波長スキャンキャビティリングダウン分光法を用いた水素酸素同位体比分析への適用を目的とした微量サンプルからの塩分・微粒子除去法の検討

中田弘太郎*1　長谷川琢磨*1

今後の処分事業に伴う調査においては，サンプル量が少なく，イオン濃度が高く，微粒子や有機物を多く含む地下水あるいは間隙水のサンプルの特性を分析していく必要が生じる可能性が高い．水素酸素同位体比は地下水の移行挙動を理解する上で重要な情報であり，現在波長スキャンキャビティリングダウン分光法（CRDS 法）で分析されることが多い. CRDS 法における水素酸素同位体比の分析では塩分や微粒子・有機物により正確な定量が阻害される可能性がある．そこで本研究では，CRDS 法の前処理として塩分や微粒子等を除去する手法について検討した．微量のサンプルを蒸留するための試験系を構築し，蒸留後のサンプルを回収するための最適な条件を設定した．蒸留前後のサンプルにおける同位体比分析の結果から，蒸留法はサンプルの塩分，粘土鉱物や岩石片由来の微粒子を除去して同位体比を分析するのに適しているのが確認できた．一方，有機物を多量に含む泥水サンプルを蒸留すると，水素同位体比がずれることがわかった．さらに，サンプル溶液から室温で水蒸気を発生させ，水蒸気を分析する手法（水蒸気直接測定法）についても検討した．水蒸気直接測定法も，塩分濃度が高い・粘土微粒子を多く含むサンプルでは同位体比を正確に定量可能であることが確認された．有機物を多量に含む泥水サンプルについては，泥水の混入割合が 25 %までは水蒸気直接測定法によりサンプルの水素酸素同位体比を分析できることがわかった．

Keywords: 水素・酸素同位体比，波長スキャンキャビティリングダウン分光法，地下水，間隙水

Future investigations associated with disposal projects will require analysis of groundwater or pore water samples with small volumes, high ion concentrations, and high particulate and organic matter content. Hydrogen-oxygen isotopes can provide important information for understanding the migration behavior of groundwater and are currently often analyzed by wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (CRDS), where salinity, particulates, and organic matter can interfere with accurate quantification. In this study, we investigated a method to remove salt and particulates as a pretreatment for the CRDS measurements. An experimental system for distillation with small amount was constructed, and the optimum conditions for recovery of the samples after distillation were determined. From the results of the isotopic ratio analysis in the samples before and after distillation, it was confirmed that the distillation method was suitable for analyzing the isotope ratio of samples with high salt and inorganic particle content. On the other hand, distillation of muddy water samples containing a large amount of organic matter resulted in a shift in hydrogen isotope ratios. The method of generating water vapor from the sample solution at room temperature and analyzing the water vapor (direct water vapor measurement: DWVM) was also investigated. It was confirmed that the DWVM was also capable of accurately quantifying the hydrogen-oxygen isotopic ratio in samples with high salinity and high inorganic particle content. In the case of mud samples containing a large amount of organic matter, it was found that the hydrogen-oxygen isotopic ratio of the sample could be analyzed by DWVM when the percentage of mud contamination was up to 25 %.

Keywords: Hydrogen-Oxygen isotopic ratio, wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy, groundwater, porewater

1　はじめに

1.1　背景

放射性廃棄物処分の安全評価においては，地下中における核種の移行挙動を予測することが重要である．そのためには，対象とする岩盤における地下水や溶質の移行挙動を明らかにする必要がある．地下水の水素酸素同位体比（以下同位体比と記載する）は地下水の涵養・混合・循環を推定するための重要な情報である[1-5]．さらに，難透水性の岩盤においては，長期間の岩石-間隙水間の地化学反応等により酸素同位体比が特徴的に変化したり，変化した間隙水が天水由来の地下水と移流や拡散によって混合することで，岩盤の地史と過去の地下水の移行挙動を反映した同位体比分布が形成されると考えられる[6-8]．このため，難透水性の岩盤においても同位体比の分布から，岩盤における物質移行のメカニズムや，岩盤が現在の状態になってからの年数などの情報を得ることできる[9-10]. 以上のように，処分場候補地点で同位体比の分布を明らかにすることは，候補地の適性の判断や処分の安全評価に有用な情報を与える可能性が高いと考えられる．

同位体比の分析方法として，以前は水試料と特定のガスを容器に入れて閉鎖し，ヘッドスペースガスと水を同位体平衡にした上でヘッドスペースガスの同位体比を質量分析する，あるいは高温の反応管などを通じて水を水素や一酸化炭素に変換してこれらを質量分析する手法が主要な分析方法であった[11-12]．しかし，2000 年以降，レーザー吸収分光法を基本原理とした，波長スキャンキャビティリングダウン分光法（Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy: 以下 CRDS 法）に基づく分析を実施する装置が複数メーカーにより製品化され，2022 年現在ではこちらが同位体比分析の主要な方法となりつつある[13-15]．CRDS 法には一般的な環境水のサンプルであれば煩雑な前処理を必要とせず，装置自体も質量分析装置と比較して安価であると言った利点がある．一方，CRDS 法は塩分，有機物，微粒子などを多く含むサンプルに対して適用する場合に注意が必要とされる．CRDS 法では，80℃以上程度に加温したインジェクタと呼ばれる箇所にサンプルをシリンジで打ち込み，蒸気化した水を分析するが，塩分濃度が高い場合，このシリンジが閉塞したり固着したりして正常な分析が続行できない場合がある[16]．装置スペックとしては高塩分濃度のサンプルにも対応可能であり，塩分濃度が高くても問題なく分析できるという報告がある一方で[17], 塩分・微粒子・有機物を多く含むサンプルにおいては，値のバラつきが大きいあるいは前のサンプルが次のサンプ

Investigation of salt and particulate removal from small amount of sample for application to hydrogen-oxygen isotopic ratio analysis using wavelength scan cavity ring-down spectroscopy by Kotaro NAKATA (k-nakata@criepi.denken.or.jp) and Takuma HASEGAWA

＊1　電力中央研究所
Central Research Institute of Electric Power Industry
〒270-1194　千葉県我孫子市我孫子 1646

(Received 4 July 2022; accepted 12 December 2022)

ルに影響を与える「メモリー効果」が観察されることがあるとの報告も存在する[18].

放射性廃棄物処分における処分場選定のための調査を想定した場合，以下に記載する 3 つの理由から，量が少なく（数 mL 以下），溶存イオン濃度が高く，微粒子や有機物を多く含むサンプルが分析対象となる可能性が高いと考えられる．

低透水性の岩盤は，放射性核種を閉じ込めておく能力が高いと考えられるため処分場の候補岩盤となる可能性がある[19-20]．低透水性の岩盤では地下水としてサンプルを得るのは難しく，ボーリングによって取得した岩石コアの間隙水を抽出する方法が，対象とする岩盤を移行する水を得るのに最も現実的であると考えられる[21-22]．この場合，岩石コアから抽出した数 mL 程度の間隙水から，安全評価に必要なイオン濃度や種々の同位体比を分析する必要があり，できる限り微量な（1 mL 以下程度）サンプルから水の同位体比を分析できることが望ましい．

放射性廃棄物処分場の科学的有望地の具体的要件・基準については，総合資源エネルギー調査会地層処分技術 WG において検討が進められており，その中間整理では，廃棄物輸送時の安全性の観点から沿岸部を「より適正が高い地域」とするとの考え方が示されている[23]．このため，処分場候補地点の調査は沿岸域で実施され，海水を起源としたイオン濃度が高い水が評価対象となる可能性が高い．

岩石コアはボーリングによって得られるため，間隙水の一部はボーリング泥水や掘削で生じた微粒子の影響を受けている可能性がある．泥水は粘土や有機物によって粘度を高めているため，泥水の影響を受けたサンプルでは，粘土由来の微粒子や有機物を多く含む可能性が想定される．

以上のように，今後の放射性廃棄物処分場選定のための調査では，量が少なく，イオン濃度が高く，微粒子や有機物を多く含むサンプルにおける同位体比の分析が必要とされる可能性が高いと考えられる．しかし，現在主流な分析法となっている CRDS 法では塩分や泥水成分により正確な分析が阻害される可能性がある．このため，微量かつ塩分や微粒子・有機物濃度の高いサンプルにおいても CRDS 法での分析を可能とする前処理法の検討が必要とされている．

1.2 目的と検討した手法

1.1 に記載した背景を受けて，本研究においては，CRDS 法による同位体比分析手法の前処理方法として，微量の液体サンプルから塩分や微粒子・有機物を除去して測定する手法を確立することを目的とした．

本報告で検討したのは以下に示す 2 種類の方法である．

・微量蒸留法

・蒸気の直接測定法

2 微量サンプルの蒸留法の検討

2.1 検討の背景

サンプルにおける塩分や微粒子等の影響を低減するために，蒸留はよく用いられる手法の 1 つである（例えば[24]）．サンプルとして数百 mL 程度の地下水が採取できれば，一般的な蒸留装置を用いて水の同位体比を変化させずに塩分・微粒子・有機物濃度を低減させることが可能である．微量蒸留装置として，10 mL 程度のサンプルを対象としたものは市販されている（例えば[25]）．しかし，サンプル量が 1 mL 以下など極めて微量である場合，一般的な蒸留装置・試験手順を，そのまま適用できないと考えられる．

ここでは，微量のサンプルを蒸留するための試験系を構築し，塩化ナトリウム溶液を対象として，試験条件（温度や時間など）を最適化するための検討を行った．さらに，最適化された条件で，種々の溶液を蒸留し，同位体比分析の前処理法としての適用性を確認した．

2.2 試験系の検討

微量のサンプルを蒸留する際に蒸気が系外に漏れた場合，同位体分別が起きる可能性が懸念されるほか，サンプル量が低減してしまう恐れがある．このため，本試験では水蒸気を漏らさない密閉状態で蒸留が実施できるよう，ステンレス管と高圧にも対応できる継手を使った密閉容器を作製し，試験に使用した．通常の蒸留よりも，蒸留時間の短縮や回収率の向上が期待できるといった利点を有する減圧・真空蒸留は，減圧時に系外へ蒸気が漏れることが懸念されたため，本研究では検討しなかった．

検討の初期には U 字や通常の蒸留装置の形状に近い L 字型の試験容器を作製し（**Fig.1**），容器の片側に溶液を入れて加熱，もう片側を冷却して溶液の蒸留を試みた（以下熱を加える箇所を「加熱部」冷却する箇所を「冷却部」と記載する）．その結果，U 字や L 字型の試験容器では，途中の経路で水が液化して水滴となり，加熱部で蒸発した水の全てを冷却部で回収することが難しいことがわかった．経路での液化を防ぐために加熱範囲を冷却部分の手前まで拡張すると，試験開始時に加熱部に封入した水のほとんどが最終的には冷却部に移ることが確認できたが，水が完全に冷却側に捕集されるまでに 4 時間以上の時間を要することがわかった．これは，加熱された水蒸気が上に移動するのに対して，U 字やへの字の容器では冷却トラップが経路の下側に位置しており，加熱部で発生した水蒸気の冷却部への移動がスムーズではなかったためであると推察された．

このため，蒸発で移動する水蒸気の方向と水をトラップする方向を一致させた「縦型」の容器を作製し，これを試験に用いた．縦型容器を用いた微量蒸留試験の概念図を **Fig.2** に示す．加熱部分の温度をできるだけ均一にし，再現性よく加熱ができるように，過熱にはヒーターが断熱材の中に埋め込まれたジャケットマントルヒーター（坂口電熱社製）を用いた．冷却には細かく粉砕したドライアイスを用い，冷却部である金属キャップ部分が試験中常にドライアイスと接触しているようにした．ヒーターで加熱された水は水蒸気となり上方に移動するが，上方でドライアイスにより冷却されて氷として捕捉される．水を捕捉する位置を上方にしたことで，水蒸気の移動方向と捕捉する位置が一致し，速やかに蒸留が完了されることが期待できる．この試験系を用いて，最高温度 140℃，試験時間は最長で 4 時間の試験を実施したが，試験後重量と試験前重量に変化が見られたケースはなかった．このため，この試験系におい

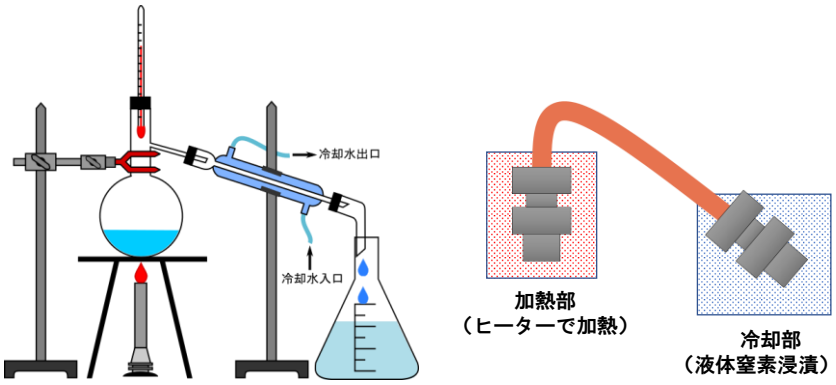

Fig.1　Conceptual diagram of distillation apparatus (left) and L figure distillation test apparatus (right)

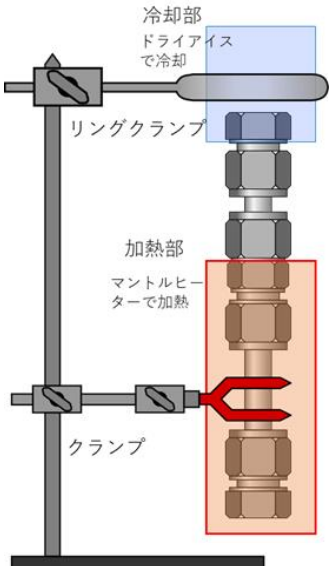

Fig.2　Conceptual diagram of distillation test apparatus with vertical vessel

ては，試験中に水蒸気が漏れる可能性はないと判断した．

2.3　塩化ナトリウム溶液を用いた条件の最適化

2.3.1　試験方法

2.2 に記載した縦型試験容器を用いて，微量のサンプルを蒸留するための最適条件を明らかにするための試験を実施した．試験溶液として，塩化物イオン濃度が海水と同程度[26]の 18,000 mg/L になるように調製された塩化ナトリウム溶液を用いた．塩化ナトリウム試薬に含まれる水分が同位体比分析に影響を与えないよう，溶液調製に用いた塩化ナトリウムは 110℃で 24 時間以上乾燥したものを用いた．また，試験を実施する液量を 500 μL に設定した．この液量を設定したのは，多くの装置において 1 回の分析に必要な量は数 μL 程度であるが，シリンジで安定的にサンプルを吸い上げるために 200～500 μL 程度が必要とされるためである [27]．冷却部の試験前重量を測定したあと，加熱部の金属キャップに 500 μL の塩化ナトリウム溶液を加え，金属継手を締めて容器を閉鎖した．その後，試験系全体（試験容器と塩化ナトリウム溶液の合計）の重量を秤量した．加熱部にマントルジャケットヒーターをとりつけ，冷却部をドライアイスと接触させたあと，ヒーターの電源を入れ，所定の温度に達した時刻を試験開始時刻とした．試験開始から所定の時間経過後，ヒーターの電源を切り，ヒーターを切った時刻を試験終了時刻とした．加熱部が室温程度まで冷却された時点で加熱部と冷却部の継手を切り離し，それぞれ蒸気が逃げないように速やかにフタをしてからドライアイスを除去した．冷却部が室温まで戻ったのを確認後試験系全体の重量を再度測定し，試験中に蒸気の漏れがないことを確認した．さらに冷却部の重量を測定し，試験前後の重量から冷却部に捕捉された水の量を評価した．蒸留が効率良く実施できる最適な条件を設定するために，加熱部の温度，試験時間，沸騰石の添加の有無を変えた試験を実施した．

いくつかの試験では，捕捉された水をピペットで回収し，塩化物イオン濃度と同位体比をそれぞれ，イオンクロマトグラフ（コンパクトプロフェッショナル IC881/882，メトローム）および同位体比分析装置（L2130-i，Picarro 社製）で分析した．

2.3.2　結果と考察

塩化ナトリウム溶液を蒸留したときの加熱部の温度と，30 分の試験時間における冷却部での水の回収率の関係を **Fig.3** に示した．図における回収率とは，冷却部の重量増加から算出した冷却部で回収された水の量の，添加した塩化ナトリウム溶液 500 μL に含まれる水分に対する割合を表している．図からわかるように，120℃までは温度の上昇にともなって回収率が上昇し，120℃では 100 %に達した．一方，120℃からさらに温度を上げると回収率は減少し，140℃では 95 %にまで低下した．温度が上がるほど加熱部における水の蒸発速度は上がると考えられるが，密封した状態であるため，ある温度を超えると水蒸気圧が高くなり蒸発が抑制される可能性がある．上記の結果から，上述の試験系においては，120℃において水蒸気圧による抑制の影響と比べて蒸発が最も効率的に起きていることが示唆された．

また，沸騰石を入れることで加温部での沸騰が安定的に起き，蒸留に必要な時間が短縮される可能性があると考え，加熱温度 100・120・140℃で沸騰石を入れる場合と入れない場合とで試験時間 30 分の場合の回収率を比較した．そ

の結果，全ての条件において沸騰石をいれない場合の方が，水の回収率が高くなった．このため，今回の条件においては，沸騰石は回収までの時間を短縮する効果がないことがわかった．

上記のことから，塩化ナトリウム溶液においては，沸騰石を入れず，加熱温度を 120℃にして，30 分の試験時間を取れば，蒸留が完了することがわかった．

塩化ナトリウム溶液調製に用いた純水，塩化ナトリウム溶液，蒸留後に冷却部から回収された水について，Cl 濃度や同位体比を比較した結果を **Table 1** にまとめた．表からわかるように，蒸留により塩化物イオン濃度は大幅に低下した一方，同位体比については蒸留前後でほとんど変化が見られなかった．このことから，今回検討した蒸留法が CRDS 分析の前処理法として塩分濃度をサンプルから除去するのに適した手法であることを示すことができた．

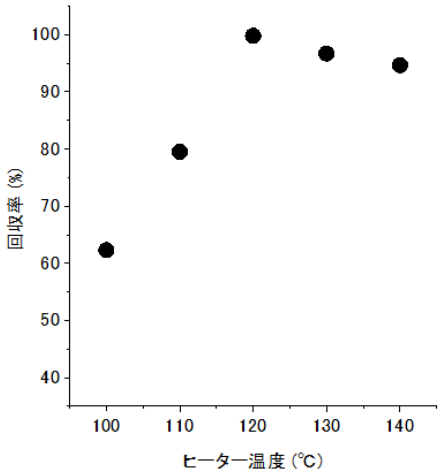

Fig.3 Relationship between heater temperature and recovery ratio at 30 minutes test time

2.4 微粒子・有機物を多く含むサンプルへの適用

2.4.1 模擬ベントナイト泥水への適用

(1) 試験方法

ベントナイト泥水は水にベントナイトを分散させ，粘性を高めたものであり，一般的なボーリング掘削に頻繁に用いられる（[28-29]）．ベントナイト由来の微粒子が多く含まれるため，泥水由来の微粒子のほか，ベントナイトの成分が岩石の成分と類似することからボーリングで生じる「掘削ずり」の影響を受けたサンプルの模擬にもなると考えられる．

模擬ベントナイト泥水は，以下の手順で調製した．ベントナイト中の水分が泥水の同位体比に影響を与えるのを防ぐため，使用するベントナイトを 110℃で 24 時間以上（[30]）乾燥させた．乾燥させたベントナイト 1.0 g を 100 mL の水道水に加え，目視でベントナイトの塊が見えなくなるまでスターラーで撹拌した．さらに，ビーカーを 30 分間超音波洗浄機にかけ，超音波でベントナイトを分散させた．ベントナイト泥水 500 μL を 2.3.1 で示したのと同じ手順で蒸留し，蒸留後に得られた水，泥水調製に用いた水道水の同位体比をそれぞれ分析し，比較した．別途，5 mL の泥水を 110 ℃で 24 時間以上乾燥させて，残る固形物の重量を測定し，乾燥前後の重量から泥水 500 μL に含まれる水分の量を測定した．

(2) 結果と考察

ベントナイト泥水に対して，蒸留法を適用したときの同位体比の値を **Table 1** に示した．表からわかるように蒸留前後の同位体比の値はよく一致しており，粘土微粒子を除去して同位体を測定する方法として，微量蒸留法が適していることを示唆する結果となった．

Table 1 Relationship between heater temperature and recovery ratio at 30 minutes test time

サンプルの種類	蒸留試験による回収率(%)	蒸留前/後	Cl濃度 (mg/L)	δD (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)
塩化ナトリウム溶液	99.6	蒸留前	18,200	-68.8±0.3*	-10.3±0.1*
		蒸留後	2.0	-68.5±0.4	-10.4±0.1
模擬ベントナイト泥水	99.7	蒸留前	NM	-74.6±0.2*	-9.5±0.1*
		蒸留後	NM	-74.5±0.3	-9.5±0.1
模擬シリケート泥水	100.2	蒸留前	NM	-66.3±0.4*	-9.6±0.1*
		蒸留後	NM	-69.9±0.2	-9.6±0.2

*溶液の調製に用いた水道水や純水における値

NM: Not measured

2.4.2 模擬シリケート泥水への適用

(1) 試験方法

シリケート泥水は脆い岩盤の孔壁を保護して掘削するのに適した泥水であり，自然に分解するセルロース系ポリマーなどの有機物を用いて水に粘性を与えている（[31]）．ベントナイト泥水と比較して，有機物を多く含むことが特徴である．

模擬シリケート泥水は以下の手順で調製した．溶液の調製に用いる塩化カリウム，テルポリマーHG，テルポリマーLG，テルポリマーDX（いずれもテルナイト社製品）については 80 ℃で 24 時間以上乾燥させた．水道水 500 g に対して塩化カリウム 50 g，テルポリマーHG1.5 g，テルポリマーLG2.5 g，テルポリマーDX2.5 g を加えて全体が均一になるまでスターラーで撹拌した．さらに，ケイ酸カリウム溶液 50 μL，テルフレックス 10 μL（いずれもテルナイト社製品）を加えて良く撹拌した．

上記のように調製した模擬シリケート泥水 500 μL を 2.3.1 で示したのと同じ手順で蒸留し，蒸留後に得られた水，泥水調製に用いた水道水の同位体比をそれぞれ分析し，比較した．シリケート泥水においては，ケイ酸カリウムおよびテルフレックスを溶液の形で加えているため，調製に用いた水道水から同位体比が変化している可能性が考えられたが，加えている液量はそれぞれ全体の液量の 0.01 %，0.002 %と微量であり，同位体比の値に与える影響は限定的であると推察された．蒸留試験とは別途調製した泥水 5 mL をビーカーに入れて 110℃で 24 時間以上乾燥させ，単位体積の泥水に含まれる蒸発残留物・水の重量をそれぞれ評価した．

(2) 結果と考察

シリケート泥水を蒸留したときの回収率と，そのときの同位体比の値についても **Table 1** に示した．表からわかるように，シリケート泥水であっても 120℃，30 分の条件でほぼ 100 %の回収率を得ることが可能である．一方同位体比の値を比較すると，蒸留後の水と調製に用いた水道水において酸素同位体比の値はほぼ一致したのに対して，水素同位体比の値に顕著な差が見られた．シリケート泥水の割合を 25 %まで低下させた場合でも，蒸留後の泥水と泥水調製に用いた水道水では酸素同位体比が一致し，水素同位体比は蒸留後の値が軽い方向にシフトした．

いずれの試験でも回収率は 100 %近いこと，酸素においては蒸留前後の値が一致することから，同位体比のシフトが蒸留中の同位体分別によるものであるとは考えにくい．水素同位体比のズレの原因として，蒸留（加熱）中に泥水中の有機物に OH 等の形で含まれる水素と水の水素が相互作用した可能性が考えられる．このような推察は可能であるが，今回の結果だけでは原因を特定することは困難である．

以上の結果からシリケート泥水が混入したサンプルにおいては，蒸留中に有機物と水との反応が起きている可能性があることから，水素同位体比分析の前処理としては適していないと判断された．一方で，酸素同位体比については泥水が混入しているサンプルでも分析が可能であると考えられた．

3 蒸気の直接測定法の検討

3.1 検討の背景

CRDS 法に用いる装置の一部には，水蒸気を含む気体をサンプルとして取り込み，気体中の水蒸気の同位体比を測定可能な機能を備えているものも存在する．塩水や微粒子・有機物を多く含むサンプルについても，装置の外部でサンプル溶液を水蒸気化し，水蒸気を測定すれば塩分や微粒子・有機物の装置への影響を除去することが可能である．一方で，最低限必要とされるサンプル量や，有機物等が混入したことによる水蒸気における同位体比への影響については検討例がなく，最適な条件等を設定する必要がある．

ここでは，液体サンプルを常温で水蒸気化し，水蒸気を測定する方法（以下では蒸気の直接測定法と記載する）について，必要なサンプル量，測定時間等を検討し，蒸気の直接測定法の最適な条件の設定を試みた．さらに設定した条件で分析を実施した場合の，塩水，模擬泥水への適用性を確認した．

3.2 分析条件の最適化

(1) 水とガスの割合の検討

バルブ付きチューブのついたアルミバッグ（GL サイエンス社製）の中にサンプルとなる水とガスを以下の手順で封入し，室温（20℃）で静置して水蒸気を発生させた．

アルミバッグの一部を切ってバッグを開け，中にワイプ材を置いたあと，1.0 mL（液量への依存性確認試験時は 0.5～5.0 mL）の水をワイプ材に滴下した．その後熱シーラーを使ってアルミバッグを閉じ，バルブ付きチューブから 1000 mL の乾燥した窒素ガスをバッグに入れた．窒素を入れてから 24 時間および 48 時間経過後にガスバッグのチューブを直接分析装置（L2130-i：装置選定については後述）のガス吸入口に接続し，バルブを開けてから 300 秒間 1 秒おきに水蒸気の同位体比を分析した．バルブを開けてから 180～240 秒に取得した 60 個のデータを平均し（詳細は後述），水蒸気中同位体比の測定値とした．

Fig.4 には，アルミバッグに入れた水の量と水蒸気の同位体比の関係を示した．水の量が 0.5 g の場合は，1.0 g 以上の場合と比較して顕著に同位体比の値が大きく，同位体分別が起きていることが示唆された．一方入れた水の量が 1.0 g 以上であれば，水蒸気の同位体比の封入するサンプル量に対する依存性は顕著ではなかった．以上の結果から，ガスバッグに封入する水サンプルの量はガス 1000 mL に対して 1.0 g 以上が必要であることがわかった．

また，水を封入してから 24 時間経過後と 48 時間経過後のサンプルにおいて，水蒸気の同位体比に顕著な差は確認されなかった．このため，20℃の室温で水-ガスバッグ内の気体の水蒸気は中に入れた水と 24 時間で十分に同位体平衡に達すると考えられた．このため，以下で実施する水蒸気の直接測定では，水をガスバッグに封入してから 20℃の室温で 24 時間以上静置後に，ガスバッグ内の水蒸気を分析した．

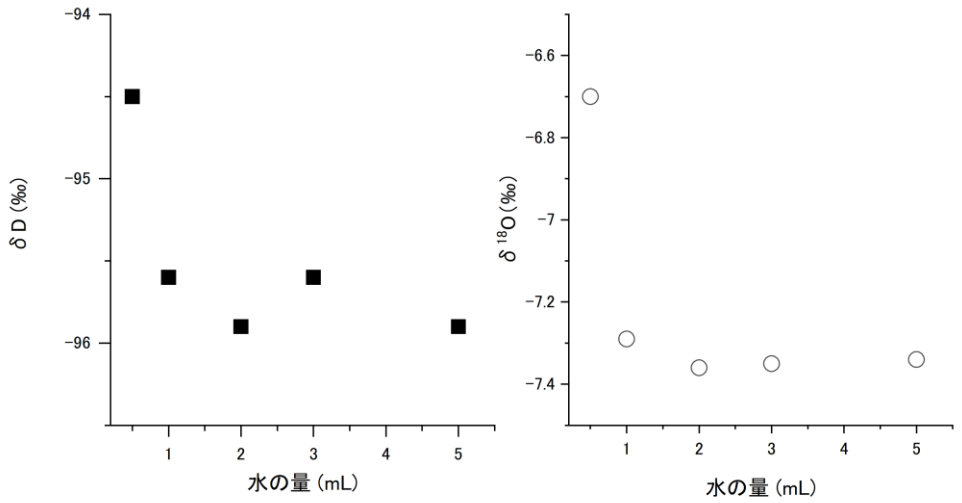

Fig.4 Relationship between the amount of water added into aluminum bag and isotope ratios in water vapor

(2) 分析に必要なサンプルの量の検討

本検討では微量のサンプルを対象としており，水蒸気モードでの分析に必要なサンプルの最低量を把握することが必要である．CRDS 法を測定原理とした分析装置の水蒸気測定モードでは，装置に付属したポンプが測定セルを吸引しており，陰圧を駆動力として水蒸気がセル内に導入される仕組みとなっている．このため，ポンプの吸引速度と吸引を開始してから安定した測定値が得られるまでの時間で，サンプルの必要量が決定される．

L2130-i と Los Gatos Research 社製 LWIA-24-EP において，それぞれ水蒸気の吸入口に流速計を取り付け，水蒸気測定モードのときの流速を測定したところ，L2130-i で 30 ml/min，LWIA-24-EP で 90 ml/min であった．流速が低く，より少ないサンプル量での分析が可能であると期待されることから，ここでは L2130-i での条件検討を実施した．

切り替えバルブを介して，乾燥した窒素と(1)で記載した手順で準備した水を封入したガスバッグを装置の水蒸気吸入口に取り付けた．窒素を装置に吸引させ，測定セル内の水蒸気密度が十分に低下したところでバルブを切り替え，装置にガスバッグ内の水蒸気を導入した．バルブ切り替えからの経過時間と水蒸気の同位体比の関係を **Fig.5** に示した．同位体比の値は水素酸素共に同様の傾向を示し，バルブ切り替えから 100 秒程度は大きく変動したが，100 秒以降は一定のばらつき内で推移した．60 秒おきにデータを区切り，それぞれの区間における同位体比の平均値，データの相対標準偏差(RSD)を計算した結果を **Table 2** にまとめた．表から 120 秒以降は同位体比の値が安定し，120～180 秒の分析値における RSD の値は酸素で 0.7，水素で 0.2 %程度まで減少する．その後 300 秒まで分析を続行したが，ここからさらに RSD が顕著に減少する様子は観察されなかった．以上のことから，L2130-i において水蒸気直接分析に必要とされる最低サンプル量は測定時間にして 180 秒間，水蒸気を含むガス量にして 90 mL，液量にして 90 µL である（(1)で定めた 1 g の水サンプル/1000 mL の窒素の割合の場合）．以降の試験では，分析の安定を確認するために測定時間を 300 秒とし，180～240 秒で取得したデータの平均値を測定値とした．また，300 秒間安定的に水蒸気が吸引できるよう，サンプルは 500 µL の水サンプルに 500 mL の窒素を加えたものを使用した．

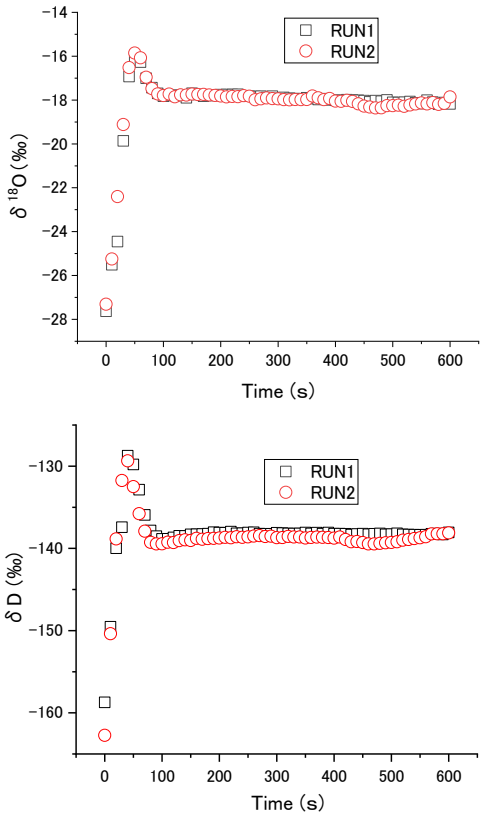

Fig.5 Change over time of isotope ratio measurements in water vapor since the start of water vapor introduction

Table 2 Change over time of isotope ratios after the introduction of water vapor

分析項目		水蒸気を導入してからの時間(秒)				
		0-60	60-120	120-180	180-240	240-300
$\delta^{18}O$	平均値（‰）	-21.8	-17.4	-17.8	-17.8	-17.8
	RSD(%)	22.2	3.5	0.7	0.7	0.8
δD	平均値（‰）	-140.8	-138.6	-139.0	-138.7	-138.5
	RSD(%)	0.2	1.0	0.2	0.2	0.2

3.3 塩水への適用性確認

2.3.1 に記載したのと同様の手順で塩化ナトリウム溶液（塩化物イオン濃度 18,000 mg/l）を調製し，水蒸気直接測定用のサンプルとした．バルブ付きチューブの塩化ナトリウム溶液あるいは塩化ナトリウム溶液の調製に用いた純水 500 μL を，3.2 に記載した手順でガスバッグに封入し，500 mL の窒素ガスを入れたあと 20 ℃の室温で 24 時間以上静置した．また，同位体比既知の水 500 μL を，サンプルと同じ手順で封入した「標準試料」も準備した．静置後ガスバッグを L2130-i の吸入口に接続し，チューブのバルブを開けてから 300 秒間 1 秒おきに水蒸気の同位体比を分析した．180～240 秒の 60 データの平均値を分析値とした．

測定結果を **Table 3** に示した．**Table 3** においては測定した水蒸気における水素・酸素同位体比の値を，標準試料の分析結果から得られる検量線を用いて，液体状態の水素・酸素同位体比の値に変換したものを示した．既往の研究において，溶液から発生する水蒸気中の水素同位体比の値は塩分の影響を受け塩分濃度が高いほど大きくなる一方で，酸素同位体比は影響を受けないと報告されている[32]．また，水素同位体比のずれは 2.7 ‰×ΔM（ここでΔM は溶液の塩分濃度をモル濃度表記したもの）である[33]．このため，**Table 3** には塩分濃度に補正を加えた値についても記載した．**Table 3** からわかるように，塩化ナトリウム溶液および，溶液調製に用いた純水の同位体比を蒸気の直接測定法で評価した結果，水素（は補正後の値）・酸素両方の同位体で両者が近い値を示し，分析におけるばらつきを考慮するとほぼ一致していると考えられる．この結果から，水蒸気の直接測定法が塩分濃度の高いサンプルにおける同位体比測定に有効であることが確認できた．

3.4 微粒子・有機物を多く含むサンプルへの適用

3.4.1 模擬ベントナイト泥水への適用

2.4.1 に記載したのと同様の方法で模擬ベントナイト泥水を調製し，3.3 に記載したのと同様の手法で泥水から発生した水蒸気の同位体比を分析した．さらに，模擬泥水調製に用いた水道水から発生する水蒸気の同位体比についても同様に分析し，比較した．結果は **Table 3** にまとめた．塩水の場合と同様に，泥水の分析値も標準試料分析から得られた検量線を用いて，水蒸気における水素・酸素同位体比を液体における同位体比に変換したものを示した．

表からわかるように，ベントナイト泥水に蒸気の直接測定法を適用して評価された同位体比は，泥水調製に用いた水道水における同位体比とほぼ一致した．このため，水蒸気直接測定法がベントナイト泥水における同位体分析に適用可能であることが確認できた．

なお，模擬ベントナイト泥水の分析では 2 回の分析における値のバラつきが他の分析結果と比較してやや大きくなった．標準試料を含む全ての試料は同じ室内で保管・分析を実施したため，室温の変動は標準試料との比較により補正できた可能性が高い．しかし，空調機との位置関係により平衡時の水蒸気の値にバラつきが生じた可能性も排除できない．室温を一定にするとともに偏りを減らすことで，より分析値の安定性を増加させることができる可能性がある．

3.4.2 模擬シリケート泥水への適用

2.4.2 に記載したのと同様の方法で模擬シリケート泥水を調製し，3.3 に記載したのと同様の手法で泥水から発生した水蒸気の同位体比を分析した．さらに，模擬泥水調製に用いた水道水から発生する水蒸気の同位体比についても同様に分析し，比較した．シリケート泥水から発生させた水蒸気の同位体比を分析した結果，泥水調製に用いた水道水と明確な乖離が見られた．このため，水道水に対する泥水の混入率を 5～50 %に変えた溶液を調製し，それぞれ上記と同様の手法で溶液から発生した水蒸気の同位体比を測定する試験も実施した．

泥水の混入割合と測定された同位体比の水道水からのずれを **Fig.6** に示した．**Fig.6** においても，測定した水蒸気における水素・酸素同位体比の値を，標準試料の分析結果から得られる検量線を用いて，液体状態の水素・酸素同位体比の値に変換したうえで，水道水と泥水との差を示した．試験・測定は同じ条件において 3 本並行で実施しており，図におけるプロットはその平均値，エラーバーは 3 回の試験・測定における標準偏差を示している．また，シリケート泥水には塩化カリウムを加えているため，その濃度と 2.7 ‰×ΔM の式から補正した水素同位体比の値も合わせて **Fig.6** に示した．酸素同位体比については，水道水と比較して，いくつかの混入率でやや高い値を示したが，ばらつきの範囲内に収まっている．このため，シリケート泥水においても酸素同位体比については水蒸気直接測定法で分析可能であることが確認できた．一方，水素同位体比につ

いては 50 %以上の濃度において，サンプルから発生した水蒸気における同位体比は，調製に用いた水道水のものより顕著に大きくなることが確認された．現時点の結果から，この原因を確定することはできないが，泥水に混入している有機物が，塩分と同様に蒸発後の水蒸気の同位体比を大きくする方向に作用した可能性が考えられる．

上記の結果から，水蒸気直接測定法によって，今回用いた組成のシリケート泥水では 25 %までであれば，同位体比分析の方法として有用であることが確認された．一方で，50 %を超える濃度の泥水混入率では，水素同位体比が大きくなる方向にシフトする可能性があることが示された．

Table 3 Isotope analysis from vapor generated from various solutions and water used for solution preparation

溶液の種類	サンプル	溶液の同位体比[2)]	
		δD（‰）	δ^{18}O（‰）
塩化ナトリウム溶液	溶液（1回目）→補正値[1)]	-64.5±0.5 →-65.9±0.5	-9.9±0.2
	溶液（2回目）→補正値[1)]	-65.5±0.4 →-65.9±0.4	-10.0±0.2
	溶液調製に用いた純水（1回目）	-65.5±0.4	-10.1±0.1
	溶液調製に用いた純水（2回目）	-65.5±0.3	-10.1±0.1
模擬ベントナイト泥水	溶液（1回目）	-62.0±0.3	-9.1±0.1
	溶液（2回目）	-61.8±0.2	-9.3±0.2
	溶液調製に用いた水道水（1回目）	-61.2±0.3	-9.2±0.1
	溶液調製に用いた水道水（2回目）	-62.6±0.4	-9.7±0.1

[1)]既往の報告[32-33]に従い，塩分濃度が水素同位体比に与える影響を補正した
[2)]サンプルと同様の条件で作成した標準試料を用いて溶液における値に換算した

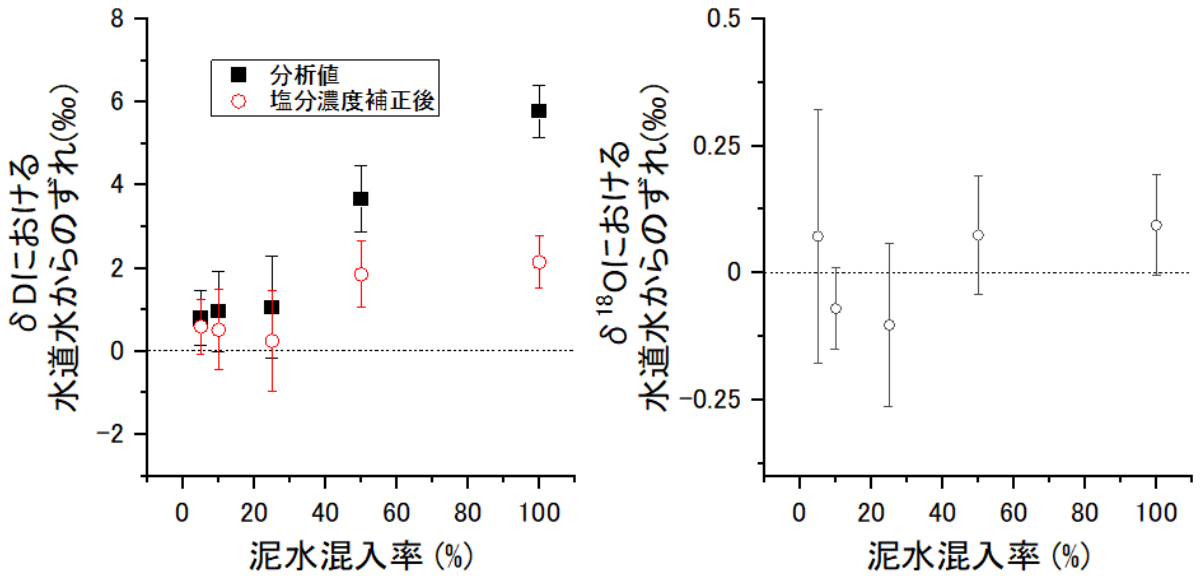

Fig.6 Relationships between the mixing ratio of mud water and deviation of isotopic ratio from that of tap water

4 まとめ

本研究では，今後実施される処分場候補地での調査で発生する可能性がある，塩分濃度が高いあるいは微粒子や有機物を多く含む微量の地下水・岩石間隙水サンプルに対して，CRDS 法で同位体比を測定するための前処理手法を検討した．

まず微量のサンプルを蒸留して塩分や微粒子の影響を除く「微量蒸留法」について検討した．微量のサンプルを比較的短い時間で蒸留し，ほぼ 100 %の回収を得ることができる試験系を構築し，適切な条件（加熱温度 120℃，加熱時間 30 分）を設定した．模擬サンプルへの適用結果から，

微量蒸留法は塩水やベントナイト（や岩石の掘削片）を含むサンプルに対してCRDS法の前処理方法として有効であることがわかった．一方，有機物で粘度を高めたシリケート泥水においては，蒸留後の水素同位体比が顕著に軽くなったことから，適用に注意が必要であることが示唆された．

塩分や微粒子等を含むサンプルから，常温で水蒸気を発生させ，その水蒸気を測定する「水蒸気直接測定法」についても検討した．水蒸気を発生させるのに適切な液量や装置安定までの時間評価の結果から，直接測定法に必要な液量が90 μL以上であることを示した．塩水・ベントナイト泥水では，水蒸気直接測定法により適切にサンプルの同位体比が分析できると考えられた．一方シリケート泥水においては，特に泥水の混合率が50 %を超えると，水素同位体比の分析結果に顕著な影響があることが示された．

以上のように，塩分濃度が高く，ベントナイトや岩石片由来の微粒子が多く含まれる微量なサンプルについて，同位体比分析に有効な2つの前処理法（蒸留法・直接測定法）を提案することができた．シリケート泥水については混入率が25 %以下程度であれば，直接測定法が有効であることが示された．地下水サンプルは泥水の混入率が下がってから採水することが多く，コアから間隙水を取り出した場合も泥水に汚染されている可能性の高いコア表面を除くなどすれば，泥水の混入率を下げることができる．このため，多くの場合において，直接測定法により塩分や微粒子の影響を除いて地下水や間隙水の同位体の分析が可能であると考えられる．工期等の事情で泥水の影響を十分に除去できなかった場合や，泥水そのものを分析する必要が生じた場合などにおいては，分析前処理が分析値に影響を与えることを考慮し，結果を慎重に検討する必要がある．

本研究の内容の一部は 2021 年度地下水学会秋季講演会にて発表しました[34].

謝辞

本研究の試験実施におきましては，(株)セレスの志村氏，古谷氏にご協力をいただきました．また，模擬シリケート泥水を調製するための試薬は株式会社テルナイトに提供していただきました．ここに記して謝意を表します．

参考文献

[1] Mirzavand, M. et al.: Delineating the source and mechanism of groundwater salinization in crucial declining aquifer using multi-chemo-isotopes approaches. *Journal of Hydrology* **586**, 124877 (2020).

[2] Murgulet, D. et al.: Groundwater mixing between different aquifer types in a complex structural setting discerned by elemental and stable isotope geochemistry. *Hydrol. Process* **30**, pp.410–423 (2016).

[3] Malov, A. et al.: Using stable isotopes to assess river water dynamics and groundwater input in the largest European Arctic river (Severnaya Dvina). *Environmental Monitoring and Assessment* **192**, art. no. 444, (2020).

[4] Hendry, M. J. et al.: Paleohydrogeology of the Cretaceous sediments of the Williston Basin using stable isotopes of water. *Water Resources Research* **49**, pp.4580–4592 (2013).

[5] 藪崎志穂 他: 関東地方, 福島市, 松本市並びに京都市で採取した降水安定同位体比の長期変動の特徴－気候変動に伴う同位体比の変化と今後の予測－. 日本水文科学会誌 **46**, pp.139-155 (2016).

[6] McMahon, P. B. et al.: Regional patterns in the geochemistry of oil-field water, southern San Joaquin Valley, California, USA. *Applied Geochemistry* **98**, pp.127–140 (2018).

[7] Ueda, A. et al.: Stable and noble gas isotopic study of thermal and groundwaters in Northwestern Hokkaido, Japan and the occurrence of geopressured fluids. *Geochemical Journal* **44**(6), pp.545–560 (2010).

[8] 岩月輝希 他: 北海道幌延地域における深部地球化学環境の長期変遷シナリオの構築. 地学雑誌 **118**(6), pp.700‐716 (2009).

[9] Nakata, K. et al.: An evaluation of the long-term stagnancy of porewater in the neogene sedimentary rocks in Northern Japan. *Geofluids* **2018**, pp.1-21 (2018).

[10] 長谷川琢磨 他: 沿岸域における地下水の流動性の年代測定による評価－三浦半島西部沿岸域でのボーリング調査－. 地学雑誌 **122**, pp.116-138 (2013).

[11] Gehre, M., et al. : Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. *Analytical Chemistry* **68**(24), pp.4414-4417(1996).

[12] Yoshida N. and Mizutani Y.: Preparation of Carbon Dioxide for Oxgen-18 Determination of water by use of a Plastic Syringe. *Analytical Chemistry* **58**, pp.1273-1275 (1986).

[13] Wassenaar, L. I. et al.: Worldwide proficiency test for routine analysis of δ^{2}H and δ^{18}O in water by isotope‐ratio mass spectrometry and laser absorption spectroscopy. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **26**, pp.1641-1648 (2012).

[14] Gupta, P et al.: Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. *Rapid Commun Mass Spectrom* **23**, pp.2534-2542 (2009).

[15] 山中勤, 恩田裕一: 波長スキャンキャビティリングダウン分光法を用いた水同位体分析計の測定精度について. 筑波大学 陸域環境研究センター報告 **12**, pp.31-40 (2011).

[16] 泉孟 他: レーザー吸収法を用いた海水の高精度酸素・水素安定同位体分析. 2017 年度日本地球化学会第 64 回年会講演要旨集. 1P21 (2017).

[17] Skrzypek, G. and Ford, D.: Stable isotope analysis of saline water samples on a cavity ring-down spectroscopy instrument. *Environmental Science and Technology* **48**, pp.2827-2834 (2014).

[18] Wassenaar, L. I et al.: Approaches for Achieving Long-Term Accuracy and Precision of δ^{18}O and δ^{2}H for Waters

Analyzed using Laser Absorption Spectrometers. *Environmental Science and Technology* **48**, pp.1123-1131 (2014).

[19] Hendry, M. J et al.: Can argillaceous formations isolate nuclear waste? Insights from isotopic, noble gas, and geochemical profiles. *Geofluids* **15**(3), pp.381–386 (2015)

[20] Savoye, S. et al.: Transfers through argillaceous rocks over large space and time scales: Insights given by water stable isotopes. *Physics and Chemistry of the Earth* **33** (SUPPL.1), pp.S67-S74 (2008).

[21] Nakata, K.et al.: Chloride ion concentrations during the compression of rocks to extract pore water. *Geofluids* **16**(1), pp.78–88 (2016).

[22] Mazurek, M. et al.: Pore-water squeezing from indurated shales. *Chemical Geology* **400**, pp.106–121(2015).

[23] 杤山修: 科学的有望値に関する地層処分 WG における中間整理について, 原子力バックエンド研究 **23**(2), pp.181-186 (2016).

[24] Abbott, M.D. et al.: $\delta^{18}O$, δD and ^{3}H measurements constrain groundwater recharge patterns in an upland fractured bedrock aquifer, Vermont, USA. *Journal of Hydrology* **228**(1–2), pp.101–112 (2000).

[25] アズワン: 微量水蒸気蒸留装置 AB24E-3. https://axel.as-1.co.jp/asone/d/64-1060-44/?cond=2006-35&cfrom=F0290000 (accessed 2022-02-08).

[26] 野崎義行: 最新の海水の元素組成表（1996 年版）とその解説. 日本海水学会誌, **51**(5), pp.302‑308 (1997).

[27] 勝山正則: 波長スキャンキャビティリングダウン分光法による水同位体比測定装置を用いた微量サンプル測定について. 水文・水資源学会誌 **27**(6), pp.304‑310 (2014).

[28] Liu, J., et al.: Water-Based Drilling Fluid Containing Bentonite/Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate) Composite for Ultrahigh-Temperature Ultradeep Drilling and Its Field Performance. *SPE J* **25**, pp.1193–1203 (2020).

[29] 小林淳: 泥水技術の現状と課題. 石油技術協会誌 **74**, pp.437‑446 (2009).

[30] 日本工業規格 JIS Z2451.

[31] 今井悟 他: 破砕質泥岩を対象としたボーリング掘削におけるシリケート泥水の適用事例. 全地連「技術フォーラム 2017」旭川講演要旨集, p.32 (2017).

[32] Horita, J. et al.: The activity-composition relationship of oxygen and hydrogen isotopes in aqueous salt solutions: I. Vapor-liquid water equilibration of single salt solutions from 50 to 100 ℃. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, pp.2797‑2817 (1993).

[33] Rübel, A. P. et al.: Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, pp.1311–1321 (2002).

[34] 中田弘太郎, 長谷川琢磨: 水素酸素同位体比分析の前処理としての微量蒸留法の検討. 日本地下水学会 2021 年度秋季講演会講演要旨集, pp.76-79 (2021).