

# 海水中の人工放射性微量ウラン同位体測定とその応用

坂口 綾\*

## 1. はじめに

1950–1960年代の冷戦時代に行われた大気圏内核実験の結果，“グローバルフォールアウト核種”として核反応生成核種や核分裂生成核種が全球的に供給された。その大部分が1963–64年に局時的に降下したことは良く知られており，代表的な核分裂核種であるセシウム137 ( $^{137}\text{Cs}$ ：半減期30.2年)は，北半球に765 PBqもたらされたと近年再見積されている (Aoyama et al., 2006)。このように人工放射性核種は，注目する系への導入起源や時期さらには供給量が明らかである場合が多いため，環境中の物質循環を追う有用なトレーサーとなりうる。

海水循環を明らかにするトレーサーとしては，上述した $^{137}\text{Cs}$ が精力的に利用されてきた。 $\text{Cs}$ はアルカリ金属であるため水に溶けやすく，グローバルフォールアウトにより海洋表層に供給された後，安定して海水中に溶存する。従って，海水中における $^{137}\text{Cs}$ の濃度分布を明らかにすることで，海水の沈み込みや循環についての情報を得ることができる。しかし，大気圏内核実験により海洋に供給された $^{137}\text{Cs}$ は，半減期30年に従った原子核の崩壊により，海水中の現存量は極微量である。そのため，精度良い測定には，数十～数百リットル以上の海水から $\text{Cs}$ を濃集し，通常よりも100–200倍バックグラウンドの低い検出器を必要とする。今後さらに $^{137}\text{Cs}$ の測定は困難になる事が予想され，経時観測による海水循環の解明には，これに代わる新たなトレーサーを早急に見つけることが必要不可欠であった。そこで着目したのが $^{236}\text{U}$ である。

$^{236}\text{U}$  (半減期  $2.342 \times 10^7$  年) は，近年の機器分析技術，特に加速器質量分析 (AMS) の進歩により，一般環境試料においても比較的容易に定量可能となりつつあり“環境中のU同位体”の一つとして注目されている (例えば Boulyga and Heumann, 2006; Lee et al., 2008; Sakaguchi et al., 2009)。ここでは，環境中 $^{236}\text{U}$ を新たな海水循環トレーサーとして確立・利用を目指し，日本海において進めてきた予備的な研究について，現在まで明らかになった部分に関して紹介する。

## 2. 試料採取・分析

### 【海水，浮遊懸濁物質】

日本海における $^{236}\text{U}$ 濃度の鉛直・水平分布を，溶存態と粒子態のそれぞれについて明らかにするために，海水および浮遊懸濁物質を採取した。2010年夏季に実施されたGEOTRACES研究航海 (白鳳丸 KH-10-2 航海) にて日本海の7地点よりそれぞれ深度ごとに海水20 Lを採取した (Fig. 1)。すべての海水試料は，採取後直ちに孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルターでろ過処理を行い，フィルター上の残留物を浮遊懸濁物試料とした。

海水試料 (20 L) から，リンモリブデン酸アンモニウム (AMP) 濃縮法により， $\text{Cs}$ をAMPの吸着体として回収し， $\gamma$ 線スペクトロメトリーで $^{137}\text{Cs}$ を定量した。AMP沈殿後の上澄みから，Uを鉄共沈試料として回収した。質量分析のためのU精製およびICP-MS, AMS測定の詳細については Sakaguchi et al., (2009; 2013) を参照されたい。

浮遊懸濁物はフィルターのまま全分解し，化学

\*筑波大学アイソトープ環境動態研究センター

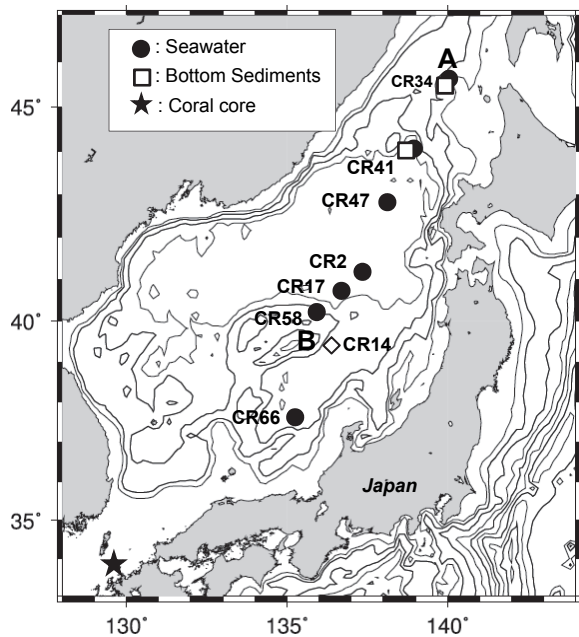


Fig. 1. Sampling sites of surface soil, seawater, suspended solid, bottom sediments and coral core at the pan Japan Sea.

分離後に  $^{137}\text{Cs}$  と U 同位体を測定した。各層ごとに採取した 20 L の海水から得た懸濁粒子量が少なく、 $^{236}\text{U}$  の検出が困難であることが予想されたため、表層 (0–250 m)、上部深層水 (250–1,000 m)、深層水 (1,000–2,000 m)、底層水 (2,000 m–bottom) 層ごとに懸濁粒子を合わせて試料処理を行った。

### 【海底堆積物】

粒子態として水柱から海底に除去された  $^{236}\text{U}$  の割合を見積もるため、同航海中に孔径 9 cm のマルチプルコアラで海底堆積物試料を採取した (Fig. 1)。採取後、直ちに船上にて表層から 1 cm ごとに 5 cm まで切り分けた。

105°C で 24 時間乾燥した海底堆積物試料を粉碎し、均質化後、懸濁物質と同様な方法で試料処理・分析を行った。

### 【サンゴ】

日本海に導入された  $^{236}\text{U}$  の供給量および供給変遷史を復元するため、2012 年 11 月に対馬海流上に位置する壱岐島にて (N33° 48'22.5" E129° 40'02.9") 直径 5 cm、全長 89 cm のサンゴ (*Dipsastraea speciosa*) コア試料を採取した。

コアは、約 20–25 cm に分割した後、約 5 mm 厚のスラブ片を作成した。このスラブの X 線イメージングと画像処理により密度バンドを数えた。また、サンゴ一団体の莖壁に沿って Sr/Ca 比を LA-ICP-MS で分析した。目視による密度バンド確認と Sr/Ca 比変動より、成長年輪を確認し、表層から 54 cm 長 (2012–1934 年) を分析試料とした。年輪ごとに切り分け酸で分解後、他の試料と同様に放射性核種の定量を行った。サンゴ試料

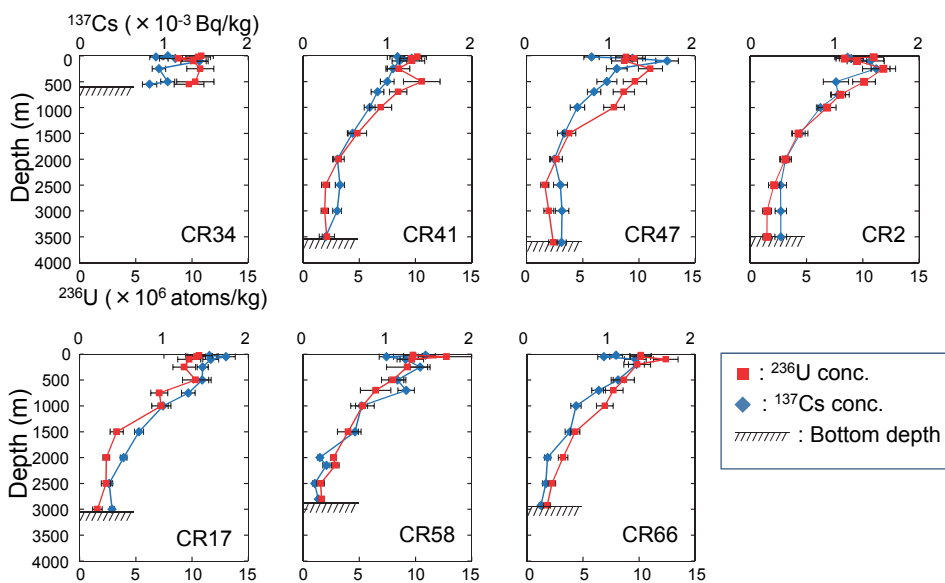


Fig. 2. Depth profiles of  $^{236}\text{U}$  (atom  $\text{kg}^{-1}$ ) and  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) concentrations in the water column. Error bars are one standard deviation.

分析については、Sakaguchi et al. (2016) や Nomura et al. (2017) を参照されたい。

### 3. 結果と考察

#### 【日本海における $^{236}\text{U}$ および $^{137}\text{Cs}$ 濃度の鉛直分布】

海水試料中の  $^{236}\text{U}$  濃度を  $^{137}\text{Cs}$  濃度と共に Fig. 2 に示す。  $^{236}\text{U}$  濃度は、表層付近で最大値  $(12.7\text{--}1.06) \times 10^6 \text{ atom kg}^{-1}$  となり、深度と共に急激に減少する傾向がみられ、底層付近で  $(0.15\text{--}0.19) \times 10^6 \text{ atom kg}^{-1}$  という最小値を得た。この  $^{236}\text{U}$  濃度の深度分布は、天然に存在する U 同位体  $^{238}\text{U}$  濃度の鉛直に一様な深度分布とは著しく異なり、 $^{236}\text{U}$  が日本海においては未だ定常状態に至っていないことを示している。また、各地点における海水中の  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  原子比は、極大値が表層付近で  $(1.75\text{--}1.32) \times 10^{-9}$ 、極小値が底層付近で  $(0.20\text{--}0.24) \times 10^{-9}$  の範囲内にあり、観測された日本海の海水  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  比は、北海やアイリッシュ海のそれと比較すると 1~数桁低いものの、大西洋や太平洋、北極海で最近観測された値と同等なレベルであった (例えば Casacuberta et al., 2016)。

各層における懸濁粒子中の  $^{236}\text{U}$  濃度と、対応する層ごとに平均化した海水中の溶存  $^{236}\text{U}$  濃度を Table 1 に示す。各層の懸濁粒子中の  $^{236}\text{U}$  濃度は 250–1,000 m においては検出限界以下、またそれ以外の地点では  $(6.95\text{--}3.67) \times 10^3 \text{ atom kg}^{-1}$  という結果が得られた。この値は海水中の  $^{236}\text{U}$  濃度の約 1/10,000–1/1,000 であり、 $^{236}\text{U}$  は懸濁粒子と反応性を持たず、大部分の  $^{236}\text{U}$  が溶存態として海水中に存在していることが分かった。

Table 1. Concentration of  $^{236}\text{U}$  in seawater and suspended solid.

Depth (m)	$^{236}\text{U}$ in SW ( $10^6 \text{ atom/kg-SW}$ )	$^{236}\text{U}$ in SS ( $10^3 \text{ atom/kg-SW}$ )
20–250	$9.94 \pm 0.23$	$6.95 \pm 6.04$
250–1,000	$9.46 \pm 0.26$	N.D.
1,000–2,000	$5.63 \pm 0.23$	$3.67 \pm 0.97$
2,000–bottom	$2.20 \pm 0.08$	$4.98 \pm 1.65$

N.D. :Not Detected

Table 2.  $^{236}\text{U}$  and  $^{137}\text{Cs}$  inventories, and  $^{236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$  ratio in seawater column.

Sampling site	$^{236}\text{U}$ ( $10^{13} \text{ atom/m}^2$ )	$^{137}\text{Cs}$ ( $10^3 \text{ Bq/m}^2$ )	$^{236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$ ( $10^9 \text{ atom/Bq}^{-1}$ )
CR2	$1.56 \pm 0.06$	$2.17 \pm 0.10$	$7.17 \pm 0.46$
CR17	$1.37 \pm 0.06$	$2.35 \pm 0.06$	$5.84 \pm 0.31$
CR34	$0.58 \pm 0.05$	$0.58 \pm 0.03$	$9.97 \pm 0.93$
CR41	$1.63 \pm 0.09$	$2.05 \pm 0.07$	$7.96 \pm 0.50$
CR47	$1.59 \pm 0.07$	$1.98 \pm 0.10$	$8.05 \pm 0.54$
CR66	$1.44 \pm 0.06$	$1.52 \pm 0.06$	$9.46 \pm 0.52$
CR58	$1.37 \pm 0.08$	$1.40 \pm 0.05$	$9.82 \pm 0.71$

#### 【日本海における $^{236}\text{U}$ , $^{137}\text{Cs}$ インベントリ】

各採取地点の水柱  $^{236}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  インベントリおよび  $^{236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$  比はそれぞれ  $(0.58\text{--}1.63) \times 10^{13} \text{ atom m}^{-2}$ ,  $(0.58\text{--}2.35) \times 10^3 \text{ Bq m}^{-2}$ ,  $(5.84\text{--}9.97) \times 10^9 \text{ atom Bq}^{-1}$  であった (Table 2)。これらは、国内の土壌試料測定で得られたインベントリ値 (坂口ら, 2014) と近い値である。しかし、インベントリ、比ともに海洋–陸上試料で完全に一致しているとは言えず、特に海洋で高い  $^{236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$  比が得られているのは興味深い。

海底堆積物中からも微量の  $^{236}\text{U}$  が検出された。各地点の堆積物中  $^{236}\text{U}$  インベントリは  $(0.80\text{--}1.40) \times 10^{11} \text{ atom m}^{-2}$  と見積もられた。これは、水柱の  $^{236}\text{U}$  インベントリ  $(0.58\text{--}1.63) \times 10^{13} \text{ atom m}^{-2}$  (Table 2) に比べて約 1/100 であり、粒子態として海底に除去されたのは水柱に存在する量の極わずかであることが分かった。一方、堆積物中の  $^{137}\text{Cs}$  インベントリは海水中の  $^{137}\text{Cs}$  インベントリに比べて約 1/40 であり、 $^{236}\text{U}$  と比較すると 2 倍以上高い除去率である。海洋における Cs の詳細なスキヤベンジング過程はいまだ明らかになってはいないが、今回の結果から  $^{236}\text{U}$  は  $^{137}\text{Cs}$  よりも溶存態として安定に海水中に存在しており、海水循環トレーサーとしての絶対必要条件を満たしていると言える。

#### 【日本海への $^{236}\text{U}$ 導入史復元】

壱岐島で採取したサンゴコア試料から復元された  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  比を Fig. 3 に示す。U 同位体比は 1950 年代前半から急激に上昇し、1959 年に最大

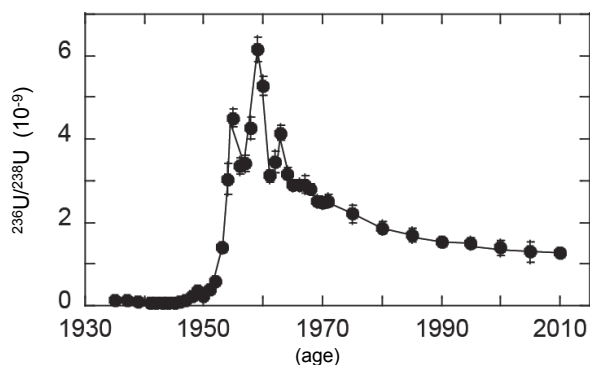


Fig. 3.  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  atom ratio in surface water of the Japan Sea which was reconstructed from the coral core sample from Iki-island.

値を示した。これまで、日本海への  $^{236}\text{U}$  供給は 1960 年代の大気圏内核実験によるグローバルフォールアウトとして大気から表層環境への導入のみが考えられていた (Sakaguchi et al., 2013; 坂口ら, 2013)。実際、キューバで採取したサンゴコア試料からも 1963–64 年の  $^{236}\text{U}$  導入量最大値が確認されている (Winkler et al., 2012)。しかし、日本海で得られた導入史においてはそれと異なる結果が得られた。これは、太平洋核実験場で 1950 年代から盛んに行われた水爆実験により生成した  $^{236}\text{U}$  が、北赤道海流、黒潮を経て対馬海流として日本海に導入されたと考えられる。前述したように、土壌中の  $^{236}\text{U}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  インベントリおよび  $^{236}\text{U}/^{137}\text{Cs}$  比が海水中のそれと完全に一致しないのも、 $^{236}\text{U}$  と  $^{137}\text{Cs}$  の起源や導入年代が異なる事が一つの原因として挙げられる。2010 年のサンゴ年輪試料から得られた  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  比およびこの比から計算された表層海水中の  $^{236}\text{U}$  濃度は、2010 年に日本海表層海水試料で得られた値と一致し、このサンゴコア試料が日本海における U 同位体情報を大きな分別なく保存しているということも証明された。このように、日本海においては  $^{236}\text{U}$  の導入年代および導入量が詳細に復元された (Sakaguchi et al., 2016; Nomura et al., 2017)。

#### 【 $^{236}\text{U}$ の海水循環トレーサーとしての利用可能性】

$^{137}\text{Cs}$  濃度の深度分布は  $^{236}\text{U}$  のそれと同様に表層付近で最大値 (1.67–1.29 mBq kg<sup>-1</sup>) を示して

いた。濃度は深度と共に急激に減少し、底層付近で最小値 (0.17–0.33 mBq kg<sup>-1</sup>) が観測された。これらの濃度範囲は、過去に日本海で報告された値と同程度か、それよりも低い値である (Ito et al., 2003; 田中ら, 2006)。これは、採取地点の違いが濃度の違いとして反映されている可能性もあるが、表層海水中  $^{137}\text{Cs}$  が時間の経過と共に下方へあるいは水平方向に拡散することによりその濃度が減少しているのも原因の一つと考えられる (Miyao et al. 1998)。 $^{236}\text{U}$  および  $^{137}\text{Cs}$  濃度の深度分布は、完全に一致はしていないものの、すべての地点において同様な分布を示した。両核種間の濃度の関係は、標準偏差  $2\sigma$  から外れた CR58 における 50 m と 700 m、CR47 における 50 m と 100 m を除くと  $R=0.9$  以上の非常に良い相関が得られている。

$^{236}\text{U}$  はサンゴ試料から復元された供給史に従い表層海水に導入され、渦拡散等に従い深層にもたらされたとの仮定のもとに有限体積法により拡散係数を計算した結果、3.4–5.5 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> という値が得られた。 $^{137}\text{Cs}$  に関しては、グローバルフォールアウトにより 1963 年に局時的に表層海水に供給されたと仮定し、拡散係数を求めると 2.7–5.0 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> が得られた。これらの値は過去に他の保存性核種を用いて算出された値 ( $^{137}\text{Cs}$ : 1–10 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>; 津旨ら, 1990; Nakano and Povinec, 2003; Ra 同位体: 6 cm<sup>2</sup>/s; 田中ら, 2006) の範囲内であり、 $^{236}\text{U}$  は他の保存性核種と同様の挙動を示していると言える。

以上の事より、半減期が長い人工放射性核種の  $^{236}\text{U}$  は、核実験場周辺を流れる北赤道海流から分岐してきた対馬海流およびグローバルフォールアウトにより日本海表層海水にもたらされ、海水中では保存性核種として海水と共に移行することが示された。このように、日本海においては  $^{236}\text{U}$  が U そのものの挙動を理解するための指標となるとともに、海水循環を明らかにするトレーサーとして有用であることが示された。

海水試料においては Eigl et al., (2016; 2017)



により新たな前処理法を確立し、これまでの1/4-1/20の海水量で、従来要する半分の化学分離時間、1/6のAMS測定時間でSakaguchi et al., (2009)と同様の測定精度を達成している。また、試料採取・保存の簡便さ、採取・処理時の低コンタミネーションの可能性、サンゴ試料による調査海域への供給史が詳細に復元可能であることなど全て加味すると、今後、世界の大洋で海水循環トレーサーとして広く普及していくことが期待される。

#### 4. 結語

日本海およびその周辺地域において海水、懸濁粒子および海底堆積物中に含まれる人工放射性核種<sup>236</sup>Uを測定し、その濃度、蓄積量、存在状態を明らかにすると共に、サンゴ試料から日本海への<sup>236</sup>U供給変遷史を復元した。これらの結果を<sup>137</sup>Csと比較することで新たな海洋トレーサーとしての確立・利用を試みた。

海水試料中の<sup>236</sup>U濃度を測定した結果、20Lの海水から精度よく<sup>236</sup>U測定することに成功し、現在は約1リットルの海水で短時間・高精度測定を達成している。日本海に存在する<sup>236</sup>Uの起源は1960年代のグローバルフォールアウトよりも、1950年代に太平洋核実験場からの表層海水による輸送が主であり、海中では溶存態として存在していることが分かった。また<sup>236</sup>Uの深度分布は、これまで海水循環のトレーサーとして利用されてきた<sup>137</sup>Csと同様な分布を示しており（濃度相関R>0.9）、渦拡散係数においても類似した値が得られた。これら結果より、人工放射性核種<sup>236</sup>Uは半減期の短い<sup>137</sup>Csに代わり海洋循環トレーサーとして利用可能であることが分かった。

日本海大和海盆以北における南北方向の<sup>236</sup>U深度分布から、日本海北部の底層で顕著な濃度の増加が確認されている。これは、<sup>236</sup>U濃度の高い表層水の沈み込みによる痕跡である可能性が示唆されるが、今後、東西方向の観測や経時変化や他の化学・物理パラメータと併せて解析することで、

日本海深層水循環に関する詳細な知見が得られると期待できる。

#### 5. 謝辞

本研究を遂行するに当たり、試料採取や処理、測定そして議論において多大なるご尽力・協力を頂いた白鳳丸航海の全ての乗船者、国立環境研究所の山野博士・山川博士、金沢学院大学の佐々木博士、北海道大学大学院理学研究院渡邊研究室の皆様、広島大学大学院理学研究科旧高橋研究室・旧坂口研究室の皆様、ウィーン大学のSteier博士、広島大学ものづくりセンター石佐古氏、石飛氏、佐藤氏に深謝致します。本奨励賞受賞に当たっては金沢大学の中西名誉教授ならびに山本名誉教授に推薦・ご指導ご鞭撻頂きました事、感謝いたします。

#### 6. 文献

- Aoyama, M., Hirose, K., Igarashi, Y. (2006) Reconstruction and updating our understanding on the global weapons tests <sup>137</sup>Cs fallout. *J. Environ. Monitor.* 8, 431-438.
- Boulyga, S.F., and Heumann, K.G. (2006) Determination of extremely low <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U isotope ratios in environmental samples by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry using high-efficiency sample introduction. *J. Environ. Radioact.* 88, 1-10.
- Casacuberta, N., Masqué, P., Henderson, G., Rutgers, M., van-der-Loeff, Bauch, D., Vockenhuber, C., Daraoui, A., Walther, C., Synal, H-A., Christl, M. (2016) First <sup>236</sup>U data from the Arctic Ocean and use of <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U and <sup>129</sup>I/<sup>236</sup>U as a new dual tracer *Earth and Planetary Science Letters* 440, 127-134.
- Eigl, R., Steier, P., Winkler, S., Sakata, K., Sakaguchi, A. (2016) First study on <sup>236</sup>U in the Northeast Pacific Ocean using a new target preparation procedure for AMS

- measurements, *Journal of Environmental Radioactivity*, 162–163, 244–250.
- Eigl, R., Steier, P., Sakata, K., Sakaguchi, A. (2017) Vertical distribution of  $^{236}\text{U}$  in the North Pacific Ocean, *Journal of Environmental Radioactivity*, 169–170:70–78.
- Ito, T., Aramaki, T., Kitamura, T., Otosaka, S., Suzuki, T., Togawa, O., Kobayashi, T., Senjyu, T., Chaykovskaya, E.L., Karasev, E.V., Lishavskaya, T.S., Novichkov, V.P., Tkalin, A.V., Shcherbinin, A.F., Volkov, Y.N. (2003) Anthropogenic radionuclides in the Japan Sea: their distributions and transport processes, *J. Environ. Radioactiv.* 68, 249–267.
- Ito, T., Otosaka, S., Kawamura, H. (2007) Estimation of total amounts of anthropogenic radionuclides in the Japan Sea, *J. Nucl. Sci. Technol.* 44, 912–922.
- Lee, S.H., Povinec, P.P., Wyse, E., Hotchkis M.A.C. (2008) Ultra-low-level determination of U-236 in IAEA marine reference materials by ICPMS and AMS. *App. Radiat. Isot.* 66, 823–828.
- Nakano, M., and Povinec, P.P. (2003) Oceanic general circulation model for the assessment of the distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in the world ocean Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 50, 17–21.
- Nomura, T., Sakaguchi, A., Steier, P., Eigl, R., Yamakawa, A., Takaaki Watanabe, Sasaki, K., Watanabe, T., Golser, R., Takahashi, Y., Yamano, H. (2017) Reconstruction of the temporal distribution of  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  in the Northwest Pacific Ocean using a coral core sample from the Kuroshio Current area, *Marine Chemistry*, 190, 28–34.
- Miyao, T., Hirose, K., Aoyama, M., Igarashi, Y. (1998) Temporal variation of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239,240}\text{Pu}$  in the Sea of Japan. *J. Environ. Radioactivity*, 40, 239–250.
- Sakaguchi, A., Kawai, K., Steier, P., Quinto, F., Mino, K., Tomita, J., Hoshi, M., Whitehead, N., Yamamoto, M. (2009) *Sci. Total Environ.*, 407, 4238–4242.
- Sakaguchi, A., Kadokura, A., Steier, P., Takahashi, Y., Shizuma, K., Hoshi, M., Nakakuki, T., Yamamoto, M. (2013) Uranium-236 as a new oceanic tracer: a first depth profile in the Japan Sea and comparison with caesium-137, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 333, 165–170.
- Winkler, S., Steier, P., Carilli, J. (2012) Bomb fall-out  $^{236}\text{U}$  as a global oceanic tracer using an annually resolved coral core. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 359–360. 124–130.
- 坂口綾, 門倉彰伸, Peter Steier, 山本政儀, 坂田昂平, 富田純平, 高橋嘉夫 (2013) 環境中のウラン同位体 U-236 を利用した研究—海洋循環トレーサーとしての確立を目指して, *分析化学*, 62, 1001–1012.
- 坂口綾, Peter Steier, 山野博哉, 高橋嘉夫 (2014) 新たな海水循環トレーサー確立—環境中の人工ウラン同位体 U-236, *月間海洋* 12 月号 pp. 81–93.
- 田中究, 井上睦夫, 御園生淳, 小村和久 (2006): 日本海大和堆および沿岸周辺海域における Ra-228, Ra-226 および Cs-137 濃度の鉛直分布, *地球化学*, 40, 167–176.
- 津旨大輔, 鈴木浩, 三枝利有, 丸山康樹, 伊藤千浩, 渡部直人 (1990): 電力中央研究所報告 U98029, p. 1–18.