

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月28日現在

機関番号：12601  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2009年度～2011年度  
 課題番号：21510008  
 研究課題名（和文）極微量トリチウム分析法の開発と海水のトリチウム-ヘリウム3年代測定への応用  
 研究課題名（英文）Development of a method for very low-level tritium analysis and tritium/helium-3 dating of seawater samples  
 研究代表者  
 高畑 直人（TAKAHATA NAOTO）  
 東京大学・大気海洋研究所・助教  
 研究者番号：90345059

研究成果の概要（和文）：海水中の極微量のトリチウムを精度良く分析できるシステムを開発することを目的とした。トリチウムの測定にはヘリウム-3 イングロウ法を用いた。従来のβ線計測法により分析したトリチウム濃度既知の試料水を、本研究で開発したシステムで分析したところ従来法による分析値とよく一致し、検出感度や精度は従来法と同等かそれ以上であった。海洋調査船を用いて東北沖太平洋で採取した表面海水を分析したところ、海洋の表面水として妥当な結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：I developed a method for very low-level tritium analysis of water samples. Duplicate water samples with different tritium concentrations were analyzed by both helium-3 ingrowth and conventional β-decay counting methods. The method compared equaling or surpassing conventional method with respect to detection limit, precision, time and effort for preparation. Tritium concentrations in surface seawaters collected from the Pacific Ocean were analyzed successfully.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：海洋化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：年代測定・希ガス・同位体・分析技術

## 1. 研究開始当初の背景

トリチウム( $^3\text{H}$ あるいはT)は水素の放射性同位体で、半減期約12.4年でβ崩壊してヘリウム-3( $^3\text{He}$ )に変化する。環境中に存在するトリチウムには天然のものと人工のものがあり、天然のトリチウムは主に大気上層の核破砕反応で、人工のものは主に過去の核実験や原子力関連施設により環境中に

放出されたものである。大気中のトリチウムはHTOの形の水分子となり水循環系に取り込まれる。大気圏内核実験が行なわれた1960年代には雨水のトリチウム濃度は1000TU(1TUとは $^3\text{H}/^1\text{H}=10^{-18}$ )を超え、その核実験由来のトリチウムをトレーサーとして水循環を調べる研究が盛んに行なわれた。しかし最近の雨水のトリチウム濃度

はほぼ天然レベルの 10TU 以下にまで下がっており、表層海水にいたっては 1TU 以下のレベルである。表層海水が潜り込んで大気から遮断されると、トリチウムは時間とともに減少し、深層では検出限界以下となる。

天然環境水の微量のトリチウムを測定するには通常、電解濃縮をした後、低バックグラウンドの液体シンチレーションカウンターを用いて放射線量を測定する。この方法でのトリチウムの検出限界は 0.2TU 程度であり、現在の中層以深の海水に適用するのは難しい。

また、トリチウム濃度だけを用いて年代(大気から遮断されてからの時間)を推定する方法はよく用いられてきたが、トリチウムの初期濃度を仮定する必要があり大きな誤差を生じる。そこで、トリチウムとその娘核種であるヘリウム-3を同時に測定すれば、トリチウムの初期濃度を仮定することなしに年代を求めることができる。しかし、ヘリウム-3を分析するには高価な分析装置が必要であり、海水の分析には特殊な知識や経験が必要とされる。そのため、日本において天然環境水のトリチウム-ヘリウム-3年代測定が行なわれたのはトリチウム濃度が高い地下水試料ではあるものの、海水についてはごくわずかしかなかく、世界的に見ても深層水が形成される北大西洋のような特殊な場所に限られていた。

研究代表者は海水中のヘリウム同位体の分析に精通しており、トリチウム濃度の高い地下水や海水のトリチウムを従来法で分析してトリチウム-ヘリウム-3年代測定を行なった経験もある。そこで、極微量のトリチウムを分析できるシステムを開発することにした。この方法で海水のトリチウム濃度を精度よく求めることができれば、海洋循環や物質循環の研究において時間軸が加わり新たな知見をもたらすであろう。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、海水中の極微量のトリチウムを精度良く分析できるシステムを開発することである。それには、トリチウム(T)が放射壊変して生成したヘリウム-3( $^3\text{He}$ )を測定することで間接的にトリチウム濃度を求める方法を用いる。この方法をヘリウム-3イングロウ法と呼び、その原理を図1に示す。

T は放射性元素のため時間が経つにつれ図1の赤い線にしたがって減少する。T の量

は半減期約 12.4 年で半分になる。一方、T が少なくなった分だけ  $^3\text{He}$  が付け加わり時間とともに図1の青い線にしたがって増えていく。半減期分の時間が経つと T と  $^3\text{He}$  の量は同じになる。このことから生成した  $^3\text{He}$  の量と時間がわかれば、T の濃度を求めることができる。

問題は T が壊変する間に、 $^3\text{He}$  が付け加わったり逃げたりしないように試料水を閉鎖系に置く必要があるのと、最初に試料水に溶けている  $^3\text{He}$  が分析の邪魔にならないように脱ガスする必要がある。その方法を考え構築するのが本研究の主目的である。

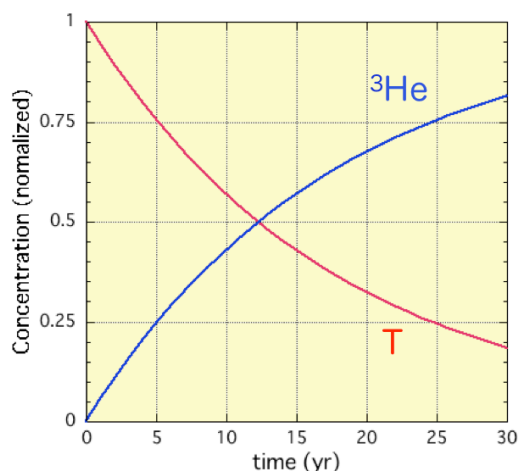


図1 閉鎖系でのTの減少と $^3\text{He}$ の増加の関係

そしてこの方法を海水試料に適用し、トリチウム濃度と共にヘリウム同位体を分析することで、トリチウム-ヘリウム-3年代(大気から遮断されてからの年代)を求めることを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 極微量トリチウム分析システムの開発

本研究では、トリチウムの測定にヘリウム-3イングロウ法を用いた。これはトリチウムが放射壊変してできる娘核種のヘリウム-3を測定することで間接的にトリチウム濃度を分析する方法である。この方法の利点は濃縮という前処理を必要としないこと、検出限界が従来の $\beta$ 線計測法に比べて1桁程度低いことがあげられる。そのためまず、ヘリウム-3イングロウ法でトリチウム濃度を測定するためのシステムを作成した。具体的には海水を1年間密封しておける容器と、海水に溶存しているガスを脱ガスするシステムを開発した。トリチウムが放射壊変してできたヘリウム-3の測定には東京大学大気海洋研究所に設置されているヘリウム同位体分析用の高感度質量分析計を

用い、ガス導入部を改造して密閉容器内のトリチウム濃度を分析できるように工夫した。

#### (2)極微量トリチウム分析システムの評価

まず検出限界の評価を行なった。超純水や海水を蒸留した試料を用いて溶存ガスが完全に脱ガスできる方法を検討した。次に数ヶ月間容器を空で保管した後、容器内への大気ヘリウム混入がないかを確認した。その後、トリチウム濃度が高い試料を利用して、従来のβ線計測法と本研究のヘリウム-3 イングロウ法の両方で分析を行ない、作成した分析システムの評価を行なった。

#### (3)海水試料の採取

東京大学大気海洋研究所が運行する白鳳丸と淡青丸の2隻の海洋調査船を用いて海水試料を採取した。CTD装置を備えたカールセル採水器により海水試料を採取した。ヘリウム分析用は銅管に、トリチウム分析用はポリプロピレン容器に空気ができるだけ入らないように採取した。2009年度にはインド洋を縦断する航海(KH-09-5次航海)に参加し、南極中層水の沈み込みの研究を視野に入れて南インド洋で海水試料の採取を行なった。2010年度と2011年度には東北沖太平洋で、2011年度は北太平洋の広い範囲で表層から深層までの海水試料を採取した。また2004年にニュージーランド東方沖の南太平洋で採取した海水を、トリチウム-ヘリウム-3年代を求めるために使用した。

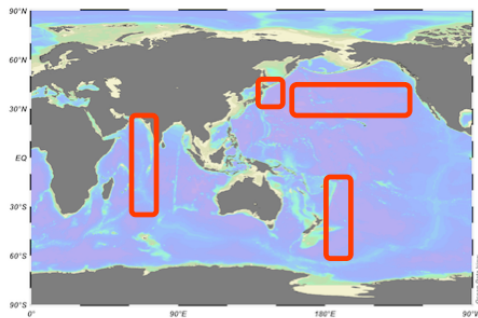


図2 海水試料採取海域

#### (4)トリチウム分析のための準備

トリチウムが放射壊変してできるヘリウム-3を測るためには、海水試料に溶存するガスを脱ガスして密閉し数ヶ月から1年間容器に保管しておく必要がある。分析システムができてから蒸留した海水試料を容器に詰め真空デシケーターに入れて長期間保管した。

#### (5)海水試料の分析

採取した海水試料のヘリウム同位体比を分

析した。まず分析システムに海水試料の入った銅管を接続し、真空中で銅管から水を出すと溶存していたガスが気相に抽出される。抽出されたガスから水蒸気や窒素などを取り除いてヘリウムを分離、精製し、質量分析計に導入してHe/Ne比とヘリウム同位体比を測定した。

トリチウム濃度の分析は、トリチウム分析用に海水試料を保管しておいた金属容器を、ヘリウム同位体分析用のシステムに接続し、上記と同様の方法でヘリウムを分離、精製した後、質量分析計でヘリウムの濃度と同位体比を測定した。

#### (6)データの解析

分析と並行して測定データの解析を行なった。トリチウム分析用に海水試料を保管している間に大気混入があるとヘリウム-4が増える。大気のヘリウム-3と4の比はわかっているので、ヘリウム-4の量から混入した大気ヘリウム-3の量を見積もりトリチウムの濃度が正確に求められるか確かめ、脱ガスや保管の方法に問題がないか検討した。

ヘリウム-3の濃度とトリチウムの濃度の両方を測定した海水試料について、T-<sup>3</sup>He年代を求め、その年代が示す意味について考察した。

### 4. 研究成果

#### (1)極微量トリチウム分析システムの評価

まずトリチウム分析用に海水試料を保管する容器と水試料からの脱ガス方法を検討した。金属容器に真空バルブを取り付けたものとし、保管は真空デシケーターに入れるようにした。まず容器を真空に引き100℃以上で容器内面に吸着したガスを焼きだした後、そのまま真空に保ち1ヶ月間大気中で保管した。このようにして容器自身のブランクや保管中の漏れについて評価したところ、測定に問題ないレベルであることがわかった。

次に容器の中に超純水を入れ脱ガス方法を検討した。最終的に決定した方法は以下の通りである。

- 1) 海水試料をろ過し蒸留する。
- 2) 重さを量り容器に詰める。
- 3) 超音波で容器を振動させながらアスピレーターで容器内のガスを排気する。
- 4) 超音波で容器を振動させながら真空ポンプで容器内のガスを排気する。
- 5) 液体窒素で容器を冷やし水試料を凍らせ水蒸気圧を下げてから超高真空ポンプ

で容器内のガスを排気する。  
6)5の操作を計3回行なう。

この操作を行なうことで、容器内の水試料に溶存しているガスのうち 99.9%以上が脱ガスできていることを確認した。

(2)極微量トリチウム分析システムの評価

まず検出限界の評価を行なった。容器を真空に引いて中身が空の状態ですべて2ヶ月間保管した後、容器内への大気ヘリウムの混入がないことを確かめた。次にトリチウム濃度がほぼ0と思われる深層海水を用いて検出限界を求めた。1)の方法で脱ガスした後、4ヶ月間真空デジケター内で保管し、容器内への大気ヘリウムの混入がないか確かめた。その結果、1)の脱ガスで残るのと同程度であることがわかった。その量は  $2 \times 10^{-19} \text{mol}$  であり、1TUの水10を半年置いたとすると  $3 \times 10^{-18} \text{mol}$  の  $^3\text{He}$  が生成するので、その場合の検出限界は0.1TU以下となる。水の量や保管する期間で検出限界は変わるが、従来法での水10の検出限界はおおよそ0.3TUであるので、それ以下の感度を達成した。

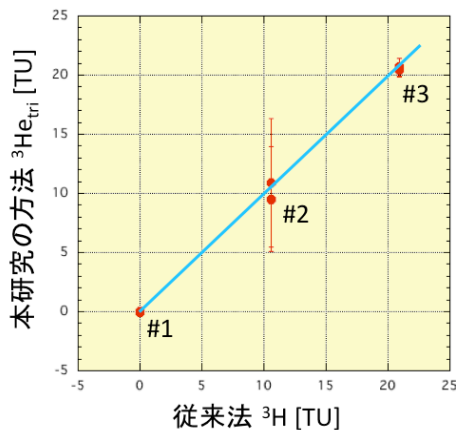


図3 同じ試料を従来法と本研究の方法で分析した結果の比較

次に、トリチウム濃度が高い試料を利用して、従来のβ線計測法と本研究のヘリウム-3イングロウ法の両方で分析し、作成した分析システムの評価を行なった。その結果を図3に示す。 $^3\text{He}$ の量はわかりやすいように単位をTUに変換した。各試料について従来法で1回、本研究のヘリウム-3イングロウ法で2回測定した。2番のサンプルの誤差が大きいのは保管中に大気ヘリウムが保管容器に混入したためである。同じ試料の再現性はよくいずれも誤差の範囲内で一致する。また本研究の結果は従来法で分析した値とも一致し、図3に見られるよ

うなきれいな検量線を引くことができた。このことから問題なく分析が行なえていることを確認した。

(3)表層海水試料のトリチウム濃度分析

次に、東北沖太平洋で採取した表層海水のトリチウム濃度を本研究のヘリウム-3イングロウ法を用いて分析した。その結果を表1に示す。5番のサンプルの誤差が大きいのは保管中に大気ヘリウムが保管容器に混入したためである。4番と6番の結果について見ると2回の分析値は誤差の範囲内で一致し、また海洋の表面水として妥当な結果が得られたので、問題なく分析できていると考える。

表1 表層海水のトリチウム濃度

試料番号	本研究(TU)
#4	0.8±0.4
	1.3±0.3
#5	5.3±6.0
	5.4±4.9
#6	1.3±0.2
	1.2±0.3

なお従来法に比べて誤差の大きさがほぼ同じなのは水の量が少なく(100mL)、保管期間が短い(約4ヶ月)ためである。その理由は2011年3月の東北地方太平洋沖地震とその余震により分析装置や海水試料の保管容器に大きな被害を受けたため、保管容器への水試料の封入をやり直したために保管に十分な時間を取ることができなかつたためである。水の量を倍(200mL)にし、時間を倍(8ヶ月)にすれば $^3\text{He}$ の生成量は4倍になるので誤差は半分になるであろう。水の量は10倍の10まで増やすことができ、保管する時間を1年以上に延ばせば、1TU以下の中層の海水も十分分析可能であると考えられる。

(4)海水試料のヘリウム同位体分析

海水に溶存しているヘリウムの濃度および同位体の分析を行なった。深層の海水も含めると分析総数は100以上になる。そのうち2009年にインド洋において採取した海水の分析結果からは、南インド洋の中層に最近まで表層にあったと思われる水の存在が確認できた。塩分などの水塊構造から南極中層水が存在する海域であり、トリチウム濃度を分析することで沈み込んでからの時間を見積もることができるであろう。ヘリウム同位体分析の結果から、最近まで表層にあったと思われる中層水を選んで、ろ過・蒸留した

後にトリチウム濃度分析用に密閉容器に入れ脱ガスしてから保管した。1年ほど置いてからの分析を予定している。

#### (5)海水試料のトリチウム-ヘリウム-3年代測定

ニュージーランド東方沖の南太平洋で採取した海水のトリチウム-ヘリウム-3年代を求め、年代の妥当性とその年代から推定される南極中層水の沈み込みについて考察した。トリチウム濃度は電解濃縮した後液体シンチレーションカウンターで分析したものを使った。海水中のヘリウム-3の濃度は深さと共に増加し、一方トリチウム濃度は減少する傾向を示した。また同じ深さでも中緯度では他の緯度に比べ濃度勾配が小さく、この領域は南極中層水の沈み込みに対応すると推定された。ヘリウム-3の過飽和分がすべてトリチウム起源であると仮定してトリチウム-ヘリウム-3年代を求めたところ、中緯度の水深500mでは約20年という年代が得られた。また南極中層水の沈み込みと共に年代が古くなることが確認され、沈み込みの時間スケールに関して重要な知見が得られた。南インド洋で採取した南極中層水についてもヘリウム-3の分析は終わっておりトリチウム濃度を求めるために海水試料を脱ガスして保管中である。南インド洋でもトリチウム-ヘリウム-3年代を求め二つの海域を比較することで南極中層水の沈み込みに関して新たな知見が得られるかもしれない。

残念ながらキャンパスの移転や東北地方太平洋沖地震の影響で、研究期間の半分以上の時間でヘリウム同位体の分析装置が正常に稼働せず、当初の計画通りには進まなかったが、分析法の確立という目的は達成できた。この報告書には年代測定の結果が間に合わなかったが、海水のトリチウム濃度を分析できる環境は整ったといえる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① Takahata, N., Tokutake, T., Shirai, K., Fujio, S., Tanaka, K., and Sano, Y., J., Helium isotopes of seawater in the Philippine Sea and the western North Pacific, *Geochemical Journal*, 44, 451-460, 2010, 査読有  
<http://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/abstract/4406/44060451.html>

- ② Lan, F. T., Sano, Y., Yang, F. T., Takahata, N., Shirai, K., and Pinti, D. L., Evaluating Earth degassing in subduction zones by measuring helium fluxes from the ocean floor, *Earth and Planetary Science Letters*, 298, 317-322, 2010, 査読有  
DOI:10.1016/j.epsl.2010.07.049

[学会発表] (計7件)

- ① 高畑直人, 原隆広, 佐野有司, インド洋におけるヘリウム同位体の分布、2011年度 GEOTRACES 国内シンポジウム、2012年3月8日、千葉、日本
- ② 高畑直人, 佐野有司, 海水のトリチウム-ヘリウム-3年代測定の試み、日本海洋学会春季大会、2011年3月22日、千葉、日本
- ③ 高畑直人, 佐野有司, 白井厚太郎, 百島則幸, トリチウム-ヘリウム-3法による海水の年代測定、日本地球化学会年会、2009年9月16日、広島、日本

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

高畑 直人 (TAKAHATA NAOTO)  
東京大学・大気海洋研究所・助教  
研究者番号：90345059

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし