

海水中プルトニウムの同位体組成を用いる起源解析

則末和宏*

1. はじめに

過去数十年間における海洋の物質循環を理解する上で、長半減期人工放射性元素などの人為起源の化学物質の海洋における時空間分布を明らかにすることは有用である。半減期が長い人工放射性元素であるプルトニウム(Pu)は環境放射能の把握や物質循環の解析のために比較的早くから外洋で観測されてきた。しかし、どのような核実験から、どのような経路でもって海洋にPuが供給されたのか、ということは、物質循環の研究において重要であると考えられるが、よく分かっていない。従来、海水中Pu濃度は α 放射線分析法によって定量されてきた。しかし、本法のみに基づく海洋観測ではPuの起源の解析が困難である。本紙では、筆者らが新しく開発した海水中Puの同位体組成の定量法とそれに基づく起源解析について述べる。

2. Puの同位体と起源

環境に存在する人為起源のPuの同位体は、 ^{238}Pu (半減期87.7年), ^{239}Pu (24,100年), ^{240}Pu (6,560年), ^{241}Pu (14.4年), ^{242}Pu (376,000年)である。 ^{239}Pu と ^{240}Pu は最も存在量の多い同位体であり、 ^{239}Pu は ^{235}U とともに核分裂性核種であり原子爆弾の主要原料である。 ^{239}Pu よりも質量数の大きい同位体は、燃焼時に ^{239}Pu が中性子を吸収しガンマ線を放出する反応などによって生成する。

Pu同位体は様々な起源から海洋環境にもたらされた(Harley, 1980)。世界大洋のPuの主要起源は1962年をピークとする大気核実験による成層圏からの降下(グローバルフォールアウト)であり、1970年代前半までに降下した量は ^{239}Pu と ^{240}Pu の合計として12PBq (1 PBq = 10^{15} Bq, Bqは1秒間に壊変する原子の個数)と見積もられている(Hardy et al., 1973)。また、熱帯北太平洋のマー

起源	同位体比 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	放射能比(α/α) $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$
グローバルフォールアウト (1962年) (降下量12 PBq)	0.176	0.029
マーシャル諸島核実験		
マイク実験 (1952年)	0.363	0.0065
ブラボー実験 (1954年)	0.302-0.338	0.001
その他の実験	0.065-0.254	

放射能比は1995年への壊変補正值を示す。数値は, Hardy et al., 1973; Krey et al., 1976; Komura et al., 1984; Yamamoto et al., 1996; Cooper et al., 2000; Muramatsu et al., 2001より引用あるいは算出した。

表1 Puの起源と同位体組成

* 京都大学化学研究所

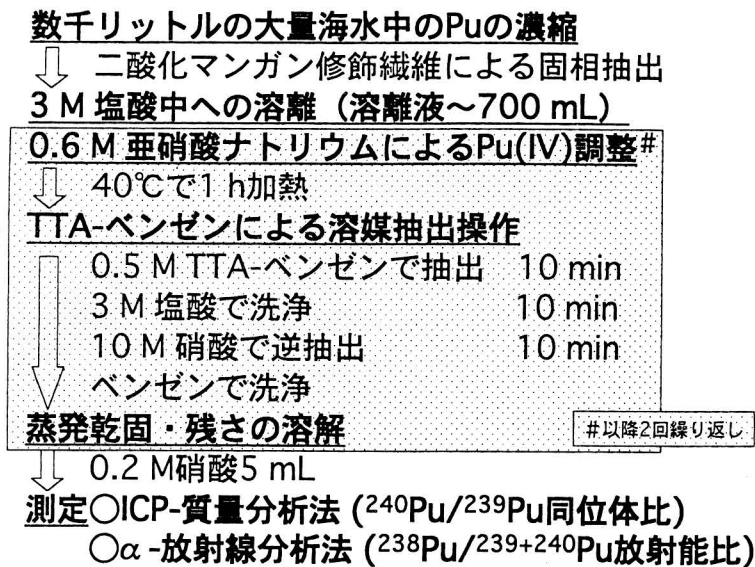


図1 海水中 Pu 同位体組成の分析法

シャル諸島で1950年代に実施された核実験では、グローバルフォールアウトとなって降下してきたPu以外に、爆発後まもなく対流圏から降下してきたPuが近辺の海域や環礁にもたらされた。

海洋のPuの研究においては海水中Puの起源を解析していくことが重要である。

Puの同位体組成は起源を特定しうる強力な指標である。Puの同位体組成が起源によって異なるためである。表1に示すように、特に $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比や $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比(^{238}Pu の α 放射能と ^{239}Pu , ^{240}Pu の α 放射能和の比)は、起源ごとの値が比較的明確であるため起源を解析するのに有用である。河川水、地下水、堆積物や陸上土壤中Puの同位体組成の研究の数が増加しているものの、海水中におけるPuの同位体組成に関する研究は数少ない。海水中のPu濃度($< 10^{-17}$ mol/kg)が極めて低く検出が困難なためであり、また、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)で測定する場合、海水試料に大量に含まれる ^{238}U (1.4×10^{-8} mol/kg)のピークの

テーリングや ^{238}U によるスペクトル干渉により ^{239}Pu の測定が妨害されるからである。現在のところ、高感度な測定法によって、海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比や $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比が観測されているものの、十分な数のデータが出ているとは言い難い。

本研究では、海水中Pu同位体を二酸化マンガ修飾繊維で大量抽出し、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)を用いた溶媒抽出でUを分離・除去した後、ICP-MSおよび α 放射線分析法によってそれぞれ $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比および $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比を定量する新規な分析法を開発した。本研究の方法を日本近海の観測に適用しPuの起源を解析した。

3. 海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比および $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比の分析

3.1. 分析法

分析法の概略を図1に示す。本法は大量海水中

Puの濃縮、溶離、酸化還元種の変換、溶媒抽出による分離および測定から成る。まず、大量海水中Puを現場で固相抽出した。抽出装置(図2)は、ポンプ、孔径0.5 μ mプレフィルターのユニット、固相抽出剤のユニットおよび流量計をシリコンブレードホースで接続したものである。Puの固相抽出剤として、ポリプロピレンカートリッジフィルター(i.d. 70mm \times 250mm, TCW-05N-PPS, ADVANTEC)に約30gの二酸化マンガンを修飾したものをを用いた(以下、二酸化マンガ修飾繊維と呼ぶ)。4,700-10,800Lの海水を流速4.5-10L/minで装置に通水しPuを二酸化マンガ修飾繊維上に抽出した。二酸化マンガ修飾繊維を3M塩酸中で90 $^{\circ}$ Cで8時間加熱することにより、PuをMnとともに溶離した。3M塩酸の溶離液に亜硝酸ナトリウムを加えて0.6Mとし、40 $^{\circ}$ Cで1時間加熱しPuの酸化還元種をPu(IV)に変換した。放熱後、0.5M TTA-ベンゼンを用いてPu(IV)を抽出しUと分離した。有機相を3M塩酸で洗浄後Pu(IV)を10M硝酸で逆抽出した。硝酸をベンゼン

でよく洗浄した後、蒸発乾固によって濃縮した。本抽出操作を再度行った後に得られた乾固物を0.2M硝酸5mL中に溶解し、高分解能ICP-MS(PLA SMAX-1, JEOL)で $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を測定した。 $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比の測定では、得られた試料をさらに陰イオン交換樹脂カラム(Dowex 1-X8)を用いて精製し α 放射線分析に供した。

3. 2. 分析条件の検討

二酸化マンガ修飾繊維は図2のように二連にして使用したが、通常一本のカートリッジのみを同位体比あるいは放射能比分析に供した。図において、一番目のカートリッジへの抽出率は平均34 \pm 20%(n=8)であった。抽出された ^{239}Pu と ^{240}Pu の総和はその後の分析が定量的であったと仮定して0.4-2.8pgであった。この量は従来の濃縮法で得られるPuの量よりも多いため、本法は外洋水の前濃縮法として適当であると考えられる。溶離後に得られる塩酸中には高濃度のMn(II)に加えて、複数の酸化還元種Pu(III), Pu(IV), Pu(V)

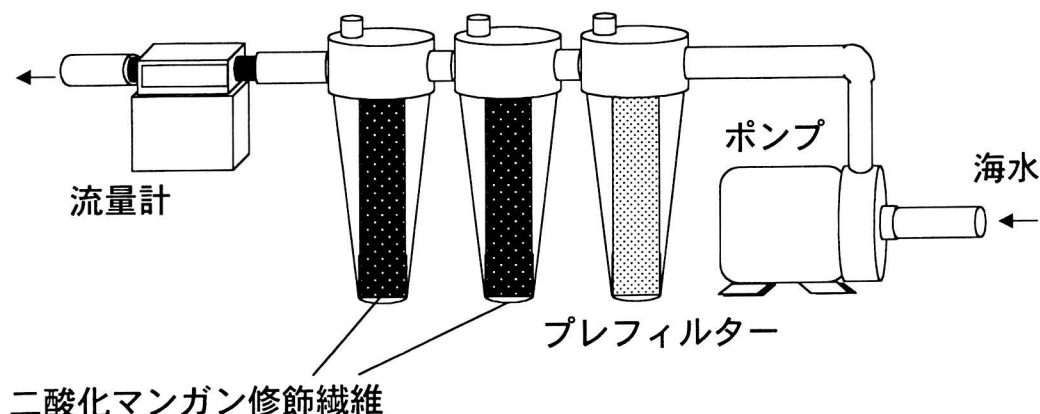


図2 大量海水からのPuの抽出装置

および Pu(VI) が存在する。本研究では、溶媒抽出で Pu(IV) を U と分離するため、抽出前にこれらの化学種を Pu(IV) に変換する必要がある。Pu(IV) への変換において酸化還元剤である亜硝酸ナトリウムが有用であることが知られている。そこで高濃度の Mn(II) 共存下、0.6M 亜硝酸ナトリウムによって Pu(III) あるいは Pu(VI) を Pu(IV) に変換する実験を行った。強酸性中での亜硝酸の分解によって有毒な亜硝酸ガスが発生するために、亜硝酸ナトリウム添加後、反応液を 40℃以上で加熱した。図3に示すように、85℃で加熱した場合、亜硝酸ナトリウム添加後まもなく Pu(III) が Pu(IV) となった。その後 Pu(IV) の割合は加熱時間とともに減少した。これは、空気中の酸素による酸化によって生成した Mn(III) あるいは Mn(IV) によって Pu(IV) が Pu(VI) に酸化されたためであろうと考えられる。一方、40℃の場合、Pu(IV) の割合は100%で安定することがわかった。また、Pu(VI) → Pu(IV) の変換についても同様の結果であった。従って、40℃で1時間の加温を最適条件とした。得られた Pu(IV)

をウランと分離するために0.5M TTA-ベンゼンを用いる溶媒抽出操作を繰り返し行った。最終溶液中 U 濃度は pM レベルにまで減らすことができた。

4. 海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比および $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比

本法により標準海水および陸上土壌試料中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を測定した。土壌試料に対しては、海水試料の場合と同様の Pu(IV) 調整および溶媒抽出操作を適用した。標準海水中同位体比の測定値は 0.235 ± 0.007 ($n=3$) であった。これは保証値 (0.22 ± 0.02) と良い一致を示した。土壌における測定値は 0.038 ± 0.003 であり、報告値 0.042 ± 0.014 (Komura et al., 1984) と良い一致を示した。

本法を用いて日本近海の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を測定した。試料は東京大学海洋研究所白鳳丸 KH-98-3次航海の測点 CM6 (オホーツク海), CM12, CM20 (日本海), CM22 (西部北西太平洋) の表層水 (1998年6-7月採水) および静岡県の沿岸の亜

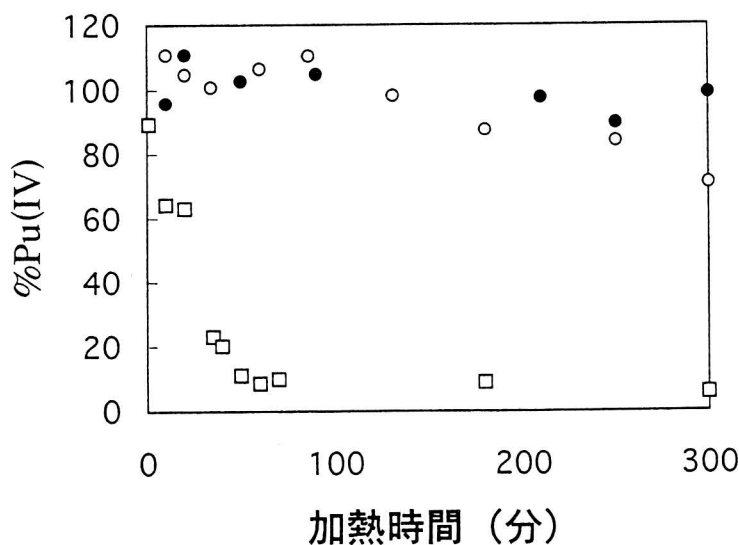


図3 Mn(II) を含む3M 塩酸中 Pu(III) → Pu(IV) の変換。0.6M 亜硝酸ナトリウム添加後の40℃ (●), 65℃ (○) 及び85℃ (□) での加熱時における Pu(IV) の割合 (%Pu(IV))。

表層水（2001年9月採水）である。これらの測点における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、0.204-0.269であった（図4）。これらの比の値は北太平洋上層水における報告値0.19-0.27（Bertine et al., 1986; Buessler, 1997; Kim et al., 2004）と同様であった。同位体比の報告値および本研究での測定値はいずれも北太平洋におけるグローバルフォールアウトの比0.176（表1）よりも高く、グローバルフォールアウト以外の起源のPuの寄与があったと考えられる。このような起源として、1950年代にマーシャル諸島で実施された核実験のPuの対流圏からの降下をもっとも有力である（Bowen et al., 1980; Bertine et al., 1986; Buessler, 1997; Kim et al., 2004）。マーシャル諸島では様々なタイプの実験が実施されたが、1952年のマイク実験や1954年のブラボー実験での $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は表1に示すように特に高かった。このことから、筆者は、このようなタイプの実験起源のPuの寄与が北太平洋において大きかったと推定する。

起源解析のもう一つの指標として $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$

放射能比がある。本論で述べる ^{238}Pu および $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比の測定値および報告値は全て放射壊変による変化量を補正し1995年時の値として得た。本研究で得た日本近海における $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比は0.019-0.030（平均0.023 \pm 0.005, $n=4$ ）であり、北西太平洋の表層および垂表層水中での放射能比（0.018-0.030, 平均0.023 \pm 0.004, $n=6$, Povinec et al., 2003より計算）や日本近海の堆積物表層での放射能比（0.017-0.031, 平均0.023 \pm 0.004, $n=6$, Pettersson et al., 1999より計算）とよく一致している。また本研究で得た比の平均値はグローバルフォールアウトの比0.030 \pm 0.004（ $n=32$, Hardy et al., 1973）よりも低かった。グローバルフォールアウト以外のPuが存在していたことが分かる。マーシャル諸島で実施されたマイク実験とブラボー実験の $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ 放射能比はそれぞれ0.0065と0.001である（表1）。このような起源のPuの寄与は $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の結果と調和的である。

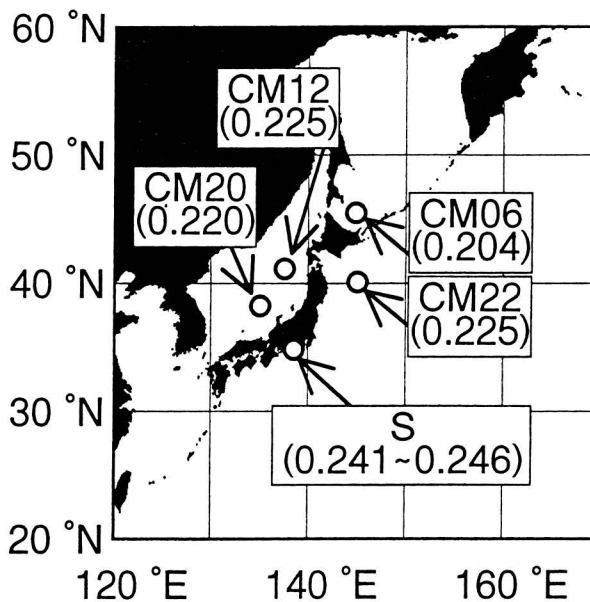


図4 日本近海海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比。同位体比（括弧内）および測点名。

5. おわりに

本研究では二酸化マンガン修飾繊維を用いて海水中Puを大量濃縮し、高濃度のMn共存下でPuの酸化状態を制御し、高濃度のUを試料から除く方法を確立した。日本近海に本法を適用しPuの同位体組成に基づき起源を解析した結果、日本近海の上層水においてはグローバルフォールアウト起源のPu以外にマーシャル諸島で実施された核実験起源Puの対流圏からの降下の寄与があったことが示唆された。特に後者の起源として、マイク実験やブラボー実験あるいはそれらと類似のタイプの核実験が有力であろうと筆者は推定する。

参考文献

- K.K. Bertine, T.J. Chow, M. Koide, E.D. Goldberg, *J. Environ. Radioact.* 3 (1986) 189-201.
- V.T. Bowen, V.E. Noshkin, H.D. Livingston, H. L. Volchok, *Earth Planet. Sci. Lett.* 49 (1980) 411-434.
- K.O. Buesseler, *J. Environ. Radioact.* 36 (1997) 69-83.
- L.W. Cooper, J.M. Kelley, L.A. Bond, K.A. Orlandini, J.M. Grebmeier, *Mar. Chem.* 69 (2000) 253-276.
- E.P. Hardy, P.W. Krey, H.L. Volchok, *Nature* 241 (1973) 444-445.
- J.H. Harley, *J. Radiat. Res.* 21 (1980) 83-104.
- C.K. Kim, C.S. Kim, B.U. Chang, S.W. Choi, C. S. Chung, G.H. Hong, K. Hirose, Y. Igarashi, *Sci. Total Environ.* 318 (2004) 197-209.
- K. Komura, M. Sakanoue, M. Yamamoto, *Health Phys.* 46 (1984) 1213-1219.
- P.W. Krey, E.P. Hardy, C. Pachucki, F. Rourke, J. Coluzza, W.K. Benson, *International Atomic Energy Agency*, Vienna, 1976, pp 671-678.
- Y. Muramatsu, T. Hamilton, S. Uchida, K. Tagami, S. Yoshida, W. Robinson, *Sci. Total Environ.* 278 (2001) 151-159.
- H.B.L. Pettersson, H. Amano, V.I. Berezhnov, E. Chaykovskaya, V.B. Chumichev, C.S. Chung, J. Gastaud, K. Hirose, G.H. Hong, C.K. Kim, S.H. Kim, S. H.; Lee, T. Morimoto, A. Nikitin, K. Oda, P.P. Povinec, E. Suzuki, A. Tkalin, O. Togawa, N.K. Veletova, Y. Volkov, K. Yoshida, *Sci. Total Environ.* 237/238 (1999) 213-224.
- P.P. Povinec, H.D. Livingston, S. Shima, M. Aoyama, J. Gastaud, I. Goroncy, K. Hirose, L. H. Ngoc, Y. Ikeuchi, T. Ito, J.L. Rosa, L.L. Wee Kwong, S.H. Lee, H. Moriya, S. Mulsow, B. Oregioni, H. Pettersson, O. Togawa, *Deep-Sea Res. II* 50 (2003) 2607-2637.
- M. Yamamoto, T. Ishiguro, K. Tazaki, K. Komura, K. Ueno, *Health Phys.* 40 (1996) 744-748.