

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	Eigl Rosmarie
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Actinide Elements as Oceanographic Tracers in the Pacific Ocean (太平洋におけるアクチノイドの海水循環トレーサーとしての利用)			
論文審査担当者			
主 査	准教授	早坂 康隆	
審査委員	教 授	安東 淳一	
審査委員	教 授	片山 郁夫	
審査委員	教 授	柴田 知之	
審査委員	教 授	須田 直樹	
審査委員	准教授	坂口 綾 (筑波大学)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>近年、加速器質量分析(AMS)技術の発展に伴い、環境中に存在する長寿命の極微量放射性核種測定が少量の試料で可能となりつつある。長寿命人工放射性アクチノイドであるウラン(U)-236 やネプツニウム(Np)-237 は、半減期が数百万年~数千万年と長い事、水圏では溶存態として存在する保存性核種であること、地球表層への導入限や導入量の復元が可能であることから、海水循環を明らかにするためのトレーサーとしての利用が期待できる。しかしながら、これら核種においては試料からの簡便な回収方法や、AMS のための化学分離法、さらに AMS による効率よい測定の最適化がされている状況とは言えず、一般的な海水循環トレーサーとしての利用は困難な状況であった。そこで、本研究においてはこれら核種を一般的な海水循環トレーサーとしての確立を最終目標とし、1~数リットルの海水試料からの効率よいアクチノイド回収方法の検討、また簡易的なアクチノイド分離法、AMS による測定のための試料調整法確立も併せて試みた。さらに確立した方法を用いて、北部北太平洋および西部太平洋の 22 地点・合計 170 の海水試料と 3 つの堆積物試料を分析することで太平洋における U-236 分布を明らかにし、海水循環について考察した。</p> <p>&lt;環境試料からのアクチノイド濃縮法確立&gt;</p> <p>通常、数リットルの天然水試料からの金属回収には、酸性にした溶液に鉄(III)イオンを加え pH を増加させることで得られる鉄の水酸化物に共沈させる方法が一般的である。しかし、目的とする核種は海水中で炭酸錯体を生成し安定に溶存しているため、このような方法では約 30%しか回収されない。また、酸性化のための試薬や pH そして沈殿生成時の pH などの最適化もされていない状況であった。本手法では試薬および pH、温度条件を変えた 21 種類の方法を行うことで、最適条件を求めた。その結果、塩酸あるいは硝酸で pH 1 以下にした後 80 度で数時間攪拌、その後アンモニウム溶液で pH 8 に調製することで安定して 80-90%の U を海水から回収することができた。さらに、還元剤であるピロ亜硫酸カリウムを 1 g/kg(海水)加えることで、これらのステップを経ることなしに同様の化学収率で U および Np を回収することも可能にした。</p> <p>AMS での極微量アクチノイド測定には、上述のように核種を回収した後、核種を濃縮精製する必要があった。これらは通常、イオン交換/キレート樹脂により一つ一つの目的核種</p>			

に精製分離していたが、時間的かつ高価な樹脂を使い捨てるという意味でもコストのかかる方法であった。また、試料の取り扱いやカソードへの充填のため、最終的な試料量は約 1 mg 必要であったが、この試料測定には、5 時間/試料を要しマシンタイムの増長や加速器運転資金面からも問題があった。そこで、鉄水酸化物共沈で回収した試料からジイソプロピルエーテルを用いて大量の鉄を取り除くことで、樹脂を用いずマトリクス除去を行い簡便かつ低コストな分離方法に切り替えることを可能にした。また、最終試料調整にはこれまでの共沈法を用いず、鉄(III)イオンを添加した溶液をそのまま蒸発乾固したものを 800 度で加熱することで装置への充填試料を 100 $\mu$ g に減容できた。これにより、Burn-in-time を劇的に減らし高いシグナル強度を得ると共に、測定時間を 1 時間に短縮することで、大量試料数の測定を可能とした。この結果は国際誌に投稿・受理された。

#### <太平洋の海水・堆積物中 U-236 測定とその応用>

開発した方法を実際に太平洋から深度ごとに採取した 170 試料に適用し、U-236/U-238 同位体測定および U-238 濃度測定を AMS と ICP-MS で行った。その結果、U-238 はいずれの海域、いずれの試料においても全て約 3 ppb と同様な濃度が得られた一方で、U-236 に関しては深度および海域により大きく異なっていた。また、深度分布も海域により異なっていた。北緯 40-50 度で採取した試料では表層で高く、深さの増加と共に減少する傾向が見られている。これは、沈み込みや湧昇などのようなダイナミックな鉛直混合は存在せず、U-236 は基本的には拡散で下方に移行していると解釈できる。一方、北緯 20-40 度では水深 200-500 m に濃度極大層が見られた。これは亜熱帯循環南側の中央モード水の影響により、中層に沈み込んだ表層海水を捉えた可能性がある。赤道海域、南部太平洋中緯度地域、南極海と高緯度になるに従い、表層水中の U-236 濃度は下がっていき、試料採取地点の最南端(南緯 60 度)では表層から低層にかけて濃度変化はほぼ見られなかった。海水柱中の総蓄積量(インベントリー)は、北緯 20-40 度の中緯度地域で最も高く  $6-7 \times 10^{12}$  atom/m<sup>2</sup> が見いだされ、続いて高緯度地域そして赤道域付近で約半分のインベントリーであることが分かった。これは、大気圏内核実験により世界中にグローバルフォールアウト核種として供給されたストロンチウム(Sr)-90 のインベントリーとは異なる分布が得られ、供給源の違いや海流による移流での U-236 の再分布が示唆された。堆積物中の U-236 も併せて分析した結果、堆積物から U-236 は見いだされたものの水柱の U-236 インベントリーと比較して約 1/1000 であったことから、U-236 は海水中の浮遊懸濁物質などでは除去されず、海水中に安定に溶存していることが明らかになり、海水循環のトレーサーとしても有用であることが改めて示唆された。今回、太平洋で得られたすべての U-236 の結果から、水深 1000 m 以深の水塊は非常に安定しており、大西洋で見られる沈み込みや移流などは確認されなかった。この結果の一部をまとめ、国際誌に投稿し受理されている。また、今後は U-236 と共に Np-237 も測定することで、水塊の移動に加えてその水塊の起源までも明らかにできる可能性について言及している。このように、環境中に極微量存在する長半減期人工放射性核種の測定法開発のみならずその応用により表層の物質循環まで明らかにした本研究は、分析化学、放射化学、海洋科学を含む地球科学分野のみならず、原子力分野や今後の廃棄物処理・除染等の分野にも大きく貢献すると言える。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

## 公表論文

- (1) First study on  $^{236}\text{U}$  in the Northeast Pacific Ocean using a new target preparation procedure for AMS measurements  
R. Eigl, P. Steier, S.R. Winkler, K. Sakata, A. Sakaguchi  
*Journal of Environmental Radioactivity* 162-163 (2016) 244-250.
- (2) Vertical distribution of  $^{236}\text{U}$  in the North Pacific Ocean  
R. Eigl, P. Steier, K. Sakata, A. Sakaguchi  
*Journal of Environmental Radioactivity* 169-170 (2017) 70-78.
- (3) 加速器質量分析による  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  測定のためのターゲット作成法確立とその応用 ～東部北太平洋海水試料への適用～  
R. Eigl, P. Steier, S.R. Winkler, K. Sakata, H. Nagai, H. Tazoe, T. Yamagata, A. Sakaguchi  
*Kaiyo Monthly Special* **58** (2016) 133-141.

## 参考論文

- (1)  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios in small (2 L) sea and river water samples  
R. Eigl, M. Srncik, P. Steier, G. Wallner  
*Journal of Environmental Radioactivity* **116** (2013) 54-58.
- (2) Using the nuclear activation AMS method for determining chlorine in solids at ppb-levels and below  
S.R. Winkler, R. Eigl, O. Forstner, M. Martschini, P. Steier, J.H. Sterba, R. Golser  
*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **361** (2015) 649-653.
- (3) Reconstruction of the temporal distribution of  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  in the Northwest Pacific Ocean using a coral core from the Kuroshio Current area  
T. Nomura, A. Sakaguchi, P. Steier, R. Eigl, A. Yamakawa, T. Watanabe, K. Sasaki, T. Watanabe, R. Golser, Y. Takahashi, H. Yamano  
*Marine Chemistry* (accepted)