

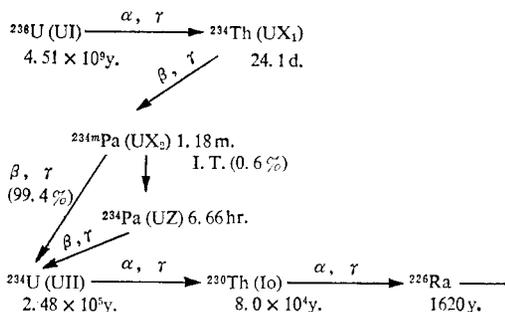
天然における ^{234}U : ^{238}U

梅 本 春 次

岡山大学温泉研究所 化学部門

はじめに

ウランの同位体としては質量数 227 から 240 迄、全ての質量数に対して一つ宛の核種が知られており、この中天然における存在が知られているのは ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U であって、 ^{234}U は ^{238}U の壊変生成物である。ウラン系列の壊変系列の一部は第 1 図の通りであって、 ^{234}U は ^{238}U から 1 回の α 壊変と 2 回の β 壊変の結果生成し、



第 1 図

天然においては ^{238}U との放射平衡に相当する量だけ存在する。原子数比で示した之等核種の存在比 (同位体組成) は $^{234}\text{U} : ^{235}\text{U} : ^{238}\text{U} = 0.0056 : 0.7205 : 99.2739$ であり、この比は永い間全ての天然物質について一定であるとされていた。

ところが CHERDYNTSEV and CHALOV (1955) が ^{234}U が濃縮されている例を schroeckingerite 中に見出し、Starik 等 (1958), BARANOV 等 (1958), CHALOV (1959), SYROMYATNIKOV (1960), THURBER (1962), HILL 等 (1963), ROSHOLT 等 (1963), 阪上等 (1964) 及び梅本 (1964) が各種のウラン鉱物及び其の他の鉱物や岩石からの抽出液、サンゴ礁、天然水について $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ (放射能比) を求め、放射平衡にある時の 1 という値はかえって稀である事が明らかにされた。これらの測定結果は可成り精度に違いがあり、比の値そのものは可成り大きい誤

差を伴う場合があるが、1 という値は稀であるという事は確かと考えられる。

次に $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$ は地球上は勿論、隕石についても一定であるとされていたが、CHERDYNTSEV 等 (1960) は ^{235}U が過剰にある場合を見出したとし、これを超ウラン元素の壊変によって出来た ^{235}U のためと考えた。しかし ^{247}Cm の半減期の再測定と超ウラン元素の宇宙存在度から推定して必ずしも肯定出来ない事であり、 ^{247}Cm そのものの未発見はこの考えを裏書きしており追試の必要があると考えられる。

この様なウランの同位体存在比に関する過去10年間の研究について、測定法 (方法によって精度が著しく異なる) と内容を次に紹介する。

1 $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ の測定法

1-1 α 放射能測定と β 放射能測定による方法

この方法は古く行われた方法で (CHERDYNTSEV 等, 1955; CHALOV, 1959; SYROMYATNIKOV, 1960), 放射化学的に精製した U の α 放射能と β 放射能の測定を行うのである。即ち α 放射能は ^{234}U と ^{238}U (^{238}U による放射能はこれらの和の2%程度であるから重要ではない) によるもので、 ^{234}Th と ^{238}U が放射平衡に達して後の β 放射能は ^{238}U と平衡にある ^{234}Th 及び $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (^{231}Th による β 放射能はこれらの2%程度であり、半減期が短い) による放射能である。即ち α 放射能は ^{234}U と ^{238}U により、 β 放射能は ^{238}U によって与えられるので、 $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ 比を求める事が出来るが、 ^{234}Th は弱エネルギー β 線放射体であるから、 β 線測定の精度を上げるには可成りの努力を必要とする。CHALOV はこの方法の統計誤差を求め測定値につけ加えているが、誤差は $\pm 6 \sim 10\%$ である。

1-2 α 放射能測定とウランの重量測定による方法

上記の方法の β 放射能測定の精度が悪いので、 ^{238}U を重量法で求めたウランの量から算出して β 測定を避けた方法である (STARIK 等, 1958), 即ち一定量のウランによる α 放射能を測定し、標準との比較によって

$^{234}\text{U}:$ ^{238}U を求める。この方法は改良と称せられているが、重量法によって定量出来る程度のウランを取扱うという極めて稀な場合にしか利用出来ないのである。

しかし、著者の言葉を修正して、ウラン量を定量するとすれば微量のウランを蛍光法等で定量出来、広く利用出来る。

1-3 質量分析計による方法

如何なる由来のウランも全て $^{235}\text{U}:$ ^{238}U は一定として、

第 1 表

鉱物名	年代	$^{234}\text{U}:$ ^{238}U	文 献
Uraninite	Archean	1	I. E. STARIK <i>et al.</i> (1958)
Pitchblende	Caledonian	1	〃
Pitchblende ore	Harz	1	〃
Schroekingerite	Quaternary	3.1	〃
〃	〃	3.7	V. V. CHERDYNTSEV (1955)
Pitchblende	...	0.98 ± 0.01	V. I. BARANOV <i>et al.</i> (1958)
〃	...	1.03 ± 0.01	〃
Natural water	...	1.11 ± 0.02	〃

第 2 表 二次鉱物中の $^{234}\text{U}:$ ^{238}U

産 状	鉱 物	$^{234}\text{U}:$ ^{238}U		
酸化帯	Autunite	(0.67 ± 0.07) ,	(0.87 ± 0.09) ,	(0.84 ± 0.09) ,
	Torbernite	0.97 ± 0.10 ,	0.92 ± 0.09 ,	1.03 ± 0.07 ,
		0.95 ± 0.07 ,	0.98 ± 0.06 ,	1.02 ± 0.09 ,
	Zeunerite	1.00 ± 0.06 ,		
	Pitchblende (barite vein)	(0.95 ± 0.07) ,	(0.56 ± 0.08) ,	
膠結帯中の酸化帯	Schroekingerite	1.04 ± 0.05 ,	1.05 ± 0.07 ,	
	Pitchblende	0.94 ± 0.07 ,	1.12 ± 0.07 ,	(1.31 ± 0.10) ,
		0.95 ± 0.07 ,	0.95 ± 0.07 ,	1.06 ± 0.10 ,
		1.01 ± 0.05 ,	1.11 ± 0.10 ,	
膠 結 帯	Pitchblende	1.04 ± 0.05 ,	1.10 ± 0.08 ,	0.95 ± 0.07 ,
		0.87 ± 0.09 ,	0.96 ± 0.08 ,	0.85 ± 0.10 ,
		0.98 ± 0.05 ,	1.06 ± 0.07 ,	1.06 ± 0.07 ,
		0.99 ± 0.09 ,	(0.85 ± 0.10) ,	0.78 ± 0.08 ,
		0.86 ± 0.10 ,	1.08 ± 0.06 ,	1.16 ± 0.10 ,
		0.97 ± 0.07 ,	1.01 ± 0.07 ,	1.03 ± 0.07 ,
		0.87 ± 0.07 ,	0.95 ± 0.08 ,	0.97 ± 0.07 ,
		0.98 ± 0.10 ,		
	Barite vein	0.98 ± 0.10 ,		

() を附したものは α 線スペクトロメトリーをも行った試料

質量分析計で $^{234}\text{U}:$ ^{238}U を測定して、 $^{234}\text{U}:$ ^{238}U と同等と見なす方法である (ROSHOLT 等, 1963). 考え方としては尤もな方法であるが、質量数が大きくお互に質量数が 1 しか違わない同位体でしかも存在比が 140 倍も違い両核種とも同位体存在比が 1% 以下とあっては仲々苦しい方法と考えられる。次に述べる α 線スペクトロメトリーと比べて少量の試料ですめば有難いわけである (明記されていないが、表面イオン化法によると推定される)。

1-4 α 線スペクトロメータによる方法

上述の特定の場合を除いては全てこの方法を用いて測定が行われているが、周知の通り α 線スペクトロメーターは α 線検出部と波高分析器より成っており、 α 線検出部に電離函を用いた場合とシリコン半導体を用いた場合とがある。前者は後者に比べ極めて僅かに分解能が劣る反面、 2π 測定が出来、前者よりも計数効率が良い。何れの場合も良好な波高分析器を用いれば満足すべきスペクトルが得られる。一回の測定による比の値の誤差は $\pm 3\%$ に出来る。

2 $^{235}\text{U}:$ ^{238}U の測定法

2-1 質量分析計による方法

固体用又は気体用何れの装置を用いた場合でも後二者の何れによるよりも遙かに精度良く測定が出来る常識的な方法である。

2-2 中性子照射の核分裂片を測定する方法 (ISABAEV 等, 1960)

電離函を用いた α 線スペクトロメーターについて α

線が感じない様にデスクリミネーターし、電離箱の中にある試料に対して $\text{Po}-\text{Be}$ 中性子源からの中性子をパラフィンで熱中性子として照射し、生じた核分裂片を計数して、 α 計数と比較して比を求める。

2-3 α 線スペクトロメーターを用いる方法

上記の方法を併用して測定値を求めた例があるが (CHERDYNTSEV 等, 1961), 何としても精度の点では極めて悪い方法である。

3 天然における $^{234}\text{U}:$ ^{238}U の測定値

$^{234}\text{U}:$ ^{238}U (放射能比) が 1 とは異っている事が 1955 年 CHERDYNTSEV (1955) によって schroeckingerite 中のウランについて見出され、3.7 という値が与えられた。その後各種天然試料中の値が測定され、STARIK 等 (1958) 及び BARRANOV 等 (1958) の値を第 1 表に示す。

尚お CHALOV (1959) はウランの二次鉱物について測定し第 2 表の様な値を得ている。測定法は α 放射能と β 放射能を測定する方法を採用したので、或るものは α 線スペクトロメトリーでの測定も行い、近い値を示した事を確かめている。大部分は 1 に非常に近い値であるが、1 より大きい場合も 1 より小さい場合も見受けられる。しかし極端に 1 より小さい値は極めて特異なものではないかと考えられる。

3-1 各種試料の $^{234}\text{U}:$ ^{238}U

CHERDYNTSEV 等 (1961) は各種の鉱物について $^{234}\text{U}:$ ^{238}U を測定し第 3 表の様な結果を得ているが、一次鉱物について 1 より大きい値を得ており、鉱化液である熱水溶液中で ^{234}U が過剰で、第 4

第 3 表

鉱物	産地	$^{234}\text{U}:$ ^{238}U	註
強放射線性 鉱物			
Uraninite	Northern Karelian	1.02 ± 0.01	
Brannerite		1.00 ± 0.01	
変質した放射線性 鉱物			
Pitchblende		1.015 ± 0.003	黒い粒
"		1.042 ± 0.006	灰色の粒
Thorite		0.976 ± 0.007	
輝水鉛 鉱物			
	Central Kazakhstan	1.000 ± 0.005	
	"	1.02 ± 0.03	
	"	1.00 ± 0.01	
	Zailiiskii Alatau	1.06 ± 0.02	*
	Kirgiziya	1.00 ± 0.02	
	Uzbekistan	0.93 ± 0.01	
	Western Pamir	0.9 ± 0.3	skarn
	"	1.04 ± 0.02	pegmatoid*
	"	1.04 ± 0.02	quartz vein*
	Armenia	1.03 ± 0.03	
	Trans-Caucasia	1.00 ± 0.01	
硫化 鉱物			
Chalcopyrite		1.00 ± 0.02	
Bornite		0.98 ± 0.02	
水銀, アンチモン 鉱床中の 鉱物			
Cinnabar		1.50 ± 0.16	
Aragonite		1.30 ± 0.03	
Iron oxides		1.02 ± 0.02	
其の他の 鉱物			
Magnetite	Armenia	1.05 ± 0.05	
"	Western Pamir	1.00 ± 0.02	
Garnet	"	1.00 ± 0.04	
Calcite	Armenia	0.94 ± 0.06	
Magnetite		1.046 ± 0.018	pegmatite vein*
"		1.037 ± 0.01	"
Brown iron oxide		0.874 ± 0.008	"
Iron oxide		1.02 ± 0.02	"
Calcite		0.97 ± 0.05	"
Calcite pegmatite		1.05 ± 0.02	"*
Magnetite	Middle Asia	1.01 ± 0.01	
Calcite	"	1.08 ± 0.04	*
Marble	Armenia	1.00 ± 0.03	
Cassiterite	Kazakhstan	1.00 ± 0.01	
"	"	0.94 ± 0.01	

* 一次鉱物で $^{234}\text{U}:$ $^{238}\text{U} > 1$

紀の鈹化作用が活発であったと推論している。素直に受入れるには試料の採取された地域の地質や鈹床の状態を知らされないままでは無理の様に考えられる。

ISABAEV 等 (1960) は一産地の schroekingierite について測定を行い 0.98 ± 0.02 , 1.06 ± 0.02 , 3.08 ± 0.03 という値を得、同一産地の鈹物でも値の一定していない事を知った。尚お或る花崗岩地帯の29の天然水中の ^{234}U : ^{238}U を求め、1より小さい場合は2試料で半数は3以上の値を示し、最高値は7.8であった。即ち天然水では1より大きい場合が普通と考えられる。又飲料水中で1より大きい値を HILL (1962) 及び HILL and CROOKALL (1963) が示している。阪上 (1964) は温泉水について測定し、1~1.8の値を得ている。梅本 (1964) は東郷鈹山の坑内水について1.2~1.6という値を与えた。海水の測定値は極めて少く、1.14 (MOORE 等, 1964)。黒海の1.15 (KAZACHEVSKII 等, 1964), アゾフ海の1.20 (KAZACHEVSKII 等, 1964), 相模湾の1.17~1.18 (UMEMOTO, 1965) が知られている。ソ連の河川水では1.12~1.29 (平均1.20) で、火成岩が供給源になっている山の川では、若干、高い傾向にある (KAZACHEVSKII 等, 1964)。ロシア平原の泉の値は1.03~1.36となっている (KAZACHEVSKII, 1964)。

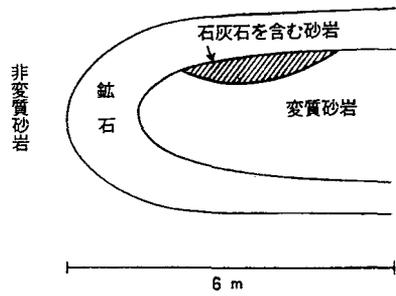
3-2 ウラン鈹床における ^{234}U : ^{238}U

CHERDYNTSEV 等 (1964) は Vyatka 河 (Volga 河の支流) の河岸段丘上にある KIROV 地方の泥炭地において ^{234}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{228}Th と共に ^{234}U : ^{238}U を測定した。ここでは砂、粘土、石灰岩から成る基質の上に泥炭層があり、その上を第4紀層がおおっている。泥炭の上層では1.35~1.59で下層では1.70~1.79で下に拡っている鈹層では1.51~1.67で中間の値を示している。尚お基盤では1より小さい。泥炭地の水は1.48~1.78で泥炭に近く、第4紀層及び基盤の水は1.12~1.30である。即ち泥炭の値とその水とは同じ値を示している。

ROSHOLT 等 (1963) は米国西部の28のウラン鈹山から砂岩中の黒色のウラン鈹石を集めて、 ^{234}U : ^{238}U を測定し、表面水で酸化されている鈹石では0.71~0.989で全て1より小さく、比較的酸化されていない鈹石では0.60~1.41という巾広い範囲の値を得ている。

ROSHOLT 等 (1964) は更にWyoming の Shirley Basin における巻パン型構造 (第2図) のウラン鈹床の数断面について垂直又は水平方向に系統的に試料を取り測定を行った結果

- 1) 巻パン型の縁や前方側では $0.93 \sim 0.78$
- 2) 石灰石を含む砂岩の部分では僅かに1より小
- 3) 非変質砂岩に近い変質砂岩では $1.0 \sim 1.7$

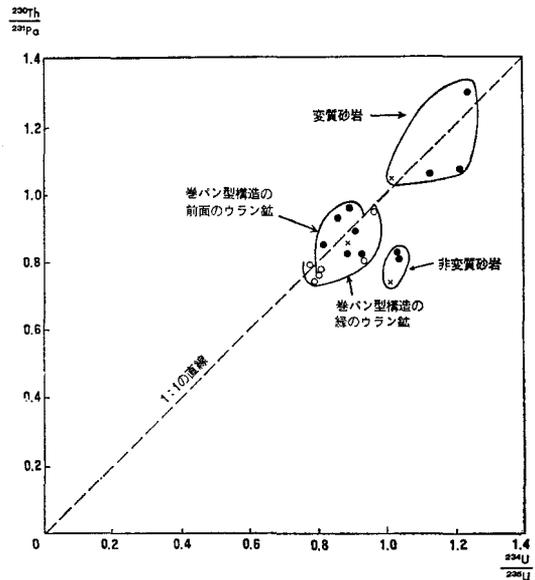


第2図 巻パン型構造

4) 巻パン型の上下の変質していない砂岩では1.0からのはずれはほんのわずかであるという各断面に共通な状態が見られた。

同じ試料について DOOLEY 等 (1964) は ^{230}Th , ^{231}Pa をも定量して、その結果を次の様にまとめている (第3図参照)。

- 1) 巻パン型の上下の非変質砂岩は ^{230}Th : ^{231}Pa は低く、 ^{234}U : ^{238}U は1に近い
 - 2) 変質砂岩は ^{230}Th : ^{231}Pa の値が鈹石や非変質砂岩より高い
 - 3) 鈹石試料については (第4図参照)
 - a) 巻パン型の前方側では ^{230}Th 過剰の方が ^{231}Pa 過剰より大きい
 - b) 巻パン型の縁では ^{231}Pa 過剰の方が ^{230}Th 過剰より大きい
- 3)-a)に疑問を持った筆者が図に示して見たのが第4図であるが、少々賛成し兼ねる観察である。これは兎も

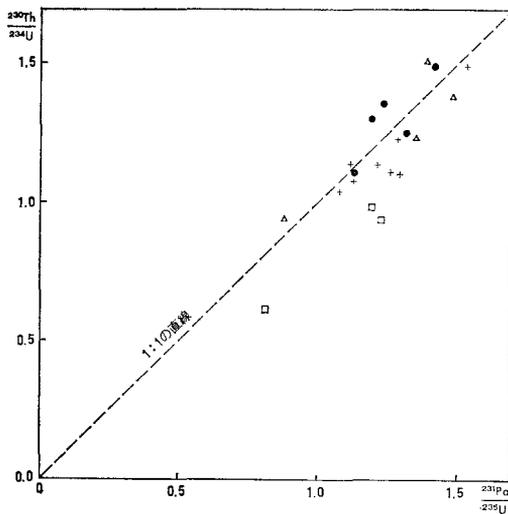


第3図 $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の関係

○ A断面 × B断面 ● C断面

角としてこの結果から変質砂岩と非変質砂岩の境界に垂直な方向に巻パン型の前面の方向へウランが移動しつつあると結論している。

梅本 (1964) はむしろ移動して行くウランでは $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ は大きくなると推定して、人形峠並びに東郷鉱山で地質学的に又鉱物学的に系統的に出来たと考えられる鉱物又は鉱石試料について測定した結果は必ずしもそうなっていないが、最初に沈澱したウランではほぼ 1 に近い値であると推定している (第 4 表)。



第 4 図 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ と $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ の関係

- 巻パン型構造の前面のウラン鉱
- ▲ 変質砂岩
- + 巻パン型構造の縁のウラン鉱
- 変質砂岩非

現在迄に知られている $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ の測定例を列挙したが、若い堆積性のウラン鉱物やウランを含む鉱物並びに天然水ではこの値が 1 という放射平衡にある場合は極めて少く、色々な条件下の試料について更に多くの値が系統的に集積されるべきであると考えられる。

4 $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ の異常値の現われる原因

上述の様にこの異常値の現われ方に関して特に取上げられる様な規則性と名づけられるものは見出されない。という事はウランが極めて動き易い上に異常値を与える原因が複雑に組み合わせられているからであろう。ここで異常値を与える原因となる可能性のある現象を考えて見よう。

4-1 α 壊変の際の反跳現象

^{238}U が α 壊変して ^{234}Th になる場合に反跳現象が起り、 ^{234}Th は結晶格子から外れた位置で更に壊変して $^{234\text{m}}\text{Pa}$ を経て ^{234}U となる。したがって結晶が生成する

時 ^{235}U と共存した ^{234}U は ^{238}U と共に結晶格子に入っているが、結晶生成後に出来た ^{234}U はそうではないので、ウランを含む鉱物の抽出が起る際にはその時の条件によってこれら二種類の ^{234}U の抽出され方、言い換えると新しく出来た ^{234}U と ^{238}U の抽出され方が違う筈である。即ち抽出液中では $^{234}\text{U} : ^{238}\text{U}$ が大きくなる様に抽出が行われる筈である (BARANOV 等, 1958; CHALOV, 1959; CHERDYNTSEV 等, 1961; KOSHELEV 等, 1961; ROSHOLT 等, 1963; 梅本, 1964)。

第 4 表 系統的な生成過程を経て出来たと考えられる鉱石の δ 値

	不変帯	酸化帯
方面	210 (1.2) -0.30 ± 1.84	B (48.6) → A (56.0) 16.15 ± 0.91 6.89 ± 1.05 C の autunite (約 50)
麻畑		23.20 ± 1.21
神倉	A5 (12.8) → 101e (0.36) -0.79 ± 0.88 8.56 ± 0.84	101a (0.49) → 101b (0.85) 5.58 ± 0.90 -2.96 ± 1.03 101b' (約 40) -2.43 ± 0.46
中津河 南部鉱体	(1.2) -1.19 ± 0.84	

() 内は U 含量

210: 木の組織を持つ炭質物

B: 木の組織を持つ β -uranophane

A: その割目を充填する β -uranophane

C: β -uranophane の皮殻部に附着する autunite

A5: KSI-230-M の uraninite を含む lignite

101e: 炭化木, ningyoite, coffinite

101a: 珪化木, carnotite, autunite

101b: 粘土, " "

101b': 101b の carnotite を集めたもの

中津河: 富鉱帯の鉱石, ningyoite

$$\delta = \left[\frac{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{sample}}}{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 100\%$$

これを確かめるためにウラン鉱物を含む各種試料の抽出実験が行われ、STARIK 等 (1958) はウラニナイト、ピッチブレンドの強力な抽出の場合には ^{234}U と ^{238}U の分別抽出は起らないが、弱くしかも短時間の抽出の際に分別抽出の起る事を知った。BARANOV 等 (1958) はウラニナイト、ウラン黒、石灰岩、凝灰岩についての抽出実験を行い、分別抽出の起る事を知り、この原因をこれら同位体の結晶構造への結びつきの違いと共に岩石・鉱物の受けた地質条件に帰している。SYROMYATNIKOV 等 (1962) はフッ素リン灰石及び含ジルコニウム・リン酸塩鉱 (共に含ウラン) と共に数種類の岩石の抽出実験を行い、抽出液中では前者は比の値が 1.8~2.5 となり堆積岩からの抽出液の場合と同様で、後者は 2.5~5.7 となった。これは鉱石中のウランがリン酸塩の沈澱と同

時生成的に存在すると共に、沈積変質と交代作用の後に続いて起った熱水過程の結果沈積している場合もあると解釈している。尤もこれは熱水過程の結果沈積したウランは移動性ウランの ^{234}U : ^{238}U が大きいと仮定しての解釈である。即ち分散状態にあればある程抽出液中の比の値が大きいという考え方である。

ROSHOLT 等 (1962) は反跳現象に伴って壊変によって出来た ^{234}U は還元環境でも酸化された状態にあり、 ^{238}U や既存の ^{234}U とは結晶中の異った位置にあるのは勿論、化学結合も異っているために反跳現象の結果出来た ^{234}U が ^{238}U と異った挙動をするを推論している。

これらの実験は反跳現象が ^{234}U と ^{238}U の分別の重要な原因であって、これに種々の地質条件が加わる事によって、分別の起り具合が違って来る事を指摘している。

趣の変わった実験を紹介しよう。ピッチブレンドを 800°C で僅かに昇華させると (著量の昇華は 1000°C 以上)、昇華して出て来たウランでは ^{234}U : ^{238}U が 3.2 ± 0.9 になったという実験 (STARIK 等, 1958) も亦一部の ^{234}U の結晶への結びつきの弱さを物語るものである。

4.2 同位体交換

SYROMYATNIKOV (1960) は岩石や鉱物中のウランとウランを含む溶液の間の同位体交換が起るかどうかを知るための実験を行った。(編集者は「面白い問題だが、同位体比の測定に誤差が大きい」と註をつけている。 α - β 法)

一定量の試料をガラス管に入れ、ウランを含む溶液を通す実験を行い、次の様な考察を行った。

試料通過前と通過後の溶液中のウラン濃度を C_0 , C_1 とし、通過前の ^{234}U : ^{238}U を A_0 , 水を通した時の通過後の比を A' とすれば、交換が起らなかったと仮定した時の

$$A_{\text{comp}} = \frac{(C_1 - C_0)A' + C_0A_0}{C_1}$$

(但し, $C_1 \geq C_0$ で C_1 , C_0 が近い)
($C_1 < C_0$ の時は $A_{\text{comp}} = A_0$)

と実験の結果得た A_{exp} と比較すれば、交換率は

$$B = \frac{A_{\text{comp}} - A_{\text{exp}}}{A_{\text{comp}} - 1} \times 100\% \quad : A_{\text{exp}} \leq A_{\text{comp}}$$

$$B' = \frac{A_{\text{exp}} - A_{\text{comp}}}{A_{\text{comp}} - 1} \times 100\% \quad : A_{\text{exp}} \geq A_{\text{comp}}$$

となり、同位体交換は一次反応式にしたがうので、平衡に達した時の B を B_∞ , t 時間の時の B を B_t とすると

$$B_t = B_\infty (1 - e^{-kt})$$

となる。 $B_t = 1/2 B_\infty$ の時の t を T とし半分だけ交換が行われるに要する時間 (仮にここで半交換期という事にする) である。実験結果は第5表の通りである。この結果同位体交換が起り、ピッチブレンド及び混合試料では交換平衡に達するにはウラン含量の低い場合程時間がかかるという事を知った。 T はウラン含量にはほぼ逆比例する。尚お交換にあづかるのは可溶性のウラン粒子のみと

第 5 表

試料	試料中のウラン含量 %	ウランの抽出率 %	ウラン濃度 mg/ml		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$		交換率 %	反応時間 時	$T_{1/2}$ ** 時	
			溶液中 (C_0)	ろ液中 (C_1)	A_{comp}	A_{exp}			実験値	計算値*
ピッチブレンド	60	5.8	0.107	0.174	2.3	1.05 ± 0.1	96	9.0	2.0	2.0
混合試料 † 1	30	5.8	0.107	0.107	3.1	1.3 ± 0.13	62	4.5	3.8	3.8
全 2	15	5.8	0.085	0.117	2.54	1.6 ± 0.15	60	9.0	6.7	8.4
全 3	7.5	5.8	0.064	0.075	2.73	1.8 ± 0.15	54	10	9.1	15
全 4	3.75	5.8	0.043	0.021	3.1	2.3 ± 0.2	38	9.4	13	27
全 5	1.87	5.8	0.095	0.032	3.1	1.2 ± 0.12	90	150	45	48
全 6	0.94	5.8	0.021	0.012	3.1	2.4 ± 0.2	33	9.7	16	81
一次ウラン鉱	0.40	7.2	0.107	0.025	3.1	2.1 ± 0.15	50	200	200	200
鉄トール石	2.90	0.90	0.095	0.036	3.1	2.2 ± 0.2	43	160	200	210
カツレン石	0.06	0.05	0.095	0.064	3.1	3.1 ± 0.1	0	500	?	?
モナズ石	0.30	0.03	0.107	0.025	3.1	3.0 ± 0.1	0	300	?	?

試料は全て $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$, 溶液中 (1% Na_2CO_3) では $A_0 = 3.1 \pm 0.1$, * $C_0 = 0.107$ の時に換算した値,

† ピッチブレンドと岩石の混合物, $A' = 1 \pm 0.1$ (全ての実験), ** $T_{1/2}$ は半分だけ交換が行われるに要する時間,

考えれば、カツレン石等の他の鉱物の抽出率の低い事から、これらの交換率の低い事を説明出来る事を知った。

この現象は天然水中のウランと接触する鉱物中のウランとの間の $^{234}\text{U}:$ ^{238}U の違いが平均化される方向に働くわけであるから、むしろ異常値の現われるのを阻止する原因と考えた方がよいであろう。

したがって同位体交換によって一般に $^{234}\text{U}:$ ^{238}U が 1 より大きい天然水ではこの比が小さくなる様になる場合が多いであろう。

4-3 ウラン、プロトアクチニウム、トリウムの化学的性質の違い

前述の様に ^{234}U は ^{235}U から ^{234}Th , ^{234m}Pa を経て生ずるので、抽出が行われている間にトリウム、プロトアクチニウムとウランの化学的な性質の違いのために、 ^{235}U とそれから出来た ^{234}U とは結果的に異った位置に移動して行く可能性がある。しかし ^{234}Th , ^{234m}Pa は半減期が夫々 24.1日, 1.175分であるから、抽出され方によって化学的性質の分別に対する寄与の程度が異なるわけである。即ちトリウム、プロトアクチニウムが抽出されないで、ウランのみが抽出されしかも速やかに取除かれて(又は同時に抽出されても其の後分離されて) ^{234}Th , ^{234m}Pa を経て出来る ^{234}U が抽出除去されたウランの後を追いかけない様な条件下にあれば、この化学的性質の違いも重要な問題となるであろう。しかし天然でかかる条件に近い状態が広範に又広域中随所に見られると期待するのは無理であろう。しかも短時間に ^{235}U から ^{234}Th , ^{234m}Pa を経て出来る ^{234}U の原子数は ^{238}U と放射平衡にある ^{234}U の原子数に比して無視出来る程度である。尚お上述した抽出に関しては、ウランが酸化状態にあるか還元状態にあるか、岩石や鉱物中でウランが如何なる結合状態で存在するか、抽出の役割を演ずる水の化学的性質や温度其の他の物理的条件が関与するわけである。ROSHOLT 等 (1963, 1964) 及び DOOLEY 等 (1964) はこの化学的な性質をも取上げて、 $^{234}\text{U}:$ ^{238}U の分布の説明を試みている。しかし、現在のところ複雑な諸要因を考慮に入れた実験的研究は見られない。

4-4 同位体効果

放射能の有無を問わず、同位体同士の僅かな物理化学的な性質の違いによって同位体の分別が起る、即ち同位体効果が ^{234}U と ^{238}U の間にも起る筈である。又 ^{235}U と ^{238}U の間にも起り、この現象を利用して ^{235}U の濃縮が行われている。しかし天然における $^{235}\text{U}:$ ^{238}U の測定結果は地殻及び隕石についてもこの比は一定で 1:138 とされている。したがってウランの同位体に関しては同位体

効果は同位体分別の重要な役割を演じていないと考えて差支えない。

4-5 Annealing

反跳現象によって反跳した原子又は原子団は通常のものより反跳のエネルギーに相当するだけ高いエネルギーを持っていて、これをホット・アトムと言うが、ホット・アトム化学の領域で知られている annealing は反跳による同位体分別の足を引張る方向に働くと考えられる。即ち annealing は反跳によって結晶格子から外れた位置にある原子又は原子団が次第に結晶格子のしかるべき位置におさまる現象である。この現象はここで考えている問題でも当然考えに入れらるべきであって、岩石や鉱物の結晶生成後 ^{238}U の壊変の結果出来た ^{234}U が必ずしも全て結晶格子の正常の位置から外れていて抽出され易いとは限らない事になり $^{234}\text{U}:$ ^{238}U の分別を阻止する方向に働く筈である。しかし天然におけるウランの同位体を取扱った研究でこの現象が考慮に入れられたり、又はこの現象を対象にした研究は現在迄は知られていない。

4-6 反跳合成

反跳を受けた原子が持っている運動のエネルギーが変換されてホット・アトムが生まれ、化学反応を起こして複雑な結果を生む可能性が考えられる。実験的に検討されていないのは勿論、実験的に究明するためにも困難が予想される。

5 $^{234}\text{U}:$ ^{238}U を利用した年代測定法

一般に循環している水では $^{234}\text{U}:$ ^{238}U は 1 より大きい事が知られているので、堆積によって出来た岩石や鉱物が生成後何らの変化も受けないし又 annealing も無視出来る程度だったと仮定すれば、年と共に $^{234}\text{U}:$ ^{238}U は小さくなり、250 万年で平衡に達しこの比は 1 となる。この事を利用して堆積した時の年代の測定が行えるわけである。又海底の堆積速度を測定するのに利用される I_0 (^{230}Th) 法では $^{234}\text{U}:$ ^{238}U は海水中では 1 であると仮定して計算されているので、補正の必要があるし、むしろ $^{230}\text{Th}:$ ^{234}U におきかえるという事も考えられる。又排水されない湖における水の滞留時間の測定に利用された例がある。

5-1 化石サンゴの年代測定

THURBER (1962) はエニウエックのサンゴを垂直に数試料取って、海水中のウランの $^{234}\text{U}:$ ^{238}U は長期間一定で 1.15 であったと仮定して、夫々の試料中の $^{234}\text{U}:$ ^{238}U を測定し、 ^{14}C 法及び U-Ra 法による年代の測定

結果と比較して数10万年代の測定が出来る事を明らかにした(第6表参照)。この計算には次の式を用いる。

$$({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_t - 1 = [({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_0 - 1] e^{-\lambda t}$$

但し、 $({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_t$ は生成後 t 年経った時の ${}^{234}\text{U}$:
 ${}^{238}\text{U}$ 比、 $({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_0$ は生成当時の比の値、 λ は ${}^{234}\text{U}$
の壊変定数

${}^{234}\text{U}$: ${}^{238}\text{U}$ は海水中では1より著しく大きくはないと考えられ(1.1~1.2)、実験誤差が1%であったとしても ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}-1$ の10%近い誤差となり、求められた年代に大きな誤差が伴う事になる。したがって実験誤差を小さくする様に努力する事と海洋における比の値(一定値に近いであろう)を求める事が急務と考える(測定例は殆んどない)。

5-2 石灰岩の年代測定

Miami 附近のシ状石灰岩とサンゴ礁の試料を注意深く採集して、 I_0 法の代りに ${}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U}$ 比によって年代測定を行った例がある(Osmond 等, 1965)。考え方は海底堆積の速度を測定する場合と全く同じであり、生成時に入つた ${}^{230}\text{Th}$ は無視出来る程度として計算を進めた。現世のものは $1\sim 17\times 10^3$ 年で、最新世の化石では 130×10^3 年という結果を得た。又生成当時の ${}^{234}\text{U}$: ${}^{238}\text{U}$ を 1.15 と仮定すれば 130×10^3 年経てば 1.10 となるべきであるが、測定値は 1.12 で良い一致を示している。即ち十分注意して試料の採取を行えばこの方法は十分有効である事を知った。しかし生成時期が同一と考えられる層から時々異常値が出て来る。困難な事ではあるが仮定が成立する事を確かめる必要がある一方、 10^5 年の範囲に用いられるという魅力があるので、発展させるべき方法と考えられる。

5-3 湖水の滞留時間の測定

CHALOV 等(1964)はキルギス共和国の Issyk-Kul 湖と Chatyr-Kul 湖(何れも排水して行かない)で湖水の滞留時間を測定した。即ち一定速度で $({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_0$ の比を持ったウランが t 年間供給されたたするとその時の湖

水中のウランの比 $({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_t$ は

$$({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_t - 1 = [({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_0 - 1] \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda t}$$

但し、 λ は ${}^{234}\text{U}$ の壊変定数

となる。 $({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_0$ を求めるために流入する河川の流量、ウラン濃度、 ${}^{234}\text{U}$: ${}^{238}\text{U}$ を測定し $({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_t$ を求めるために湖水を季節を変え又深さを変えて測定した。夫々多数の測定値から平均値を求めて上式に入れた。(湖水の値は季節変化、深さによる変化は無視出来る。)この結果得た滞留時間は CI 法によって求めた 135×10^3 年という Issyk-Kul 湖の値と良い一致を示している。

Chatyr-Kul 湖では CI 法の値はないが、 $(1.7\pm 0.7)\times 10^6$ 年という値をこの方法で求めた。この方法を用いれば CI 法の場合の様に面倒な湖水量の測定は不必要で、流入水の水量や塩類量の変化を考えに入れるべきでない。しかし系内でのウランの堆積が無視出来るかどうか確かめてかかる必要があり、沈積する場合はその量を考慮する必要の起る場合もあろう。

5-4 第4紀層についての研究例

CHERDYNTSEV 等(1963)はウラン及びトリウム系列の平衡関係を利用する年代測定法について応用の諸条件を考えた上、第4紀層の研究に適用するために天然水、化石骨、化石土壌、淡水性軟体動物の殻のウランの同位体(${}^{234}\text{U}$, ${}^{238}\text{U}$)とトリウムの同位体(${}^{228}\text{Th}$, ${}^{230}\text{Th}$, ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{234}\text{Th}$)を定量し、 ${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$, ${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$, ${}^{228}\text{Th}/{}^{232}\text{Th}$ の比から求めた夫々の層の年代の喰違いや不合理から、ウラン、トリウム、ラジウムの移動の状態を推論している。 ${}^{234}\text{U}$: ${}^{238}\text{U}$ を利用する年代測定の例を挙げたが、この方法について考えて見ると

- 1) 数10万年~数100万年という現在測定法の欠けている年代を測定出来る。
 - 2) 同位体の測定であるから、化学的な分離を行う際、収率が問題にならない。
- という様な利点のある反面、

第6表

試料採取 点の深さ m	Calcite 含 量 %	ウラン 含 量 ppm	${}^{14}\text{C}$ 年代 年	Ra-U* 年 代 年	${}^{234}\text{U}$: ${}^{238}\text{U}$	${}^{234}\text{U}$: ${}^{238}\text{U}$ 年 年 代
7.5	2.9	2.78	5,600	7,000	1.17 ± 0.01	0
10.5	2.3	2.96	5,900	5,300
28.5	1.0	2.42	>36,000	160,000	1.07 ± 0.3	270,000
210	Miocene	...	1.01 ± 0.1	>800,000

* ${}^{234}\text{U}$: ${}^{238}\text{U}=1.15$ として補正した値

- 1) ウランが化学的に非常に移動し易い性質を持つている上に、移動の際これら同位体の分別が起る。
 - 2) ウランの沈積当時の同位体比を推定する必要があるが推定する事自体が仲々困難な場合が多い。
 - 3) 測定誤差が大きく、現在のところ飛躍的に測定精度を向上させ得る可能性が乏しい。
- といった様な困難がある。しかし数10万年代の測定が行えるという絶大な強みがあるので、この方法が適用出来ると考えられる対象について推定のためのデータを集積すると共に、分別の起る諸原因の寄与の程度を明らかにして、この方法を発展させるべきであろう。

* * *

終りに文献の一部を見せて頂いた金沢大学阪上正信教授に感謝いたします。

* * *

引用文献

- BARANOV, V. I., SURKOV, Yu. A., and VILENSKII, V. D. (1958). Isotopic shifts in natural uranium compounds. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1958**, 591-599.
- CHALOV, P. I. (1959). The $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in some secondary minerals. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1959**, 203-210.
- , TUZOVA, T. V., and MUSIN, Ya. A. (1964). The isotopic ratio ^{234}U : ^{238}U in natural waters and use of it in the nuclear geochronology. *Geokhimiya* **1964**, 404-413.
- CHERDYNTSEV, V. V., and CHALOV, P. I. (1955). *Tr. III Sess. Kom. po Ored. Absol. Vozr. Geolog. Form. (Trans. Third Sess. Comm. on Determination of the Absolute Age of Geologic Formation)*, Moscow, **1955**, p 175.
- , ISABAEV, E. A., SURKOV, Yu. A., ORLOV, D. P., and USATOV, E. P. (1960). Excess of ^{235}U in magnetite with high actinium content. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1960**, 446-449.
- , KAZACHEVSKII, I. V., and KUZ'MINA, E. A. (1963). Isotopic composition of uranium and thorium in the supergene zone. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1963**, 271-283.
- , MALYSHEV, V. I., SOKOLOVA, Z. A., KAZACHEVSKII, I. V., and BORISOV, I. V. (1964). Isotopic composition of uranium and thorium in the supergene zone, Study of peat bog substances. *Geokhimiya* **1964**, 339-403.
- , ORLOV, D. P., ISABAEV, E. A., and IVANOV, V. I. (1961). Uranium isotopes in nature, II Isotopic composition of uranium minerals. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1961**, 927-936.
- DOOLEY, J. R., Jr., TATSUMOTO, M., and ROSHOLT J. N. (1964). Radioactive disequilibrium studies of roll features, Shirley Basin, Wyoming. *Econ. Geol.* **59**, 586-595.
- HILL, C. R. (1962). Identification of α -emitters in normal biological materials. *Health Phys.* **8**, 17-25.
- , and CROOKALL, J. O. (1963). Natural occurrence of ^{234}U -enriched uranium. *J. Geophys. Res.* **68**, 2358.
- ISABAEV, E. A., USATOV, E. P., and CHERDYNTSEV, V. V. (1960). Isotopic composition of uranium in natural materials. *Radiokhimiya* **2**, 94-97.
- KAZACHEVSKII, I. V., CHERDYNTSEV, V. V., KUZ'MINA, E. A., SULERZHITSKII, L. D., MOCHALOVA V. F., and KYUREGYAN, T. N. (1964). Isotopic composition of uranium and thorium in supergene zone, Natural waters, volcanogenic deposits. *Geokhimiya* **1964**, 1116-1121.
- KOSHELEV, I. P., and SYROMYATNIKOV, N. G. (1961). Some regularities in the migration of uranium-234 and uranium-238. *Izvest. Akad. Nauk Kazakh SSR, Ser. Geol.* **1964**, No. 3, 73.
- MOORE, W. S., and SACKETT, W. (1964). Uranium and thorium series inequilibrium in sea water. *J. Geophys. Res.* **69**, 5401-5405.
- OSMOND, J. K., CARPENTER, J. R., and WINDOM, H. L. (1965). $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ age of the Pleistocene corals and oolites of Florida. *J. Geophys. Res.* **70**, 1843-1847.
- ROSHOLT, J. N., HERSHMAN, E. N., SHIELDS, W. R., and GARNER, E. L. (1964). Isotopic fractionation of uranium related to roll features in sandstone, Shirley Basin, Wyoming. *Econ. Geol.* **59**, 570-585.
- , SHIELDS, W. R., and GARNER, E. L. (1963). Isotopic fractionation of uranium in sandstone.

- Science* **139**, 224-226.
- 阪上正信, 橋本哲夫 (1964). $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比の測定. 日化, **85**, 622-627.
- STARIK, I. E., STARIK, F. E., and MIKHAILOV, B. A. (1958). Shifts of isotopic ratios in natural materials. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1958**, 587-590.
- SYROMYATNIKOV, N. G. (1960). Interphase exchange of ^{234}U and ^{238}U . *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1960**, 320-327.
- , and TOLMACHEV, I. I. (1962). The isotopic ratio $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ in aqueous extracts from uranium-phosphate-zirconium ores with consideration of their formation. *At. Energ. (USSR)* **13** (6), 600-602.
- THURBER, D. L. (1962). Anomalous $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in nature. *J. Geophys. Res.* **67**, 4518-4520.
- 梅本春次 (1964). ウラン鉱床における $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ について. 地球化学討論会 (1964).
- UMEMOTO, S. (1965). $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ in sea water from Kuroshio region. *J. Geophys. Res.* **70** (in press).