

氏 名	のり 則 末 かず 和 ひろ 宏
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	論 理 博 第 1420 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	海水中長半減期人工放射性核種の分析法の開発と Pu 同位体の起源解析

論文調査委員 (主 査) 教授 宗 林 由 樹 教授 中 原 勝 教授 佐 藤 直 樹

論 文 内 容 の 要 旨

海洋の物質循環には水塊の移流・拡散以外に、生物サイクル、粒子による水柱からの除去、堆積層からの放出等も影響するので、多種多様な人為起源物質を組み合わせで解析することが重要である。プルトニウム (Pu) 同位体、アメリシウム (Am) 同位体などの超プルトニウム核種、テクネチウム (^{99}Tc)、放射性ヨウ素 (^{129}I)、放射性ジルコニウム (^{93}Zr) 等は半減期が長いため、長期的に海洋研究に利用できる。これらの中には、濃度及び比放射能が極めて低いために検出されていない核種 (^{93}Zr) や、高感度な放射線分析で検出されるもののスペクトルの低い分解能のために同位体組成が詳細に解析されていない核種 ($^{239+240}\text{Pu}$) がある。このため、新規な分析法を開発する必要がある。本研究では、最も多く放出された人工核種の一つである Pu 同位体に着目し、ICP-質量分析装置 (ICP-MS) を用いる新規な同位体比分析法を開発した。Pu の同位体比の解析は起源を詳細に解明する有力な手段である。また、本研究では、 ^{239}Pu 及び ^{235}U の核分裂生成物のうち質量収率が高い核種である ^{93}Zr の海水試料からの濃縮・分離法についても検討した。

海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比分析法の開発

海洋の Pu 同位体 (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu) は1962年をピークとする大気核実験、1950年代初頭のマーシャル諸島での核実験等多くの起源からもたらされており、同位体比の観測によりその起源に関する情報が得られる。しかしながら、適切な手法の欠如のために海水中の Pu 同位体比に関する研究は極めて少ない。本研究では Pu 同位体の中で最も多い ^{239}Pu 及び ^{240}Pu の同位体比 ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) を ICP-MS で定量する方法を開発した。この方法は固相抽出による大量海水からの Pu の濃縮、溶離、Pu の酸化状態調整及び U と Pu の分離から成る。海水中の Pu は 10^{-17} mol/kg オーダーで存在し、その溶存種は Pu (V) と Pu (VI) が主であるが、8-68%の割合で Pu (III) と Pu (IV) が存在すると考えられている。海水中極微量の Pu を定量するために大量海水 800-8,500 L から Pu 同位体を二酸化マンガ修飾繊維上へ濃縮した。本法は従来の鉄共沈法と比べて10倍以上の海水量を短時間で処理できるので有用である。二酸化マンガ修飾繊維に吸着した Pu 同位体は 3 M HCl 中に Mn とともに溶解させた。溶解後、水分とともにカートリッジ中に残存する Pu を短時間で回収するために、繊維をベンゼンに5分間浸し、溶出液を置換した。本過程では疎水性のポリプロピレン繊維周辺の水分がベンゼンで素早く交換されるため、従来法と比べて迅速に溶出液を繊維から回収できることがわかった (回収率93%, $n=15$)。Pu を回収した塩酸溶液中には ICP-MS による Pu の測定を妨害する元素である ^{238}U が存在する。海水中 ^{238}U 濃度は Pu 同位体の濃度に比べて9桁以上高いため、測定前に U を試料から除く必要がある。Pu と U を迅速かつ容易に分離するために、Pu (IV) をテノイルトリフルオロアセトンを用いて溶媒抽出した。抽出に先立って Pu (III), Pu (V) 及び Pu (VI) を全て Pu (IV) に変換する必要があった。そこで NaNO_2 による Pu (IV) への定量的変換条件を確立した。以上の検討の結果、fmol レベルの Pu (III), Pu (IV) 及び Pu (VI) をほぼ定量的に回収した条件下で (96%, $n=3$), ^{238}U をブランクレベル (初期値の一千万分の一以下) にまで低下させることができた。以上の前処理後、Pu を ICP-MS により測定した。

アイリッシュ海の表層水試料の定量結果は $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比 0.23 ± 0.01 ($n=3$, 2σ) であり、推奨値 (0.22 ± 0.03) とよく一致した。従って、本法により海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の定量が可能であることがわかった。

海水中 Pu の起源解析

本法を用いて日本海、オホーツク海、西部北西太平洋表層水及び日本の沿岸中層水における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の定量を行ったところ、日本沿岸の中層水（同位体比 0.24 ± 0.01 ）とオホーツク海表層水（同位体比 0.20 ± 0.03 ）の同位体比間に僅かながら差異が認められた。この原因として、大気核実験の成層圏からの降下 Pu（グローバルフォールアウト、北半球で同位体比の平均値 0.18）とマーシャル諸島での核実験起源 Pu（Bravo Test の同位体比 0.3, Mike Test 0.36）との寄与率の違いが考えられる。すなわち、グローバルフォールアウト起源—Pu のマーシャル諸島起源—Pu に対する割合は、オホーツク海表層における方が日本沿岸の中層水におけるよりも高い可能性がある。

最近行われたロシア・韓国・日本の共同観測によれば、オホーツク海堆積物の表層中 $^{238}\text{Pu}(\alpha)/^{239+240}\text{Pu}(\alpha)$ 放射能比（0.029-0.032）はグローバルフォールアウトの放射能比（0.029）とほぼ等しいが、日本沿岸の堆積物表層における放射能比は 0.017-0.024 とグローバルフォールアウトの放射能比よりも低い。これは放射能比の低い Pu の寄与（例えば、Bravo Test 放射能比 0.001, Mike Test 0.0065）を示していると考えられ、上述の海水の結果と調和的である。海水中 Pu の起源をさらに詳細に解明するために、マルチコレクター型 ICP-MS（MC-ICP-MS）を用いるより高精度な同位体比測定及び海水中 $^{238}\text{Pu}(\alpha)/^{239+240}\text{Pu}(\alpha)$ 放射能比の測定が今後の課題である。

海水中 ^{93}Zr の定量法の開発

海水中の長半減期人工放射性核種 ^{93}Zr （半減期 1.5×10^6 yr）は、海洋物質循環のトレーサーとして有望であるが、濃度が極めて低い（ 10^{-18} mol/kg 以下）ため未だ検出されていない。本研究では、二酸化マンガン修飾繊維を用いた大量海水からの Zr の前濃縮法を検討した。海水中の Zr を高い効率で回収するためにはポリプロピレン繊維への二酸化マンガン修飾量を高める必要がある。本研究では飽和過マンガン酸カリウム溶液と 1 M 塩化マンガン水溶液との反応によって、従来法の 20 倍以上の Mn を修飾した。これは Mn（VII）と Mn（II）の迅速な酸化還元反応によると考えられる。この二酸化マンガン修飾繊維を用いる固相抽出法による大量海水からの Zr の濃縮に関して、沿岸海水 1,000 L の一回通水法（流速 4.5-15 L/min）で回収率 54-58% を達成した。本濃縮法により、大量海水からの Zr の迅速な濃縮が可能である。さらに ^{93}Zr の質量分析を妨害する海水中 ^{93}Nb の除去法を、溶媒抽出に基づいて確立した。

論文審査の結果の要旨

核爆弾や原子力発電などによって生み出された長半減期人工放射性核種は、自然界には存在しなかったものであり、その起源が比較的明確であるため、海水の循環や海洋における物質循環を研究する上で有用なトレーサーとなる。しかしながら、これらの核種の海水中濃度はきわめて低く、また比放射能も低いためその測定は困難である。

申請者は、1000 L 以上の大量海水から ^{239}Pu 、 ^{240}Pu および ^{93}Zr などを濃縮するために、二酸化マンガン修飾繊維を用いる固相抽出法を開発した。この手法の原理はすでに知られているものであるが、繊維の二酸化マンガン修飾量を高め、溶離液の回収法を改善した。この結果、従来の共沈法などと比べてはるかに迅速かつ容易に、過去最大量の長半減期人工放射性核種を海水から濃縮することに成功した。この手法は汎用性が高く、例えば放射性廃液からの放射性核種の回収にも応用できる。

申請者は、この大量海水濃縮法を用いて、海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比分析法を確立した。放射能測定では ^{239}Pu と ^{240}Pu を区別することはできないので、ICP 質量分析法を適用した。このためには、海水中に多量に存在する ^{238}U と Pu を分離する必要がある。申請者は、精緻な Pu の酸化数調節と溶媒抽出分離により、Pu を定量的に回収しつつ、U を初期濃度の 10^7 分の 1 以下まで除くことに成功した。この汚染除去係数は従来法より 1 桁優れており、精密な $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比分析が可能となった。さらに申請者は、超微量（ 10^{-18} mol/kg 以下）であるためこれまで全く報告のない海水中 ^{93}Zr の分析を可能とするため、 10^6 倍存在する ^{93}Nb との分離法を確立した。

申請者は、西部北太平洋、オホーツク海、日本海、および駿河湾で海水を採取し、開発した方法を用いて海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を決定した。その結果、オホーツク海表面水（同位体比 0.20）に比べて駿河湾中層水では同位体比がやや高く（0.24）、恐らくマーシャル諸島での核実験の寄与が大きいことを認めた。

申請者が開発した分析法は信頼性が高く、得られた海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は最高精度のものである。これらの分析

法およびデータは、今後の分析化学ならびに海洋学の発展に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心としてこれに関連した学術分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。