

学位論文

溶出法による放射性鉍物中のウラン,
トリウム, ラジウム同位体の存在状
態の研究

小橋 浅哉

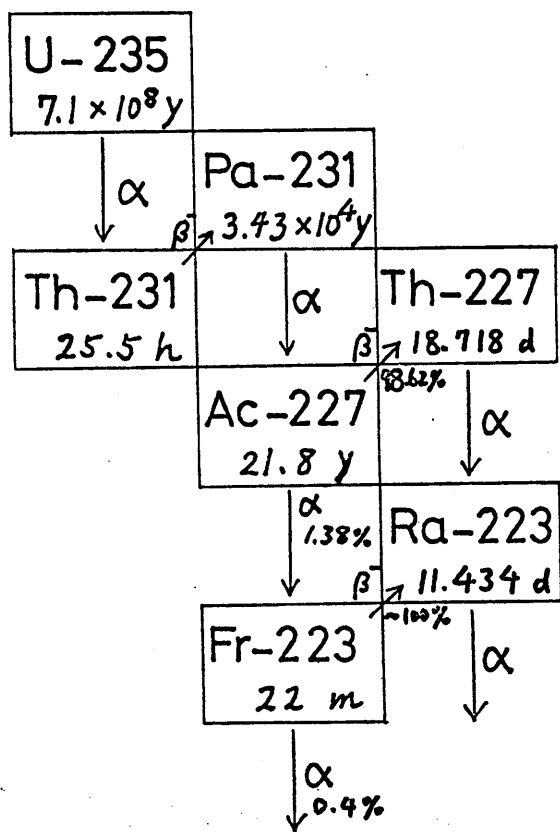
目次

第1章	緒論	-----	1
第2章	実験	-----	8
§ 2.1	はじめに	-----	9
§ 2.2	試薬	-----	10
§ 2.3	ウラン, トリウム, ラジウムの分離法	-----	13
§ 2.4	放射能測定	-----	19
§ 2.5	鉍物試料	-----	25
§ 2.6	鉍物の分析	-----	28
§ 2.7	溶出実験	-----	43
第3章	結果と考察	-----	53
§ 3.1	結果	-----	54
§ 3.2	鉍物中での放射性系列核種の放射平衡	-----	54
§ 3.3	化学的溶出と α 反跳による溶出	-----	67
§ 3.4	加熱処理の効果	-----	72

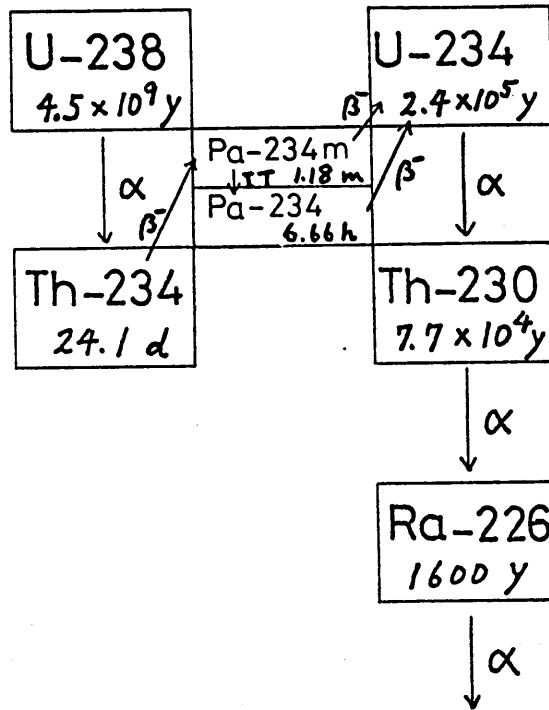
第 1 章

緒 論

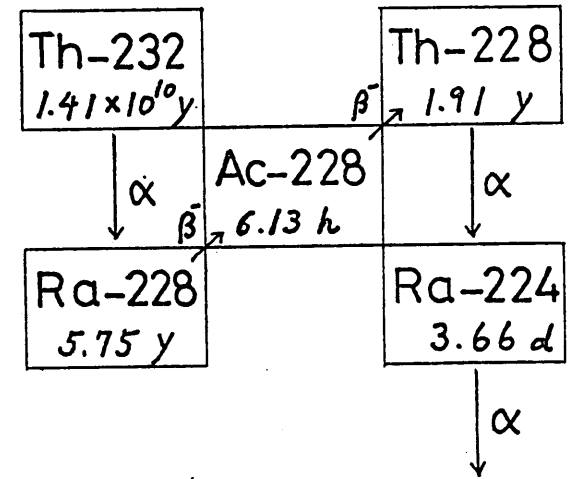
固体中における同位体の存在状態の研究は、放射化学の一つの重要な研究課題である。今、鉱物中のウラン、トリウム、ラジウム同位体について考えてみよう。天然には、3種類の放射性系列すなわちウラン系列、トリウム系列、アクチニウム系列が存在する。天然に存在するウラン、トリウム、ラジウム同位体は、このいずれかの系列に属し、Fig. 1 に示すように、ウランについては3種類の同位体 (^{238}U , ^{235}U , ^{234}U)、トリウムについては6種類の同位体 (^{234}Th , ^{232}Th , ^{231}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{227}Th)、ラジウムについては4種類の同位体 (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra) が天然に存在していることになる。これらの同位体のうち、 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th は放射性系列の親核種であるが、他の同位体はいずれも放射性壊変によって生成する娘核種である。鉱物中のウラン、トリウム、ラジウム同位体のうち、ある同位体は、系列の親核種であったり、長半減期の核種であるため、鉱物の結晶の時か



Ac series



U series



Th series

Fig. 1. Natural radioactive series

ら鉍物中に存在するが、他の同位体は、鉍物の結晶後生成した同位体である。鉍物の結晶後生成した同位体は、「ホットアトム」の一種であり、その鉍物中での存在状態は、ホットアトム効果の影響を受けている可能性がある。また、鉍物の結晶後生成した同位体は、それぞれ生成の過程が異なるので、それに応じてホットアトム効果の存在状態に及ぼす影響が異なる可能性がある。

固体中における同位体の存在状態は、マスバウアー・スペクトロスコピー、溶出法、エマネーション法、昇華法、溶液化の後の化学分析等の方法により研究されている。溶出法は、鉍物中のウラン、トリウム、ラジウム同位体の存在状態の研究のための最も有力な手段となっている。溶出法としては、固体を適当な溶液で処理し、注目する元素の一部を溶出させ、溶出部分についての同位体比を、固体中の同位体比と比較を行なう方法（比溶出法）が主に用いられている。

鉍物中のウラン同位体 (^{238}U と ^{234}U) については、溶出法^{1)~9)}、昇華法²⁾、鉍物から分離される4価ウラン、6価ウランの同位体分析^{3)~5), 9)~11)}により数多くの研究がなされている。これらの研究により、鉍物中での ^{238}U と ^{234}U の存在状態の相違が確認されている。その相違は、 ^{238}U が放射性系列の親核種で、鉍物中にその結晶の時から存在するのに対し、 ^{234}U は放射性壊変によって鉍物の結晶後生成すること起因するのであるが、実際どのような相違であるかについては、 ^{234}U 原子の α 反跳による毛管や結晶格子の乱れへの入り込みや粒界への濃縮、 ^{234}U 原子のまわりの α 反跳トラック、 ^{238}U と ^{234}U の酸化状態の相違等種々の考案があつて、未だ明確にはなつていない。

ウラン同位体の存在状態に関する研究例が比較的多いのは、地球化学、地球年代学の面から興味をもたれている自然界における $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 非平衡の問題と関連していること

が一ツの理由になっている。これに対し、鉍物中のトリウム、ラジウム同位体の存在状態に関する研究例は少ない。Starik²⁾は、放射性鉍物から溶出するトリウム、ラジウム同位体を定量し、 ^{228}Th が ^{232}Th より、 ^{223}Ra が ^{226}Ra より優先的に溶出したことを報告している。Zaborenko³⁾は、モナズ石から溶出する ^{228}Ra と ^{224}Ra を定量し、それらの存在状態について考察した。

以上のように、鉍物中のウラン、トリウム、ラジウム同位体の存在状態は、まだよくわかっていない。トリウム、ラジウム同位体については、存在状態を論ずるための基礎となるデータの集積が不十分である。そこで、筆者は、鉍物中でのウラン、トリウム、ラジウム同位体の存在状態を溶出法を用いて研究した。研究の材料としては、3種の放射性鉍物すなわち閃ウラン鉍、サマルスキー石、ユークセソ石を用いた。本研究では、同時にできるだけ多くの同位体の溶出過程における挙動を調

べた。多くの同位体の挙動を相互比較比較することにより、鉱物中での同位体の存在状態を統一的に理解できる可能性があるからである。本研究は、(1) 鉱物中において、ウラン、トリウム、ラジウム同位体間、特に放射性壊変で生成する娘同位体同志の間に存在状態の相違があることを確認することを第一の目標とし、(2) その相違から鉱物中でのウラン、トリウム、ラジウム同位体の存在状態を明らかにすることを第二の目標とする。

第 2 章

实 験

§ 2.1 はじめに

本研究では、溶出法により鉍物中のウラン、トリウム、ラジウム同位体の存在状態を研究するのであるが、実験の内容は、鉍物について溶出実験を行ない、溶出液中のウラン、トリウム、ラジウムについて同位体の量と同位体比を決定し、また、鉍物中のそれらの量(値)を求め、両者を比較することである。この章では、はじめに、これらの実験を行なうについて必要とされた、試薬、ウラン・トリウム・ラジウムの分離法、測定法について述べる。次に、試料鉍物について記述し、最後に、鉍物の分析と溶出実験について述べるものとする。

本研究では、ウラン、トリウム、ラジウム同位体の定量および同位体比の決定は、 α 線スペクトロメトリーと γ 線スペクトロメトリーを利用して行なった。放射能の絶対値を求めるための基礎となったのは、天然放射性元素ウランおよびトリウムの重量と、それらの

元素を構成する系列親核種の壊変定数である。壊変定数としては、Table 1 に示す値¹³⁾を用いた。Table 1 に示す値を用いて計算すると、ウラン 1g 1 分間あたりの²³⁸U, ²³⁵U の壊変数 (dpm/g) は、それぞれ 7.4078×10^5 , 3.413×10^4 となる。また、トリウム 1g 1 分間あたりの²³²Th の壊変数 (dpm/g) は、 2.4413×10^5 となる。

§ 2.2 試薬

(a) ウラン溶液

試薬特級硝酸ウラニルを 3M 硝酸に溶解し、ウランの濃度として 10 mg/ml 程度の溶液を調製した。その正確な濃度は、一部をろっぽに移し蒸発乾固後、強熱して八三酸化ウランとし、その重量から決定した。

10 mg/ml よりうすい濃度のウラン溶液が必要な場合は、10 mg/ml 溶液を希硝酸で希釈

Table 1. Parent nuclides of natural radioactive series

Nuclide	Abundance (atom %)	Disintegration constant (y ⁻¹)
²³⁸ U	99.274	1.55125 × 10 ⁻¹⁰
²³⁵ U	0.720	9.84850 × 10 ⁻¹⁰
²³² Th	100	4.9475 × 10 ⁻¹¹

して調製した。

(b) トリウム溶液

試薬特級硝酸トリウムを2~3M硝酸に溶解し、トリウムの濃度として10 mg/ml程度の溶液を調製した。その正確な濃度は、一部をろっぽに移し蒸発乾固後、強熱して二酸化トリウムとし、その重量から決定した。10 mg/mlよりうすい濃度のトリウム溶液が必要な場合は、10 mg/ml溶液を希硝酸で希釈して調製した。使用した硝酸トリウム試薬の $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比はα線スペクトロメトリーにより、 8.93 ± 0.05 と決定された。

(c) 塩酸, 硝酸, 硫酸

試薬一級品を脱イオン水で所要濃度に希釈して用いた。

(d) イオン交換樹脂

陽イオン交換樹脂Dowex 50WX8 (200-400メッシュ) および陰イオン交換樹脂Dowex 1X8 (100-200メッシュ) を用いた。

(e) その他硝酸アルミニウム, 酢酸エチル, フッ化水素酸, 塩化バリウムなどの試薬試薬特級品を用いた。

§ 2.3 ウラン, トリウム, ラジウムの分離法

2.3.1 イオン交換法による天然放射性元素の相互分離

Fig. 1 からわかるように, 鉱物からの溶出液 (ウラン, トリウム, ラジウム同位体その他の放射性同位体を含む) をそのまま放置すれば, 測定しようとする同位体の半減期が短い場合, 溶出液に元来含まれている量に, その親核種から壊変により生成する量がつけ加わるため, 正確な定量が困難になる。したがって, 迅速に放射性元素の相互分離を行なう方法がどうしても必要である。放射性元素の相互分離は, 本研究における主要な測定手段

である α 線スペクトロメトリーにより、同位体比の測定あるいは同位体の定量を行なう上でも必須である。なぜなら、放出する α 線のエネルギーが近接しているため、 α 線ピークが相互に重なってしまうような核種（たとえば、 ^{234}U と ^{230}Th と ^{226}Ra ）があるからである。

筆者は、既に他の研究者により報告されている方法¹⁴⁾~¹⁶⁾を組み合わせ、またイオン交換吸着の分配係数¹⁷⁾を参考にし、确实で十分迅速に行なえる放射性元素の分離法として、Fig. 2 に示すイオン交換による方法を考案した。この方法を放射性鉍物からのウラン、トリウム、ラジウム、ラジウムの分離に適用し、分離された各フラクションから線源を調製し、 α 線スペクトルを測定して詳細に調べた結果、この方法で十分な相互分離が行なえることを確認した。以下の実験で、放射性元素の相互分離は、ほとんどこの方法を利用して行なった。溶出実験で、溶出量の著しい差があつて、溶出量の多い元素の少ない元素への混入が無視

できない場合があったが、その場合は、この方法の必要な部分を繰り返して、目的元素を精製した。

2.3.2 溶媒抽出法によるウランの分離

ウランを分離する目的のため、酢酸エチルを用いた溶媒抽出法^{14), 15)}を一部の実験で用いた。この方法では、ウランはラジウム等多数の元素から分離されること、ウランは定量的に回収されることが知られている。この方法は、ユークセン石の分析と溶出実験において、ウランをγ線スペクトロメトリーで定量する際のウランの分離手段として用いた。操作の詳細は次のとおりである。

試料溶液を蒸発乾固し、残渣を5%硝酸(計10 ml)に溶解し分液漏斗に移す。これに沸点130°Cの硝酸アルミニウム溶液を15 ml 加え、冷却する。酢酸エチル40 ml とふりまぜウランを有機層に抽出する。有機層を沸点130°Cの硝酸アルミニウム溶液15 ml と5%

硝酸 10 ml を混合して調製した洗液とふりまぜて洗淨する。有機層を水 30 ml で 1 回, 10 ml で 3 回ふりまぜてウランを水に逆抽出する。

2.3.3 ウラン, トリウム, ラジウムの一般元素からの分離

α 線スペクトルを十分分解能よく測定するためには, 均一で薄い線源 (100 mg/cm^2 以下) を調製する必要がある。そのため, 放射性元素の相互分離のほかに目的元素 (ウラン, トリウム, ラジウム) の一般元素からの分離を行なう必要がある。Fig. 2 に示す放射性元素の相互分離を行なう過程で, 目的元素の一般元素からの分離も同時にかなりなされるが, 一部の元素は目的元素と挙動をともにするので, 必要に応じて次に示す方法で目的元素の精製を行なった。

(a) ウランの精製

Fig. 2 に示す方法で, 3 価鉄はウランと挙動をともにし, ウランフラクションに混

入する。3価鉄は、ウランフラクションを
8M塩酸溶液とし、イソプロピルエーテル
とふりまぜることにより抽出分離できる。⁷⁹⁾

(b) トリウムの精製

Fig. 2に示す分離法において、トリウム
と拳動をとともにする一般元素はない。しか
し、分離されたトリウムフラクションには、
イオン交換樹脂に由来する有機物が無視で
きない程度含まれている場合があった。そ
の場合は、小型の陰イオン交換樹脂カラム
(Dowex 1x8, $0.4\text{ cm}^2 \times 4\text{ cm}$) を用いて
トリウムの精製を行なった。

(c) ラジウムの精製

Fig. 2に示す分離法において、バリウム
は、ラジウムと拳動をとともにし、ラジウム
フラクションに混入する。ラジウムのバリ
ウムからの分離は、次に説明するように、
陽イオン交換法によって行なった。

ラジウム(バリウム)フラクションを蒸
発乾固後、3M塩酸に溶解し、陽イオン交

換樹脂カラム (Dowex 50Wx8, $1.2\text{cm}^2 \times 10\text{cm}$) に加える。3M塩酸をカラムに流してバリウムを溶離する。次に3M硝酸を流してラジウムを溶離する。バリウムの量が多く、1回の操作ではバリウムの除去が不十分な場合は、操作を繰り返す。

§ 2.4 放射能測定

2.4.1 α 線スペクトロメトリー

(a) 測定試料の調製

精製したウラン、トリウム、ラジウムフラクションは、径1インチ (2.5cm) のステンレススチール製試料皿にマウントした。トリウムとラジウムの測定試料 (線源) は、蒸発法により、ウランの測定試料 (線源) は、電着法により調製した。詳細は次の通りである。

蒸発法によるトリウムとラジウムの線源の

調製 精製したトリウム、ラジウムフラクシオンは、塩酸ないし硝酸溶液となつてゐる。この溶液を水浴上に乾固後、濃硝酸を加えて水浴上に乾固する操作を数度繰り返し、塩酸を追い出す。塩酸が残っていると試料皿のステンレス鋼をおかし、薄い線源はできない²⁰⁾。残渣を希硝酸に溶解し、よく磨いて表面の油分を除去した試料皿に移し、均一な分布が得られるようしばしば試料皿をやり動かして赤外線ランプで乾燥する。

電着法によるウランの線源の調製 Dodson ら²¹⁾によつて報告されたシュウ酸アンモニウム溶液を電解液として用いる方法でウランの電着を行なつた。精製したウランフラクションを水浴上に乾固後、濃硝酸を加えてもう一度水浴上に乾固する。残渣を0.2 M シュウ酸アンモニウム溶液0.6 mlに溶解し、内面の側面部分にエナメルを塗布した試料皿にうつす。水を加へ液量を約2.0 mlとし、

水浴上に置く。渦状の白金線を電解液に浸し、試料皿を陰極、白金線を陽極として $20 \sim 25 \text{ mA/cm}^2$ で $15 \sim 30$ 分間電解を行ない、ウランを試料皿底面に電着する。電着後、電解液を捨て、試料皿を水洗後、赤外線ランプで乾燥する。

(b) α 線スペクトロメータ

使用した α 線スペクトロメータは、有効面積 $100 \sim 150 \text{ mm}^2$ の表面障壁型シリコン半導体検出器を256チャンネル波高分析器と接続したものである。 α 線スペクトロメータのブロック図をFig. 3に示す。

(c) α 線スペクトルの測定

測定試料を検出器から約 1 cm の距離に置いて α 線スペクトルの測定を行なった。既知量の天然ウランを試料皿にマウントして調製した線源を用いて検出効率を調べた結果 $3 \sim 5\%$ であった。

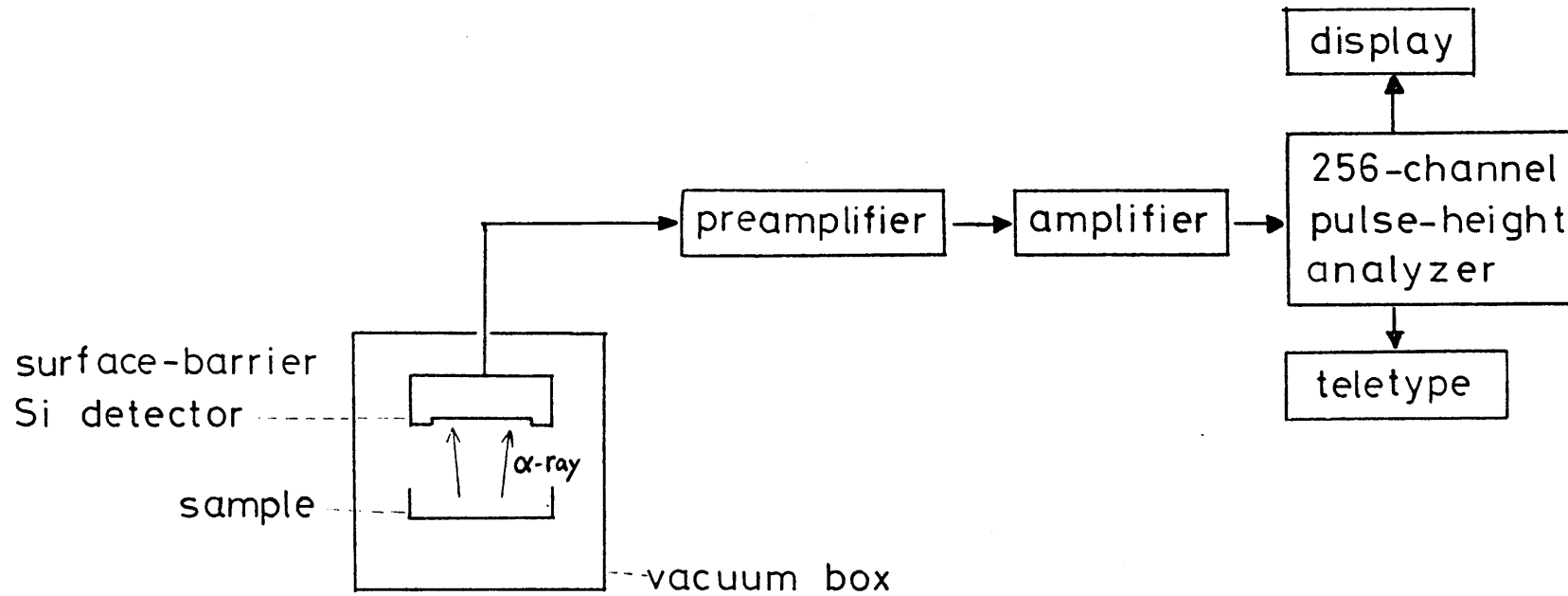


Fig.3 Block diagram of alpha-ray spectrometer

2.4.2 γ 線スペクトロメトリ

(a) 測定試料の調製

液体試料 試料を液体として γ 線スペクトルを測定する場合は、3M硝酸溶液とし、10mlプラスチック製バイアルに容積5mlとして詰めて測定試料とした。

固体試料 試料を固体として γ 線スペクトルを測定する場合は、試料を粉末とし、プラスチック製容器(プラスチック板に径約6mmの穴をあけ、穴の一端を薄いプラスチック板でふさいだもの)に均一に詰め、密封して測定試料とした。

(b) γ 線スペクトロメーター

主に、有効体積 60 cm^3 のGe(Li)半導体検出器を4096チャンネル波高分析器に接続した γ 線スペクトロメーターを用いた。測定しようとする γ 線の強度が強い場合は、有効体積 35 cm^3 のGe(Li)半導体検出器を1024チャンネル波高分析器に接続した γ 線スペクトロメーターも用いた。

(c) γ 線スペクトルの測定

測定しようとする γ 線の強度は弱い場合が多かつたため、測定試料を検出器に近づけて測定を行なった。

液体試料の場合は、検出器の前にプラスチック製の台を置き、台にとりつけたプラスチック製板につけられた浅いくぼみにバイアルを置いて（くぼみは、バイアルの底の部分が丁度入る大きさとなっている）、測定を行なった。60 cm³ Ge(Li)の場合、検出効率（全吸収ピーク効率）は、185 keV γ 線に対し3.3%であった。

固体試料を入れたプラスチック製容器の幅は、検出器のエンドキャップの径と等しくしてある。容器をプラスチック製の台に貼り付けた上、エンドキャップの径に容器の幅が合うように密着して測定を行なった。

§ 2.5 鉍物試料

本研究において使用した鉍物試料は、Table 2 に示す通り、閃ウラン鉍₂試料、サマルスキー石、ユークセン石各1試料である。この3種類の鉍物は、天然放射性元素であるウランまたはトリウム的一方あるいは両方を主成分として含有する放射性鉍物である。閃ウラン鉍は、天然ウラン酸化物であり、理想的には $UO_2 \cdot x$ という組成式で表わされる。サマルスキー石とユークセン石は、ともにニオブ・タンタル酸塩鉍物で、両方とも理想的には AB_2O_6 という組成式で表わされる。ただし、 $A =$ 希土類元素, $Fe(III)$, Th , U , Ca , Pb など、 $B = Ti$, Nb , Ta , $Fe(III)$ などである。

まず、鉍物標本を研き、双眼実体顕微鏡下で黒い光沢のある粒を手選により選び出して精製した。粒の大きさは、およそ $10 \sim 50 \mu m$ であった。精製した粒を乳鉢ですりつぶして細粉とし、鉍物の分析および溶出実験に供した。すりつぶした後の粒径はおよそ $1 \sim 100 \mu m$

Table 2. Sample minerals

Mineral	Locality
Uraninite	Cornwall, England
Uraninite	Joachimsthal, Czechoslovakia
Samarskite	Sierra de Aconchi, Estado de Sonora, Mexico
Euxenite	Canon City, Fremont County, Colorado, USA

の範囲であった。溶出実験を行なう場合は、
α反跳原子の鉱物表面への蓄積を最小限にと
どめるため、その都度、精製済みの粒を粉砕
し、粉砕後1時間以内に実験を行なうように
した。

§ 2.6 鉍物の分析

2.6.1 閃ウラン鉍の分析

閃ウラン鉍試料中のウラン, トリウム, ラジウムについて, 同位体の含有量の決定と同位体比の測定を行なった。また試料から4価ウランと6価ウランを分離し, それぞれの含有量と $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比の決定を行なった。

(a) $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$, $^{229}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$, $^{223}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ 放射能比の決定

上記の核種はいずれも α 放射体 (Fig. 1 参照) であり, これらの放射能比は, α 線スペクトロメトリーで決定した。

約10 mgの試料を水浴上に加熱して濃硝酸で分解し, 不溶物を分別除去した。母液からすみやかにウラン, トリウム, ラジウムを分離した。精製したウラン, トリウム, ラジウムフラクションから薄い均一な線源を調製し, α 線スペクトルを測定した。Cornwall産閃ウラン鉍から分離したウラン, トリウム, ラジ

ウム各フラクションの α 線スペクトルをそれぞれ Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 に示す。これらのスペクトルの解析について次に説明する。

Joachimsthal 産閃ウラン鉱の場合もスペクトルの解析は同様である。

α 線のエネルギーによる検出効率の相違は無視されるので、放射能比は、各同位体に対応する α 線ピークの面積（カウント数）の比から、半減期補正を加えて算出される。

トリウムフラクション、ラジウムフラクションの α 線スペクトル（Fig. 5, Fig. 6）において、トリウム系列核種からの α 線ピークが検出されなかつたことから、Cornwall 産閃ウラン鉱は、ほとんどトリウム系列核種を含有しないことが判明し、 $^{232}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$ 放射能比は 0.0001 以下と見積もられた。

$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比は、 ^{234}U 、 ^{238}U に対応する α 線ピークの面積の比として容易に決定された。 ^{234}U の半減期が長い（ 2.4×10^5 年）ため半減期補正も必要としなかつた。しかし、

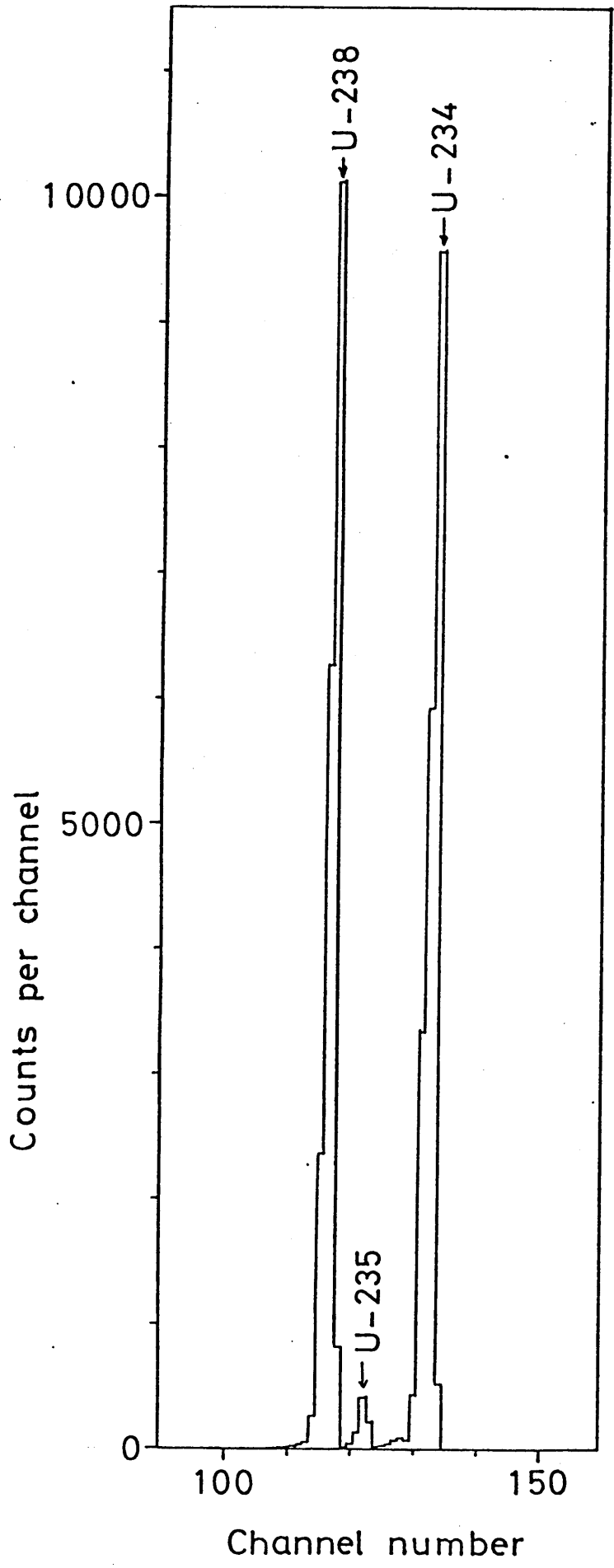


Fig.4 Alpha-ray spectrum of U fraction from the Cornwall uraninite

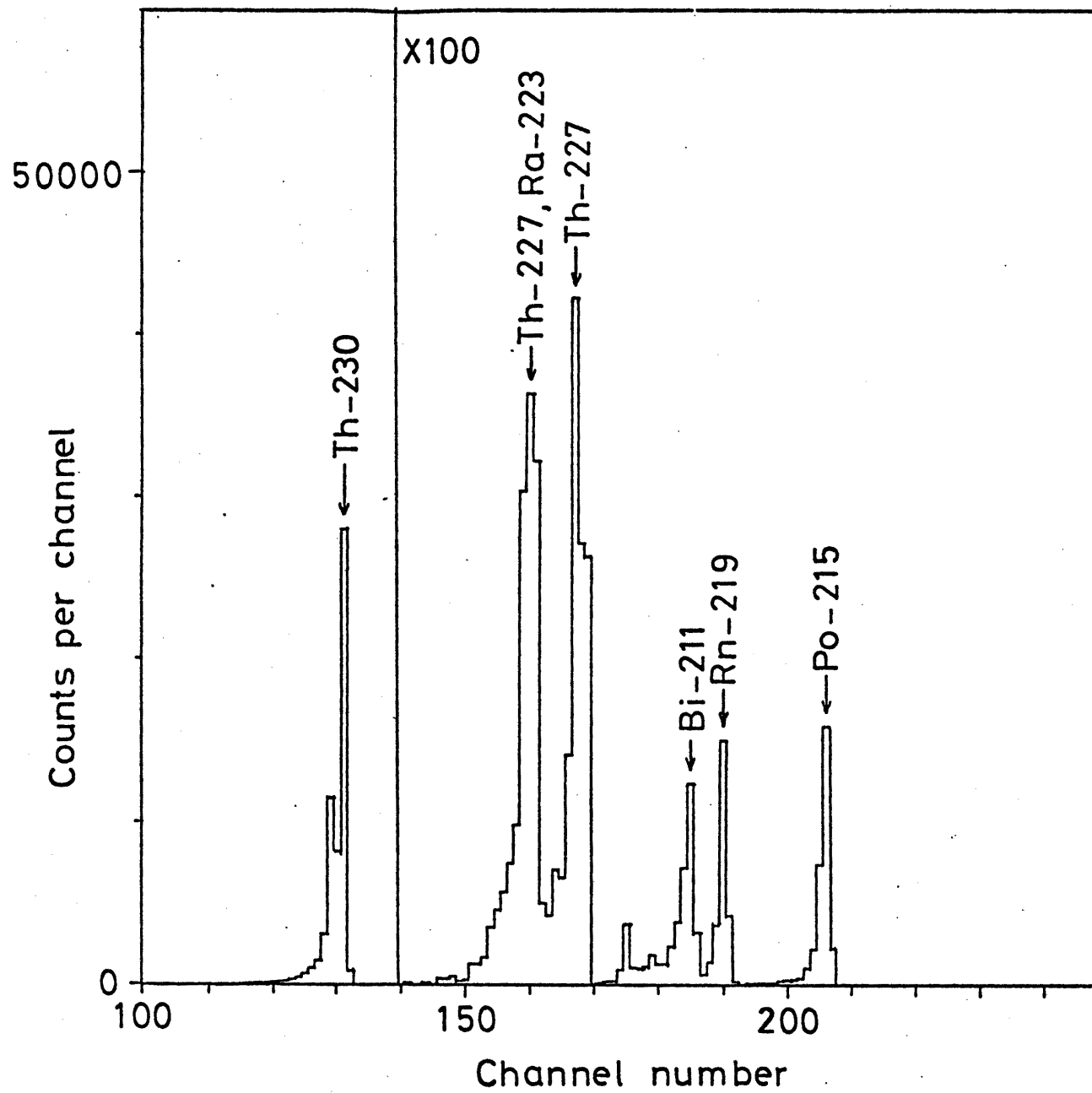


Fig.5 Alpha-ray spectrum of Th fraction from the Cornwall uraninite

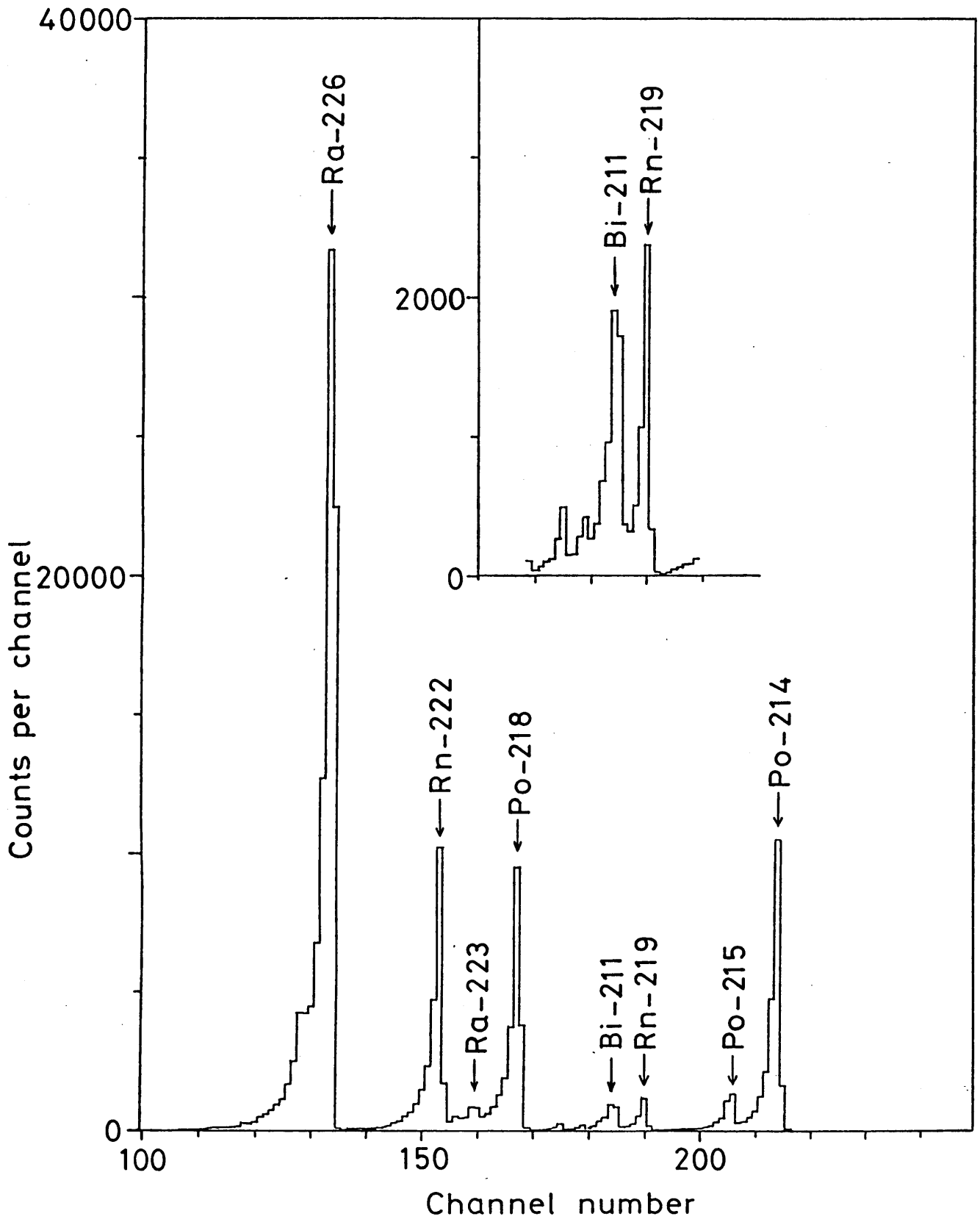


Fig.6 Alpha-ray spectrum of Ra fraction from the Cornwall uraninite

$^{227}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$, $^{223}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ 放射能比を求めらるるに
ついでには工夫が必要であつた。

トリウムフラクションの α 線スペクトル測定中に, ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11.434$ 日) が ^{227}Th から成長し、その α 線ピークは、 ^{227}Th の α 線ピークに重なつた (Fig. 5)。トリウムフラクションの α 線スペクトルは、トリウムの分離後ただちに線源を調製し測定したものであるので、 ^{227}Th の α 線ピークに混入している ^{223}Ra α 線ピークの寄与は、トリウムを他の元素から最終的に分離した時刻から計算によつて求められた。

ラジウムフラクションの α 線スペクトル (Fig. 6) は、線源調製後約5時間経過してから測定を開始した。測定中に ^{226}Ra から ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3.8$ 日) 以下娘核種が成長し、 ^{223}Ra の α 線ピークは、 ^{222}Rn と ^{218}Po の α 線ピークに隠されてしまひ、 ^{223}Ra からの α 線のカウンタ数は直接知ることはできなかつた。しかし、 ^{211}Bi と ^{219}Rn が、 ^{223}Ra と放射平衡となつてゐるので

^{223}Ra からの α 線のカウンタ数は, ^{211}Bi と ^{219}Rn の複合ピークの面積の $1/2$ として計算した。

(b) ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra の定量

^{238}U と ^{226}Ra の定量は, γ 線スペクトロメトリにより行なった。 ^{230}Th の定量は, α 線スペクトロメトリーを利用した同位体希釈法により行なった。

約20 mgの試料に,トリウムのスプイクとして濃度既知のトリウム溶液,ラジウムの担体としてバリウム(塩化バリウム 200 mg)を加えた。濃硝酸を加えて水浴上に加熱して試料を分解後,同位体交換平衡を確保するため,濃硝酸を加え乾固する操作を数度繰り返した。ウラン,トリウム,ラジウムを分離した。

ウランは,分離の過程で定量的に回収される。ウランフラクションを蒸発乾固し,3 M硝酸に溶解し,プラスチック製バイアルに詰めた。 ^{235}U の185 keV γ 線の強度を,既定量のウラン(約50 mg)を含む同一の形状の線源と比較した。通常同位体組成の天然ウランで

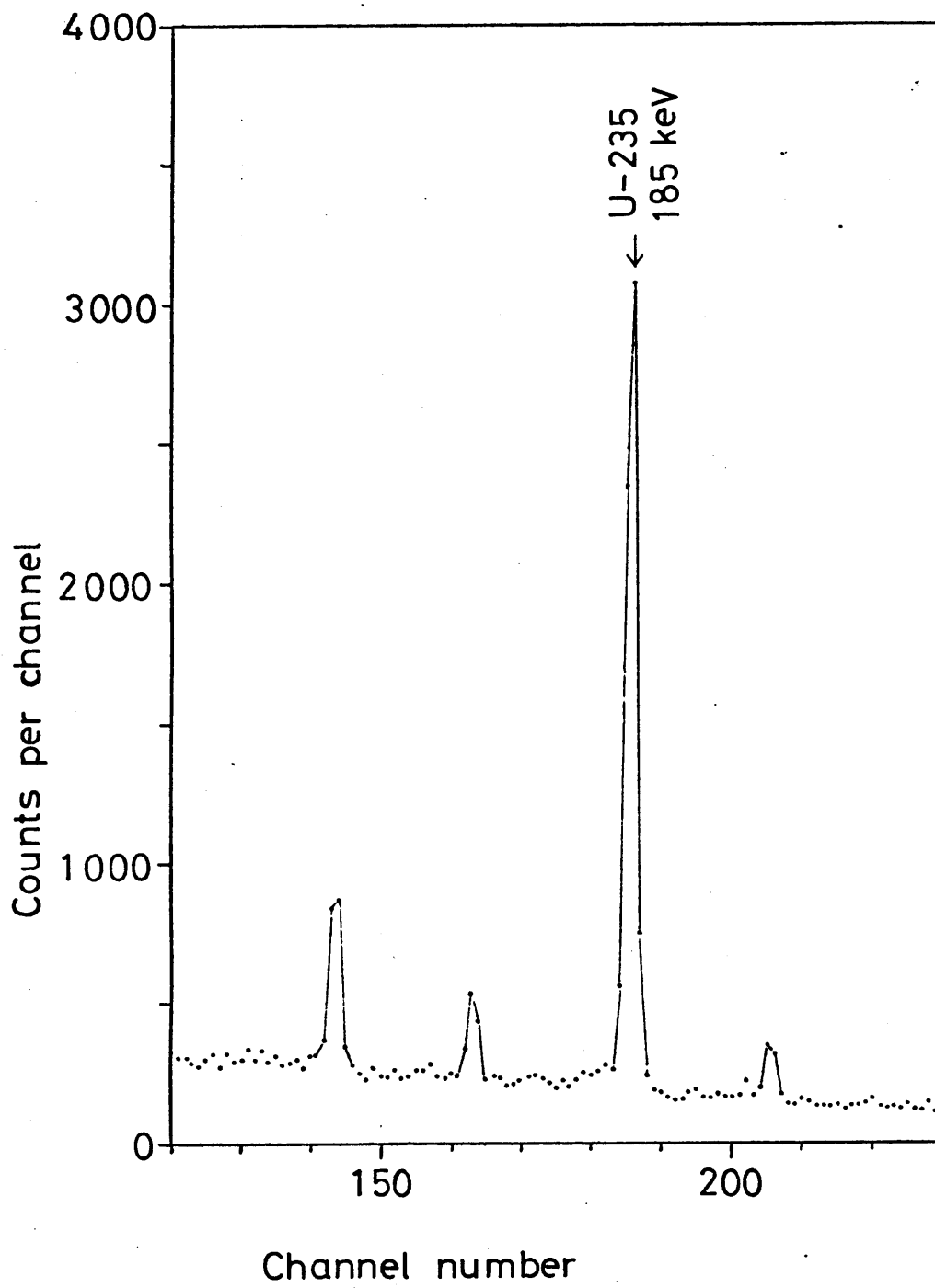
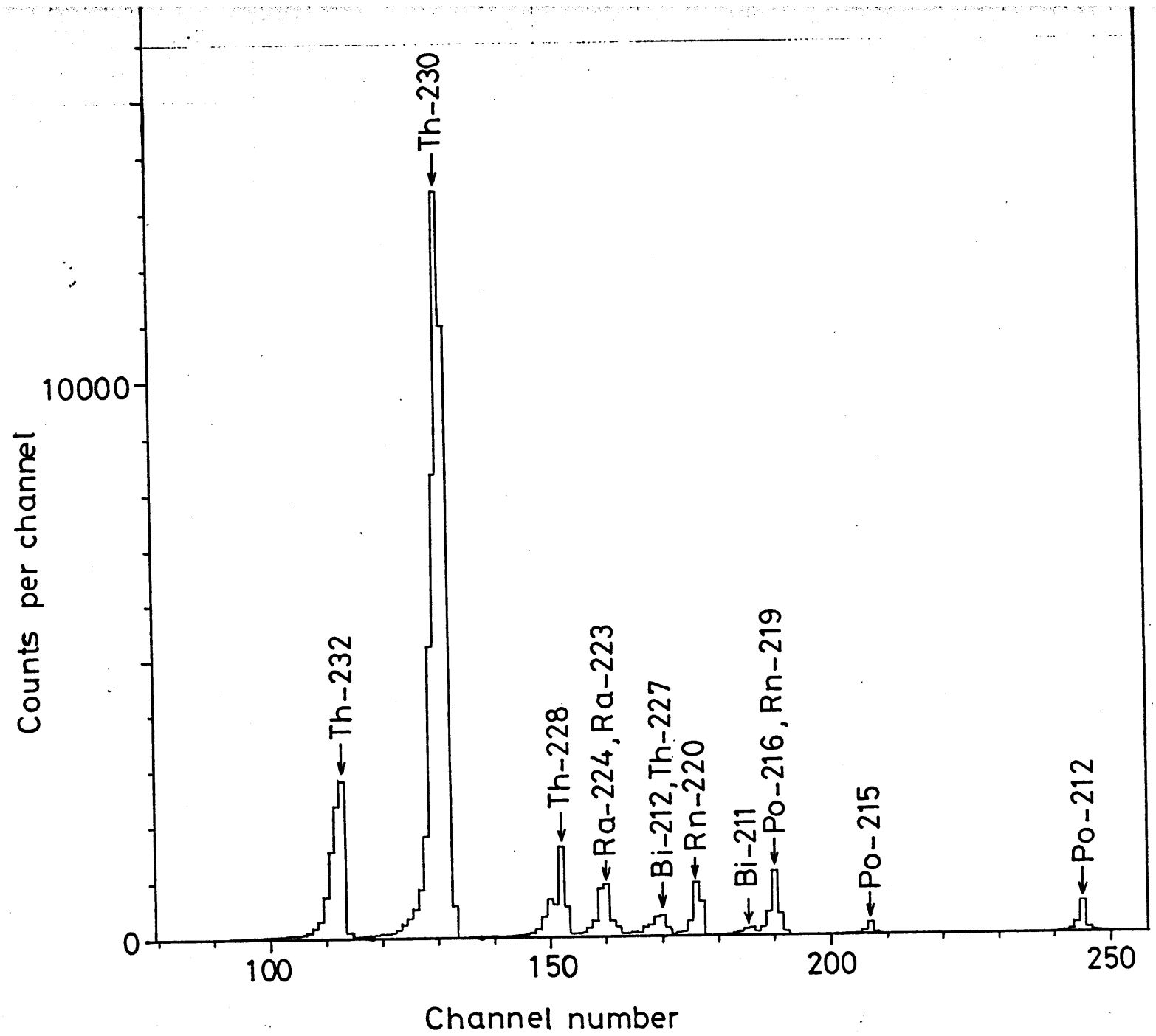


Fig.7 Gamma-ray spectrum of U fraction from the Cornwall uraninite

あるので、二の γ 線強度の比較により、 ^{238}U の含有量が決定された。

ラジウム(バリウム)フラクションからラジウムを硫酸バリウムに共沈させた。硫酸バリウム沈殿は、分別後灰化、強熱してバリウムの収率を求め、プラスチック製容器に詰めた。沈殿中の ^{226}Ra の量は、 ^{226}Ra の186 keV γ 線の強度を測定して求めた。186 keV γ 線の検出効率は、 ^{235}U の185 keV γ 線の検出効率と等しいとした。185 keV γ 線の検出効率は、試料と同じ形状の、既知量の U_3O_8 を含む線源を用いて決定した。ラジウムの収率はバリウムの収率に等しいとした。バリウムは、ほぼ定量的に回収されていた。

トリウムフラクションからは、薄い均一な線源を調製し、 α 線スペクトルを測定し、 $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比を求めた。Fig. 8 に Cornwall 産閃ウラン鉱を試料とした場合の α 線スペクトルを示す。鉱物試料中の $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比と加えたスパイク(トリウム溶液)



(48)

Fig.8 Isotope dilution analysis of Th-230 in uraninite

中の $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比及び ^{232}Th 放射能 (トリウム
の重量濃度より換算) は既知であるの
で、試料中の ^{230}Th 放射能が求められた。

(C) $^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比の決定

$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比を直接測定するのは困
難であるので、同一試料中の ^{234}Th と ^{230}Th の放
射能を別々に定量し、その比として求めた。

約 20 mg の試料を分解し、トリウムを分離し
た。トリウムフラクションは、蒸発乾固後 3
M 硝酸に溶解し、プラスチック製バイアルに
詰めた。バイアル中の ^{234}Th 放射能を、 ^{234}Th の
92 keV γ 線の強度を標準線源のそれと比較す
ることにより定量した。標準線源は、ウラン
溶液をバイアルに詰めたもので、その中では
 ^{234}Th ($T_{1/2} = 24.1$ 日) は親核種 ^{238}U と放射平衡に
あり、 ^{234}Th の放射能は ^{238}U の放射能 (既知)
に等しい。 ^{234}Th の γ 線スペクトロメトリーに
よる定量後、バイアル中の ^{230}Th を α 線スペク
トロメトリーを利用した同位体希釈法により
定量した。このようにして求められた ^{230}Th お

よび ^{234}Th の放射能から、 $^{234}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$ 放射能比を計算した。

Fig. 9 は、トリウムフラクション (Cornwall 産閃ウラン鉱) 試料線源と標準線源 (ウラン溶液) の γ 線スペクトルを示したものである。試料線源、標準線源とも 92 keV ピークのほとんどは、 ^{234}Th 92 keV γ 線によるものであるが、線源中に含まれる他の核種からの 92 keV に近いエネルギーの γ 線や X 線の妨害があった。そのため、 ^{234}Th 92 keV γ 線の強度決定には、確度の不確かさがあった。この不確かさは、5% 程度あるかもしれないが、それを越えないと見積もられた。

(d) 4価ウランと6価ウランの分析

4価ウランと6価ウランの分離は、フッ化水素酸法によった⁹⁾。この方法では、試料はフッ化水素酸で分解され、フッ化ウラン(IV)として沈殿する4価ウランと液相にウラニルイオンの形で溶ける6価ウランが分離される。

試料約 100 mg をテフロン製密封耐圧容器に

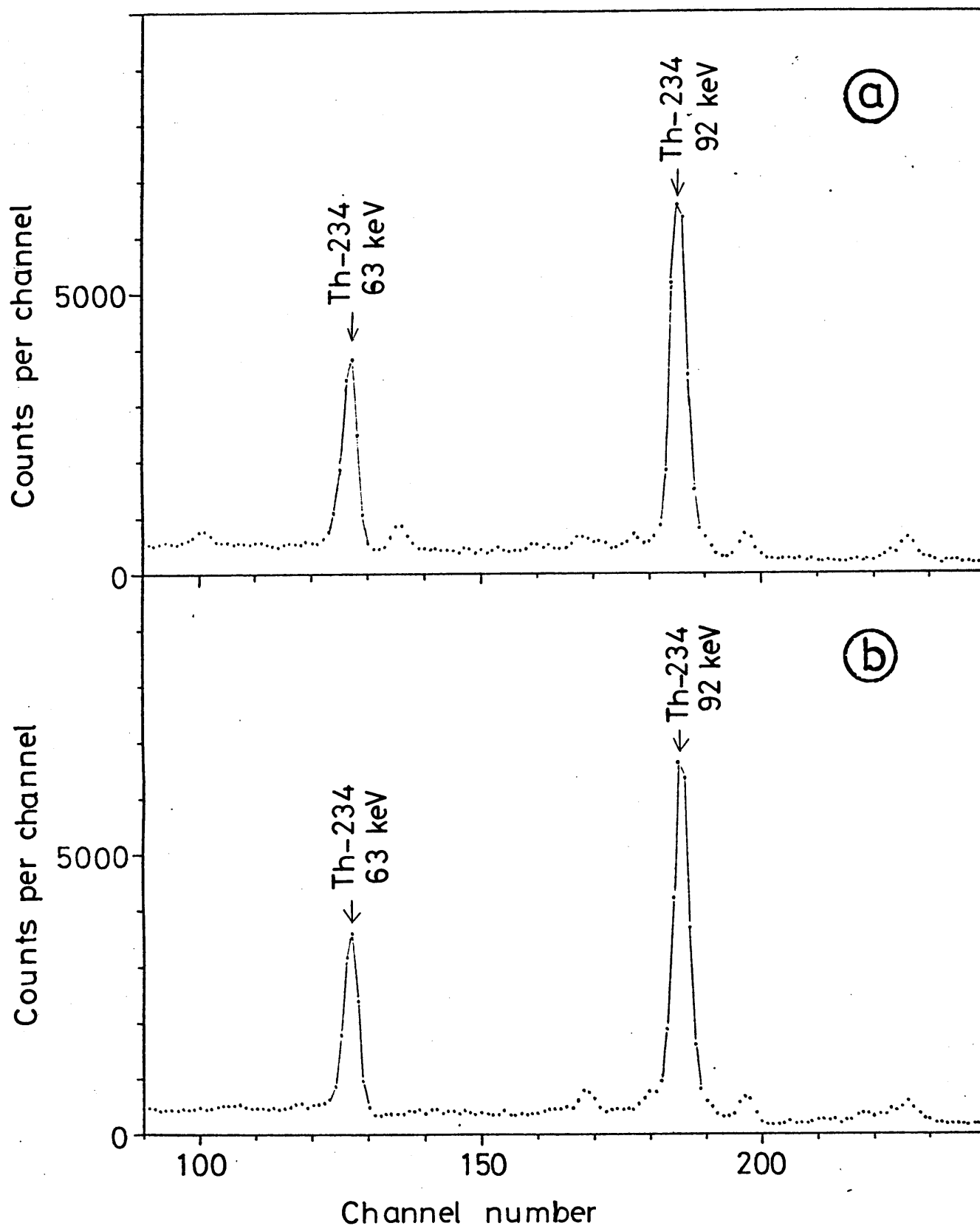


Fig.9 Gamma-ray spectrometric determination of ^{234}Th
(a) gamma-ray spectrum of Th fraction from the Cornwall uraninite
(b) gamma-ray spectrum of reference source (U solution)

いれ、 150°C で 1 時間加熱して分解した。4 価ウランを含むフッ化物沈殿は、分別後灰化し、得られた灰を硝酸で溶解し、ウランを分離した。分離したウラン (4 価ウラン) の定量と $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比の決定を、既に述べた方法で行なった。フッ化物沈殿を分別して得た母液 (6 価ウランを含む) は、硫酸少量を加え、ほとんど乾固してフッ化水素酸を追い出した後、残渣からウランを分離し、その定量と $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比の測定を行なった。

2.6.2 サマルスキー石, ユークセン石の分析

サマルスキー石試料, ユークセン石試料中の 4 価ウラン, 6 価ウラン, トリウムについて同位体の含有量の決定と同位体比の測定を行なった。サマルスキー石, ユークセン石とも $\text{MO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 酸塩化物であって、フッ化水素酸による分解が可能である^{22), 23)}。その際、4 価ウランとトリウムは、希土類元素、

鉛等とともにフッ化物として沈殿し、6価ウランは、ニオブ、タンタル、チタン等とともに液相に残る。

100~500 mg の試料を室温でフッ化水素酸で分解した。分解の完全を期すため、更に窒素(またはアルゴン)気流下で水浴上に加熱した。4価ウランとトリウムを含むフッ化物沈殿は、分別後硫酸と少量の硝酸を加え加熱し、フッ化物を分解するとともにウランを6価の形にした。不溶物(硫酸鉛)を分別除去後、母液をウランとトリウムの分析に供した。

$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Th} / ^{232}\text{Th}$, $^{232}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$ 放射能比はα線スペクトロメトリーにより決定し、 ^{238}U の定量はγ線スペクトロメトリーにより、トリウム同位体 (^{232}Th , ^{230}Th) の定量はα線スペクトロメトリーを利用した同位体希釈法により行なった。

フッ化物沈殿を分別して得た母液(6価ウランを含む)に硫酸を加え、ほとんど乾固してフッ化水素酸を除去した。残渣は(1:100)

硫酸にとり、煮沸してニオブ、タンタル、チタンの水酸化物沈殿を生じさせ、その沈殿を浮遊除去した。沈殿に取りこまれているおそれのある少量のウランを回収するため、沈殿を灰化後ピロ硫酸ナトリウム溶融して分解し、融塊を濃硫酸に溶かし、次いで水でうすめて(1:100)硫酸溶液とし煮沸して再びニオブ、タンタル、チタンの沈殿を生成させた。この沈殿を浮遊して得られた浮液から、水酸化鉄(Ⅲ)にウランを共沈させてウランを回収した。先に得た6価ウランを含む浮液に回収したウランを合し、ウランの分析に供した。

§ 2.7 溶出実験

2.7.1 希塩酸による溶出実験

(a) 閃ウラン鉱、サマルスキー石についての溶出実験

試料鉱物の粉末をビーカー中でガラス棒で

攪拌し、 $0.01 \sim 1 \text{ M}$ 塩酸で短時間(4~10分)溶出した。鉍物粉末を目の細かい濾紙(東洋 No. 5C)で濾別除去した(洗浄は行なわれなかった)。得られた濾液中のウラン, トリウム, ラジウム, アクチニウムについて同位体の定量と同位体比の測定を行なった。分析方法は閃ウラン鉍の分析において用いた方法にほぼ同様である。分析操作の概略を Fig. 10 に示す。

濾液には、濃硝酸を加えて $2 \sim 3 \text{ M}$ 硝酸溶液とし、いくつかに分けた。最初の部分は、同位体比(放射能比)の測定とウラン(^{238}U)の定量に用いた。第二, 第三, 第四の部分はそれぞれ ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{227}Ac の定量に用いた。

^{227}Ac は、その娘核種 ^{227}Th ($T_{1/2} = 18.718$ 日)の成長を測定して定量した。 ^{227}Th の成長は、次のようにして測定した。濾液を1箇月以上放置した後トリウムを分離し、 $^{227}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$ 放射能比を α 線スペクトロメーターにより測定した。溶出直後における濾液中の $^{227}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$ 放射能比と ^{230}Th の放射能は、別の測定により決

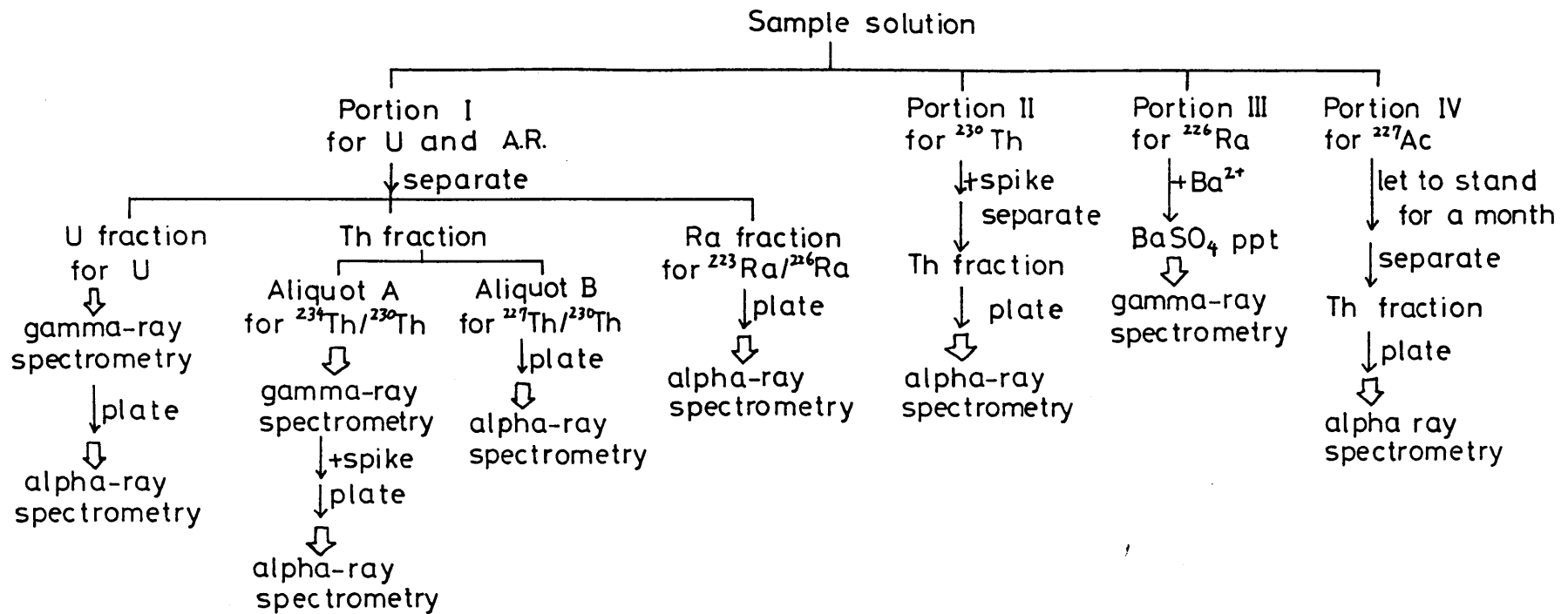


Fig.10 Flow sheet of U, Th, Ra, and Ac analyses in leachate

A.R. : Activity ratio .

定されているので、 ^{229}Th の ^{229}Ac からの成長が見積もられた。

^{226}Ra は、次のようにして定量した。母液に担体のバリウム（塩化バリウム 200 mg）を加え、ラジウムを硫酸バリウムに共沈させた。ラジウムを含む硫酸バリウムをプラスチック製容器に詰め、1箇月放置して ^{226}Ra とその娘核種が放射平衡に至った後、 ^{214}Bi の609 keV γ 線を測定した。対照線源としては、既知の ^{226}Ra を含む同じ形状の線源を用いた。ラジウムの収率はバリウムの収率に等しいとしたが、バリウムはほぼ定量的に回収されていた。

加熱処理したJoachimsthal産閃ウラン鉱についても希塩酸による溶出実験を行なった。加熱処理した試料は、精製済みのJoachimsthal産閃ウラン鉱の粒を窒素気流中で電気炉中800°Cで1時間加熱して調製した。加熱後、試料を冷却し、粉碎し、そして溶出実験に供した。加熱終了から溶出実験を開始するまで

に約2時間を要した。

(b) ユークセン石についての溶出実験

ユークセン石について次の2種類の条件で溶出実験を行なった。

。短時間の溶出 鉍物粉末をビーカー中でガラス棒で攪拌し、0.1M塩酸で10分間溶出した。鉍物粉末を目の細かい濾紙で濾別除去し、濾液をウラン、トリウム、ラジウム分析に供した。

。長時間の溶出 鉍物粉末を0.1M塩酸とともに共栓付三角フラスコに入れ密封し、マグネチックスターラーで攪拌し、50±5℃で100時間溶出を行なった。溶出後、鉍物粉末を濾別除去したが、濾液に若干の懸濁物が認められたので、これを遠心分離して除去し、上澄をウラン、トリウム、ラジウムの分析に供した。

溶出したウラン、トリウム、ラジウムについて、同位体の定量と同位体比(放射能比)の測定を行なった。分析操作の概略をFig. 11

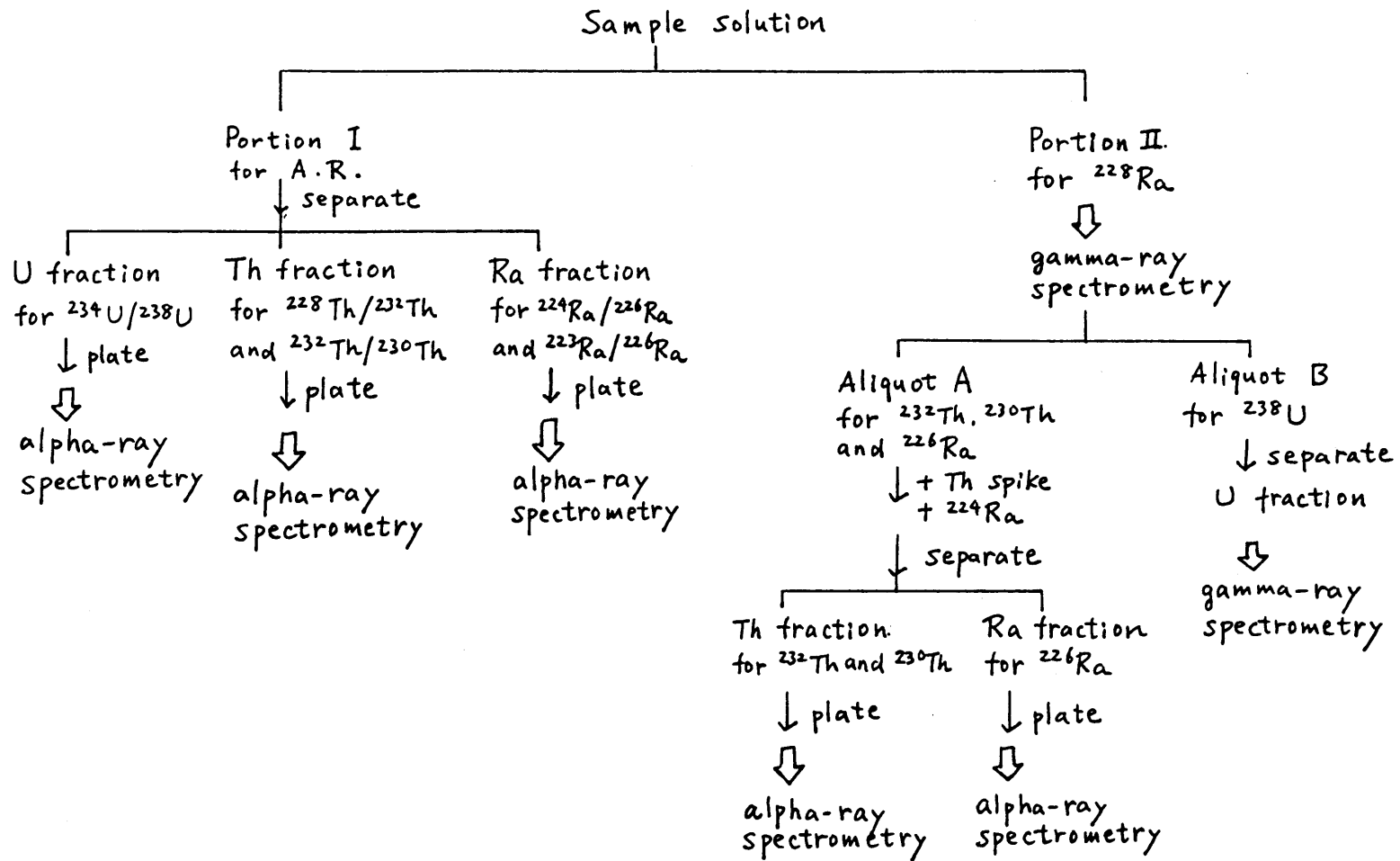


Fig. 11. Flow sheet of U, Th, and Ra analyses in leachate

に示す。滲液（または上澄液）に濃硝酸を加えて2~3 M硝酸溶液とし、2分した。

最初の部分は、ウラン、トリウム、ラジウム同位体比の測定に用いた。最初の部分からウラン、トリウム、ラジウムをすみやかに分離し、それぞれの線源を調製し、 α 線スペクトルを測定した。ウラン7フラクションの α 線スペクトルから $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射比、トリウム7フラクションの α 線スペクトルから $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射能比、ラジウム7フラクションの α 線スペクトルから $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, $^{224}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を決定した。

第二の部分は、ウラン、トリウム、ラジウム同位体の定量に用いた。まず最初に、 ^{228}Ra の定量を γ 線スペクトロメトリーにより行った。第二の部分を濃縮し、プラスチック製バイアルに詰めた。3日放置し、 ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6.13$ 時間) が ^{228}Ra と放射平衡に達した後、 ^{228}Ac からの908 keV γ 線を測定した。標準線源としては、 ^{228}Ra トレーサー溶液をバイアルに

詰めたものを用いた。 ^{228}Ra トレーサー溶液は硝酸トリウム試薬から調製したもので、その濃度は、 ^{228}Ra から成長する ^{228}Th を α 線スペクトロメトリーを利用した同位体希釈法により測定することによって決定した。 γ 線スペクトロメトリーによる ^{228}Ra の定量が終わった後、ウラン同位体 (^{238}U)、トリウム同位体 (^{232}Th , ^{230}Th)、ラジウム同位体 (^{226}Ra) を定量した。ウランの定量を行なうため、試料溶液の一部を分取し、ウランを分離し、 γ 線スペクトロメトリーにより ^{238}U を定量した。トリウム同位体と ^{226}Ra の定量は、 α 線スペクトロメトリーを利用した同位体希釈法によって行なった。試料溶液の一部にトリウムのスパイクとして濃度既知のトリウム溶液、ラジウムのスパイクとして ^{224}Ra トレーサー溶液を加えた。加熱し、数日放置して同位体交換を行なわせた後トリウム、ラジウムを分離し、それぞれの線源を調製し、 α 線スペクトルを測定した。なお、スパイクとして用いた ^{224}Ra トレーサー溶

液は、硝酸トリウム試薬から調製したものでその濃度は、濃度既知の ^{226}Ra トレーサー溶液を利用して同位体希釈法により決定した。
(^{226}Ra トレーサー溶液の濃度は、重量濃度および $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射能比が既知のトリウム溶液中の ^{224}Ra (^{228}Th と放射平衡にある) を利用して決定しておいた。)

2.7.2 希塩化バリウム水溶液による溶出実験

Joachimsthal 産閃ウラン鉱について、希塩化バリウム水溶液による溶出実験を行なった。
共栓付三角フラスコに鉱物粉末78 mgと0.0008 M 塩化バリウム水溶液50 mlを入れ、密封したものを5組用意した。室温(恒温室内)で、マグネチックスターラーで穏かに攪拌しつつ溶出を行なった。予定の溶出時間(2.9~32.9日)に達する毎にいずれか1組について攪拌を停止し、鉱物粉末を分別除去し、母液中のウラン、トリウム、ラジウムについて

同位体の定量と同位体比の測定を行なった。
分析方法は、閃ウラン鉱についての希塩酸による溶出実験で用いた方法にほぼ同じである。ただし、ウランの溶出量は少なく、 γ 線スペクトロメトリーによつて定量することはできなかつたので、 α 線スペクトロメトリーにより定量した。その際の検出効率を、既知量のウランを試料皿上にマウントして調製した線源を用いて決定した。

第 3 章

結果 と 考察

§ 3.1 結果

鉍物の分析の結果を Table 3 ~ 6 に, 溶出実験の結果を Table 7 ~ 11 および Fig. 12 に示す。表中に示された誤差は, 放射能測定 of 統計誤差で標準偏差である。表中に誤差が示されていない場合は, ウラン, トリウム, ラジウムに関するデータについては誤差 (標準偏差) は 5% 以内, アクチニウムに関するデータについては誤差は 10% 以内である。

§ 3.2 鉍物中での放射性系列核種の放射平衡

Table 3 と 4 に示すように, 27 の閃ウラン鉍試料では, ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra の放射能が誤差範囲で等しい。また, $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比も誤差範囲で放射平衡の場合の 1 に等しい。鉍物中においてウラン系列核種およびアクチニウム系列核種の放射平衡が成立していると仮定した場合, ^{238}U と ^{235}U の同位体存在度・

Table 3. Analysis for uranium, thorium and radium in uraninite from Cornwall

Element	Activity ratio		Content (dpm/g)	
U	U(IV)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.98 ± 0.01	^{238}U $(3.05 \pm 0.06) \times 10^5$
	U(VI)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.05 ± 0.01	^{238}U $(1.36 \pm 0.03) \times 10^5$
	U(total) ^a	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.00 ± 0.02	^{238}U $(4.41 \pm 0.07) \times 10^5$
	U(total) ^b	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.00 ± 0.01	^{238}U $(4.81 \pm 0.07) \times 10^5$
Th		$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.93 ± 0.02	^{230}Th $(4.79 \pm 0.07) \times 10^5$
		$^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.0461 ± 0.0009	
		$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	< 0.0001	
Ra		$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.0463 ± 0.0005	^{226}Ra $(4.60 \pm 0.12) \times 10^5$

^a Calculated data from the data of U(IV) and U(VI)

^b Observed data

Table 4. Analysis for uranium, thorium and radium in uraninite from Joachimsthal

Element	Activity ratio		Content (dpm/g)	
U	U(IV)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.97 ± 0.01	^{238}U $(2.54 \pm 0.04) \times 10^5$
	U(VI)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.04 ± 0.01	^{238}U $(2.06 \pm 0.03) \times 10^5$
	U(total) ^a	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.00 ± 0.02	^{238}U $(4.60 \pm 0.05) \times 10^5$
	U(total) ^b	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.00 ± 0.01	^{238}U $(4.56 \pm 0.05) \times 10^5$
Th		$^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.0459 ± 0.0005	^{230}Th $(4.53 \pm 0.05) \times 10^5$
		$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	< 0.0001	
Ra		$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.0451 ± 0.0006	^{226}Ra $(4.62 \pm 0.10) \times 10^5$

^a Calculated data from the data of U(IV) and U(VI)

^b Observed data

Table 5. Analysis for uranium, thorium and radium in samarskite from Sierra de Aconchi.

Element	Activity ratio	Content (dpm/g)
U(IV)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 0.99±0.01	^{238}U (1.37±0.02)×10 ⁵
U U(VI)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 0.98±0.01	^{238}U (7.10±0.13)×10 ³
U(total) ^a	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 0.99±0.01	^{238}U (1.44±0.02)×10 ⁵
Th	$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 0.027±0.001	^{230}Th (1.47±0.04)×10 ⁵
	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 1.01±0.04	^{232}Th (3.98±0.04)×10 ³

^a Calculated data from the data of U(IV) and U(VI)

Table 6. Analysis for uranium, thorium and radium in euxenite from Canon City

Element	Activity ratio		Content (dpm/g)	
U(IV)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.24 ± 0.01	^{238}U	$(1.42 \pm 0.02) \times 10^4$
U U(VI)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.95 ± 0.01	^{238}U	$(6.30 \pm 0.09) \times 10^4$
U(total) ^a	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.00 ± 0.02	^{238}U	$(7.72 \pm 0.09) \times 10^4$
Th	$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.104 ± 0.02	^{230}Th	$(7.81 \pm 0.2) \times 10^4$
	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	0.98 ± 0.02	^{232}Th	$(8.1 \pm 0.2) \times 10^3$
Ra	$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.102 ± 0.06		

^a Calculated data from the data of U(IV) and U(VI)

Table 7. Conditions and analytical results of leaching experiments on uraninite from Cornwall

Leaching conditions				
Sample weight	0.80 g	0.79 g	0.49 g	
Leaching solution	0.01 M HCl	0.1 M HCl	0.1 M HCl	
Volume of solution	20 ml	20 ml	300 ml	
Temperature	room temp.	room temp.	room temp.	
Time of leaching	10 min	10 min	10 min	
Activity ratios and amounts of leached nuclides				
U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.13 ± 0.01	1.07 ± 0.01	1.09 ± 0.01
	^{238}U (dpm)	2.2×10^3	9.3×10^3	4.8×10^3
Th	$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$			0.98 ± 0.03
	$^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$			0.0492 ± 0.0014
	^{230}Th (dpm)	3.7	1.47×10^2	6.1×10^3
Ra	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$		0.0484 ± 0.0009	0.0492 ± 0.0010
	^{226}Ra (dpm)	3.3×10^2	1.63×10^2	7.2×10^3

Table 8. Conditions and analytical results of leaching experiments on uraninite from Joachimsthal

Leaching conditions				
Sample weight	0.50 g	0.122 g	0.48 g ^a	
Leaching solution	0.1 M HCl	0.1 M HCl	0.1 M HCl	
Volume of solution	120 ml	35 ml	120 ml	
Temperature	room temp.	room temp.	room temp.	
Time of leaching	4 min	6 min	4 min	
Activity ratios and amounts of leached nuclides				
U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.23±0.01	1.26±0.01	0.99±0.01
	^{238}U (dpm)	7.1×10^3	1.68×10^3	1.97×10^3
Th	$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	1.18±0.03		0.91±0.07
	$^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.0583±0.0014	0.0538±0.0010	0.062±0.003
	^{230}Th (dpm)	3.8×10^3	1.27×10^3	6.6×10^2
Ra	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.0407±0.0009	0.0371±0.0005	0.0424±0.0005
	^{226}Ra (dpm)	2.0×10^4	5.2×10^3	2.7×10^4
Ac	^{227}Ac (dpm)	7.7×10^2	1.63×10^2	1.33×10^3

^a Heated sample

Table 9. Conditions and analytical results of leaching experiments on samarskite from Sierra de Aconchi

Leaching conditions				
Sample weight	5.0 g	1.85 g		
Leaching solution	0.1 M HCl	1 M HCl		
Volume of solution	20 ml	20 ml		
Temperature	room temp.	80° C		
Time of leaching	10 min	10 min		
Activity ratios and amounts of leached nuclides				
U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	1.00 ± 0.01	0.99 ± 0.01	
	^{238}U (dpm)	4.4×10^3	2.9×10^3	
Th	$^{234}\text{Th}/^{230}\text{Th}$		1.10 ± 0.03	
	$^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$		0.0533 ± 0.0025	
	$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.0084 ± 0.0010		0.0115 ± 0.0005
	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$			1.65 ± 0.10
	^{230}Th (dpm)	8.3×10^2		2.2×10^3
Ra	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.048 ± 0.003	0.0459 ± 0.0010	
	^{226}Ra (dpm)	9.7×10^3	3.7×10^3	

Table 10. Conditions and analytical results of leaching experiments on euxenite from Canon City

Leaching conditions			
Sample weight	10.0 g	5.0 g	
Leaching solution	0.1 M HCl	0.1 M HCl	
Volume of solution	110 ml	20 ml	
Temperature	50° C	room temp.	
Time of leaching	100 hr	10 min	
Activity ratios and amounts of leached nuclides			
U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.87 ± 0.01	0.95 ± 0.02
	^{238}U (dpm)	2.5×10^4	1.3×10^3
Th	$^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	0.180 ± 0.004	0.215 ± 0.007
	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	1.15 ± 0.06	1.48 ± 0.07
	^{230}Th (dpm)	1.4×10^4	4.7×10^2
Ra	$^{224}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.29 ± 0.02	0.38 ± 0.03
	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$	0.053 ± 0.005	0.064 ± 0.007
	$^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$		1.24 ± 0.11
	^{226}Ra (dpm)	2.6×10^4	2.4×10^3

Table 11. The activity ratios and the amounts of nuclides leached from the Joachimsthal uraninite with 0.0008 M BaCl₂ solution

Time of leaching (days)	Activity ratio	Amount of leached nuclides (dpm)
2.9	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 0.0578±0.0009	^{226}Ra (1.72±0.04)×10 ³
6.9	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 0.0500±0.0009	^{226}Ra (2.10±0.04)×10 ³
11.9	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 0.0472±0.0013	^{226}Ra (2.75±0.09)×10 ³
20.9	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 0.0457±0.0009	^{226}Ra (3.77±0.10)×10 ³
32.9	$^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 0.0421±0.0009	^{226}Ra (4.01±0.06)×10 ³
32.9	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 1.04±0.02	^{238}U (2.62±0.08)×10
32.9		^{230}Th <5

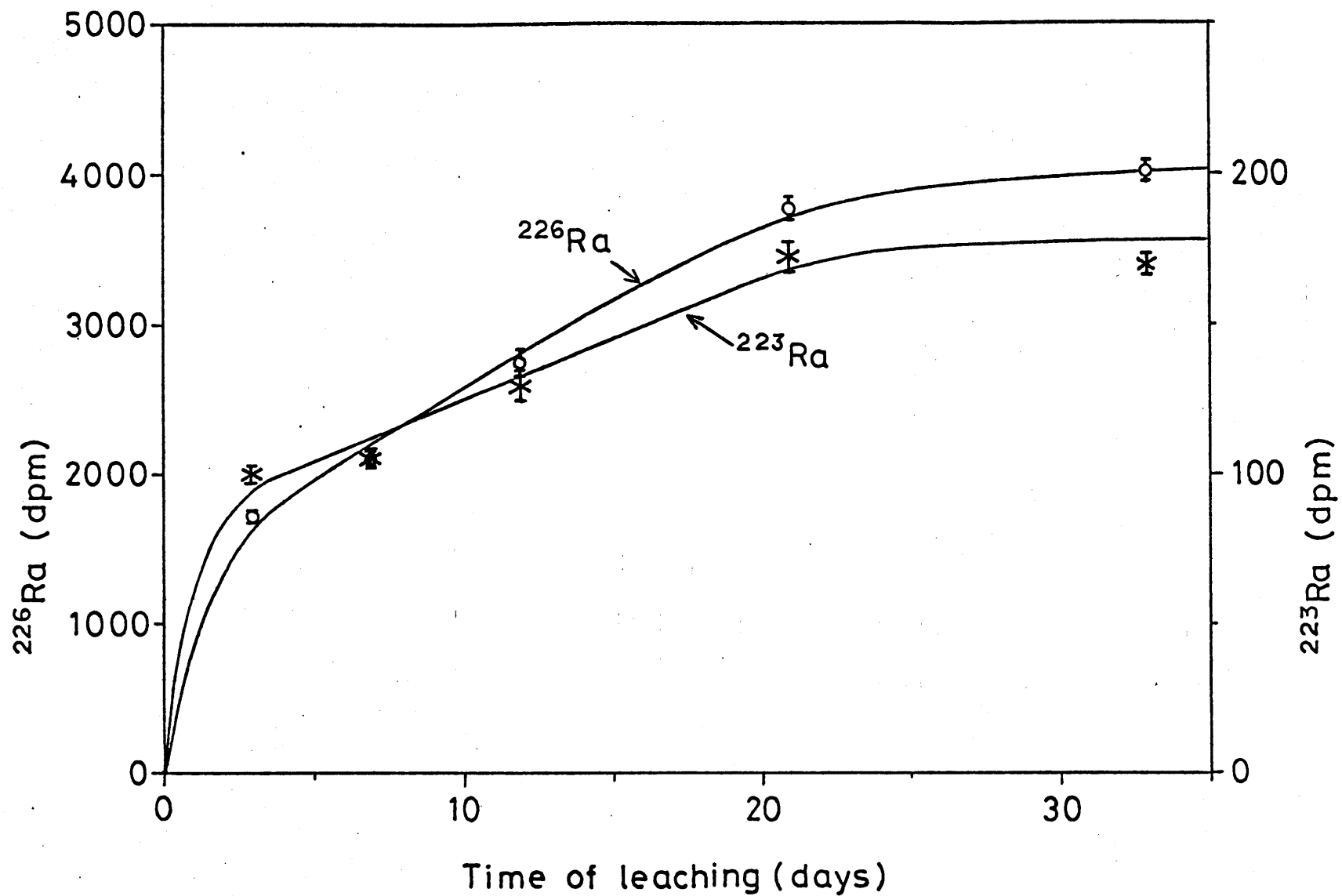


Fig.12 Amounts of ^{226}Ra and ^{223}Ra leached from the Joachimsthal uraninite with 0.0008 M BaCl_2 solution

壊変定数および分岐率から、 $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 、 $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、それぞれ0.0454、0.0461と計算される。閃ウラン鉱試料についての $^{227}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 、 $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比の実測値は、計算値によく一致している。以上の結果から判断して、閃ウラン鉱試料においてはウラン系列核種およびアクチニウム系列核種は放射平衡にあると推定される。

Table 5と6に示すように、サマルスキー石試料、ユークセン石試料において、 ^{238}U と ^{230}Th の放射能が誤差範囲で等しい。また $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射能比が、誤差範囲で放射平衡の場合の1に等しい。これらの事実から、サマルスキー石試料、ユークセン石試料においても、放射性系列核種は、放射平衡にあるものと推定される。ユークセン石試料については、その粉末をプラスチック製容器に詰めてγ線スペクトルを測定し、得られたスペクトルを解析して $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比を見積もった。見積もられた $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 放射能比は、

0.102 ± 0.06 であり、 α 線スペクトロメトリーにより決定された $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 放射能比(0.104 ± 0.04)に誤差範囲で等しい。この測定結果も、ユークセン石試料中での放射性系列核種の放射平衡の成立を支持している。

§ 3.3 化学的溶出と α 反跳による溶出

一般に、鉱物中の核種は、溶液の鉱物に対する化学作用により溶液中に溶出する。 α 壊変によつて生成する核種については、もう一つの溶出過程がある。すなわち、 α 壊変によつて生成する核種は、 α 反跳により鉱物の表面から直接溶液中に放出されることによつて溶出する^(1), 25)。 α 反跳により溶出する核種の放射能 A は、次式で表わせる^(1), 25)。

$$A = \frac{1}{4} L S \rho a_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad \dots (1)$$

こゝで、 L は、鉱物中でのその核種の α 反跳の飛程、 S と ρ は、それぞれ鉱物の表面積と密度、 a_0 は、鉱物 1 g あたりに含まれるその核種の親核種の放射能、 λ は、その核種の壊変定数、 t は、 α 反跳によりその核種が溶液中にあるいは鉱物表面に蓄積される時間である。放射性系列核種の放射平衡が成立している鉱物の場合、鉱物中にもともと含まれていたその核種の放射能 A_0 は、鉱物の体積を V とすれ

ば次式で与えられた。

$$A_0 = V \rho a. \dots \dots \dots (2)$$

したがって、 α 反跳により溶出する放射能の全放射能に対する割合は

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1}{4} L \frac{S}{V} (1 - e^{-\lambda t}) \dots \dots \dots (3)$$

となる。 S/V は、試料とする鉱物によって決まる値で核種には関係しない。 L は、核種によってそれ程違わない(せいぜい2倍程度である)。したがって、限られた時間で溶出を行なう場合、 α 反跳による溶出の寄与は、飽和係数 $1 - e^{-\lambda t}$ に大きく依存し、短半減期の核種の方が、 α 反跳による溶出の寄与が大きいいことがわかる。

Joachimsthal産閃ウラン鉱について行なった希塩化バリウム水溶液による溶出実験は、 α 反跳による溶出の寄与がどの程度になるかを見積もるために行なった実験である。本研究で測定した最も半減期の短い核種の一つで、

^{227}Th の α 壊変で生成する ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11.434$ 日) に着目した。この溶出実験では、鉱物を細粉としてからただちに溶出を開始 ($t=0$) し、 ^{223}Ra の半減期の数倍となるまで溶出を続けた。この条件では、 ^{223}Ra の溶出については、化学的過程による溶出の寄与に加えて α 反跳による溶出の寄与があることが予想される。一方、半減期 1600 年の ^{226}Ra については、この溶出時間内に壊変によって生成する原子数はごくわずか (全体の 10^4 以下) で、 α 反跳による溶出の寄与は、化学的過程による溶出の寄与に比べ無視される。つまり、化学的過程により溶出する ^{226}Ra 、 ^{223}Ra に、 α 反跳により溶出する ^{223}Ra がつけ加わった形が予想される。化学的過程により溶出するラジウムについて $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 同位体比 (本研究では放射能比の形で測定されている) は鉱物中での同位体比と大きな差はないと考えられるので、 α 反跳による ^{223}Ra の溶出の寄与をみるための一つの目安は、溶出液中の $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 同位体比が、

鉍物中のその値よりどの程度大きいかがである。

Table II に示されているように、 $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$

同位体比は、溶出時間が 2.9 日の時は鉍物中

の同位体比の約 20% 増となっているが、溶出

時間とともに次第に減少し、溶出時間が 32.9

日の時は鉍物中の同位体比より小さくなって

いる。 ^{223}Ra の溶出について、 α 反跳による溶

出の寄与が、化学的過程による溶出の寄与と

同程度であると仮定すると、(1) 式からわか

るように、 ^{223}Ra の溶出量は、実験の全期間に

わたって増加するはずである。しかし、Fig. 12

からわかるように実際にはこのようになって

いない。すなわち、2.9 日と 32.9 日の溶出量

を比べると、増加はほとんど認められない。

以上の観測から、希塩化バリウム水溶液によ

る溶出実験において、 ^{223}Ra の溶出について、

α 反跳による溶出の寄与は、化学的過程によ

る溶出の寄与に比べて小さいことがわかる。

希塩化バリウム水溶液による溶出実験は、

溶出時間が長く α 反跳による溶出の寄与が大

きくなる条件であった。しかし、 ^{223}Ra の溶出について上記の結果を得た。希塩酸による短時間の溶出実験では、鉍物を細粉としてから溶出を終了するまでの時間(約1時間)は、測定した核種の半減期よりはるかに短いので、 α 反跳による溶出の寄与は、化学的過程による溶出の寄与に比べ無視しうる。ゆえに、希塩酸による短時間の溶出実験で観測される同位体の挙動の相違(同位体の分別)は、鉍物中での同位体の存在状態の相違に起因するものである。

§ 3.4 加熱処理の効果

放射性鉍物は、メタミクト状態と呼ばれる非晶質の状態にある場合が多い。メタミクト状態にある鉍物を加熱すると結晶性を回復することが知られている。一般に、閃ウラン鉍のX線回折パターンは、回折線の強度が弱くまた幅が広くて明瞭ではないが、二酸化ウラン(UO_2)の面心立方構造を示す。閃ウラン鉍を加熱処理してX線回折パターンの変化を調べた研究^{26), 29)}では、加熱処理により回折線が鋭くなることが観察されている。これらの事実から、閃ウラン鉍の UO_2 構造には無秩序さがあること、また無定形の相が存在することが指摘されている。Berman²⁶⁾は、加熱処理した閃ウラン鉍のX線回折パターンについて研究している。彼は、窒素気流下 $550^{\circ}C$ で加熱した場合、4~5時間で明らかにX線回折パターンの変化があることを観測している。加熱処理により UO_2 結晶の格子定数が減少することを見出したが、 $550^{\circ}C$ 加熱の場合、

24時間以内にその減少は止まった。試料によつては、加熱処理により UO_2 構造を示すパターンのほか U_3O_8 構造を示すパターンが現われることを観測している。

Table 8で、第1、第2の欄(加熱処理していない試料についての溶出実験の結果)と最後の欄(加熱処理した試料についての溶出実験の結果)を比較してわかるように、加熱処理によつてJoachimsthal産閃ウラン鉱から溶出するウランとトリウム量は減少し、逆にラジウムとアクチニウム量は増加している。加熱処理は $800^{\circ}C$ で1時間行なつたが、この加熱処理により、構造に無秩序性を有していた試料鉱物は、結晶性を回復し、秩序正しい構造になつていっていると考えられる。この再結晶の過程で、ウラン原子とトリウム原子は結晶格子に組み込まれ、一方ラジウム原子とアクチニウム原子は結晶から排除されてやくなるのである。この結果として、ウランとトリウムは溶出し難くなり、ラジウムとア

クチニウムは溶出し易くなると推定される。
 この考へは、イオン半径の比較からも支持さ
 れる。鉍物中の微量成分は、そのイオンの電
 価が主成分元素のイオンの電価に等しい時、
 またそのイオン半径が主成分元素のイオン半
 径に近いほど、鉍物の結晶格子に組み入れら
 れやすいことはよく知られている。閃ウラン
 鉍は、化合物としてはウランの酸化物であり、
 トリウム、アクチニウム、ラジウムは、その
 中に含まれる微量成分である。ウランは閃ウ
 ラン鉍中で4価または6価の陽イオンとして
 存在する。 U^{4+} 、 U^{6+} のイオン半径は、それ
 ぞれ 0.97 \AA 、 0.80 \AA である。トリウム原子、
 アクチニウム原子、ラジウム原子は、それぞ
 れ4価、3価、2価の陽イオンの形で閃ウラ
 ン鉍中に存在すると考えられる。 Th^{4+} のイオ
 ン半径(1.02 \AA)は、 U^{4+} のイオン半径に近
 い。実際に ThO_2 は UO_2 と同形である。 Ra^{2+}
 と Ac^{3+} のイオン半径は、それぞれ 1.43 \AA 、
 1.18 \AA であり、 U^{4+} のイオン半径に比べかな

り大きい。

Table 8 に示されているように、加熱処理によつて溶出液中の $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比が変化していることがわかる。加熱処理していない試料については、溶出液中で $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比は 1.26 と 1.23 と明らかに放射平衡の値 1 より大きく、 ^{234}U が ^{238}U より優先的に溶出している。ところが、加熱処理後では、 $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比は 0.99 ± 0.01 となつており、溶出過程での ^{234}U と ^{238}U との挙動の相違は観測されない。このような観測結果は既に Chalov's (4,5) により報告されている。加熱処理後 ^{234}U と ^{238}U の溶出過程での挙動の相違が観測されないのは、加熱処理による再結晶の過程で ^{238}U と ^{234}U の存在状態の相違が解消したためと推定される。

Table 8 からわかるように、加熱処理後においても、溶出液中の $^{223}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ 放射能比、 $^{227}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$ 放射能比は、鉱物中でのそれらの値に等しくなっていない。これは、溶出実験

を行なった時点において、 ^{223}Ra と ^{226}Ra の間、 ^{227}Th と ^{230}Th の間に、加熱処理した鉱物中での存在状態の相違があることを示している。 ^{227}Th ($T_{1/2} = 18.718$ 日) については、加熱終了から溶出終了までの時間が約3時間あり、その間に ^{227}Ac の壊変で生成する ^{227}Th の量が、溶出量に比べ無視できないため、加熱処理直後において ^{230}Th と ^{227}Th の存在状態が同じになっ
ていないとはいえない。しかし、 ^{223}Ra と ^{226}Ra については、加熱処理によっても完全には存在状態の相違は解消されていない。

§ 3.5 鉱物中のウラン同位体の酸化状態

鉱物中のウラン同位体の酸化状態については、これまでいくつかの報告がある。以下の説明で γ_4 , γ_6 , γ_2 はそれぞれ鉱物中の4価ウラン, 6価ウラン, 全ウランについての $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比を示す。

Chalov と Merkulova^{3), 9)} は、多数の鉱物試料について4価ウラン, 6価ウラン, 全ウランの $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比を測定した。天然ウラン酸化物である閃ウラン鉱とウラニウムフラックの試料では、 $\gamma_4 < \gamma_2 < \gamma_6$ の関係が常に成立していた。一方、ウランを副成分として含有している鉱物では、主に $\gamma_4 = \gamma_2 = \gamma_6$ の関係が見出された(少数の試料は、 $\gamma_4 < \gamma_2 < \gamma_6$ の関係を示した)。

Kolodny と Kaplan¹⁰⁾ は、海産リン灰岩中のウランについて研究した。彼らは、試料中の全ウランと4価ウランについて含有量と $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比を決定し、6価ウランの含有量と $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比を計算した。その結果、一

方の酸化状態のウランのみを含有する試料を除く全試料について、 $\gamma_4 < \gamma_2 < \gamma_6$ の関係を見出した。彼らは、「鉱物中では、 ^{239}U は 6 価ウランに濃縮する」という仮説を確認したとしている。

Rao 3¹⁾ の閃ウラン鉱とサマルスキー石 (各 1 試料) についての研究でも、6 価ウランへの ^{239}U の濃縮が示唆された。

最近 Bogdanov 3⁸⁾ は、閃ウラン鉱、カルノー石、褐簾石、ウラノトール石中の 4 価ウラン、6 価ウラン、全ウランの $^{239}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比の測定を行なっている。その結果は、Chalov と Merkulova が見出したのと同様に、閃ウラン鉱については、 $\gamma_4 < \gamma_2 < \gamma_6$ 、褐簾石については、 $\gamma_4 = \gamma_2 = \gamma_6$ であった。しかしカルノー石については、 $\gamma_4 > \gamma_2 > \gamma_6$ という結果を得た。(ウラノトール石は、6 価のウランしか含有してなかった。)

Table 3 と 4 に示すように、本研究で分析した閃ウラン鉱は、 $\gamma_4 < \gamma_2 < \gamma_6$ の関係を示し

ており、ChalovとMerkulova, Bogdanov'sの結果に一致している。Table 5に示すように本研究で分析したサマルスキ-石は、 $\gamma_4 = \gamma_2 = \gamma_6$ の関係を示しており、ChalovとMerkulovaがウランを副成分として含有している鉱物について見出した関係と同じである。

本研究で分析したユークセン石は、Table 6に示すように、 $\gamma_4 > \gamma_2 > \gamma_6$ の関係を示している。この観測は、Bogdanov'sが分析したカール-石とともに、 $\gamma_4 > \gamma_2 > \gamma_6$ という関係を持つ鉱物の最初の観測例である。そして、この観測は、KolodnyとKaplanが確認したとする「238Uは、鉱物中で6価ウランに濃縮する」という仮説が、常には成立しないことを示している。

§ 3.6 溶出過程における同位体の分別

溶出実験の結果 (Table 7~10) と鉍物の分析の結果 (Table 3~6) の比較からわかるように、希塩酸で短時間溶出を行なった時、溶出液中の同位体比は、鉍物中の同位体比と異なっており、溶出過程において同位体間に挙動の相違 (同位体の分別) が起こっている。

(a) トリウム同位体

$^{228}\text{Th} / ^{232}\text{Th}$ 放射能比は、サマルスキー石についての溶出実験の結果では 1.65 であり、ユークセン石についての溶出実験の結果では 1.15 と 1.48 であり、 ^{228}Th が、その親核種であり同位体でもある ^{232}Th に比べ優先的に溶出したことを示している。同様の結果を Stark²⁾ は、モナズ石、閃ウラン鉍についての希硝酸による溶出実験で得ている。彼の行なった実験では、 ^{228}Th は ^{232}Th に比べ、モナズ石からは 1.4~1.9 倍、閃ウラン鉍からは 2.1~6.8 倍溶出した。

溶出したトリウムについての $^{227}\text{Th} / ^{230}\text{Th}$ 放

射能比は、得られた²²⁷Thの値も鉱物中のその比より大きく、²²⁷Thが²³⁰Thより優先的に溶出したことを示している。

²³⁴Th/²³⁰Th放射能比については、実験の章で述べたように、γ線スペクトルの解析の困難さから、確度についていくらかの不確かさがある。この不確かさは、5%程度以下と見積もられたので、加熱処理していない

Joachimsthal 産閃ウラン鉱についての溶出実験で得られた²³⁴Th/²³⁰Th放射能比 (1.18 ± 0.03) は、この鉱物試料から、²³⁴Thが²³⁰Thより優先的に溶出したことを示している。他の鉱物試料についての溶出実験で得られた²³⁴Th/²³⁰Th放射能比も、²³⁴Thが²³⁰Thより優先的に溶出した可能性を示している。

(b) ラジウム同位体

希塩酸による溶出実験で得られた²²³Ra/²²⁶Ra放射能比は、0.0371から0.0492の範囲にあり、この値は、試料鉱物中の²²³Ra/²²⁶Ra放射能比の0.80から1.07倍である。Starik²⁾は、閃ウ

ラニ鉍についての溶出実験において、本研究で観測されたのよりかなり大きい ^{223}Ra と ^{226}Ra との分別を観測している。すなわち、希硝酸で溶出した時の溶出液中の $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 同位体比は、鉍物中のその値の2~5倍であった。しかし、彼の実験条件では、溶出時間は7日であるため、 ^{223}Ra については、 α 反跳による溶出の寄与が大きい可能性がある。

$^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 放射能比は、ユークセ石についての溶出実験で得られたのみである。その値は、 1.24 ± 0.11 であり、 ^{224}Ra は、 ^{228}Ra より優先的に溶出したのかもしれない。この実験は、 α 反跳による ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3.86$ 日)の溶出を最小限にするため、鉍物の粉砕後ただちに短時間の溶出を行なったものである。同様の条件で、Zaborenko¹²⁾らは、モナズ石について溶出実験を行ない、溶出したラジウムについての $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 同位体比と鉍物中のその比と比較した。その結果、 ^{224}Ra は、 ^{228}Ra に比べ1.0~1.1倍溶出したというデータを得たが、誤

差範囲 (10 ~ 20%) では, ^{224}Ra と ^{228}Ra の溶出過程での挙動の相違を認めなかった。

(C) ウラン同位体

本研究の結果では, 溶出したウランについての $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射能比 (γ_L) は, 3種類の鉱物についてそれぞれ異なった結果を得た。すなわち, 閃ウラン鉱については, $\gamma_L > 1$, サマルスキー石については, $\gamma_L = 1$, ユークセン石については, $\gamma_L < 1$ である。閃ウラン鉱については, Chalov と Merkulova³⁾ の溶出実験の結果および Bogdanov⁸⁾ の溶出実験の結果に一致している。サマルスキー石, ユークセン石はともにニオブ・タンタル酸塩鉱物であり, ニオブ・タンタル酸塩鉱物に関する溶出実験は, これまで研究例はない。これまでの研究例での他の種類の鉱物についての溶出実験では, 概して ^{234}U は ^{238}U より優先的に溶出している。これに対し, 本研究でのニオブ・タンタル酸塩鉱物である2つの試料で, ^{234}U の優先的な溶出が観測されなかったことが, 注

§ 3.7 鉍物中のウラン, トリウム, ラジウム同位体の存在状態

希塩酸による短時間の溶出実験において観測された同位体の分別は、鉍物中における同位体の存在状態の相違に起因している。本研究の結果、系列の親核種である同位体とその娘核種である同位体の間、すなわち ^{238}U と ^{234}U , ^{232}Th と ^{228}Th の間に鉍物中での存在状態の相違があることが確認された。系列の親核種である同位体は、鉍物の結晶の時以来鉍物に含まれているのに対し、系列の娘核種である同位体は、鉍物の結晶後生成するホットアトムであるので、この両者の間の存在状態の相違は、当然予想されるところである。また、本研究の結果、放射作壊変により生成する娘同位体同志の間、すなわち ^{234}Th と ^{230}Th , ^{227}Th と ^{230}Th , ^{226}Ra と ^{223}Ra , ^{224}Ra と ^{228}Ra の間に鉍物中での存在状態の相違があることが明らかになった。観測された同位体の分別は、鉍物中における同位体の存在状態の相違が次の要因

の結果であるとして、よく説明できる。その要因とは、(1) α 反跳による損傷、(2) アニールング効果、(3) ^{238}U と ^{234}U の酸化状態の相違である。

3.7.1 α 反跳による損傷

原子核が α 壊変する時、生成核と α 粒子について運動量保存の法則が成立し、生成核は反跳 (α 反跳) する。 α 反跳エネルギー E_R は、次式で与えられる。

$$E_R = \frac{m_\alpha}{M_R} E_\alpha$$

ただし、 M_R は生成核の質量、 m_α は α 粒子の質量、 E_α は α 粒子のエネルギーである。天然放射性系列核種の場合は、 α 反跳エネルギーは 100 keV 程度である。 α 反跳核は、固体中にある場合、電子や原子核と衝突を繰り返して運動エネルギーを失い静止する。 α 反跳核が通過した跡 (α 反跳トラック) は、固体中に放射線損傷を受けた領域として残る。 α 反跳核が静止後固相内の結晶格子の乱れに置かれる

ニとは、StoneとPillinger²⁸⁾の ^{237}Np ×スバウ
アースペクトルに関する研究により示唆され
ている。α反跳核により生じた放射線損傷を
受けた領域は、固体中の他の部分より反応性
に富み、適当なエッチング溶液で処理すると
エッチピットとして観測できることが知られ
ている²⁹⁾。Katcoff³⁰⁾は、このエッチピット
の長さがα反跳エネルギーに依存することを見
出した。以上のα反跳トラックに関する研
究結果から、筆者は、次の仮説を得た。すな
わち、生成の過程において、鉱物中に、より
はなほだしい損傷を与えた同位体の方が、よ
り小さい損傷を与えた同位体に比べ、優先的
に溶出する。同位体原子のまわりの損傷の程
度は、おおよそ、その原子の生成過程で放出
されたα反跳エネルギーの総和に比例すると
考えられる。大ざっぱには、その原子の生成
過程で起こったα反跳の回数に比例すると考
えられる。ここでいうα反跳エネルギーの総
和は、その同位体が系列親核種から生成する

までに経た何回かのα壊変の際のα反跳エネルギーを合計したものである。この仮説に基づけば、例えば²²³Raは²²⁶Raに比べ鉍物から優先的に溶出する。なぜなら、²³⁵Uから²²³Raを生成する過程で放出されるα反跳エネルギーの総和は、²³⁸Uから²²⁶Raを生成する過程で放出されるα反跳エネルギーの総和に比べ、約15%大きいからである。Rを、同位体原子の溶出した個数の鉍物中に含まれる個数に対する比とすると、上記の仮説から次の関係が予測される。(Fig. 13参照のこと)

$$R(^{234}\text{U}) > R(^{238}\text{U})$$

$$R(^{228}\text{Th}) > R(^{232}\text{Th})$$

$$R(^{230}\text{Th}) > R(^{234}\text{Th})$$

$$R(^{227}\text{Th}) > R(^{230}\text{Th})$$

$$R(^{223}\text{Ra}) > R(^{226}\text{Ra})$$

$$R(^{224}\text{Ra}) > R(^{228}\text{Ra})$$

溶出実験の結果は、おおむねこれらの関係に一致しており、上記の仮説で説明できる。しかし、いくつかの同位体比は、上記の仮説の

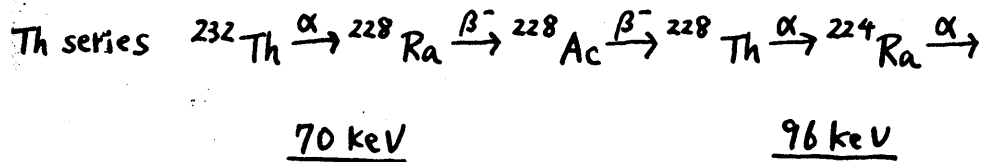
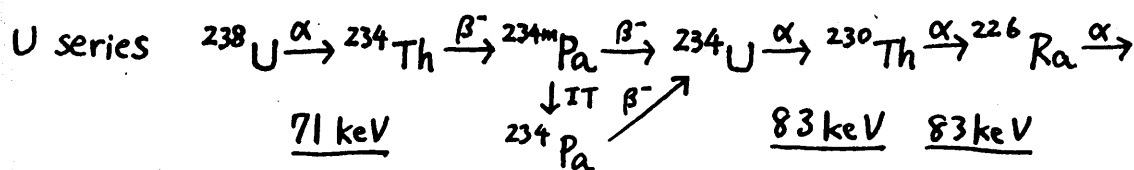
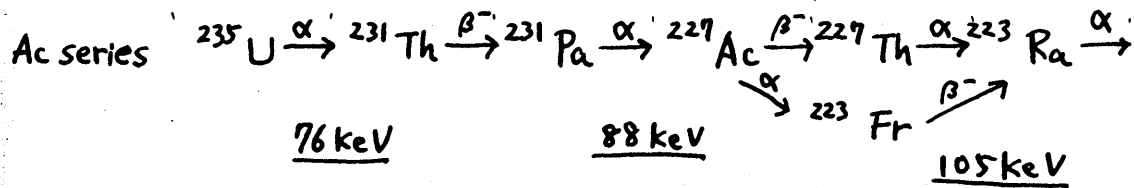


Fig. 13 Alpha-recoil energy

みでは説明できない。以下に説明する他の要因を考へる必要がある。

3.7.2 アニールンク効果

加熱処理していない Joachimsthal 産閃ウラン鉱についての実験の結果 (Table 8) は、予測された関係とは逆の

$$R(^{230}\text{Th}) < R(^{234}\text{Th})$$

$$R(^{223}\text{Ra}) < R(^{226}\text{Ra})$$

という関係を示している。この事実は、天然の条件下で、アニールンクが、鉱物中のウラン、トリウム、ラジウム同位体の存在状態に影響を及ぼすと考へれば、非常によく説明できる。加熱処理した閃ウラン鉱試料についての実験の結果は、アニールンクによってトリウム原子は、閃ウラン鉱の結晶格子に組み込まれ、一方、ラジウム原子は、閃ウラン鉱結晶から排除されることを示唆した。 ^{230}Th 原子も ^{234}Th 原子も生成した直後では、 α 反跳により損傷した領域にあると考へられる。

^{230}Th は、長寿命の同位体であるため、その半減期 (8×10^4 年) 程度の長い期間のうちに、 α -レーリングによって ^{230}Th 原子のまわりの損傷はいくらか回復し、また、 ^{230}Th 原子の一部は結晶格子に組み込まれるであろう。一方、 ^{234}Th は、半減期 24.1日と寿命の短い同位体であり、 α -レーリングの ^{234}Th の存在状態に対する影響があるとは考えられない。したがって、 α -レーリングの作用は、 ^{230}Th に対し、 ^{234}Th よりも溶液の化学作用に対する抵抗力を強め、その結果として、 ^{230}Th は、 ^{234}Th よりも溶出し難くなるのであろう。

^{226}Ra 原子も ^{223}Ra 原子も生成した直後では、鉱物結晶内の α 反跳により損傷した領域にあると考えられる。 ^{223}Ra は、寿命が短く ($T_{1/2} = 11.434$ 日)、 ^{223}Ra 原子は結晶内にそのままとどまると考えられるが、 ^{226}Ra は寿命が長く ($T_{1/2} = 1600$ 年)、その半減期程度の長い期間のうちに、 ^{226}Ra 原子の一部は、次第に移動し、結晶の外へ出て、より安定な位置を得るのであ

らう。Joachimsthal 産閃ウラン鉱の場合、このような位置にある ^{226}Ra 原子は、希塩酸に対して反応性に富み、その結果、Joachimsthal 産閃ウラン鉱を希塩酸で処理した時、 ^{226}Ra は ^{223}Ra より優先的に溶出するのであるう。

サマルスキー石およびユークセン石についての溶出実験の結果から、ウラン、トリウム、ラジウム同位体の存在状態に対する、天然の条件下でのア－リングの影響が示唆される。サマルスキー石およびユークセン石についての溶出実験において、 ^{228}Th の ^{232}Th に対する優先的な溶出が明らかに認められる。それに対して、 ^{234}U の ^{238}U に対する優先的な溶出は観測されていない。 ^{228}Th は、親核種 ^{232}Th から1回の α 壊変と2回の β 壊変を経て生成する。 ^{234}U も、親核種 ^{238}U から1回の α 壊変と2回の β 壊変を経て生成する。前項で説明した仮説のみに基づけば、 ^{228}Th は ^{232}Th より、また、 ^{234}U は ^{238}U より優先的に溶出するはずである。さらに、溶出液中の $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 放射

能比は、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射能比と同程度になるはずである。この予測は、サマルスキー石、ユークセト石についての溶出実験の結果に合致していない。この不一致は、鉱物中の同位体に対するアニーリング効果により、よく説明できる。 ^{234}U が長寿命の同位体 ($T_{1/2} = 2.4 \times 10^5$ 年) であることによる ^{234}U の存在状態に対するアニーリングの影響のため、放射線損傷による ^{238}U と ^{234}U の間の存在状態の相違が小さくなるのであろう。一方、 ^{228}Th は、半減期が1.9年と短く、アニーリングは、 ^{228}Th の存在状態にほとんど影響しないと考えられる。以上の結果として、溶出過程における ^{238}U と ^{234}U との分別は、 ^{232}Th と ^{228}Th との分別より小さくなるのであろう。

最近橋本ら³¹⁾により報告された α 反跳トラックに関する研究は、上記のアニーリングの効果を支持しているかもしれない。彼らは、いくつかの白雲母試料についてエッチングを行ない、観測される α 反跳トラックの長さを

見積もった。見積もられた α 反跳トラックの長さは、餌料によって異なり、225~638 A^oの範囲にあり、L.S.S理論³²⁾から計算された α 反跳飛程(721 A^o)よりかなり短かった。また年代の古い餌料ほど、見積もられたトラックの長さが短い傾向を示した。これらの結果から彼らは、ア-リングによる α 反跳トラックの短縮化の可能性を指摘している。

3.7.3 ²³⁸Uと²³⁴Uの酸化状態の相違

鉱物中のウラン同位体(²³⁸Uと²³⁴U)の酸化状態と溶出過程での²³⁸Uと²³⁴Uとの分別については、既にChalov^{3),4)}およびBogdanov⁸⁾の研究がある。

Chalov^{3),4)}は、多数の閃ウランについての溶出実験と4価ウラン、6価ウランの分析の結果、溶出液中の²³⁴U/²³⁸U放射能比と6価ウランについての²³⁴U/²³⁸U放射能比が正の相関を示したことから、6価ウランの優先的溶出が、溶出過程での²³⁸Uと²³⁴Uとの分別の

原因であることを示唆した。

Bogdanov³⁾ は、閃ウラン鉱、カルノー石、褐簾石、ウラノトール石について、溶出実験を行ない、溶出液中の4価ウラン、6価ウランの定量と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の測定を行ない、それらの鉱物中の4価ウラン、6価ウランの含有量および $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比と比較した。溶出液中の6価ウラン、4価ウラン両方について $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1より大きかったことから、彼らは、6価ウランの優先的溶出が、溶出過程での ^{238}U と ^{234}U との分別の原因であることを否定した。

本研究では、鉱物試料については、4価ウラン、6価ウランを分離し、それぞれ定量と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を測定したが、溶出液については、全ウランについて定量と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の測定を行なった。その結果、鉱物から分離された6価ウランについての $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比(α_1)と溶出液中のウランについて $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比(α_2)に関して次の関

係が見出される。

$\gamma_L > 1$ と $\gamma_B > 1$ (閃ウラン鉱)

$\gamma_L = 1$ と $\gamma_B = 1$ (サマルスキー石)

$\gamma_L < 1$ と $\gamma_B < 1$ (ヨークセン石)

6価ウランの優先的溶出と溶出液中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 非平衡を関連づけられそうである。しかし、Bogdanovの研究から明らかのように、この単純な関連づけには危険がある。実際、閃ウラン鉱とサマルスキー石についての溶出実験の結果は、既に述べた2つの要因すなわち、α反跳による損傷とアニーリング効果により十分説明が可能である。しかしながら、ヨークセン石についての溶出実験の結果は、溶出液中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が、鉱物中でのその比より小さいことを示しており、既に述べた2つの要因では説明不可能である。ヨークセン石の溶出実験では、6価ウランの優先的溶出が、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 非平衡の重要な因子であると考える必要がある。

第 4 章

結 論

鉍物中におけるウラン, トリウム, ラジウム同位体の存在状態について知見を得るため、3種類の放射性鉍物、閃ウラン鉍(2試料)、サマルスキー石(1試料)、ユークセン石(1試料)を試料とし、溶出法による研究を行なった。その結果、放射性系列の親核種とその同位体である娘核種の間(^{238}U と ^{234}U , ^{232}Th と ^{228}Th)に鉍物中における存在状態の相違があることが確認された。更に、放射性壊変で生成する同位体同志(^{234}Th と ^{230}Th , ^{230}Th と ^{227}Th , ^{226}Ra と ^{223}Ra , ^{228}Ra と ^{224}Ra)の間に、鉍物中における存在状態の相違があることが明らかになった。溶出実験の結果は、これらの同位体間の存在状態の相違が、次の要因によるものであるとして、よく説明できた。

(1) α 反跳による損傷

(2) アニオンリング効果

(3) ^{238}U と ^{234}U の酸化状態の相違

謝 辞

子線スペクトルの測定は、東京大学アイソトープ総合センターで行なった。本研究実施にあたり御指導、御助力頂いた奇藤信房名誉教授（東京大学理学部）、富永健教授（東京大学理学部）、佐藤純助教授（明治大学工学部）に深く感謝の意を表す。機会あるごとに議論に加わって下さった東京大学理学部化学教室旧奇藤研究室、富永研究室の方々に感謝の意を表す。

文 献

- 1) Baranov, V.I., Surkov, Yu.A., Vilenskii, V.D.:
Geochemistry, 591-599 (1958).
- 2) Starik, I.E.: Osnovy Radiokhimii, Akad. Nauk SSSR,
Moscow, 1960. (邦訳: 市川富士夫ほか「放射化学の基礎」,
南江堂)
- 3) Chalov, P.I., Merkulova, K.I.: Geokhimiya, 872-876
(1968).
- 4) Chalov, P.I.: At. Energ. 27, 26-31 (1969).
- 5) Chalov, P.I., Tuzova, T.V.: Izv. Akad. Nauk Kirg.
SSR 5, 19-23 (1969).
- 6) Kigoshi, K.: Science 173, 47-48 (1971).
- 7) Umemoto, S.: Variations of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ during the
Fractional Extraction of Minerals. In: Hydrogeochemistry
Vol. 1, Clarke, 1973.
- 8) Bogdanov, R.V., Mokhnatkin, S.A., Kuznetsov, R.A.,
Sergeev, A.S.: Radiokhimiya 20, 617-622 (1978).
- 9) Chalov, P.I., Merkulova, K.I.: Dokl. Akad. Nauk
SSSR 167, 146-148 (1966).
- 10) Kolodny, Y., Kaplan, I.R.: Geochim. Cosmochim. Acta
34, 3-24 (1970).

- 11) Rao, B.L., Parekh, P.P., Das, M.: J. Radioanal. Chem. 33, 67-79 (1976).
- 12) Zaborenko, K.B., Babeshkin, A.M., Kovarenko, I.V.: Radiokhimiya 1, 736-741 (1959).
- 13) 兼岡一郎: 地球年代学, 新実験化学講座10 宇宙地球化学, 丸善 (1976).
- 14) 阪上正信, 橋本哲夫: 日化誌 35, 622-627 (1964).
- 15) Danon, J.: J. Amer. Chem. Soc. 78, 5953-5954 (1956).
- 16) Cabell, M.J.: Can. J. Chem. 37, 1094-1103 (1959).
- 17) 吉野諭吉, 小島益生, 小林豊, 岩井浩一: イオン交換クロマトグラフィー, 実験化学講座続2 分離と精製, 丸善 (1967).
- 18) Guest, R.J., Zimmerman, J.B.: Anal. Chem. 27, 931-936 (1955).
- 19) Dodson, R.W., Forney, G.J., Swift, E.H.: J. Amer. Chem. Soc. 58, 2573-2577 (1936).
- 20) Sill, C.W.: Anal. Chem. 46, 1426-1431 (1974).
- 21) Dodson, R.W., Graves, A.C., Helmholtz, L., Hufford, D.L., Potter, R.M., Povelites, J.G.: Preparation of Foils. In: Miscellaneous Physical and Chemical Techniques of the Los Alamos Project (A.C. Graves and D.K. Froman ed.) McGraw-hill, New York, 1952.
- 22) Wells, R.C.: J. Amer. Chem. Soc. 50, 1017-1022 (1928).
- 23) 畑晋: 稀元素鉱物実験法, 化学実験学第1部9 分析化学I, 河出書房 (1941).

- 24) Fenner, C.N.: Amer. J. Sci. 5th Series 16, 369-381 (1928).
- 25) Branov, V.I., Babeshkin, A.M., Zaborenko, K.B: Zhur. Neorg. Khim. 3, 2200-2209 (1958).
- 26) Berman, R.M.: Amer. Mineral. 42, 705-731 (1957).
- 27) Sidrenko, G.A.: Geochemistry, 26-50 (1958).
- 28) Stone, J.A. Pillinger, W.L.: Phys. Rev. Lett. 13, 200-202 (1964)
- 29) Huang, W.H., Walker, R.M.: Science 155, 1103-1106 (1967).
- 30) Katcoff, S.: Science 166, 382-384 (1969).
- 31) 橋本哲夫, 半田隆, 青柳義昭, 外林武: 第25回放射化学討論会要旨集, 220-221 (1981).
- 32) Linhard, J., Scharff, M.: Phys. Rev. 124, 128- (1961).
- 33) Phair, G., Levine, H.: Econ. Geol. 48, 358-369 (1953).

REPRINT

RADIOCHEM. RADIOANAL. LETTERS 38(3) 159-166 (1979)

ALPHA-RAY SPECTROMETRY OF URANIUM-SERIES
AND THORIUM-SERIES NUCLIDES IN THE GRANODIORITE
REFERENCE MATERIAL GSJ JG-1

A. Kobashi, K. Sato^{*}, J. Sato^{**}, T. Tominaga

Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan

^{*} Earthquake Research Institute, The University of Tokyo,
Yayoi, Tokyo, Japan

^{**} Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Meiji University, Ikuta, Kawasaki, Japan

Received 27 December 1978

参考論文

Alpha-ray Spectrometry of Uranium-series
and Thorium-series Nuclides in the Granodiorite
Reference Material GSJ JG-1

小橋 淺哉

ELSEVIER SEQUOIA S.A.
Lausanne

AKADÉMIAI KIADÓ
Budapest

ALPHA-RAY SPECTROMETRY OF URANIUM-SERIES
AND THORIUM-SERIES NUCLIDES IN THE GRANODIORITE
REFERENCE MATERIAL GSJ JG-1

A. Kobashi, K. Sato^{*}, J. Sato^{**}, T. Tominaga

Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan

^{*}Earthquake Research Institute, The University of Tokyo,
Yayoi, Tokyo, Japan

^{**}Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Meiji University, Ikuta, Kawasaki, Japan

Received 27 December 1978

Accepted 12 January 1979

The geochemical reference rock sample, JG-1 was analyzed for isotopes of uranium (^{238}U and ^{234}U), thorium (^{232}Th , ^{230}Th and ^{228}Th) and radium (^{226}Ra). These nuclides were determined by isotope dilution technique coupled with α -ray spectrometry. The thorium-series members were found to be all in radioactive equilibrium with ^{232}Th . The concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th and ^{226}Ra were observed to be 3.75 ± 0.13 , 3.82 ± 0.14 , 4.43 ± 0.25 and 4.70 ± 0.23 ppm (eq. U), respectively, implying disequilibrium with ^{238}U .

INTRODUCTION

JG-1 is a granodiorite geochemical reference material issued from the Geological Survey of Japan (described by Ando¹). Analytical data for both major and minor elements were compiled by Ando et al.,^{2,3} and K-Ar age of 85 m. y. was given for the sample.² Although eleven data reported for thorium concentration in JG-1 fall in a range of 11.5 ~ 15.6 ppm, with an average value of 13.5 ppm,³ no significant difference is observed between the results from non-destructive γ -ray spectrometry and those from other methods.

However, fourteen data reported for uranium concentration in JG-1 are scattered more widely, ranging from 2 to 5.0 ppm with an average value of 3.4 ppm,³ and a close examination reveals that γ -ray spectrometry tends to give higher values. In current γ -ray spectrometry of rocks, uranium is determined indirectly by measuring γ -rays from ^{214}Bi or ^{214}Pb which are presumably in radioactive equilibrium with ^{226}Ra . The determination of uranium is based on the assumption that ^{226}Ra is in radioactive equilibrium with ^{238}U in samples.

Accordingly, we have measured the isotopic concentrations of uranium (^{238}U and ^{234}U), thorium (^{232}Th , ^{230}Th and ^{228}Th) and radium (^{226}Ra) in order to examine if uranium- and thorium-series nuclides are in equilibrium in JG-1.

EXPERIMENTAL

The $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios were obtained with α -ray spectrometry. The concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th and ^{226}Ra were determined by isotope dilution technique using ^{232}U - ^{228}Th and ^{223}Ra tracers coupled with α -ray spectrometry. Concentrations of ^{232}U and ^{228}Th in the ^{232}U - ^{228}Th tracer solution were calibrated against uranium and thorium solutions which were analyzed gravimetrically. The concentration of ^{226}Ra solution was standardized by using a thorium solution of known $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio in which ^{224}Ra was in equilibrium with ^{228}Th . The concentration of ^{223}Ra tracer was determined by using the standardized ^{226}Ra solution. Chemical separation was performed with a 2-g portion of sample, and salt-free fractions were eventually mounted on stainless steel planchets for measurements. A surface-barrier Si detector with an effective surface of 100 mm² was used for α -ray measurement.

Separation of uranium and thorium

A split of sample was decomposed with $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$, followed by fusion with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.⁴ Uranium and thorium were coprecipitated with hydroxides and were extracted with ethyl acetate,⁵ and the uranium and thorium fractions were then purified by ion-exchange and solvent extraction. Alpha-ray spectrum of the thorium fraction is shown in Fig. 1.

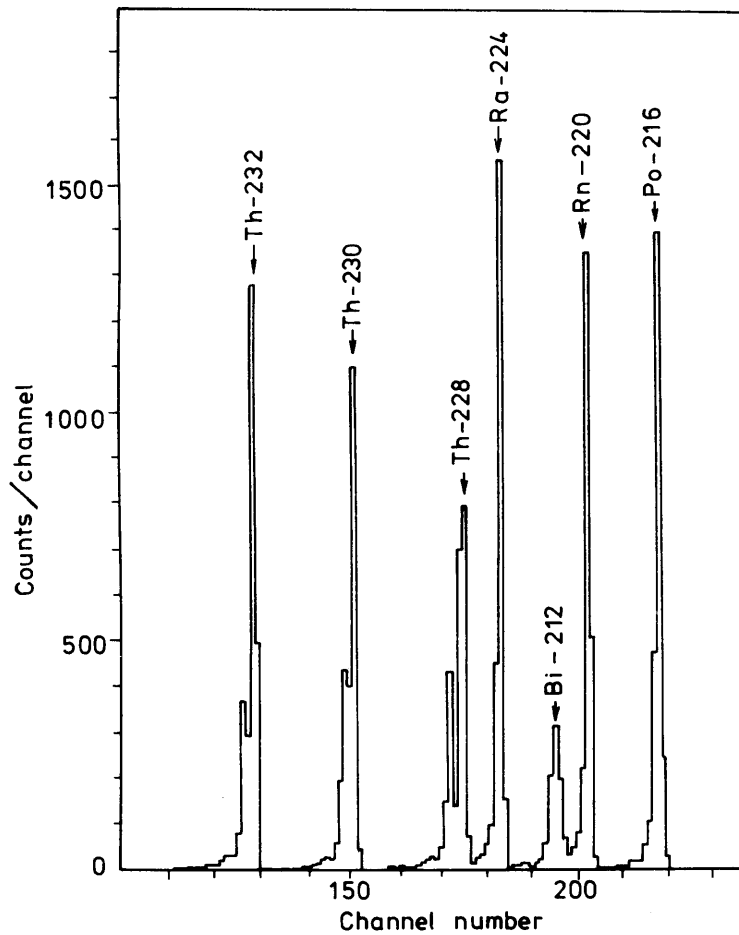


Fig. 1. Alpha-ray spectrum of Th fraction from JG-1 (21670 min)¹⁰

Separation of radium

Separation of radium was first made by modifying the method for gravimetric determination of barium in silicate rocks described by Iwasaki.⁶ Barium sulfate was added to the sample as a carrier, and the mixture was fused with Na_2CO_3 . The barium (radium) fraction was separated from other major constituents by water digestion, sulfate precipitation, carbonate fusion and HCl dissolution. Effective separation of Ra from Ba was achieved by repeating cation-exchange procedure: Ba was first eluted out of a Dowex 50x8 column with 3M HCl and then Ra was eluted with 3 M HNO_3 . Alpha-ray spectrum of the radium fraction is shown in Fig. 2.

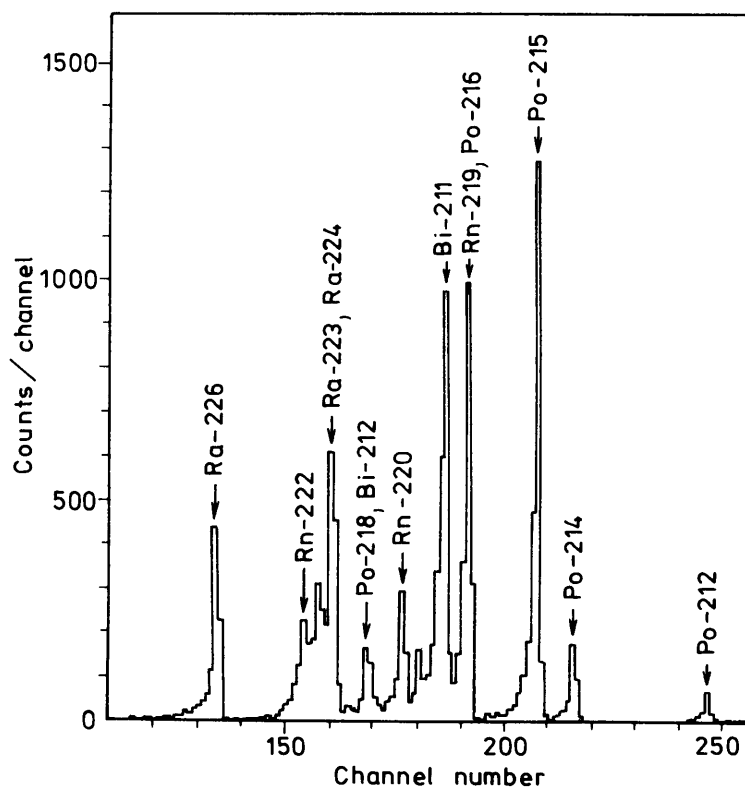


Fig. 2. Alpha-ray spectrum of Ra fraction from JG-1 (5880 min)¹¹

RESULTS AND DISCUSSION

Analytical results are summarized in Table 1. The errors cited in the table represent standard deviations due to counting statistics. The present value for uranium concentration (3.8 ppm) is about 10% larger than the average value (3.4 ppm) reported by Ando et al.,³ and is rather close to that (3.6 ppm) obtained with delayed neutron counting.⁷

It was found that the $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio was unity and the specific activity of ^{228}Ra was equal to those of ^{232}Th and ^{228}Th . This may indicate that thorium-series members are possibly all in radioactive equilibrium with ^{232}Th .

It is seen in Table 1 that the ^{226}Ra concentration obtained in the present work is in agreement with the value obtained with non-destructive γ -ray spectrometry,⁸ and that the specific activity (given in eq. U) of ^{230}Th agrees with that of ^{226}Ra within experimental error. However, the specific activities of ^{238}U and ^{234}U are lower than that of ^{226}Ra . Such observation is consistent with the discrepancy between the values for uranium concentration in JG-1 obtained by the γ -ray spectrometry and by other methods. As for the uranium concentration values in JB-1, a basalt geochemical reference material issued from the Geological Survey of Japan, compiled by Ando et al.^{2,3}, no significant difference is observed between the results obtained by non-destructive γ -ray spectrometry and by other methods. Sato and Sato^{8,9} analyzed JB-1 and NBL-1, a phosphate geochemical standard material issued from New Brunswick Laboratory, and their uranium data are in agreement with those by other methods. These observations are likely to imply that uranium-series members in JG-1 may not be in equilibrium.

✕

TABLE 1
Activity ratios and concentrations of uranium, thorium and radium isotopes in JG-1

Element	Activity ratio	Concentration (ppm)	
		Uranium series (eq. U)	Thorium series (eq. Th)
U	$\left. \begin{array}{l} {}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U} \ 1.05 \pm 0.03 \\ {}^{234}\text{U}/{}^{235}\text{U} \ 1.02 \pm 0.03 \end{array} \right\} 1.04 \pm 0.02$	${}^{238}\text{U}$: 3.75 \pm 0.13	
		${}^{234}\text{U}$: 3.82 \pm 0.14	
Th	$\left. \begin{array}{l} {}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th} \ 0.88 \pm 0.03 \\ {}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{Th} \ 0.87 \pm 0.03 \end{array} \right\} 0.88 \pm 0.02$	${}^{230}\text{Th}$: 4.43 \pm 0.25	${}^{232}\text{Th}$: 15.5 \pm 0.9
			${}^{228}\text{Th}$: 15.3 \pm 1.0
Ra		${}^{226}\text{Ra}$: 4.70 \pm 0.23	${}^{228}\text{Ra}$: 15.3 \pm 0.3 ^x
		4.4 \pm 0.1 ^x	

^xNon-destructive γ -ray spectrometry.⁸

We thank Professor K. Kigoshi, Gakushuin University, for helpful discussion. The present work was financially supported partially by a Grant-in-Aid for Fundamental Scientific Research from the Ministry of Education and by the Institute of Sciences and Technology, Meiji University. A part of this work was carried out at the Radioisotope Centre, the University of Tokyo.

REFERENCES

1. A. Ando, Geochem. J., 1 (1967) 155.
2. A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori, E. Takeda, Geochem. J., 5 (1971) 151.
3. A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori, E. Takeda, Geochem. J., 8 (1974) 175.
4. M. Ishibashi, S. Higashi, Japan Analyst, 5 (1956) 135.
5. R. J. Guest, J. B. Zimmerman, Anal. Chem., 27 (1955) 931.
6. I. Iwasaki, in "Kagaku-jikken-gaku Dai 1-bu 9-kan, Bunseki-kagaku I", Kawade-shobo, Tokyo, 1941.
7. M. W. Rowe, J. M. Herndon, Geochem. J., 10 (1976) 163.
8. J. Sato, K. Sato, Geochem. J., 11 (1977) 261.
9. K. Sato, J. Sato, unpublished data.
10. The intensity of α -rays from ^{228}Th was estimated by subtracting the contribution of the 5.45 MeV component of ^{224}Ra and the tailing (about 1.5%) of its 5.69 MeV component.
11. The intensity of the α -rays from ^{223}Ra was estimated by subtracting the contributions from ^{222}Rn and ^{224}Ra : The contributions from ^{222}Rn and ^{224}Ra were estimated from the spectral lines of ^{214}Po and ^{212}Po , respectively. In order to minimize the correction factor for the decay of ^{223}Ra ($T = 11.435$ d) in the course of the measurement, the radium fraction from JG-1 and reference source for ^{223}Ra were measured in rotation replacing each other.

