総 説

自然界での放射壊変系列の非平衡生起の原因について†

橋本哲夫

新潟大学理学部化学科
950-21 新潟市五十嵐 2 の町 8050

Key Words: radioactive disequilibrium, environmental radioactivity, decay series, natural radioisotope, radon-emanation, chemical element, physico-chemical property, alpha-decay, alpha recoil atom, alpha recoil track, radiation damage, Okulo sediment, uranium-234/uranium-238 activity ratio

1. はじめに

天然放射性核種のうち、ウラン系列、トリウム系列、アクチノウラン系列は長寿命核種を親として持つため、閉鎖系ではそれぞれの親核種より短い寿命の放射性核種を従属させた状態で存在している。この状態を放射平衡の関係にあるといい、統計的取扱いにおいては、壊変率が系列核種間ですべて等しいことを意味する。しかしながら、現実的には環境中での放射平衡状態は、ごくまれであり、むしろ非平衡状態が普遍的に存在する。

全地球的に見たとき放射平衡状態にあるといえるし、娘核種の半減期が短くてすぐに放射平衡状態に回復できるとき、系列の一部には放射平衡状態が成立している。これら以外に、平衡状態の例としては、一番半減期の長い娘核種のほぼ 10 倍よりも長い期間安定な状態を保持できたものは、天然物でも放射平衡の状態を保存しており、風化に強い岩石や岩石を構成するモナザイトやジルコンのような鉱物中でみられる。

非平衡状態はわれわれの身近でも見いだされている。空気中に貴ガス元素であるラドン核種が地表面から散逸拡散しており、その結果 ^{222}Rn 子孫核種である ^{210}Pb や ^{210}Po も地表面や塵埃に多いことが知られている。ラジウムやウラン核種も地下水、温泉水、河川水、湖沼水、海水など水圏では、ほかの系列核種より多いことは周知の事柄である。

天然壊変系列での非平衡状態の研究そのものは、環境中の放射性核種の動的な挙動の把握に役立ち、今後の原子力廃棄物の地中貯蔵処分の際の、アナロジーとしても関心が持たれるところである。オクロ天然原子炉跡¹⁾からは約 17 億年もの間、比較的核分裂生成物の拡散は少なかったことが判明したものの、アクチノイドの長期間 (10^6 年程度まで)での挙動は、天然壊変系列核種の挙動から推定する以外に、今のところ良い方法はないと思われる。

一方、地質学・第四紀学・堆積物学・人類考古学などの分野においては、非平衡状態そのものはもとより、非平衡状態から平衡状態への回復を利用すれば地質環境に関する時間的情報が得られ、絶対年代の評価が可能になるので、放射平衡状態の研究は注目されている^{2),3)}。

同一壊変系列中での異なる元素間の平衡の乱れは、元素間の物理化学的性質が異なるため、開放系である環境中で放射非平衡が存在すること

† Some Models of Mechanism for Decay Series Disequilibrium in Nature. Tetsuo HASHIMOTO: Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Ikarashi-nincho, Niigata-shi 950-21, Japan.

は容易に理解できる。しかしながら、非平衡状態は系列中に同じ元素の同位体が2種存在する場合でも見いだされている。この場合元素の性質の違いは無視できるので、 α 反跳由来の物理化学的効果がクローズアップされる。その例としては、ウラン系列では、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}^{(4)}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}^{(5)}$ 、 $(^{210}\text{Pb}/^{214}\text{Pb})$ 放射能比が、トリウム系列では、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 放射能比が研究対象となっており、一般的には天然水中でこれら放射能比は1以上の値を示す非平衡状態にある^{4), 6)–8)}。

ここでは、これら放射非平衡状態を引き起こす原因として考えられている事柄について、まず始めに、天然壊変系列に関与する元素の化学的性質および地球化学的挙動の差異について概略を述べる。次いで、非平衡状態の生起に α 壊変の際の娘核種の反跳現象が大きく関わっていることが、データの解釈の上からのみでなく、溶出実験からもわかってきているので、近年のこの方面の研究状況について報告する。

2. 天然壊変系列元素の化学的特性⁹⁾

2.1 系列元素の一般的性質

アクチノイドグループは、5f 電子が関係す

る Ac($Z=89$) から No($Z=102$) までの14元素より成り立っている。天然に存在するアクチノイド元素とそれらの娘元素の物理化学的性質を表1にまとめている。4f 電子が関与するランタノイドと類似しているものの、4f に比べて5f 電子の方が結合エネルギーが弱くかつ遮蔽効果も弱いので、アクチノイド元素は厳密なイオン結合よりはむしろ錯体を形成する傾向がある。

アクチノイド元素や Ra は電気化学的に陽性の元素であり、強いイオン結合も形成する。Po, Bi, Pb は両性元素であり、自然環境中ではいくらか共有結合性を有するイオン結合を行い(表1の電気陰性度からわかる)、高い原子価になるほど共有性が増加する。Ra とアクチノイドは親石元素であり、一方、Bi と Pb は親銅元素である。したがって、海水のようなイオン強度の高い天然水中や有機化合物の存在する水中での、Bi や Pb (Po) の挙動の予測が困難となっている。

水溶液中で、 Ra^{2+} 、 Ac^{3+} 、 Th^{4+} 、や Pa^{5+} は無色であるが、 U^{4+} と U^{6+} 溶液は、最外殻の軌道に1個以上の電子を有しているので緑色と黄色に着色している。水溶液中で、これらすべて

表1 天然アクチノイド核種とそれらの娘核種元素の物理化学的性質⁹⁾

Element	Atomic number	Group	Element configuration (Hg inner shell) ⁽¹⁾	Oxidation and reduction states ⁽²⁾	Ionic radii ⁽³⁾ (Å)	Electronegativity ⁽⁴⁾
U	92	IIIa	$6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$	3+, <u>4+</u> , 5+, <u>6+</u>	(4+) $\begin{smallmatrix} 0.93 \\ 1.05 \end{smallmatrix}$	1.22
Pa	91	IIIa	$6p^6 \begin{smallmatrix} 5f^2 6d^1 7s^2 \\ 5f^1 6d^2 7s^2 \end{smallmatrix}$	3+, 4+, <u>5+</u>	(4+) 0.96	1.14
Th	90	IIIa	$6p^6 6d^2 7s^2$	3+, <u>4+</u>	(4+) $\begin{smallmatrix} 0.99 \\ 1.10 \end{smallmatrix}$	1.11
Ac	89	IIIa	$6p^6 6d^1 7s^2$	3+	1.11	1.00
Ra	88	IIa	$6p^6 7s^2$	2+	1.52	0.97
Rn	86	0	$6p^6$	0	—	—
Po	84	VIb	$6p^4$	4+, 2–	(4+) 1.02	1.76
Bi	83	Vb	$6p^3$	3+, 5+, 3–	(3+) 1.09	1.67
Pb	82	IVb	$6p^2$	2+, 4+	$\begin{smallmatrix} (2+) 1.32 \\ (4+) 0.98 \end{smallmatrix}$	1.55

Notes : (1) $[\text{Hg}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

(2) the most stable oxidation states are underlined

(3) from Cotton and Wilkinson (1972) and Goldschmidt (1954)

(4) Allred and Rochow (1958)

のイオンは pH と電荷／イオン半径の割合に応じて、種々の割合で加水分解する。Th と Pa イオンは特に加水分解し易く、Th⁴⁺ は pH=3 以上で多様な水酸化物を生成し、Pa⁵⁺ は Th⁴⁺ 以上に加水分解し易く、それが初期のプロトアクチニウムの化学の研究での大きな問題でもあった。Pa⁵⁺ と U⁶⁺ イオンは単純な水和イオンとして存在することは考えられず、MO₂ⁿ⁺ の型のオキソイオンとして存在する。これらの

イオンは直線状であり、溶液や結晶中いずれでも配位子と平面状の錯体を形成している。

2・2 化学的性質と地球化学的挙動の関連性

Th と U の存在量とそれらの比を表 2 にまとめて示す。Th と U は、約 3.5 の Th/U 平均比で地殻中に濃縮されている。多くの異なった火成岩タイプの間でこの比が一定であることは、マグマ過程でこの二つの元素間に分別がな

表 2 各種岩石試料中の U と Th 濃度および Th/U 濃度比⁹⁾

Rock type	Name	U (ppm)	Th (ppm)	Th/U
Igneous	granites	2.2-6.1	8-33	3.5-6.3
	granodiorites			
	rhyolites			
	dacites			
	gabbros	0.8	3.8	4.3
	basalts	0.1-1	0.2-5	1-5
Metamorphic	ultramafics	<0.015	<0.05	variable
	eclogites	0.3-3	0.2-0.5	2-4.3
	granulites	4.9	21	4.3
	gneiss	2.0	5-27	1-30
	schist	2.5	7.5-19	≥3
	phyllite	1.9	5.5	2.8
	slate	2.7	7.5	2.8
	orthoquartzite	0.45-3.2	1.5-9	1.6-3.8
Sedimentary	greywackes	0.5-2.0	1-7	~2
	shales : grey-green	2-4	10-13	2.7-7
	red-yellow			
	black	3-1 250	—	low
	bauxite	11.4	49	~5
	limestones	~2	0-2.4	<1
	dolomites	0.03-2	—	—
	phosphates	50-300	1-5	<0.1
	evaporites	<0.1	<1	—
	speleothem	<0.03-100	0-10	—
	living molluscs	<0.01-0.5	low	—
	fossil molluscs	0.5-8	low	—
	coral	2-4	low	—
	Mn nodules	2-8	10-130	~7
	oceanic sands and clays	0.7-4	1-30	0.4-10
	peat	1-12	1-5	≤1
	lignite	<50-80	—	—
	coal	<10-<6 000	—	—
	asphalt	10-3 760	—	—
	oil	4-77	—	—

(From : Rogers and Adams 1969, Kaufman et al. 1971 ; Harmon et al. 1975 ; Kunzendorf and Friedrich 1976)

いことを示唆している。Th と U はイオン半径が大きいので、オリビン（橄欖石）やパイロキシン（輝石）のような初期に結晶化する鉱物からは排除されて残留液に留まり、マグマ結晶化の後期に鉱物に取り込まれる。したがって、Th と U は主として花崗岩やペグマタイト（巨晶花崗岩）に関連して見いだされる。親の ^{230}Th から分別された Ra は重晶石（バライト）のような熱水沈殿物や Pb 沈殿物と結び付いて見いだされる。ほとんどの Ra 塩は、硫酸塩や炭酸塩となっており不溶性である。Bi は唯一の安定同位体 ^{209}Bi を有しており、リン灰石、硫化物、ペグマタイトや希土類鉱物中に濃集して見いだされる。この塩類は水に不溶であるか、さもないければ塩化物塩、硫酸塩や硝酸塩の場合は加水分解して不溶性のオキシ塩となる。Po は安定な同位体がなく ^{210}Po は短寿命で強い放射能を有しているため、化学的性質についてはほとんどわかっていない。その水溶液化学は加水分解して不溶性の化学種あるいは陰イオン錯体を生成する傾向が強いであろう。安定 Pb 同位体は大部分硫化物と結び付いて存在し、ケイ酸塩（特に、 K^+ と Pb^{2+} のイオン半径がほとんど等しいので、カリ長石として）やリン灰石中にも一部存在している。硝酸塩と酢酸塩を除いて、Pb 塩は難溶性であり部分的に加水分解してモノメリック（例、 PbOH^+ ）あるいはポリメリックな水酸化物種を形成することが多い。

2.3 自然界での化学的作用による元素分別

酸化帯としての地球表層環境において Th と U はともに易動化するが、それらの化学的挙動は異なっている。Th はほとんど完全に不溶性の沈殿鉱物と結び付いて運ばれるか、あるいは粘度鉱物の表面に吸着する。これとは逆に、U は錯イオンとして移動するか、あるいは Th 同様にデトリタルな沈殿物と結合して移動する。両元素共に一次火成岩や鉱物中で $4+$ の酸化状態で存在しているが、Th と違って U は地表面環境下では $5+$ と $6+$ の原子価状態に酸化される。 $6+$ 酸化状態は最も安定であり、可溶

図1 水酸化および炭酸ウラニル錯体分布の pH 依存性¹⁰⁾
炭酸ガス分圧 $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$, 全 U 濃度 10^{-8} M (2.38 ppb), 25°C

性のウラニル (UO_2^{2+}) 錯イオンを生成する。この錯イオンは風化の際に U の移動で最も重要な役割を担っている。

Langmuir は熱力学的データをもとに、ウラニル錯体の生成が U^{4+} イオンよりも格段に溶解性を有することを、pH に関する水酸化ウラニル錯体イオン種の分布曲線で示した。実際の天然水には $\text{pH} = 5$ 以上では空気中の炭酸ガスが溶解込み、結果として種々のウラニル炭酸錯体イオンが存在する¹⁰⁾。図1に全ウラン濃度を 2.38 ppb としたときの、pH に関するウラニル水酸化物および炭酸ウラニル錯イオン濃度の変化をまとめてある。この図からわかるように、天然水の pH 領域では、U は溶解性の $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ や $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ イオンとなって溶けており、この領域では水酸化物として沈殿または吸着しやすい Th とは対照的な挙動をとっている。

閉鎖系において、Th や U の子孫核種濃度は、親の Th や U 同位体濃度と、系が元素移動に関して閉鎖が成立した以降の時間とにより決まってくる。これら子孫核種は比較的短い半減期を有しており、短時間のうちに娘核種へと壊変するため、それらの濃度は親の濃度に比較して数オーダー低い濃度となる。もしも系が親核種の半減期と比較して長い期間 (10^7 年以下) 閉鎖系にあったなら、すべての子孫核種の放射能強度（壊変率）はそれぞれの親核種の壊変率

と等しくなる。この状態は、永続放射平衡として知られている。しかしながら、實際上開放系にある地殻表面や準表面の地質学的環境では、物理化学的過程由来の核種移動が自然界での非平衡状態を左右している。

たとえば、Rn ガスは3壊変系列すべてにおいて中間生成核種であり、もし構造が十分に多孔質であったり、新たに亀裂が生ずれば、地殻構成物から拡散放出するであろう。(Rn ガス検出による地震予知との関連で注目される。Rn ガス放出には貴ガス元素としての化学的分別に先立って、後述する直接的な α 反跳現象によるマトリックス中での移動がある¹¹⁾)。したがって、放射非平衡が壊変系列中のRnを境にして上と下の核種間に導入されることになる。同様に、水中での大きな溶解性に基づく中間核種のロス(たとえばRaの場合)もまた、そのような非平衡の原因となるであろう。しかしながら、ThとUの多くの子孫核種はあまりに半減期が短すぎて直接の親と大きく分別できない状態にある。たとえば、²²²Rn(半減期: 3.82日)の拡散が無視できるほどわずかであるならば、²¹⁰Pbは前駆体の²²⁶Raと放射平衡状態を保つことになる。なぜならば、他の四つの中間核種はすべて秒あるいは分オーダーの半減期を有しているからである。また、より長い寿命の中間核種が地殻表層付近の環境でその親から分別し、地質学あるいは水文学的鉱床に濃縮することが見いだされている。これら中間核種は親核種と断絶されており、それらの放射能は指数関数的に減少し続けるので、その放射能強度は鉱床生成の年代を決定するのに使用できる。堆積速度測定のために、深海堆積物のコア試料中で深くなるにつれての²³⁰Th、²³¹Pa、²²⁶Raの壊変率が連続的に低下することを利用するのが、その一例である。同様に、子孫核種の欠けた状態での堆積あるいは堆積物からの子孫核種の溶出は、親核種に関して子孫の欠けた系を残すことになる。堆積物の年代あるいは溶出後の経過時間は、成長する子孫核種の放射能強度から決定でき、放射年代測定法として知られている^{2), 3), 12)}。

3. 反跳作用に由来する壊変系列核種の非平衡

地球環境条件のもとで、化学的性質を異にする元素間分別は当然系列元素の間で非平衡状態をもたらすことは前節で述べた。しかしながら、1個の短寿命中間核種を介する同位体間にも、²³⁴U/²³⁸U、²²⁸Th/²³²Th、²²⁴Ra/²²⁸Ra等の放射能比が非平衡状態にあることが1960年代から明らかになり、天然水中で1以上の値を示すことが普遍的であることが確かめられてきた^{4), 6) - 8)}。これらの放射非平衡の主たる原因として、自然界でのホットアトム現象としての、 α 反跳原子の物理化学的挙動が注目され、 α 反跳核に基づく非平衡の実験室的証明や理論計算的検討が行われてきている。

3.1 α 反跳原子の飛程

天然放射壊変系列では、ウラン系列では8回、トリウム系列では6回の α 壊変を経てそれぞれの安定鉛同位体、²⁰⁶Pbおよび²⁰⁸Pbへと最終的には壊変を終える。 α 線を放出する α 放射体が壊変した場合、 α 粒子が飛び去ったあとの残留核は α 粒子放出の反跳を受けており、 α 反跳核または α 反跳原子と呼ばれる。

α 反跳核の初期運動エネルギー E_r は、運動量保存則より簡単な次式で与えられる。

$$E_r = (4/M)E_\alpha \quad (1)$$

ここで M は反跳核の質量、 E_α は放出 α 粒子のエネルギーである。

天然の α 放射体からの α 反跳核は、70-170 keVの運動エネルギーを持っており、固体物質中での飛程は数十nmであると見積られていた¹³⁾。

著者らは、天然および微量な濃縮ウランをステンレス板上に電着した線源を用い、スペーサーを介した状態で捕集板をとりつけ、真空中で一定時間 α 反跳核を捕集した。U同位体としての²³⁸Uと²³⁵Uからの反跳核は、それぞれ²³⁴Th($T_{1/2}=24.1$ d)と²³¹Th(1.06 d)であり、いずれも β 放射体である。捕集板上のそれぞれの核種の放射能強度を低バックグラウンド

表 3 ウラン壊変系列 α 反跳原子の黒雲母, 白雲母, 金雲母中での LSS-計算飛程値¹⁶⁾

Recoil atom	Recoil energy, keV	Range, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; ($\text{\AA}$)		
		Biotite $\text{H}_2\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}(\text{SiO}_4)_3$ $\rho=3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$	Muscovite $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\rho=2.93 \text{ g}/\text{cm}^3$	Phlogopite $\text{KMg}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\rho=2.86 \text{ g}/\text{cm}^3$
$^{234}_{90}\text{Th}$	71.79	7.4 (247)	7.2 (246)	7.2 (254)
$^{230}_{90}\text{Th}$	82.96	8.2 (273)	7.9 (270)	7.9 (276)
$^{226}_{88}\text{Ra}$	82.83	8.2 (273)	7.9 (270)	7.9 (276)
$^{222}_{86}\text{Rn}$	86.13	8.4 (280)	8.2 (280)	8.2 (287)
$^{218}_{84}\text{Po}$	100.73	9.4 (313)	9.1 (311)	9.1 (318)
$^{214}_{82}\text{Pb}$	112.15	10.1 (337)	9.8 (334)	9.8 (343)
$^{210}_{82}\text{Pb}$	146.48	12 (400)	11.6 (396)	11.6 (406)
$^{206}_{82}\text{Pb}$	103.01	9.5 (317)	9.2 (314)	9.2 (322)
$^{214}_{83}\text{Bi}$	125.23	10.8 (360)	10.5 (358)	10.5 (367)
$^{210}_{81}\text{Tl}$	104.95	9.7 (323)	9.4 (321)	9.3 (325)
$^{206}_{81}\text{Tl}$	91.07	8.7 (290)	8.5 (290)	8.5 (297)
$^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{206}_{82}\text{Pb}$		26.2 (873)	25.3 (863)	25.3 (885)

表 4 MARLOWE 計算から求めた Th 反跳原子の平均入射方向平均飛程¹⁷⁾

Nuclear process	Recoil energy in eV	Mean projected range (in $\text{\AA}$) in :			
		H_2O ($\rho=0.999$ g/cm^3)	SiO_2 ($\rho=2.27$ g/cm^3)	MgO ($\rho=3.58$ g/cm^3)	UO_2 ($\rho=10.96$ g/cm^3)
$^{230}\text{Ac}(\beta^-)^{230}\text{Th}$	≤ 25	≤ 39	≤ 7.2	≤ 5.5	≤ 3.2
$^{232}\text{Th}(n, \gamma)^{233}\text{Th}$	40 to 80	45 to 55	9 to 12	7 to 9	3.8 to 5
$^{232}\text{Th}(n, 2n)^{231}\text{Th}$	$0.4 \text{ to } 1.3 \times 10^5$	400 to 950	205 to 440	122 to 295	98 to 240
$^{232}\text{Th}(\gamma, xn)^{232-x}\text{Th}$	$0.5 \text{ to } 2.0 \times 10^5$	470 to 1 400	238 to 600	140 to 435	122 to 340
$^{238}\text{U}(\alpha)^{234}\text{Th}$	7.2×10^4	600	300	185	160
$^{235}\text{U}(\alpha)^{231}\text{Th}$	7.6×10^4	620	315	190	166
$^{236}\text{U}(\alpha)^{232}\text{Th}$	7.8×10^4	630	330	196	169
$^{234}\text{U}(\alpha)^{230}\text{Th}$	8.3×10^4	660	335	205	176
$^{233}\text{U}(\alpha)^{229}\text{Th}$	8.4×10^4	665	338	208	178

GM 計数器での測定結果から求めた。濃縮度と電着厚さの異なる 8 種類の線源を用いた α 反跳核濃度の結果から, UO_2 中の ^{234}Th 反跳核の飛程を 12.0 nm (その後の補正で 14.3 nm に訂正, ^{231}Th も 14.2 nm とほぼ同様な値を得た) と実験的に初めて評価した。 α 反跳核のような, 低エネルギー重荷電粒子の飛程計算に高い信頼性を有する LSS (Lindhard, Scharff, Schiott) の理論式を用いて得た理論飛程値と, ここでの実験値はほぼ一致していた¹⁴⁾。次いで, 白雲母を捕集板として用い, 捕集板をエッチング処理後 α 反跳トラックとフィシオントラックを数えて, それぞれのトラック数の比をもと

に, ^{252}Cf からの ^{248}Cm 反跳核の飛程評価も行った¹⁵⁾。この研究での実験飛程値も LSS 理論値との良い一致を示した。そこで, ネプツニウム系列核種を含む α 放射体関連の α 反跳核の飛程見積りを 15 種の鉱物について LSS 理論式を用いて行った。一例を表 3 に示す¹⁶⁾。これら天然 α 反跳核の飛程は, 15 から数十 nm と見積られ, 実験値ともほぼ一致した値である。

最近, Roessler はコリジョン・カスケードに基づく計算機シミュレーションから, Th 反跳核の飛程計算を行っており, MARLOWE 計算法と名づけ報告している^{17), 18)}。表 4 に, MARLOWE 法による α 反跳 Th 核を含む, いくつ

図 2 ^{252}Cf 線源からの放出粒子で照射した白雲母表面のエッチングトラック¹⁵⁾
大きいトラックはフィッシュントラック、小さいトラックは α 反跳トラックである。

かの Th 反跳核の、 H_2O 、 SiO_2 、 MgO 、 UO_2 中の計算飛程値を示す。LSS 理論式からの結果に比べて、すこしばかり大きな値となっているが、ほぼ一致した結果と見なしてよいと思われる。

3.2 α 反跳核由来のトラック観察

低いエネルギーの α 反跳核が固体物質中を通過するとき、反跳飛程に相当する数十から数百の原子と相互作用する。 α 壊変直後では電離や励起が効果的ではあるものの、その飛程の大部分では構成する固体原子との衝突過程によりその運動エネルギーのほとんどを失なう。この衝突過程は固体物質の結晶構造などに損傷を与えていることが電子顕微鏡からも観察されている¹⁹⁾。その損傷部は化学試薬の作用で優先的に

溶解され、天然の雲母ではその腐蝕孔が α 反跳トラックとして、位相差顕微鏡などで観察されている²⁰⁾。

^{252}Cf 電着線源より放出される α 反跳原子（主に ^{248}Cm ）と核分裂片を照射した白雲母表面をフッ化水素酸溶液でエッチング処理し、位相差顕微鏡撮影した写真を図 2 に示す。核分裂片による大きいフィッシュントラックのほかに、白色の小さな α 反跳トラックが多数観察できる。この α 反跳トラックの白雲母表面での記録効率は、単一の α 壊変でも 57% にも達していることが両トラック数の比から見積られた。この結果に基づけば、U や Th 系列の全体の α 壊変数から、いずれの系列も Pb 安定同位体まで連続壊変すれば 99% 以上の α 反跳トラックの白雲母表面での記録効率になると見積られた^{7), 15)}。白雲母や黒雲母の α 反跳トラック密度をもとに若い時代までも対象とする年代測定法の開発も行われている^{21), 22)}。

エッチング処理に伴う α 反跳トラックの拡大の結果から、 α 反跳核による損傷部は酸やアルカリなど腐蝕性溶液の作用に対し溶解しやすくなっており、損傷部の溶解にともなって α 反跳核そのものも溶出していることが十分考えられる。そこで、鉱物に核分裂性 α 反跳核を打ち込み、高感度の検出実験を行って、 α 反跳核が優先的に溶出することを確認し、この効果が自然界で観測される ^{238}U – ^{234}U 放射非平衡の生起の原因として寄与しているとする研究が行われた。

4. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射非平衡の機構

4.1 α 反跳核の溶出実験^{23), 24)}

自然界において ^{238}U – ^{234}U 放射非平衡（放射能比 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ が 1 からずれる）が生ずるメカニズムとしては、図 3 に示す四つのモデルが考えられている²⁵⁾。 ^{238}U から 1 回の α 壊変と 2 回の β 壊変で生ずる ^{234}U は α 反跳の効果で固体から溶出しやすいであろう（図 3 のモデル II, III, IV）。この α 反跳核の優先的溶出が、自然界での ^{238}U – ^{234}U 放射非平衡の原因として発見後間もないころから考えられていた。そし

図3 ^{238}U – ^{234}U 放射非平衡がもたらされる原因を説明するモデル^(23), 25)

図4 鉱物に照射された α 反跳核 ^{235}U 溶出実験手順^(23), 24)

て、まずモデル I についての実験的確認²⁶⁾が行われた。次いで、水溶液中に U 含有鉱物を浸しておき、鉱物粒子の表面近傍で起こった ^{238}U の α 壊変により、娘核種の ^{234}Th が直接水溶液中に反跳放出されることなどを観測したモデル II と III に関する実験も行われた²⁷⁾。 α 反跳で生成した損傷部は水溶液の作用に対して弱く、損傷部分にある ^{234}U は ^{238}U よりも溶出しやすいというモデル IV については、実験的証明がなされていなかった。そこで、Fleischer は ^{238}U – ^{234}U の系をシミュレートする高感度の実験を行い、モデル IV を証明したと報告している²⁴⁾。この実験の要点は図4に示される。すなわち、 $^{239}\text{PuO}_2$ の薄膜から α 反跳で放出される ^{235}U を鉱物に照射し²⁵⁾(ステップ1)、その鉱物を種々の水溶液で処理(ステップ2)後、鉱物中に打ち込まれた ^{235}U の溶出割合を高感度の中性子誘導フィッシュントラック法を用いて測定する(ステップ3, 4)。この ^{235}U は自然界での ^{234}U の状態を十分再現しており、化学

的性質も ^{235}U と ^{234}U とは同じで図3のモデル IV を証明する実験であると考えている。 ^{235}U を打ち込んだ鉱物を希 HCl, 水, 希 NaOH に24時間浸しておくと、石英で約40%, 正長石で50–75%, 雲母で0–40%, 黒曜石で25–80%の ^{235}U が鉱物から溶出されることが測定され、図3のモデルIVはここにはじめて実証されたとしている。

しかしながら、著者は必ずしもこの実験結果を正しいとは認めていない。U 電着板を使った α 反跳実験からは、真空中で捕集した捕集板上には、 α 壊変に伴う α 反跳原子以外に、 α 反跳原子の移動に伴う線源核種自身のスパッタリング現象による線源核種自身の捕集板上への移行があることを見だしている²⁸⁾。すなわち、 α 壊変当たり約300原子にも及ぶU原子のスパッタリング移行をフィッシュントラック法で検出した。親核種 ^{239}Pu と娘核種 ^{235}U とも核分裂性を有する実験系を用いたFleischerの結果では、このスパッタリング現象で捕集された核分裂性核種 ^{239}Pu 部分の方が α 反跳核 ^{235}U より百倍以上多いと評価でき、この補正がまったくなされてないため信頼性に欠けると考えている。

なお、反跳核が鉱物の表面に単に付着しているのではなく鉱物の中に打ち込まれていることは、簡単な洗浄では除去されない著者らの結果から証明された²⁹⁾。この実験では、 ^{232}U とその娘核種を含む薄膜線源を用い、反跳核である ^{224}Ra , ^{212}Po を白雲母に照射し HF 溶液による溶出と、溶出後の白雲母表面に走査型電子顕微鏡と位相差顕微鏡で腐蝕孔が観察されることを関係づけた研究で確かめられている。この報告では、ほぼ子孫核種と放射平衡が成立している ^{232}U 電着線源を使い、線源表面から放出される α 反跳原子を照射粒子として用いている。 $^{232}\text{U} \rightarrow ^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra} \rightarrow \rightarrow ^{212}\text{Po}$ の壊変系列は、反跳核の ^{224}Ra , ^{212}Po が短半減期なので、 α 放射能の測定で感度よく溶出挙動を測定できる利点がある。

自然界で ^{238}U – ^{234}U 放射非平衡が起こるときには、図3の四つの過程が複合して効いてるも

のと考えられるが、超ウラン元素を含む放射性廃棄物をガラスに固化して貯蔵したりする場合には、 α 反跳核による損傷部が溶解しやすいということを考慮する必要がある³⁰⁾。

4.2 放射性鉍物の多段階溶出実験

Kobashi らは、ユークセン石粉末を用い、① 温和な溶出条件として 0.1 M HCl で 25℃ で 10 分間、次いで、② 強い溶出条件として 0.1 M HCl で 50℃ で 100 時間、それぞれ溶出実験を行い各フラクションにつき、化学分離操作と α スペクトロメトリを適用して、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$, $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$, $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ や $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比などを測定した。その結果、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が溶出処理条件により非平衡の程度に影響していたと報告している³¹⁾。

1971年 Sakanoue と Komura により青森県下北半島産出の磁赤鉄鉍中から、15 にも及ぶ異常に高い $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が見いだされた³²⁾。この異常に高い放射能比に注目して、結晶格子の異質な部分に取り込まれた壊変反跳核が一般的に弱い結合を形成するため、鉍物と水との相互作用で壊変を行っていない部分より容易に水中に溶け込む結果であろうと Sheng と

図 5 コロラド産カルノー石の溶出液 No. 6 からの U 線源の α スペクトル³³⁾

Kuroda³³⁾ は考え、カナダ、アフリカ、中国産のピッチブレンド、中国産のウラノテムナイト、アメリカコロラド産カルノー石の各試料を

表 5 コロラド産カルノー石の各種溶出液中のウラン同位体の放射能比³³⁾

No.	Acid used	Volume (ml)	Leaching time (h)	Amount of U extracted (μg)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Ci/Ci)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Ci/Ci)
1	8 N HNO_3^+ 9 N HCl	100	1	small	1.46 ± 0.13	0.027 ± 0.012
2	8 N HNO_3^+ 9 N HCl	100	1	large	1.02 ± 0.05	0.043 ± 0.008
3	Hot 8 N HNO_3^+ 9 N HCl	100	1	21.0	4.82 ± 0.40	0.031 ± 0.014
4	Hot 8 N HNO_3^+ 9 N HCl	20	0.5	3.50	9.94 ± 0.51	0.061 ± 0.013
5	Hot 8 N HNO_3^+ 9 N HCl	20	0.5	1.35	15.1 ± 1.7	0.045 ± 0.025
6	Hot 8 N HNO_3^+ 9 N HCl	20	1	0.96	23.8 ± 3.8	0.073 ± 0.045
7	Hot conc. HF^+ HNO_3	50	1	9.86	3.66 ± 0.15	0.059 ± 0.010
Bulk		—	—	—	*	*

*Not analyzed.

図6 オクロ鉱床試料からの各溶出フラクションのウラン同位体放射能比の変動^{34), 35)}

粉末化し、① H₂O, ② HCl, ③ HNO₃, ④ HF 溶液で次々に溶出処理した。それらの溶出液中の U 濃度および ²³⁴U/²³⁸U 放射能比測定結果の一例を図5の α スペクトルおよび表5に示す。この表からわかるように、23.8に及ぶ ²³⁴U/²³⁸U 放射能比がコロラド産カルノー石の溶出実験から得られている。

同様な高い ²³⁴U/²³⁸U 放射能比 (63.4) は、オクロ鉱床から得た砂岩鉱物の溶出実験からも得られており³⁴⁾、ウラン含量の少ない石英等の夾雑物が天然での良好な α 反跳核 ²³⁴U の捕集材として役だっていると考えた。図5の α スペクトルからは ²³⁴U/²³⁸U 放射能比のほか、²³⁵U/²³⁸U 放射能比も同時に得ることができる。オクロ鉱床試料からの溶出実験の結果については、図6では ²³⁴U/²³⁸U と ²³⁵U/²³⁸U の両放射能比をプロットしてある。溶出ステップ1から5までは塩酸溶液であり、6から10までは硝酸溶液であり、最後の11はフッ化水素酸溶液である。²³⁴U/²³⁸U と ²³⁵U/²³⁸U の両放射能比ともにフラクション6から増加しており、ピークをステップ10で持ったあと、減少する傾向を示している。このことから、オクロ天然原子炉で

の次のような中性子捕獲反応で生じた ²³⁹Pu が α 壊変して生成した α 反跳核 ²³⁵U が ²³⁴U 同様に石英等の捕集材に捕集されたことを簡単な計算式に基づき説明している³⁵⁾。

これら α 反跳による放射線損傷部位は白雲母やリシア雲母では、400–500 °C で1時間加熱処理すれば、元の状態に回復することが確認された³⁶⁾。天然試料でも、 α 反跳損傷の自然自己熱処理過程が存在することが見いだされており、放射性鉱物試料の溶出実験から、²³⁰Th や ²³⁴U は分別溶出されないが、²²⁸Th は分別溶出することから、1.5 万年の熱作用時間を見積っている³⁰⁾。

最近、オクロ鉱床の天然原子炉 No. 10 サイトからの粘度鉱物の溶出実験が行われ、結晶構造から緑泥石、クロライトが主たるものと同定されている不溶解残渣から、天然 U (²³⁵U/²³⁸U = 0.00725) よりも濃縮された ²³⁵U/²³⁸U 比 (= 0.010511) が得られ、一方、溶出液からは Kuroda らの結果^{34), 35)} と違い、天然 U よりも劣化した ²³⁵U/²³⁸U 比が得られた³⁷⁾。この興味ある結果について、(2) の反応過程で生成した ²³⁹Pu が、天然環境中で移動し、不溶解残渣に集められたためであろうと推定している。

5. 放射非平衡の機構解明の現状

同じ壊変系列の同位元素間で放射非平衡がおこるメカニズムとして、図3のような四つのモデルが考えられてきたが、最近直接の α 反跳現象でひきおこされる、マトリックス鉱物の放射線損傷由来の機構 (モデル II, III, IV) よりも、反跳の結果として酸化環境 (マトリックス中の反跳核飛跡末端で多数の酸素原子が関与すること) での高い原子価状態への変化 (モデル I) が最も寄与が大きいと考えられてきている。Roessler らは、本来鉱物中で U⁴⁺ として存在している親核種 ²³⁸U から α 壊変でできる反跳核 ²³⁴U は、酸化物マトリックス中で図7に示すような機構で U⁶⁺ へと酸化され、結果として水に溶出され易い炭酸錯イオンを生成

図 7 非平衡生起の化学モデル (原子価状態の変化)¹⁷⁾

し、その結果高い $^{234}U/^{238}U$ 放射能比が環境水や溶出液で観察されると説明している^{17), 18), 38)}。放射性鉱石である閃ウラン鉱 (ウラニナイト) やサマルカイト粉末の溶出実験からは、Kobashi らは U^{4+} にくらべて U^{6+} フラクションにわずかに高い $^{234}U/^{238}U$ 放射能比を観察している³⁹⁾。

Petit らは、天然水に観察される $^{234}U/^{238}U$ 非平衡生成の機構に関して、これまで説明されてきたような α 反跳核の特性と天然水によるウラン同位体の移動に基づく、図3に示したような四つのモデルを再吟味した。鉱物の水への溶出は同時に多量の ^{238}U をも水中へ溶出することになり、どちらかという放射非平衡を薄めることになることと評価している。三つのモデル (反跳核の直接放出とそれに関連したモデル II, III, IV) は、ありえないような低い鉱物の溶出速度を前提としており事実とは大きく食い違っている。そこで、 α 反跳の結果として、子孫核種が多原子価へと変化し溶出性に差異が生じ放射非平衡がもたらされるメカニズム (I)

の方が、同位体放射能比の値が溶出速度に依存しない実験事実と合っており妥当であると結論している⁴⁰⁾。

6. おわりに

放射非平衡の実験的研究は、天然放射性核種の地球化学的研究で世界のトップレベルにあったわが国の得意の分野であった。しかしながら、活躍された往年の研究者の大半は実験研究から今は遠ざかっておられ、過去の栄光は今まさに消えんとしている。最近、半減期1万年程度までの核種は ICP-MS 装置で極微量まで検出可能となってきており、この高感度検出法を使用した放射非平衡の実験研究が盛んになってきつつあり、情報量も放射能測定に比べて格段に向上する可能性がある。若い研究者が、今一度わが国の伝統としての天然放射性核種の平衡・非平衡の物理化学的研究に、関心を寄せていただければと思う。

文 献

- 1) 藤井 勲: “天然原子炉”, 東京大学出版会, 東京 (1985)
- 2) Lalou, C.: “Nuclear Methods of Dating” (Roth, E. and Poty, B. eds.), pp.163-185, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989)
- 3) Geyh, M. A. and Schleicher, H.: “Absolute Age Determination”, pp. 212-252, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- 4) Osmond, J. K. and Cowart, J. B.: *Atom. Energ. Rev.*, **144**, 621-679 (1976)
- 5) Knauss, K., Ku, T. L. and Moore, W. S.: *Earth Plan. Sci. Lett.*, **39**, 234-249 (1978)
- 6) Moore, W. S. and Sackett, W. M.: *J. Geophys. Res.*, **69**, 5401-5405 (1964)
- 7) Sakanoue, M. and Hashimoto, T.: “Hot Atom Chemistry - Recent Trends and Applications in the Physical and Life Sciences and Technology” (Matsuura, T. ed.), pp. 460-471, Kodansha, Tokyo (1984)
- 8) Adloff, J. P. and Roessler, K.: “Handbook of Hot Atom Chemistry” (Adloff, J. P. and Matsuura, T. eds.), pp. 572-583, Kodansha & VCH, Tokyo (1992)
- 9) Gascoyne, M.: “Uranium Series Disequilib-

- rium – Applications to Environmental Problems” (Ivanovich, M. and Harmon, R. S. eds.), pp. 33–55, Clarendon Press, Oxford (1982)
- 10) Langmuir, D. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 547–569 (1978)
- 11) Semkow, T. M. : *ibid.*, **54**, 425–440 (1990)
- 12) 橋本哲夫, 坂本 浩, 小村和久, 中西 孝 : “第4版 実験化学講座14”, pp. 268–333, 丸善, 東京 (1992)
- 13) 橋本哲夫, 木曾義之 : 化学, **27**, 616–619 (1975)
- 14) Hashimoto, T., Kido, T. and Sotobayashi, T. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2233–2238 (1981)
- 15) Hashimoto, T., Sugiyama, H. and Sotobayashi, T. : *Nucl. Tracks*, **4**, 263–269 (1980)
- 16) Hashimoto, T., Aoyagi, Y., Kudo, H. and Sotobayashi, T. : *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **90**, 415–438 (1985)
- 17) Roessler, K. : “Thorium”, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Suppl. Vol. A4, pp. 199–246, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- 18) Roessler, K. : “Handbook of Hot Atom Chemistry” (Adloff, J. P. and Matsuura, T. eds.), pp. 265–285, Kodansha & VCH, Tokyo (1992)
- 19) Yada, K., Tanji, T. and Sunagawa, I. : *Phys. Chem. Minerals*, **14**, 197–204 (1987)
- 20) Huang, W. H. and Walker, R. H. : *Science*, **155**, 1103–1106 (1967)
- 21) Garrison, E. G., McGimsey, C. R. and Zinke, O. H. : *Archaeometry*, **20**, 39–46 (1978)
- 22) Hashemi-Nezhad, S. R. and Durrani, S. A. : *Nucl. Tracks*, **5**, 189–205 (1981)
- 23) 中西 孝 : 化学と工業, **34**, 423–424 (1981)
- 24) Fleischer, R. L. : *Science*, **207**, 979–981 (1980)
- 25) Fleischer, R. L. and Raabe, O. G. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 973–978 (1978)
- 26) Chalov, P. I. and Merkulova, K. I. : *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **167**, 146–148 (1966)
- 27) Kigoshi, K. : *Science*, **173**, 47–48 (1971)
- 28) 橋本哲夫 : *Radioisotopes*, **21**, 635–640 (1972)
- 29) Hashimoto, T., Komatsu, S., Kido, K. and Sotobayashi, T. : *Nucl. Instrum. Methods*, **178**, 437–442 (1980)
- 30) Eyal, Y. and Fleischer, R. L. : *Nature*, **314**, 518–520 (1985)
- 31) Kobashi, A., Sato, J. and Saito, N. : *Radiochim. Acta*, **26**, 107–111 (1979)
- 32) Sakanoue, M. and Komura, K. : *Nature*, **233**, 80–81 (1971)
- 33) Sheng, Z. Z. and Kuroda, P. K. : *Radiochim. Acta*, **37**, 93–98 (1984)
- 34) Sheng, Z. Z. and Kuroda, P. K. : *Nature*, **312**, 535–536 (1984)
- 35) Kuroda, P. K. : “Handbook of Hot Atom Chemistry” (Adloff, J. P. and Matsuura, T. eds.), pp. 584–600, Kodansha & VCH, Tokyo (1992)
- 36) Hashimoto, T. : “Handbook of Hot Atom Chemistry” (Adloff, J. P. and Matsuura, T. eds.), pp. 443–448, Kodansha & VCH, Tokyo (1992)
- 37) Bros, R., Turpin, L., Gauthier-Lafaye, F., Holliger, Ph. and Stille, P. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1351–1356 (1993)
- 38) Adloff, J. P. and Roessler, J. P. : “Handbook of Hot Atom Chemistry” (Adloff, J. P. and Matsuura, T. eds.), pp. 571–583, Kodansha & VCH, Tokyo (1992)
- 39) Kobashi, A. and Tominaga, T. : *Radiochim. Acta*, **26**, 107–111 (1979)
- 40) Petit, J.-C., Langevin, Y. and Dran, J.-C. : *Bull. Mineral.*, **108**, 745–753 (1985)