉛同位体比は、石灰岩、降水の鉛同位体の影響を受けているものと考えられた。

1. はじめに

沖縄県では、環境試料（地下水、土壌等）中から鉛が度々検出されている。この鉛の起源が自然由来か人為的汚染かを判別することは重要であるが、濃度のみで判断することは難しい場合もある。そのため、平常時の環境中の鉛について調査をすることは、汚染等を判別する上で重要な知見となる。

鉛は ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb の4種の安定同位体を持つ。 ^{204}Pb は地球誕生時から存在しているが、 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb はそれぞれ ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th を親核種とした放射性壊変により生成される。これらの核種は半減期が異なるため、地殻中に含まれる ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th の存在量と、地質の年代の違いにより、鉛同位体比は地域毎に値が異なる。それを利用して鉛を含む物質の起源推定に利用されてきた^{1), 2)}。

鉛同位体比は、表面電離型質量分析計やマルチコレクタ型ICP-MS等、高感度の分析が可能な機器を用いて測定されてきたが³⁾、近年ではICP-MSでの測定結果も報告されている⁴⁾。

地下水は、地上に降る雨の一部が地表を通り、帯水層にたまり湧出する。そのため、地下水（及び湧水）は岩石中の鉛同位体比の影響を受けると考えられることから、岩石中の鉛同位体比を知ることは、地下水中の鉛同位体比を知る上でも重要だと考えられる。

沖縄島の地質は、北部と中南部地域で大きく分けることが出来る。北部における地質の形成年代は 5000万年-3億年前、中南部では500万年未満と異なる⁵⁾ため、鉛同位

体比にも違いが現れると考えられる。しかしながら、沖縄島の地質における鉛同位体比の報告例は少ない。

本研究では、沖縄島の地下水中の鉛同位体比に関する知見を得ることを目的として、平常時における地下水、石灰岩中の鉛濃度及び鉛同位体比の分析を行い、その関連について考察した。

2. 実験

2.1 試薬・機器類

- 本報で使用した試薬、機器類は以下のとおりである。
- 硝酸：富士フィルム和光純薬 電子工業用
- 塩酸：富士フィルム和光純薬 電子工業用
- 超純水：メルク株式会社 MILLI-Q ADVANTAGE A10で精製
- アセトン：関東化学 特級
- アンモニア：関東化学 Ultrapure
- 酢酸アンモニウム：関東化学 特級
- pH試験紙：メルク株式会社 pHインジケーターストリップ ユニバーサル(測定範囲 pH1-14)
- 鉛同位体標準：米国標準技術研究所 SRM981
産業技術総合研究所 CRM3681-a
- 鉛定量用標準液：SPEX CertiPrep XSTC-760C
- 内部標準液：SPEX CertiPrep CLISS-1
- キレート固相カートリッジ：(株)日立ハイテックフィールディング NOBIAS CHELATE PA1F
- キレートディスク：ジーエルサイエンス株式会社
Empore Disk Chelator

*Stable Lead Isotope Ratios of Groundwater and Limestone in Okinawa Island

**Yoshitaka ZAMAMI, Nobutaka TOMOYOSE (沖縄県衛生環境研究所)
Okinawa Prefectural Institute of Health and Environment

クリーンベンチ：アズワン株式会社
 BTBC-1500（クラス100）
 マニホールド：ジーエルサイエンス株式会社
 GL-SPE 吸引マニホールドシステム
 ヒートブロック：SCP Science DigiPREP
 ICP-MS:アジレント・テクノロジー株式会社 Agilent7900

2.2 サンプルング

地下水試料は、沖縄島北部の本部半島で2検体（Gw1, Gw2）、中部で2検体（Gw3, Gw4）、南部で2検体（Gw5, Gw6）を採取した（表1, 図1）。採取後は硝酸を1%v/vとなるように加えて保存した。

石灰岩試料は、地下水採取地点の近隣で採取された石灰岩を粉末状にしたものを使用した（本部半島：Ls1, Ls2 中部：Ls3, Ls4 南部：Ls5, Ls6）。石灰岩の年代は、Ls1は中-古生代⁵⁾、Ls2 - Ls6は鮮新世より最近のものと推定される^{6), 7)}（表2, 図1）。

またGat (1971)⁸⁾は、地下水中の水素同位体比及び酸素同位体比が、温暖で湿潤な気候条件下では、地下水を涵養する地域の降水の同位体比と類似しており、降水中の同位体比の季節変動も、地下水として滞留している間に平準化されるとしていた。同様に、地下水の鉛同位体比も降水の影響を受ける可能性があることから、地下水、石灰岩試料の比較として、当研究所屋上で採取した降水試料も分析に使用した。

2.3 地下水、岩石中の試料前処理

地下水試料は、試料50 mLを容量65 mLのポリプロピレン容器に量り取り、硝酸2.5 mLを加え110°Cで2時間加

熱した。その後、超純水で50 mLまでメスアップし、ICP-MSにより総鉛濃度、鉛同位体比を測定した。

石灰岩試料は、試料1 gを容量65 mLのポリプロピレン容器に量り取り、硝酸3 mL、塩酸1 mLを加えた。その後、ヒートブロックにより110°Cで2時間加熱分解した。加熱後、試料を30 mL程度にメスアップした。

キレート固相カートリッジによる前処理は、安曇ら(2019)⁹⁾、藤森(2016)¹⁰⁾の手法を参考に行った。キレート固相カートリッジを取り付けるマニホールドの流路を1M硝酸10 mLと超純水10 mLで洗浄した。キレート固相カートリッジのコンディショニングは、アセトン10 mLで樹脂を膨潤させ、3M硝酸10 mL、超純水10 mLを3回ずつ通して樹脂の洗浄を行った。最後にpHを5-6に調整した0.1M酢酸アンモニウム溶液10 mLを通した。ここで用いた酢酸アンモニウム溶液は、固体の酢酸アンモニウムを溶解して作成した。その後、キレートディスクに通し、不純物を取り除いた状態で使用した。酸分解した試料を0.1M酢酸アンモニウム溶液とし、アンモニア水でpHを5-6に調整した。pHの確認は、pH試験紙に試料を少量滴下し、試験紙の色彩を見て行った。pH調整後の試料を、送液速度が10 mL/min程度となるようにキレート固相カートリッジに通した。その後、超純水10 mLで夾雑成分を流した。キレート固相カートリッジに吸着した鉛を3M硝酸5 mLで溶出した。

ICP-MSによる測定では、先に総鉛濃度を測定した。鉛同位体比は、全ての石灰岩試料の鉛濃度が同程度になるように希釈して測定を行った。

表1 地下水採取地点

地点名	地下水採取地
Gw1	ウフワク
Gw2	具志堅大川
Gw3	瀬名波ガー
Gw4	うるま市勝連平敷屋
Gw5	船越大川
Gw6	垣花樋川

表2 岩石採取地点

地点名	岩石採取地	年代 ^{5), 6), 7)}
Ls1	本部町安部	中-古生代
Ls2	本部町山川	更新世
Ls3	読谷村楚辺	更新世
Ls4	うるま市勝連平敷屋	鮮新世
Ls5	八重瀬町港川	更新世
Ls6	八重瀬町港川	鮮新世

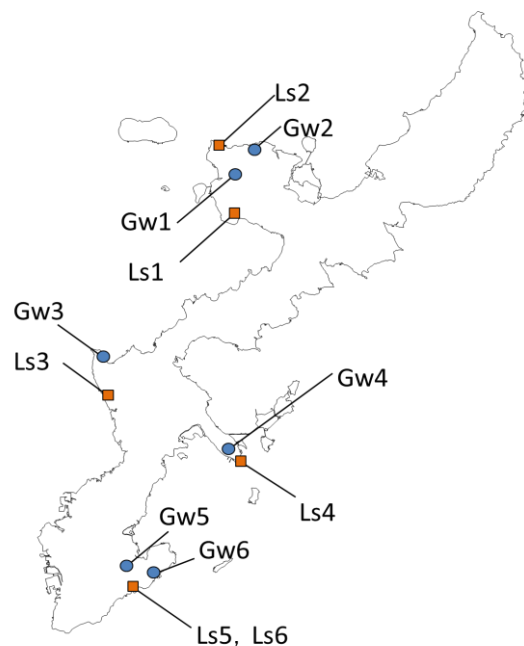


図1 地下水及び岩石採取地点位置図

2.4 ICP-MSの装置パラメータ, 分析条件

ICP-MSで鉛同位体比を測定するには、より多く各同位体の信号を検出し、誤差の小さい値を得る必要がある。そのため、座間味 (2018)¹¹⁾ をもとに、鉛同位体標準液 (CRM3681-a) を1 µg/L程度に希釈した溶液で、各同位体の信号が大きく、鉛同位体比が認証値に近づくように、測定のと度、各パラメータを調整した。

2.5 質量差別効果の補正

ICP-MSで同位体比を測定する場合、試料中の元素がイオン化され四重極部に到達するまでに、各同位体の質量の違いによる質量差別効果が生じる。それにより、実試料中の同位体比とICP-MSにより検出される同位体比にずれが生じるため、その補正が必要となる。

本報では野々瀬ほか (1998)¹²⁾、島村ほか (2013)¹³⁾ の方法を参考に質量差別効果を補正した。未知試料の測定前後に、鉛標準試料 (SRM981) を硝酸で溶解し、1 µg/L程度に希釈した溶液を測定し、その実測値と真値のずれをそれぞれ係数として算出した。得られた係数の平均値を未知試料の測定結果に乗じることで、質量差別効果を補正した。

3. 結果・考察

3.1 総鉛濃度

沖縄島各地で採取した地下水、石灰岩試料について、ICP-MSにより鉛濃度、鉛同位体比を測定した。結果を表3、表4に示す。

地下水中の総鉛濃度はN.D. - 1.03 µg/Lであり、全地点で公共用水域の水質汚濁に係る環境基準である0.01 mg/Lを大きく下回る結果となった。検出下限未満となったGw1は、地質の生成年代が他の地点より古い本部半島で採取した試料である。廣瀬ら (2014)¹⁴⁾ は、古期石灰岩と第四紀石灰岩では、空隙率の大きい第四紀琉球石灰岩の方が、水と石灰岩との接触面積も大きいため、石灰岩の溶食速度も大きくなるとしている。本研究において、Ls1は古期石灰岩にあたり、Ls2 - Ls6は第四紀石灰岩にあたる。そのためGw1は、他の地点の石灰岩と比較して、空隙率の小さい中-古生代の石灰岩を通り湧出するため、水と石灰岩との接触時間が短くなったことが、低い総鉛濃度の要因だと考えられる。

石灰岩中の総鉛濃度は0.15 mg/kg - 1.5 mg/kgであった。Ls1で0.15 mg/kgと低い含有量であったことは、Gw1の総鉛濃度が低かったことの一因であると考えら

表3 地下水中の鉛同位体比, 総鉛濃度 (t-Pb)

試料	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)	t-Pb (µg/L)
Gw1	1.963 ±0.146	7.46	0.913 ±0.040	4.72	N.D.
Gw2	2.059 ±0.088	4.23	0.801 ±0.023	2.60	N.D.
Gw3	2.081 ±0.026	1.25	0.847 ±0.011	1.27	0.046
Gw4	2.108 ±0.013	0.60	0.856 ±0.004	0.49	1.03
Gw5	2.096 ±0.059	2.84	0.845 ±0.019	2.25	0.016
Gw6	2.106 ±0.070	3.37	0.865 ±0.025	2.88	0.013

N.D. 検出下限未満

表4 石灰岩中の鉛同位体比, 総鉛濃度 (t-Pb)

試料	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)	t-Pb (mg/kg)
Ls1	1.487 ±0.007	0.49	0.618 ±0.002	0.34	0.15
Ls2	2.114 ±0.007	0.35	0.865 ±0.003	0.40	0.35
Ls3	2.114 ±0.008	0.37	0.864 ±0.003	0.35	0.47
Ls4	2.110 ±0.008	0.36	0.865 ±0.003	0.42	1.0
Ls5	2.095 ±0.009	0.42	0.844 ±0.004	0.51	1.5
Ls6	2.102 ±0.011	0.54	0.857 ±0.003	0.41	0.47

表5 降水中の鉛同位体比

時期	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)
春(3月-5月)	2.106 ±0.014	0.68	0.865 ±0.004	0.46
夏(6月-8月)	2.128 ±0.025	1.16	0.878 ±0.007	0.80
秋(9月-11月)	2.107 ±0.023	1.09	0.866 ±0.007	0.84
冬(12月-2月)	2.107 ±0.021	1.01	0.862 ±0.005	0.61
平均値	2.112 ±0.042	2.00	0.868 ±0.012	1.39

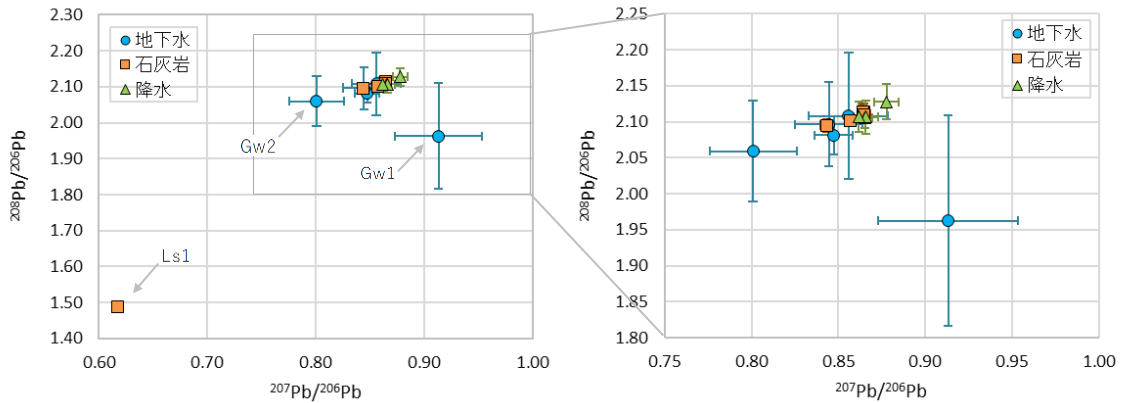


図2 地下水、降水および石灰岩中における鉛同位体比の分布

れる。石灰岩に含まれる総鉛濃度の文献値として、相沢ほか (2006)¹⁵⁾は、本部半島および辺戸岬近隣で採取された三疊系今帰仁層の石灰岩において、それぞれ0.76 ± 0.65 mg/kg, 0.31 ± 0.11 mg/kgと報告している。本研究で採取した石灰岩もこの文献値と近い値であったことから、地下水、石灰岩ともに人為的汚染等のない試料であったと考えられる。

3.2 鉛同位体比

地下水中の鉛同位体比は、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 1.963 - 2.108, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 0.801 - 0.913 であった。また、比較のため、当研究所屋上で採取した降水試料についても、鉛同位体比を測定した。降水試料は 1週間毎に採取しており、その内、季節毎に 5 試料を選定し、10 mLずつ分取混合し、50 mLの溶液にした後、地下水試料と同様に前処理を行い、鉛同位体比を測定した。結果を表5に示す。降水中の鉛同位体比は $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 2.106 - 2.128, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 0.862 - 0.878 であった。また、季節毎の鉛同位体比を平均すると、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 2.112 ± 0.042, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ は 0.868 ± 0.012 となった。

石灰岩中の鉛同位体比は、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 1.487 - 2.114, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 0.618 - 0.865 であった。地下水、降水および石灰岩試料中の鉛同位体比の分布を図2に示す。

Ls1 の $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の値が、他の地点の地下水、降水および石灰岩の値に対して極端に小さい結果となった。その原因は不明である。あくまで推測の範囲であるが、石灰岩は海生生物起源の炭酸カルシウム成分が堆積して出来ており、石灰岩中の鉛同位体比は、生成年代における海水等の周辺環境が反映されていると考えられる。Ls1 が生成された環境において何らかの原因で、 ^{206}Pb (または親核種である ^{238}U) の割合が、 ^{207}Pb , ^{208}Pb (または親核種である ^{235}U , ^{232}Th) に比較して、相対的に高くなった可能性などが推測される。より詳細に検討するためには、同様な中-古生代の石灰岩中の鉛同位体比を、より多くの地点で分析する必要がある。

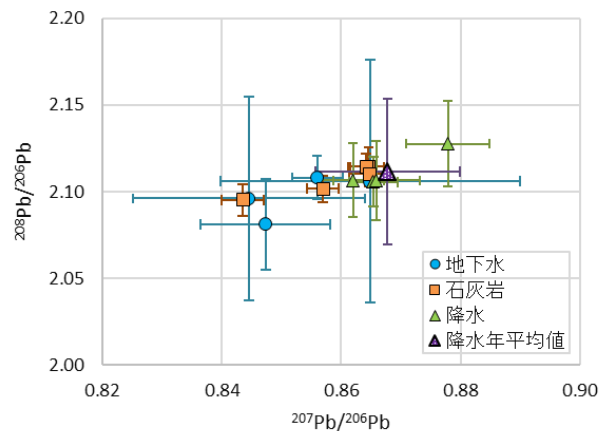


図3 地下水、降水および石灰岩試料中における鉛同位体比の分布 (Gw1, Gw2, Ls1を除く)

地下水、降水および岩石試料について、地下水においては総鉛濃度が検出できた Gw3 - Gw6, 石灰岩試料においては Ls1 を除く地点の鉛同位体比の分布を図3に示す。地下水中と石灰岩中の鉛同位体比は、誤差範囲内で一致しており、降水試料についても年平均値で鉛同位体比が誤差範囲内で一致した。よって、今回採取された地点において、地下水中の鉛同位体比に、降水及び石灰岩は、同様に影響を与えていると考えられる。ただし、Ls1 と Gw1 は、誤差範囲を含めても異なる値を取ったことから (図2), 中-古生代の石灰岩については、地下水の鉛同位体比に与える影響は小さい可能性があると考えられる。

4. 結論

沖縄島各地の地下水、石灰岩および降水中の総鉛濃度、鉛同位体比を測定し、以下の知見を得ることが出来た。

今回測定した地下水の総鉛濃度は環境基準を十分下回る結果となった。同様に、今回測定した石灰岩の総鉛濃度は文献値の範囲に近いことから、どちらの試料も人為的汚染等のない試料であったと考えられる。

Gw1 は、近隣の石灰岩である Ls1 自体の総鉛濃度が低かったこと、他の地点と比べ地下水と石灰岩の接触時間が短いことにより、総鉛濃度が低くなったと考えられる。

地下水中の鉛同位体比は、降水、石灰岩中の鉛同位体比に近く、これらの影響を少なからず受けていると考えられる。ただし、中-古生代の石灰岩における鉛同位体比は、その地層を通る地下水中の鉛同位体比に与える影響は小さいと考えられる。

中-古生代の石灰岩の鉛同位体比は、その他の石灰岩の鉛同位体比と異なる値をとっており、原因を知るためには、同様な年代の石灰岩を複数の地点で調査をする必要がある。

今後、地下水の鉛汚染が生じた場合に、本研究で得られた値と比較することで、汚染要因の究明の一助になるものと期待される。

5. 謝辞

本報を作成するにあたり、石灰岩試料を提供いただいた沖縄県工業技術センターの花城主任研究員、ならびに鉛同位体比分析に助言いただいた皆様に感謝申し上げます。

6. 引用文献

- 1) 平尾良光：鉛同位体比法の応用－歴史資料の産地推定－. RADIOISOTOPES, 57, 709-721, 2008
- 2) 平尾良光, 榎本淳子：鉛同位体比法による古代鉄器の原料産地推定の試み. 日本文化財科学会誌, 29, 41-54, 1994
- 3) Masaharu, T, Tsuyoshi, I: Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples. Geochemical Journal, 40, 121-130, 2006
- 4) 中込和徳ほか：誘導結合プラズマ質量分析法による降水中鉛安定同位体比の測定条件の検討. 全国環境研究会誌, 30, No. 4, 227-232, 2006
- 5) 新城竜一：琉球弧の地質とその成り立ち. ペドロジスト, 60, 1, 2016
- 6) 河名俊男：琉球列島の後期更新世-完新世の諸問題. 第四紀研究, 18, 4, 1980
- 7) 花城可英, 照屋善義：県産石灰資源の特性. 沖工試業務報告, 14, 125-134, 1986
- 8) J. R. Gat: Comments on the Stable Isotope Method in Regional Groundwater Investigation. WATER RESOURCES RESEARCH, 7, 4, 980-993, 1971
- 9) 安曇涼花ほか：固相抽出ICP-MSによる摩周湖水中の微量鉛の定量及び同位体比測定. BUNSEKI KAGAKU, 68, 11, 877-883, 2019
- 10) 藤森英治：ICP-MSを用いる海水中 ngL⁻¹レベルのCd定量分析：キレート樹脂濃縮分離法におけるMoの選択的除去. BUNSEKI KAGAKU, 65, 5, 275-281, 2016
- 11) 座間味佳孝：ICP-MSによる地下水鉛同位体比分析法の検討, 沖縄県衛生環境研究所報, 52, 62-67, 2018
- 12) 野々瀬奈々子ほか：同位体希釈/誘導結合プラズマ質量分析法による金属イオン濃度測定の国際比較. 分析化学, 47, 4, 239-247, 1998
- 13) 島村佳典, 中井泉：単一検出器型高分解能ICP-MSを用いる鉛同位体比分析の銃弾識別への応用. 分析化学, 62, 9, 765-774, 2013
- 14) 廣瀬孝, 大城和也：水の流出からみた沖縄島における新旧石灰岩地域の溶食速度に関する一考察. 国際琉球沖縄論集, 3, 1-9, 2014
- 15) 相沢省一, 栗原利広：沖縄本島三畳系石灰岩の重金属元素含量. 地球化学, 40, 253-261, 2006