

# 放射性活度比值應用於大屯火山區鈾/釷系列核種地質化學行為之研究

林群智<sup>1</sup> 黃玉芬<sup>2</sup> 耿念慈<sup>3</sup> \*劉威忠<sup>3</sup>

<sup>1</sup>南華大學 通識教學中心/自然醫學研究所

<sup>2</sup>嘉義大學 應用化學研究所

<sup>3</sup>慈濟技術學院 放射技術系

## 摘要

本研究針對大屯火山區溫泉中 U/Th 系列核種 (包括： $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , and  $^{228}\text{Th}$ ) 進行分析，並分析採樣點環境之化學特性 (如：酸鹼度、氧化還原電位及溫泉水中之  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度等)，藉以探討放射性核種之遷移及其對放射性核種含量之變動的影響。研究結果顯示，溫泉水中 U、Th 之含量隨 pH 增加而遞減。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  之放射活度比值 (AR) 可歸因於 U(VI) 之水解、 $\alpha$  衰變核反跳及  $^{234}\text{U}$  之選擇性瀝濾，然其不平衡現象並不明顯。而溫泉水中之  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 、 $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  和  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  及底泥中  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 、 $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  之放射活度比值均可見明顯之不平衡現象。溫泉水中之  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  離子可促進 U 和 Th 溶入水中。溫泉水中之  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  AR 小於 1，而底泥中之  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  AR (1.13 - 1.52) 大於 1，此可歸因於  $^{234}\text{U}$  和  $^{230}\text{Th}$  溶解度的迥異。溫泉水中  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  的 AR (0.60 - 34.8) 隨  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度增加而下降，而底泥中  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  的 AR (1.57 - 21.5) 則有相反之趨勢；此結果可歸因於  $^{230}\text{Th}$  與  $\text{Cl}^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  的錯合及  $^{226}\text{Ra}$  與  $(\text{Ba,Pb})\text{SO}_4$  的共沉澱反應。 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  在溫泉水中之 AR (1.01 - 12.0) 和底泥中之 AR (1.02 - 25.6) 均偏離 1，且與  $^{228}\text{Ra}$  和  $(\text{Ba,Pb})\text{SO}_4$  之共沉澱及  $^{228}\text{Th}$  之錯合有關。

**關鍵字：**鈾、釷、放射性不平衡、溫泉、大屯火山、北投石

## 前言

人類自生存於地球上以來，即曝露於自然界固有之輻射線的照射之下，這些輻射又可分為非游離輻射及游離輻射，前者如可見光、紫外線及紅外線等，當物質接受其照射時，物質原子之電子不會被游離出來；反之，物質經後者照射後，可直接或間接地將物質原子之電子游離出來，這些輻射如  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  射線、中子和宇宙射線等，而除了宇宙射線之外，人類由自然界所得到之游離輻射劑量幾乎盡來自  $^{40}\text{K}$  和以  $^{232}\text{Th}$ 、 $^{235}\text{U}$  (又稱鈾) 及  $^{238}\text{U}$  為原始母核 (primordial radionuclides) 之三大衰變系列 (5)，其中以  $^{40}\text{K}$  及  $^{238}\text{U}$  系列中之  $^{222}\text{Rn}$  貢獻的劑量最多 (18)。

由於  $^{232}\text{Th}$ 、 $^{235}\text{U}$  及  $^{238}\text{U}$  等原始母核在地球生成時便已然存在，而在地殼或封閉之環境中持續衰變，在經過

數十至數百萬年不等 (決定於子核之半衰期) 的歲月後，便可達到母核與子核之間放射性活度的長期平衡 (secular equilibrium)，並忠實地記錄了此一天然環境形成的年代與地質化學條件，由 U-Pb 或 Pb-Pb 放射性定年法 (3)，即可得知其形成年代。然而，放射性核種本身衰變過程所釋出之能量及其所在環境中發生的地質化學反應均有可能破壞此一現象，導致放射性的不平衡，藉由分析核種之放射性活度及母核及子核之間活度的比值，除了可以用來探討放射化學和地質化學上某些化學反應的機制外，亦可用於鑑別該區地質之年代與演進史 (8,9,16)。

大屯火山群是除了中國長白山以外，唯一具有完整

火山地形的地區，也是台灣發展地熱發電最具有潛力的地區 (21)。雖然已經 50 萬年沒有噴發活動，但火山活動所留下的地理景觀遍佈於金山斷層 (逆斷層) 及其附近之各重力斷層，成為壯麗之自然景觀和天然之地質教室。1907 年，Okamoto (岡本要八郎) 於北投溫泉下游的北投溪中，發現北投石，其主要成分為含硫酸鋇與硫酸鉛 ( $(\text{Ba,Pb})\text{SO}_4$ ) 的重晶石 (14)，因含放射性元素鐳 (Ra)，故具有放射性 (15)。1912 年 Hayakawa 和 Nakano 並將北投石命名為 Anglesobarite (7)。隨之，Jimbo 在 1913 年的國際礦物會議上，正式以其產地命名為北投石 (Hokutolite) (17)，這也是為一個以台灣地名命名之礦物，而目前全世界僅台灣的北投溫泉與日本的玉山溫泉得見其芳蹤。1961 年 Chang 發現北投石生成於距離北投溫泉湧泉口 90~390 公尺之河床上，所在溫度為 42~60°C。北投石之結構分為兩層，外層之含鉛量及活度均高於內層，此外並含有 Ce、La、Po、Io、Dy 和 Ta 等稀有金屬 (2)。北投石可說是國寶級的礦物，無奈在沒有法規的保護下，遭受日本人來台濫採，而居民的遷入及溫泉業者的開發，也可能造成北投石漸漸地銷聲匿跡。

1967 年，李漢英分析台灣的溫泉水，發現北投地熱谷溫泉水之主要成分為氯化物和硫酸鹽，且溫度、酸度及放射性均高 (19)。而火成岩地質區 (如：大屯火山區) 也被發現較沉積岩或變質岩區之鈾、鈷含量為高，且溫泉水中之核種濃度與其所在之溫度及 pH 值有關 (20)。1989 年，葉秋娟分析陽明山地區溫泉水中放射性同位素之活度及濃度，發現鈾含量以地熱谷最高，而  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  之活度比值為 0.7-2.3，活度比值於大部份地區皆大於 1，可以核反跳模式解釋之。鈾 (鈷) 同位素在溫泉水中的含量、活度與 pH 值呈負變關係，顯示越是酸性的溶液 (pH 值愈低)，其對圍岩之溶離能力越強，所以鈾含量也愈高。1993 年，王正忠研究大屯火山群區內溫泉及其鄰近河流中放射性核種之遷移及分布，顯示  $^{234}\text{U}$  與  $^{238}\text{U}$  之間存在放射性不平衡現象，又放射性比  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} < 1$ ，而  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  多大於 1，但與 pH 無規則性。此外， $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  在中性時，呈現明顯的不平衡現象 (26)。1994 年，王進忠進行馬槽溫泉之鈾/鈷放射性不平衡研究，以  $\alpha$  衰變核反跳解釋部份底泥和岩石中  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  的活度比值小

於 1 的現象，並以 Th 在水中之溶解度較差解釋  $^{228}\text{Th}/^{234}\text{U}$  都小於 1 的現象 (27)。林建緯在研究大屯火山群地熱氣體與溫泉水之地化特性時，發現溫泉水之陰離子分析以  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度為最高，陽離子則以  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  以及總鐵離子的含量較高 (30)。

綜合先前之研究，可見放射性不平衡現象之研究幾乎僅考慮核反跳之物理機制或 pH 值造成之酸澀瀉的影響，對於複雜之地質環境，應考慮更多的因素並深究之；我們認為不同元素之化學性質也不同，故放射性元素之含量、比值也應與溫泉水之其他化學特性有關 (例如：化學性質相近之金屬離子、陰離子之種類與濃度、氧化還原電位...等)，這些特性可能影響放射性核種在所處環境中之化學形式及地質化學反應，再者，尤其當母核與子核為同一元素時，其不平衡現象著實值得探討，因此，在本研究中，將針對大屯火山群區之溫泉，探討上述化學因子對其放射性元素含量的影響，及其造成 U/Th 系列同位素放射性不平衡的原因，同時，也由此討論北投石生成的條件。

## 實驗方法與材料

本研究區域為大屯火山群區位於金山斷層與炭腳斷層之間之各溫泉，取樣均選在湧泉處附近，選擇沒有溪流匯入之地點，以避免溫泉水與溪水混合造成之干擾因素；所採樣之溫泉包括地熱谷溫泉 (D1-D4，環繞整個溫泉)、大磺嘴溫泉 (DH1-DH3)、硫磺谷溫泉 (LG)，龍鳳谷 (LF)、冷水坑溫泉 (LS)、陽明山溫泉 (Y)，馬槽溫泉 (M 1-M2)、七股溫泉 (Q1-Q2)，煥子坪 (G) 及加投溫泉 (J)。鑑於各採樣點地理環境之安全性及可及性，另於 D1-D4、DH1-DH3、LG 及 M1-M2 各點採取地下 10 cm 之底泥樣品 (圖 1)。

## 取樣與樣品之保存

以事先校正過之 pH 儀及氧化還原電位測定計現場量測採樣點之 pH 值及氧化還原電位並記錄之。以長柄水瓢或繫麻繩之水桶採取水樣，裝於 20 公升之加蓋塑膠桶中，隨即加入 50 mL 濃鹽酸，使樣品之 pH 維持於 1~2 間，以避免細菌或藻類滋生，並

防止水樣中之金屬離子發生水解或吸附於容器壁上。另以 500 mL 之加蓋容器採取水樣，裝滿取回之後立刻做 5 °C 以下之冷藏，作為陰離子測定之用。以鑷子採取採樣點水底下方約 10 cm 厚的底泥置於 500 mL 加蓋樣品瓶中。取回樣品後，置於烘箱中，以 110 °C 加熱烘乾除去有機物，再以研鉢研磨後，以 0.25 mm 網目之篩網過篩。

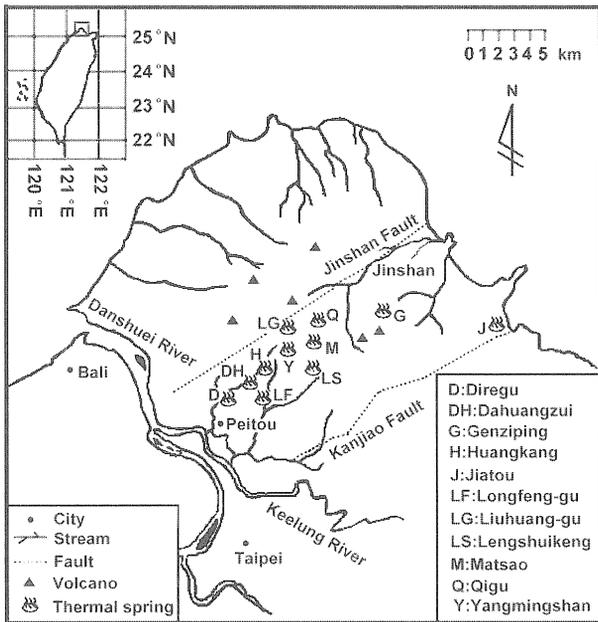


圖 1 大屯火山群區各溫泉之採樣地點

## 鈾的定量分析

### 1. 溫泉水樣

於 2 L 水樣中加入適量  $^{232}\text{U}$  標準射源及 20 mL HCl，加熱煮沸以趕走  $\text{CO}_2$ ，以保鮮膜封住杯口，靜置冷卻。加入 2 mL CyDTA (5 w/v %)，以  $\text{NH}_3$  調整 pH 至 3，加入 10 mL Chelex-100 樹脂 (Na-form; 50~100 mesh)，緩慢攪拌樹脂一小時，靜置 10 分鐘後，傾析捨棄上清液，並過濾之，以煮沸過之 D.W. 進一步清洗後，置於 25 mL  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (3 w/v %) 溶液浸洗 30 min，再過濾之，收集濾液並蒸乾，加入 2 mL  $\text{HNO}_3$  及 2 mL  $\text{HClO}_4$ ，加熱蒸乾。加入 10 mL (1+19) 硫酸，稍加熱溶解之，再冷卻。加入一滴甲基紅試劑，以  $\text{NH}_3$  調至溶液呈黃色，以 (1+19) 硫酸加至呈紅色，再多加一滴，使 pH 約為 2。將溶液移入電鍍槽，將鈾之同位素電鍍於不銹鋼片上，測定  $^{232}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}$  及  $^{238}\text{U}$  之  $\alpha$  能譜。

### 2. 底泥樣品

取 10 g 過篩後的樣品於 250 mL Teflon 燒杯中，加入 50 mL 濃硝酸、50 mL 氫氟酸及適量  $^{232}\text{U}$  標準射源，以慢火攪拌並加熱蒸乾而消化之。加入 30 mL (3:1) 硝酸，加熱使之溶解，移入 100 mL 分液漏斗中，加 15 mL 50 w/v % 硝酸鈉溶液，5 mL 50 w/v % 硝酸鋁溶液，10 mL TBP/ $\text{CCl}_4$  溶液於分液漏斗中，震盪混合 5 分鐘將鈾萃取出來。將有機相移至另一 100 mL 分液漏斗中，水相再加入 10 mL TBP/ $\text{CCl}_4$  溶液，震盪混合 5 分鐘，捨棄水相，有機相與先前之有機相合併。加 20 mL 50 w/v % 硝酸鈉溶液於有機相，震盪混合 5 分鐘，靜置後，有機相移至另一 100 mL 分液漏斗中，捨棄水相。加 30 mL (1:1) 鹽酸於有機相，震盪混合 5 分鐘後，有機相移至另一 100 mL 分液漏斗中，捨棄水相。加 10 mL (1:1) 鹽酸於有機相，震盪混合 5 分鐘，將鈾反萃取至水相，並將之移至 100 mL 樣品瓶中。進行三次反萃取，並合併水相，進行電鍍及鈾同位素之  $\alpha$  能譜測定。

## 鈷的定量分析

取溫泉水樣 2 L 加入 50 mg  $\text{FeCl}_3$ ，及  $^{229}\text{Th}$  標準射源，以  $\text{NH}_3$  調整 pH 至 9-10 之間，攪拌使 Th 與  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  產生共沉澱 (Lee, 1986)，沉澱物以 8 N 硝酸溶解，倒入 Dowex 1x8 陰離子交換樹脂管，以 200 mL 8 N 硝酸沖提，捨棄沖提液，再以 150 mL 濃鹽酸流洗樹脂管 (1.5 mL/min)，沖提出鈷元素，測量  $^{232}\text{Th}$ 、 $^{230}\text{Th}$  及  $^{228}\text{Th}$  之  $\alpha$  能譜。另取 10 g 過篩後的底泥樣品，依前述之消化方法消化後，加入 30 mL 8 N 硝酸溶解，以玻璃纖維濾紙抽器過濾，收集濾液，再依水樣中鈷之分析方法定量之。

## 鐳的定量分析

### 1. 溫泉水樣

取水樣 2 L，加入 10 mL 濃鹽酸，30 mg  $\text{BaCl}_2$ ，20 mL 濃硫酸及  $^{133}\text{Ba}$  標準射源，加熱後分離出沈澱物 (Khaliq and Chu, 1989)，加入 0.25 M 之 EDTA-4Na 10 mL 和過量  $\text{NH}_3$ ，水浴加熱，至硫酸鋇完全溶解後，冷卻。離心分離 (2500 rpm, 5 min)，收集上清液，加入 6 N 醋酸，調整 pH 至 4~5 使硫

酸鏷與硫酸鋇產生共沈澱，離心分離 (2500 rpm, 5 min)，收集沈澱，加入 0.25 M 之 EDTA-4Na 10 mL 和過量  $\text{NH}_3$ ，水浴加熱，至硫酸鋇完全溶解後，移至 20 mL 閃爍計數瓶中，以紅外線燈加熱蒸乾後，加入 D.W. 使體積為 10 mL。另以紅外線燈加熱  $^{226}\text{Ra}$  標準射源後，加入 D.W. 使體積為 10 mL。緩慢加入 10 mL Opti Fluor-O 閃爍液，密封後，以 HPGe (Canberra 7730; Silena 分析軟體) 測量  $^{133}\text{Ba}$  活度，以得知化學產率。靜置 30 天後使  $^{226}\text{Ra}$  與  $^{222}\text{Rn}$  達放射平衡，以液體閃爍偵檢器計測  $^{222}\text{Rn}$  活度。另取 5L 之溫泉水濃縮至 1L，倒入 1L 之  $\gamma$  能譜計測瓶中，加蓋封存兩天後，以 HPGe 測量  $^{228}\text{Ac}$  活度 (60000 s)，以得知  $^{226}\text{Ra}$  活度。

## 2. 底泥樣品

取過篩後底泥樣品，置於 100 mL 透明樣品瓶中，敲實後使高度為 4 cm，記錄淨重，加蓋密封放置兩天後，以 HPGe 測量  $^{228}\text{Ac}$  ( $^{226}\text{Ra}$  活度 =  $^{228}\text{Ac}$  活度) 及  $^{226}\text{Ra}$  活度。

## 溫泉水中主要離子之定量

溫泉水中各離子之陽離子濃度以 ICP-AES (ICP-Optima 300, Perkin Elmer Co.) 測量。

### 1. 硫酸鹽的定量分析

取硫酸鹽標準溶液及適量水樣，各稀釋至 100 mL，置於 250 mL 之錐形瓶，加入 20 mL 緩衝溶液 (30 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ g KNO}_3 + 20 \text{ mL } 99\% \text{ CH}_3\text{COOH} + 500 \text{ mL D.W.}$  稀釋至 1 L) 攪拌混合，加入一匙  $\text{BaCl}_2$  並立刻計時，於定速率下攪拌 60  $\pm$  2 秒。以低管吸取溶液倒入分光光度計樣品槽中，於 5  $\pm$  0.5 分鐘測定其濁度。由硫酸鹽標準溶液繪製之檢量線，求出硫酸鹽濃度。

### 2. 氯離子的定量分析

以氯離子電極及離子測定儀 (WTW; InoLab pH/Ion Level 2) 配合氯離子標準液和離強度調節劑 (1M  $\text{HNO}_3 + 0.1\text{M NaBrO}_3$ ) 繪製校正曲線，進而測量溫泉水樣品之氯離子濃度。

## 實驗結果與討論

本研究各採樣點之 pH、氧化還原電位 (Eh) 及

溫泉水中的主要陰離子和元素如表 1 所示，溫度範圍為 27-90°C，pH 的範圍在 1.55-7.10，以地熱谷 (D4) 的酸度、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、Cl 及 Ca、Sr、Pb、Al 等濃度最高；氧化還原電位 (Eh) 的範圍為 102.2-629.6 mV，都屬於較氧化的環境，在越酸性之環境下，氧化還原電位也越高。在 pH < 8 之熱水中， $\text{CO}_3^{2-}$  幾乎不存在；而  $\text{H}_2\text{S}$  在水中之離子化程度也很低 ( $K_1 = 5.70 \times 10^{-8}$ ;  $K_2 = 1.20 \times 10^{-15}$  (25°C))，且在較氧化態的環境中， $\text{H}_2\text{S}$  易與  $\text{O}_2$  生成  $\text{SO}_2$  或與  $\text{SO}_2$  生成  $\text{S}_8$ ，因此， $\text{CO}_3^{2-}$ 、HS 及  $\text{S}^{2-}$  之濃度幾乎不存在 (3,25)，故就本研究區域而言，主要之陰離子為  $\text{SO}_4^{2-}$  及 Cl 兩種。

所示，溫度範圍為 27-90°C，pH 的範圍在 1.55-7.10，以地熱谷 (D4) 的酸度、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、Cl 及 Ca、Sr、Pb、Al 等濃度最高；氧化還原電位 (Eh) 的範圍為 102.2-629.6 mV，都屬於較氧化的環境，在越酸性之環境下，氧化還原電位也越高。在 pH < 8 之熱水中， $\text{CO}_3^{2-}$  幾乎不存在；而  $\text{H}_2\text{S}$  在水中之離子化程度也很低 ( $K_1 = 5.70 \times 10^{-8}$ ;  $K_2 = 1.20 \times 10^{-15}$  (25°C))，且在較氧化態的環境中， $\text{H}_2\text{S}$  易與  $\text{O}_2$  生成  $\text{SO}_2$  或與  $\text{SO}_2$  生成  $\text{S}_8$ ，因此， $\text{CO}_3^{2-}$ 、HS 及  $\text{S}^{2-}$  之濃度幾乎不存在 (3,25)，故就本研究區域而言，主要之陰離子為  $\text{SO}_4^{2-}$  及 Cl 兩種。

溫泉水及底泥中 U/Th 系列核種之含量如表 2 所示。由大屯火山群區岩石之 K-Ar 法定年 (22)，可知該區域溫泉水及底泥中 U/Th 系列核種之放射活度比應已達平衡，故系列中各放射核種之活度應相等，且對於 U/Th 系列之天然同位素而言 (如  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  和  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ )，其化學性質相同，即使在自然環境中發生過化學反應，其放射活度應仍維持相等；但由表 2 之放射核種活度及放射活度之比值可發現，溫泉水中之 U 和 Th 濃度，及溫泉和底泥中之 U ( $^{238}\text{U}$  及  $^{234}\text{U}$ )、Th ( $^{228}\text{Th}$ 、 $^{232}\text{Th}$  及  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{228}\text{Ra}$ ) 同位素活度均以地熱谷的濃度為最高；其中，地熱谷之  $^{228}\text{Ra}$  又較  $^{226}\text{Ra}$  的濃度高出許多，此亦顯示地熱谷的天然放射活性主要來自釷系。除了溫泉水及底泥中之  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值 (1.01 $\pm$ 0.09~1.24 $\pm$ 0.12 及 0.82 $\pm$ 0.10~1.07 $\pm$ 0.10) 在考慮其標準差之變動下，其不平衡現象較不明顯之

外，其餘在溫泉水及底泥中之  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  (0.05~0.63 及 1.13~1.52)、 $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  (0.60~34.8 及 1.57~21.5) 及  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  (1.06~12.0 及 1.02~25.6) 等比值，和底泥中之  $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$  (1.10~277.4)、 $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  (0.09~1.23) 等比值，均呈現不同程度的不平衡現象。由表 1 之 pH、Eh 及溫度可知，各採樣點之鈾在溫水中的型態主要以  $\text{UO}_2^{2+}$  存在，少部份為  $\text{UO}_2^+$  和  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  的形式 (8,11)。處於 U(IV) 氧化態的 U 溶解度小，移動性差，必須仰賴吸附於膠體的方式才能移動 (1)，在較為氧化態的環境中， $\text{U}^{4+}$  可以轉換為 U(VI) 之離子，溶解於水溶液中。此外，溫泉水中 U 的濃度隨著 pH 增加 (>2) 而迅速下降 (圖 2(A))，顯示水中的酸度對 U 的瀝濾 (leaching) 有很大的影響。由於採樣點均屬於較氧化之環境 (Eh = 112.6-629.6 mV)，U 容易以可溶解之  $\text{UO}_2^{2+}$  或其鹽類存在，且在酸性條件下， $\text{H}^+$  易於與岩石或底泥中之金屬氧化物作用而生成易溶解之離子，其原理類似工業上常以鹽酸來除去金屬表面的氧化物。因此， $\text{H}^+$  濃度越高，U 越容易被瀝濾溶出。當 pH 越高時 (> pH 2~3)，則有利於這些鹽類產生水解反應，生成如 (11, 12)，或與其他陰離子 (如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{SiO}_4^{2-}$  及  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 化合而生成沈澱，導致水中之 U 濃度下降。Th 的濃度亦隨著 pH 增加 (>2) 而迅速下降 (圖 2(B))，顯示 pH 值對 Th 的瀝濾有明顯的影響，酸度越高，Th(IV) 可與硫酸鹽或鹵素離子形成錯合離子，而被瀝濾溶出；當 pH 增加至 3 左右時，Th(IV) 便會發生水解 (12)，而生成沈澱 (如  $\text{Th}(\text{OH})_4$ ；形成常數  $\log K_f = 65.4$ )，或吸附於水中之膠體或微粒上而沈降下來。再者， $^{226}\text{Ra}$  的活度濃度也隨 pH 增加而降低 (圖 2(C))，其原因則較為複雜。

當水中之  $\text{H}^+$  濃度較高時，除了酸瀝濾促使 Ra 的溶出外，亦可促使  $\text{SO}_4^{2-}$  形成  $\text{HSO}_4^-$ ，使  $\text{Ra}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  生成沈澱的傾向降低。此外，水中之  $\text{H}^+$  濃度較高時，也可使較多之陰、陽離子溶入水中，而使水溶液中的離子強度增加；由於陰、陽離子之間的庫侖作用力，在水溶液中的  $\text{Ra}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  會由存在水溶液中較多的陰離子包圍，而  $\text{SO}_4^{2-}$  (或  $\text{HSO}_4^-$ ) 則由較多的陽離子包圍，這些帶電層 (charged

layer; 或稱為離子雲 (ion atmosphere))，稍微地中和了  $\text{Ra}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的電性，使陰、陽離子間的吸引力降低；此亦可由其溶度積常數  $K_{sp} = a_{\text{a}^+} \cdot a_{\text{a}^-} = [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ ，理解之，當離子強度增加時，陰、陽離子被較多的離子圍繞，導致其活性係數 ( $f_+$ 、 $f_-$ ) 降低，由於  $K_{sp}$  在常溫下為定值，故可溶解之陽離子 ( $\text{Ra}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$ ) 也因而增加。由此亦可瞭解何以北投石會成長於地熱谷下游之河床上，而非源頭；由於地熱谷所蘊含之 Ra 及  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度甚高，且因地熱谷上游之酸度及溫度也高，故  $(\text{Ra}, \text{Ba}, \text{Pb})\text{SO}_4$  之溶解度較大而不易沈降 (31)，然而，待其遷移至下游時 (約離地熱谷 200 公尺處)，由於酸度及溫度逐漸降低，使得  $(\text{Ra}, \text{Ba}, \text{Pb})\text{SO}_4$  的溶解度降低而得以析出，附著於安山岩卵石表面之黃鉀鐵礬 ( $\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$ ) 生成北投石。底泥中之  $^{226}\text{Ra}$  及  $^{228}\text{Ra}$  的活度濃度均隨  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度增加而增加 (圖 3)，其中， $^{228}\text{Ra}$  的活度濃度最高幾近  $^{226}\text{Ra}$  活度濃度的 10 倍，顯見底泥中之  $^{226}\text{Ra}$  及  $^{228}\text{Ra}$  在高  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度處 (地熱谷) 有富集的現象，可見  $\text{SO}_4^{2-}$  有助於 Ra 的沈降；由於溫泉水中鐳的濃度極微量，因此，鐳多是和水中其他化學性質類似之離子 (如： $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$ ) 與  $\text{SO}_4^{2-}$  產生共沈澱 (co-precipitation)。

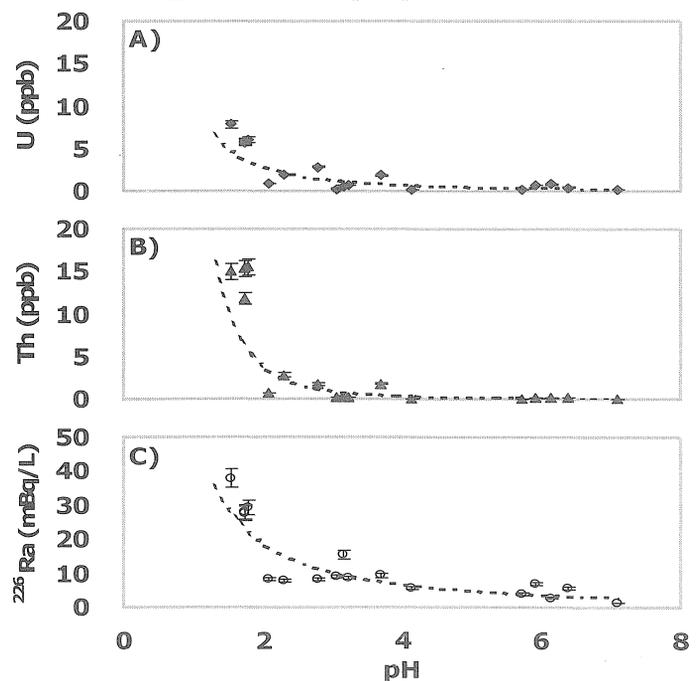


圖 2 溫泉水中 U、Th 和  $^{226}\text{Ra}$  隨 pH 變動的情形

表 1 各溫泉採樣點之化學性質特徵

Site	D1	D2	D3	D4	G	DH1	DH2	H	J	LF	LG	LS	M1	M2	Q1	Q2	Y
Temp. (°C)	83.0	73.0	73.0	71.0	51.0	66.0	90.0	27.0	56.2	53.0	60.0	44.0	61.0	46.0	42.0	33.0	50.0
pH	1.73	1.79	1.73	1.55	3.70	3.24	2.09	4.14	7.10	6.38	3.06	5.73	3.16	5.92	2.30	2.80	6.15
Eh (mV)	438.3	405.0	404.2	396.8	396.2	508.3	425.5	515.8	112.6	102.2	592.7	152.7	565.0	171.7	629.6	516.3	117.8
Cl <sup>-</sup> (ppm)	2891 (10) <sup>a</sup>	2905 (11)	2903 (11)	2719 (18)	8 (0)	38 (0)	11 (0)	22 (1)	971 (5)	118 (2)	12 (0)	131 (2)	9 (0)	10 (0)	391 (3)	26 (0)	38 (1)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	3553 (22)	3511 (6)	4265 (11)	3209 (6)	392 (2)	314 (0)	1494 (0)	209 (0)	189 (4)	184 (2)	291 (1)	212 (2)	140 (0)	171 (0)	995 (0)	316 (3)	278 (3)
Ca (ppm)	181.0 (0.2)	179.4 (0.4)	173.9 (1.6)	135.5 (0.3)	4.94 (0.11)	42.4 (0.3)	16.7 (0.2)	27.8 (0.1)	81.1 (0.3)	118.8 (0.6)	14.2 (0.4)	131.4 (0.3)	115.8 (0.9)	43.6 (0.4)	80.1 (0.4)	82.3 (0.1)	86.6 (0.1)
Sr (ppm)	1.33 (0.01)	1.32 (0.01)	1.27 (0.01)	0.95 (0.01)	0.03 (0.00)	0.19 (0.02)	0.11 (0.01)	0.15 (0.00)	0.74 (0.00)	0.82 (0.00)	0.07 (0.00)	0.63 (0.02)	0.32 (0.00)	0.26 (0.00)	0.34 (0.02)	0.44 (0.00)	0.50 (0.01)
Ba (ppm)	0.08 (0.01)	0.08 (0.00)	0.12 (0.01)	0.19 (0.01)	0.25 (0.00)	0.01 (0.00)	0.13 (0.01)	0.24 (0.00)	0.24 (0.01)	0.25 (0.00)	0.24 (0.00)	0.28 (0.02)	0.06 (0.00)	0.04 (0.00)	0.05 (0.02)	0.17 (0.01)	0.21 (0.00)
Al (ppm)	101.6 (1.1)	102.8 (0.6)	97.6 (1.3)	80.1 (0.4)	2.61 (0.12)	12.5 (0.1)	66.1 (0.28)	4.87 (0.09)	0.96 (0.13)	0.99 (0.07)	7.17 (0.22)	1.05 (0.08)	7.49 (0.05)	8.98 (0.13)	83.9 (0.8)	90.5 (0.5)	1.11 (0.18)
Pb (ppb)	604 (2)	657 (2)	754 (3)	788 (2)	3.0 (0.1)	3.0 (0.1)	0.5 (0.2)	2.2 (0.1)	3.0 (0.1)	1.3 (0.1)	49 (3)	5.8 (0.2)	2.0 (0.1)	2.1 (0.1)	1.1 (0.1)	1.0 (0.1)	1.0 (0.1)

a = one standard deviation

表 2 大屯火山群區各採樣點溫泉水及底泥中 U/Th 系列之放射活度

Site	Type	D1	D2	D3	D4	DH1	DH2	H	LG	LF	LS	Y	M1	M2	Q1	Q2	J	G
U (ppb)	W <sup>a</sup>	5.57 (0.33) <sup>c</sup>	6.02 (0.37)	5.80 (0.36)	7.80 (0.48)	0.65 (0.04)	0.61 (0.03)	0.21 (0.02)	0.25 (0.02)	0.42 (0.02)	0.14 (0.01)	0.78 (0.05)	0.56 (0.04)	0.69 (0.04)	1.88 (0.08)	2.78 (0.09)	0.19 (0.02)	1.83 (0.12)
	Th (ppb)	15.3 (0.9)	15.5 (0.9)	11.8 (0.7)	15.0 (0.9)	0.15 (0.01)	0.67 (0.04)	0.07 (0.01)	0.17 (0.01)	0.11 (0.01)	0.04 (0.00)	0.18 (0.01)	0.24 (0.02)	0.16 (0.01)	2.79 (0.22)	1.72 (0.11)	0.06 (0.00)	1.78 (0.12)
<sup>238</sup> U	W	69.3 (4.1) <sup>a</sup>	74.9 (4.6)	72.1 (4.5)	97.1 (5.9)	8.09 (0.44)	7.59 (0.35)	2.66 (0.19)	3.16 (0.22)	5.22 (0.06)	1.77 (0.10)	9.70 (0.56)	8.58 (0.55)	6.97 (0.44)	23.4 (1.2)	34.5 (1.8)	2.36 (0.14)	22.8 (1.5)
	S <sup>b</sup>	31.1 (2.0)	30.7 (1.9)	32.1 (2.1)	37.8 (2.3)	21.3 (1.4)	7.32 (0.79)	23.3 (1.6)	13.5 (0.9)	—	—	—	32.3 (2.0)	13.0 (0.9)	—	—	—	—
<sup>234</sup> U	W	71.5 (4.2)	79.4 (4.7)	74.6 (4.4)	98.2 (5.9)	10.8 (0.6)	8.04 (0.43)	3.29 (0.21)	3.43 (0.22)	4.66 (0.30)	1.69 (0.10)	7.95 (0.47)	9.83 (0.63)	6.29 (0.41)	24.3 (1.3)	41.1 (2.2)	2.28 (0.14)	26.1 (1.7)
	S	30.2 (2.0)	29.6 (1.9)	29.3 (1.9)	34.5 (2.2)	19.8 (1.3)	6.01 (0.40)	22.8 (1.4)	12.2 (0.8)	—	—	—	30.4 (2.0)	14.0 (0.9)	—	—	—	—
<sup>232</sup> Th	W	44.9 (2.6)	47.1 (2.7)	36.8 (2.1)	42.7 (2.5)	0.71 (0.03)	3.09 (0.20)	0.29 (0.01)	0.66 (0.03)	1.69 (0.09)	0.39 (0.02)	1.42 (0.09)	0.44 (0.03)	1.46 (0.09)	12.9 (0.7)	6.36 (0.42)	1.09 (0.07)	4.15 (0.28)
	S	35.6 (2.2)	34.7 (2.1)	35.2 (2.1)	39.0 (2.4)	27.5 (1.8)	7.84 (0.54)	30.1 (2.1)	15.2 (1.0)	—	—	—	37.4 (2.3)	21.3 (1.4)	—	—	—	—
<sup>226</sup> Ra	W	27.7 (2.1)	29.1 (2.2)	27.4 (2.0)	37.8 (2.8)	8.51 (0.56)	8.11 (0.52)	5.47 (0.41)	9.01 (0.54)	5.66 (0.32)	3.82 (0.29)	2.68 (0.28)	15.3 (1.0)	6.77 (0.50)	12.9 (0.9)	10.5 (0.8)	1.28 (0.08)	9.21 (0.61)
	S	364 (34)	427 (89)	758 (76)	452 (32)	43.1 (9.0)	37.1 (9.7)	56.0 (8.8)	80.4 (12.5)	—	—	—	157 (37)	141 (22)	—	—	—	—
<sup>232</sup> Th	W	61.9 (3.6)	62.6 (3.6)	47.8 (2.8)	60.7 (3.6)	0.61 (0.03)	2.71 (0.18)	0.30 (0.02)	0.69 (0.02)	0.44 (0.03)	0.17 (0.01)	0.73 (0.06)	0.44 (0.03)	0.65 (0.05)	11.3 (0.9)	6.96 (0.46)	0.24 (0.01)	7.20 (0.48)
	S	33.4 (2.0)	30.0 (1.9)	31.8 (2.0)	37.5 (2.3)	20.6 (1.3)	7.01 (0.48)	28.3 (1.9)	15.4 (1.0)	—	—	—	40.7 (2.4)	18.8 (1.4)	—	—	—	—
<sup>226</sup> Ra	W	1430.2 (118.0)	1498.5 (120.7)	1190.0 (95.6)	1323.3 (111.6)	— <sup>d</sup>	282.4 (25.3)	—	—	—	—	—	—	191.1 (16.0)	—	312.0 (27.2)	—	—
	S	2350 (63)	4076 (85)	8829 (177)	2029 (58)	24.5 (1.5)	10.4 (2.0)	36.9 (1.7)	28.8 (2.2)	—	—	—	44.9 (6.0)	36.5 (4.1)	—	—	—	—
<sup>230</sup> Th	W	581 (11)	592 (12)	572 (11)	576 (11)	1.78 (0.10)	3.75 (0.25)	0.96 (0.04)	0.79 (0.03)	1.16 (0.09)	0.18 (0.01)	1.10 (0.08)	0.89 (0.06)	1.51 (0.09)	11.4 (0.8)	11.0 (1.0)	0.51 (0.02)	19.7 (1.4)
	S	734 (30)	696 (30)	757 (32)	961 (36)	26.9 (1.7)	8.72 (0.58)	40.9 (2.5)	15.7 (1.0)	—	—	—	55.4 (3.2)	24.2 (1.7)	—	—	—	—

a = water, b = sediment, c = one standard deviation, d = lower than LDA value

溫泉水中  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  之放射活度比值 (AR) 為  $0.04 \pm 0.00 \sim 0.63 \pm 0.05$ , 均小於 1, 且呈現隨著  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  之濃度增加而增加的傾向, 但底泥中之  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  AR 則呈現相反的趨勢 (圖 4)。此現象主要起因於鈾與鈾化學性質的不同; 由於  $^{234}\text{U}$  在水中多以易溶性的  $\text{UO}_2^{2+}$  存在, 而  $^{230}\text{Th}$  則以難溶性的  $\text{Th}(\text{IV})$  存在, 故溫泉水中之  $^{234}\text{U}$  活度較  $^{230}\text{Th}$  高。此外, 由  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$  與  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  之 Gibbs free energy (11,12), 及  $\Delta G_f^\circ = -RT \ln K_f$  ( $\Delta G_f^\circ$ : 標準狀態下之自由能;  $K_f$ : 形成常數;  $R$ : 氣體常數;  $T$ : 凱氏溫度), 即可計算出  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Th}^{4+}$  在環境中之各常見  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  錯合物之形成常數。當  $\text{Cl}^-$  濃度增加時,  $\text{Th}^{4+}$  與  $\text{Cl}^-$  可生成如  $\text{ThCl}_3^+$  ( $\log K_f = 1.66$ ) 之錯離子而使  $\text{Th}$  之溶解度增加。而當  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度增加時,  $\text{Th}^{4+}$  也可與  $\text{SO}_4^{2-}$  形成  $\text{ThSO}_4^{2+}$  ( $\log K_f = 5.47$ )、 $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$  ( $\log K_f = 10.53$ ) 及  $\text{Th}(\text{SO}_4)_4^{4-}$  ( $\log K_f = 10.53$ ) 等錯合離子;  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  之濃度越高, 則錯合物之生成傾向越大, 故可見溫泉水中  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  之放射活度比值隨  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  之濃度而增加, 而在底泥中則呈現相反的趨勢。

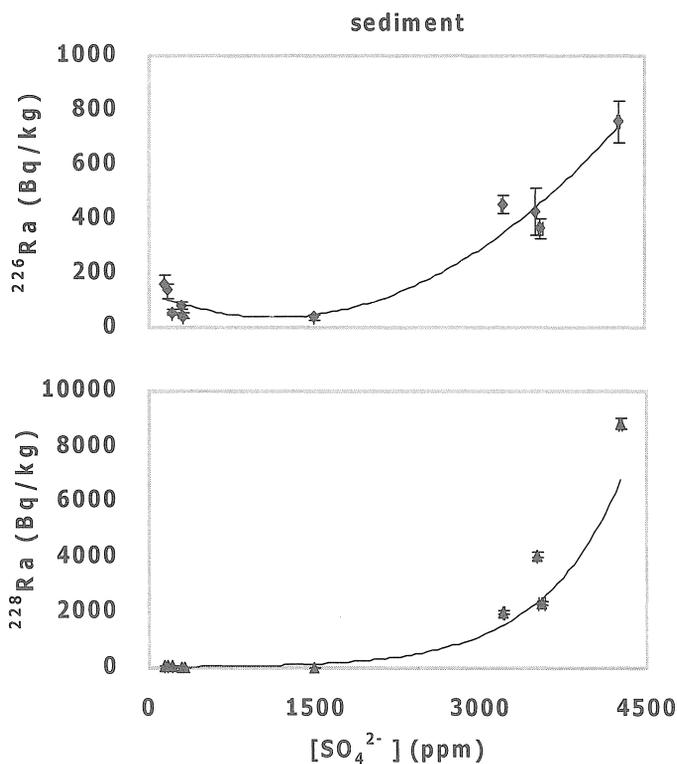


圖 3 底泥中  $^{226}\text{Ra}$  與  $^{228}\text{Ra}$  之活度濃度隨  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度變化的情形

以鹽酸來除去金屬表面的氧化物。因此,  $\text{H}^+$  濃度越高,  $\text{U}$  越容易被瀝濾溶出。當  $\text{pH}$  越高時 ( $> \text{pH} 2\sim 3$ ), 則有利於這些鹽類產生水解反應, 生成如 (11,12), 或與其他陰離子 (如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{SiO}_4^{2-}$  及  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 化合而生成沈澱, 導致水中之  $\text{U}$  濃度下降。 $\text{Th}$  的濃度亦隨著  $\text{pH}$  增加 ( $> 2$ ) 而迅速下降 (圖 2(B)), 顯示  $\text{pH}$  值對  $\text{Th}$  的瀝濾有明顯的影響, 酸度越高,  $\text{Th}(\text{IV})$  可與硫酸鹽或鹵素離子形成錯合離子, 而被瀝濾溶出; 當  $\text{pH}$  增加至 3 左右時,  $\text{Th}(\text{IV})$  便會發生水解 (12), 而生成沈澱 (如  $\text{Th}(\text{OH})_4$ ; 形成常數  $\log K_f = 65.4$ ), 或吸附於水中之膠體或微粒上而沈降下來。再者,  $^{226}\text{Ra}$  的活度濃度也隨  $\text{pH}$  增加而降低 (圖 2(C)), 其原因則較為複雜。

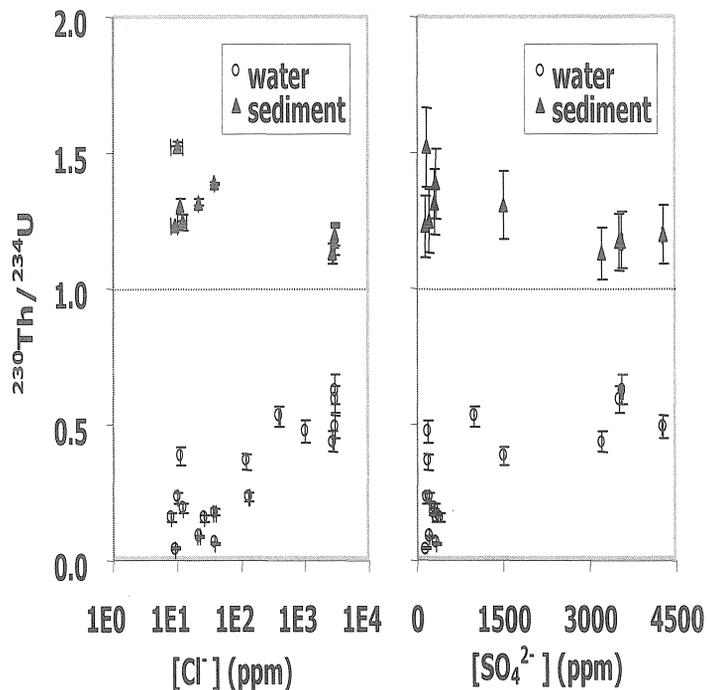


圖 4 溫泉水與底泥中  $^{230}\text{Th}$  與  $^{234}\text{U}$  之放射活度濃度比值隨  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度變化的情形

由於  $\text{U}$  和  $\text{Th}$  可與  $\text{Cl}^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  生成由此可溶性的錯合離子, 故由此亦可瞭解北投石雖成長於富含  $\text{Cl}^-$  與  $\text{SO}_4^{2-}$  之地熱谷下游, 何以在其成分中  $\text{U}$  與  $\text{Th}$  卻付之闕如; 此即  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  與  $\text{U}$ 、 $\text{Th}$  之錯合作用促使  $\text{U}$  與  $\text{Th}$  溶入水中所致。溫泉水中  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  之 AR 多數均大於 1, 而在  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度較高的採樣點, 比值小於 1, 且  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  的 AR 隨  $\text{Cl}^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度增加而

迅速下降 (圖 5)，而底泥中  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  的 AR 則均大於 1。此外， $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  AR 隨  $\text{Cl}^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度增加而增加。可推測在  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度較低處，Ra 較 Th 易溶解於水中 (6)，當  $\text{Cl}^-$  濃度增加時，Th 可與  $\text{Cl}^-$  生成可溶性之

錯合離子，而使 Th 之溶解度增加；另一方面， $\text{SO}_4^{2-}$  濃度增加時，Ra 可與溫泉水中之硫酸鹽（如： $(\text{Ba},\text{Pb})\text{SO}_4$ ）產生共沈澱，致使 Ra 之溶解度下降。溫泉水中  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  的 AR 隨底泥中  $^{228}\text{Ra}$  的活度濃度增加而上升 (圖 6)，其放射性不平衡之現象相當明顯。此外，底泥中  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  的 AR 隨  $\text{SO}_4^{2-}$

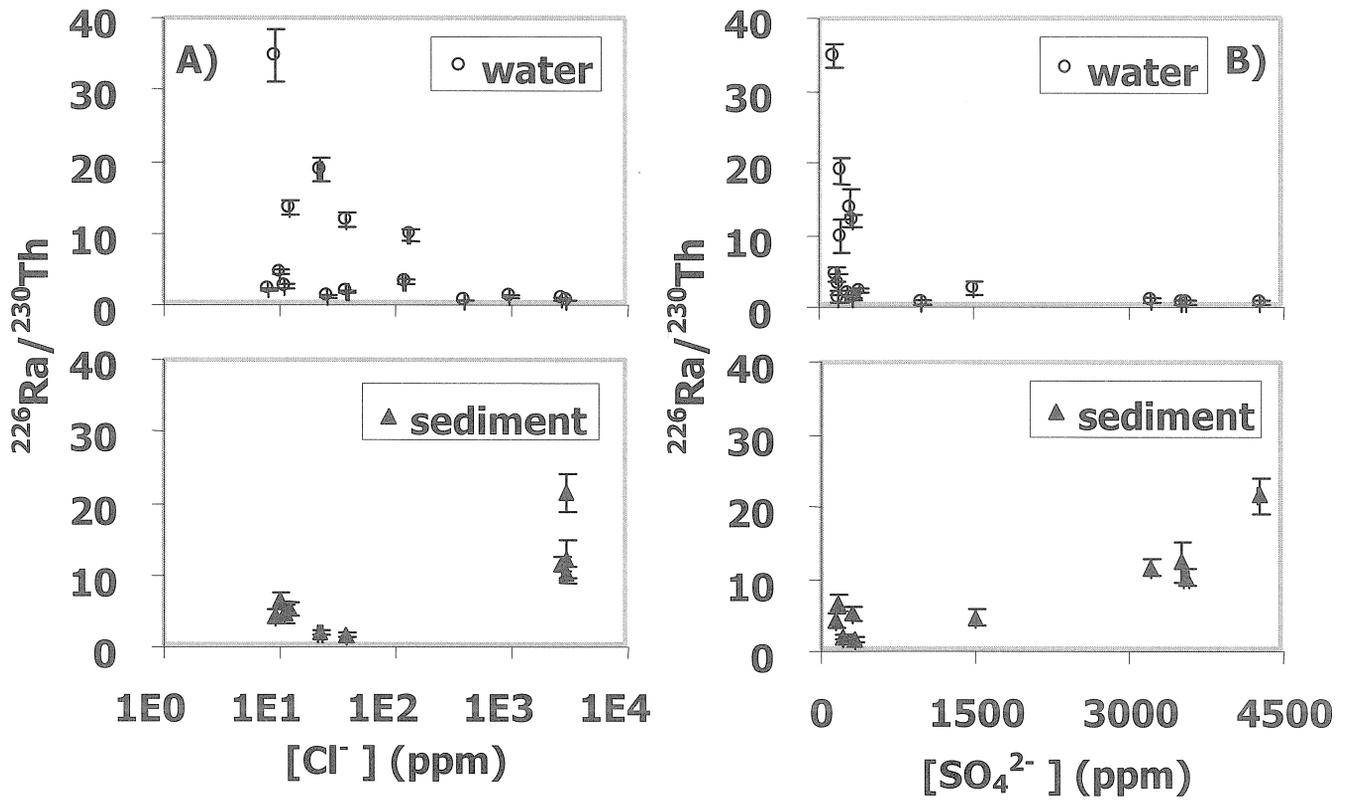


圖 5 溫泉水與底泥中  $^{226}\text{Ra}$  與  $^{230}\text{Th}$  之放射活度濃度比值隨  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度變化的情形

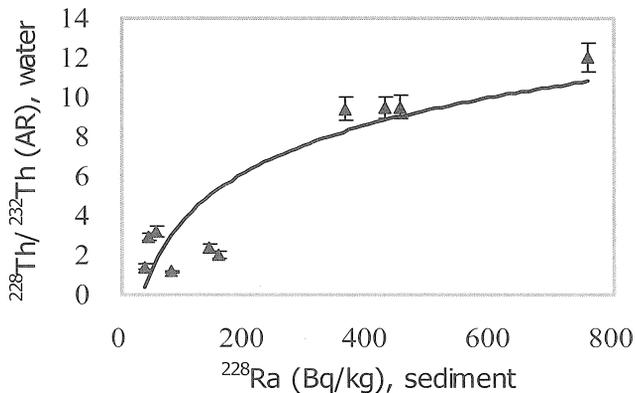


圖 6 溫泉水中之  $^{230}\text{Th}$  與  $^{232}\text{Th}$  (AR) 隨底泥中  $^{226}\text{Ra}$  活度濃度變化的情形

的濃度增加而增加 (圖 7(A))，而底泥中  $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$  的 AR 亦隨水中  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度增加而增加 (圖 7(B))，且底泥中  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  的 AR 則呈現相反的趨勢 (圖 7(C))，顯示底泥中  $^{228}\text{Ra}$  有較  $^{228}\text{Th}$  及  $^{232}\text{Th}$  富集 (enriched) 的趨勢，此現象與  $\text{Pb}(\text{Ba},\text{Ra})\text{SO}_4$  的沈澱作用有關。由於  $^{228}\text{Th}$  和  $^{232}\text{Th}$  有相同的化學性質，其化學行為在同一環境中應當相同，故  $^{228}\text{Th}$  與  $^{232}\text{Th}$  的放射性不平衡現象應非直接肇因於 Th 與  $\text{SO}_4^{2-}$  的錯合作用；此外，由底泥中  $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$  的 AR 與  $\text{SO}_4^{2-}$  的濃度的變化情形，故  $^{228}\text{Th}$  與  $^{232}\text{Th}$  的放射性不平衡現象應非直接肇因於 Th 與  $\text{SO}_4^{2-}$  的錯合作用；此外，由底泥中  $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$  的 AR 與  $\text{SO}_4^{2-}$  的

濃度的變化情形，可推測  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  之不平衡現象應是  $^{232}\text{Th}$  之母核  $^{228}\text{Ra}$  與 Ba、Pb 等元素之共沈澱作用所導致。在  $\text{SO}_4^{2-}$  的濃度較低的地點，由於 Ra 的溶解度及移動性較 Th 佳，且又有  $^{232}\text{Th}$  衰變時反跳能的供給，使  $^{228}\text{Ra}$  其推測之機制如圖 8，而造成  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  (AR) 大於 1 的結果。在本研究之採樣區域中，地熱谷下游所產之北投石是最值得注意的，由於北投石相當稀有，而就如本研究之結果，Ra 與 Pb、Ba 共沈澱所需要之條件也受溫度、pH 及  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度的影響，故也容易進入水體中，進一步衰變為  $^{228}\text{Th}$ 。而在  $\text{SO}_4^{2-}$  的濃度較高的地點， $^{228}\text{Ra}$  則會隨水中之硫酸鹽沈澱下來，當  $^{228}\text{Ra}$  衰變為  $^{228}\text{Ac}$  時， $^{228}\text{Ac}$  又可進入水體中；當  $^{228}\text{Ac}$  再進一步衰變為  $^{228}\text{Th}$  時，因  $^{228}\text{Th}$  可與  $\text{SO}_4^{2-}$  形成可溶性硫酸鹽錯合物，故可在溶解於溫泉水中，僅在地熱谷下游一小段區域內才有北投石產出；然而，先前有日本人來台盜採，加上近

數年來居民的遷入，溫泉旅館亦如雨後春筍般相繼興建，無形中增加了許多廢排放水，除了改變水溫外，也可能導致當地河水中之化學成分及酸鹼值改變，使得北投石的處境雪上加霜，因此，訂立相關的保護法令已是刻不容緩了。

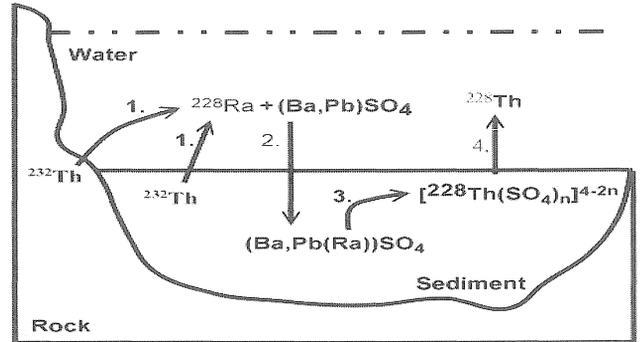


圖 8 釷系元素中  $^{232}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Th}$  在溫泉中遷移之示意圖

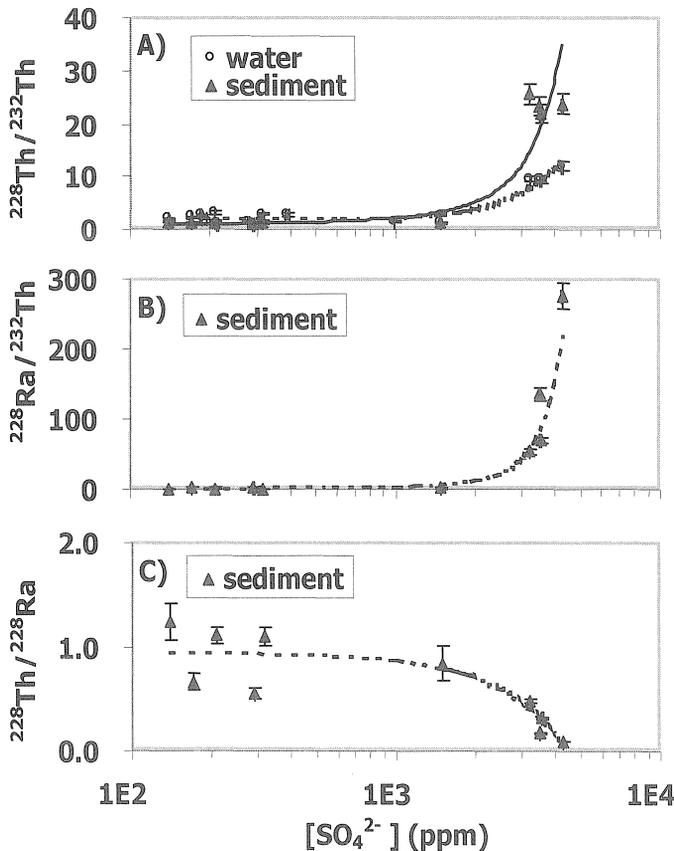


圖 7 釷系列核種之放射性活度比值隨  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度變化的情形 (A) 溫泉水與底泥中  $^{228}\text{Th}$  與  $^{232}\text{Th}$  放射活度比值隨  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度變化的情形。(B) 底泥中  $^{228}\text{Ra}$  與  $^{232}\text{Th}$  放射活度比值隨  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度變化的情形。(C) 底泥中  $^{228}\text{Th}$  與  $^{228}\text{Ra}$  放射活度比值隨  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度變化的情形

## 參考文獻

- Boyle, R. W., Geochemical Prospecting for Thorium and Uranium Deposits, Elsevier, New York, 1982; 2-21.
- Chang, F. H., Genetic study of anglesobarite (hokutolite) from Peitou. Acta Geologica Taiwanica 1961;9: 7-11.
- Choppin G. R., Liljenzin, J. O., Rydberg, J., 1995. Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 2nd ed., Butterworth-Heinemann 1995; 115-117.
- Chu, T. C. and Wang, J. J., Radioactive disequilibrium of uranium and thorium nuclide series in hot spring and river water from Peitou Hot Spring Basin. 2000.
- Friedlander, G., Kennedy, J. W., Macias, E. S., Miller, J. M., Nuclear and Radiochemistry, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981; 8-11.
- Gascoyne, M., Geochemistry of the Actinides and Their Daughters. In: Uranium Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences, M. Ivanovich and R. S. Harmon (Eds.), 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1992; 60.
- Hayakawa, M. and Nakano, T., 1912. The radioactive constituents of the sediments from the springs of Hokuto, Taiwan. Zeitschrift fur Anorganische Chemie 78, 183; from Chemical Abstracts 1913; 7: 1328.

8. Ivanovich, M., and Harmon, R. S., 1992. Uranium Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences, 2nd ed., Oxford University Press, New York 1992; 34-35.
9. Ivanovich, M., 1994. Uranium series disequilibrium: concepts and applications. *Radiochimica Acta* 1994; 64: 81-94.
10. Khalique, A. and Chu, L. C., A new method for the determination of radium-226 in water by liquid scintillation counting. In: 35th Annual Conference on Bioassay, Analytical and Environmental Radiochemistry, 1989; Oct. 30—Nov. 2, Charleston, South Carolina.
11. Langmuir, D., Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1978; 42: 547-569.
12. Langmuir, D., Herman, J. S., The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1980;44: 1753-1766.
13. Lee, S. U., A Study of Radioactive Isotopes of Beryllium, Polonium, Uranium and Plutonium in the Atmosphere, Ph. D. Thesis. University of Arkansas. 1986
14. Okamoto, Y., Enargite from Formosa. *Journal of Geological Society of Tokyo* 1909;16: 72-73.
15. Okamoto, Y., . Minerals of Taiwan, Formosa. *Journal of Geological Society of Tokyo* 1911;18: 19-21.
16. Roberts, H. M. and Plater, A. J., U- and Th-series disequilibria in coastal infill sediments from Praia da Racha (Algarve Region, Portugal): a contribution to the study of late Quaternary weathering and erosion. *Geomorphology* 1999;26: 223-238.
17. Spencer, L. J., 1916. A list of new mineral names, *Mineral Magazine*, 1916;17: 334; from *Chemical Abstracts* 1916; 10: 1737.
18. Turner, J. E., 1995. *Atoms, Radiation, and Radiation Protection*, 2nd ed., John Willey & Sons, New York 1995: 11-12.
19. 李漢英, 台灣省溫泉之小量成分與地層之組成—泉水之地球化學的研究. *Chemistry (The Chinese Chem. Soc., Taiwan, China)*1965; 1~2: 23-32.
20. 彭飛凱, 溫泉水中阿爾伐核種之分析, 國立清華大學原子科學研究所, 碩士論文. 1985
21. 能源與礦業研究所, 1987. 第 231 號報告, 工業技術研究院, 1987;6
22. 莊文星, 台灣新生代晚期火山岩之之火山活動與火成岩定年與地球化學研究, 國立台灣大學理學院海洋研究所, 博士論文, 1988; 19
23. 王文祥, 大屯火山群之火山學及核飛跡定年, 國立台灣大學地質學研究所, 碩士論文. 1989
24. 葉秋娟, 陽明山地區溫泉水之放射化學初探, 國立台灣大學海洋研究所, 碩士論文. 1989.
25. 楊金臻, 泉鄉, 內政部營建署陽明山國家公園管理處, 1990; 36-37.
26. 王正忠, 大屯火山群區溫泉與河水中天然放射性核種的遷移及分佈之研究, 國立清華大學化學研究所, 博士論文. 1993
27. 王進忠, 大屯火山群區馬槽溫泉鈾/鈷系不平衡之研究, 國立清華大學原子科學研究所碩士論文. 1994.
28. 曾連生, 北投石和溫泉水中放射性核種與化學成分之分析研究, 中原大學化學系, 碩士論文. 1994.
29. 莊文星, 台灣的火山活動與火成岩, 國立自然科學博物館, 1990;130.
30. 林建緯, 大屯火山群地熱氣與溫泉水之地化特性, 國立中央大學應用地質研究所, 碩士論文. 2001
31. 林群智, 大屯火山區溫泉水中化學特性對鈾/鈷系列核種放射性不平衡之影響及其流域之放射性不平衡研究. 國立清華大學原子科學研究所, 博士論文, 2003; 92.

# Application of Radioactive Disequilibrium in Probing the Geochemical Behavior of Uranium/Thorium-Series Nuclides in Tatun Volcano Groups, and the Fate of Hokutolite

Chun-Chih Lin<sup>1</sup> Yu-Fen Huang<sup>2</sup> Nien-Tzu Keng<sup>3</sup> \*Wei-Chung Liu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> General Education Center/Institute of Natural Healing Science, Nanhua University

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, National Chia-Yi University

<sup>3</sup> Department of Radiological Technology, Tzu-Chi College of Technology

## Abstract

The activity concentrations of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , and  $^{228}\text{Th}$  in hot springs in the Tatun volcanic area were determined. Factors including acidity, redox potential, and  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations in spring waters at the sampling sites have been investigated to allow interpretation of the migration of the radionuclides, and to elucidate the influence of these parameters on the variations of radionuclide contents. The contents of U and Th in water decrease with increasing pH.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ARs were ascribed to alpha recoil and selective leaching of  $^{234}\text{U}$ , while the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  disequilibrium is not significant with regard to the statistical error. Radioactive disequilibria were found in  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  (0.04–0.63),  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  (0.60–34.8) and  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  (1.01–12.0) in hot springs waters, and  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  (1.13–1.52),  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  (1.57–21.5),  $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$  (1.10–277.4),  $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$  (0.09–1.23) and  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  (1.02–25.6) in sediments. The contents of uranium and thorium decreased with increasing pH. The  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions promote the dissolution of uranium and thorium. The  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  ratio increased, while the  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  ratio decreased with the  $\text{Cl}^-$  or  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration, and was attributed to chemical difference between  $^{230}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}$ .  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  disequilibrium was attributed to the promotion of  $^{230}\text{Th}$  solubility by forming complexes with  $\text{Cl}^-$  or  $\text{SO}_4^{2-}$  ions. All  $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  ratios deviated from unity due to the co-precipitation of  $^{228}\text{Ra}$  with barium and lead sulfate.

[Taiwanese Journal of Applied Radiation and Isotopes. December 2005; Vol. 1, No.1, p 69 -80]

**Keywords:** uranium, thorium, radioactive disequilibrium, spring waters, Tatun volcanoes, Hokutolite