

# 奨励賞受賞講演要旨

## 9月29日（火）

2S10 ～ 2S11：口頭発表 S会場（国際会議場）

# 学会賞受賞講演要旨

## 9月29日（火）

2S12：口頭発表 S会場（国際会議場）

## 【はじめに】

核物質であるウラン及びプルトニウムはそれぞれ数種の同位体が知られている。その組成は生成過程や用途によって異なるため、それらの同位体比が分かれば起源を特定できる重要な手がかりを得ることになる。本研究では、環境試料中に極微量含まれる核物質の同位体比に関わる分析方法を確立し、長崎原爆に由来する環境中のプルトニウムの特定及び保障措置のための環境試料分析技術の向上を行った。

## 【長崎原爆に由来する環境中のプルトニウムの特定】

長崎原爆によって放出されたプルトニウムは世界で最も古く人為的に環境中に放出されたものの一つであり、その放出起源が明らかであるため、その挙動の解明は数十年間の環境動態に関する知見を与える。しかし、現在環境中には、1945年以降に行われた核実験由来プルトニウムも蓄積し、長崎原爆由来の成分を解析するためには、核実験由来の成分と区別して検討する必要がある。本研究では、放出起源の情報が得られる  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比に注目し、環境試料中に含まれる原爆由来プルトニウムの特定を試みた。黒い雨が降ったと言われる西山貯水池堆積物及び爆心地周辺の土壌の分析では、 $10^{-10}\sim 10^{-14}$  g レベルのプルトニウムの同位体比を測定し、原爆由来プルトニウムの特定に成功した。西山貯水池堆積物の分析では、過去60年間に流れ込んだプルトニウムの起源及び流入量の経時変化を検討し、原爆由来プルトニウムは原爆直後一気に流れ込み、その後流入量は減少したが、今もなお流入していることが明らかとなった。また、爆心地周辺の土壌の分析からは、これまで報告されていた以上に原爆由来プルトニウムが爆心地から東側に蓄積していることがわかった。

## 【保障措置のための環境試料分析技術】

日本原子力研究開発機構では、保障措置環境試料分析法の開発及び国、国際原子力機関(IAEA)から依頼された試料の分析を行っている。保障措置環境試料分析は、IAEAにより保障措置の強化・効率化策として導入され、試料全体を化学処理して、その中に含まれる核物質の量や同位体比を測定するバルク分析と試料中から核物質を含む粒子を見つけ出し、粒子一個一個についてその同位体比を測定するパーティクル分析が行われている。発表者はバルク分析の依頼分析に従事しながら、その分析の際生じた分析手法の不具合を解決するため、不純物によるU同位体比測定の影響を排除する新たな化学分離法を開発した。また、パーティクル分析技術の開発では、近年、今後利用の拡大が予想されるプルトニウムやMOXから生成する粒子の分析法開発が重要な課題となってきている。これに対応するため、表面電離型質量分析装置を用いたプルトニウム及びMOXを含む粒子状核物質のプルトニウムやウランの各同位体比測定法の開発も行った。

## 【謝辞】

本研究を遂行にあたり、原子力機構 臼田重和氏(現 東北大)、桜井 聡氏、大阪市立大 吉川周作先生、近畿大学 山崎秀夫先生、原子力機構 環境・原子力微量分析研究グループの皆様などたくさんの方々から数多くの御指導、御鞭撻を頂きました。心より感謝の意を表します。

\*本発表には、文部科学省から委託を受けて実施した「保障措置環境分析開発調査」の成果の一部が含まれる。

A study of isotope ratio measurement of ultra-trace nuclear materials in environmental samples  
SAITO-KOKUBU, Y.

**【研究背景】** 原子番号 89 のアクチニウム (Ac) から始まるアクチノイド (An) 系列の元素は、通常の周期律表では、典型元素や一般の遷移金属元素とは分けて記載され、ランタノイド系列の元素と共に表の最下段に押しやられている。この周期律表上での配置が暗示している通り、アクチノイドは一般の遷移金属元素等とは異なった様々な物理・化学的特徴を有しており、これらの特異性は、アクチノイドが 5f 軌道占有系列である事に主に由来している。この 5f 電子の存在に起因する化学的特異性の一つとして、系列内元素の化学的類似性と酸化数の多様性が挙げられる。即ち、アクチノイドは同一酸化数においては、系列内で非常に類似した化学的性質を示す一方、元素によっては III~VII 価という非常に多くの酸化状態を取る事が出来、その結果、同一元素であっても各酸化数において全く異なった化学的性質を示す事がある。これらアクチノイドの化学的特異性は、特に溶液系において顕著に表れる。従い、アクチノイドの溶液・錯体化学的諸性質を正確に理解するためには、上述の化学的類似性と酸化数の多様性を念頭においた、包括的な研究が必要となってくる。アクチノイドの溶液・錯体化学的研究を実施する上で、溶存化学種の錯体構造は非常に重要な基礎的知見の一つである。しかしながら、紫外・可視・赤外分光や NMR 等の既存の手法では、錯体構造に関する情報は間接的にしか得る事が出来ない。そこで本研究では、アクチノイド溶存錯体の直接構造同定法として放射光 X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) 法に着目し、各種水溶液中でのアクチノイドの溶存錯体構造を様々な酸化状態で同定・比較する事で、アクチノイドの水溶液中での錯体化学特性に関する系統的且つ包括的な知見を導出した。

**【実験】** 本研究で測定対象としたアクチノイドは Th、U、及び Np である。これらの元素を各種水溶液 (過塩素酸、塩酸、硝酸、硫酸、炭酸、水酸化ナトリウム水溶液) 中に溶解させ、電気化学的手法によって価数調整した物を測定試料とした。XAS 測定は、欧州放射光施設 ESRF 内の放射性物質専用ビームライン BM20 (ROBL) にて、透過法及び蛍光法により実施した。

**【結果と考察】** 本研究の結果、及び報告されている Pu、Am、Cm 等の実験結果との比較から、水溶液中におけるアクチノイドの溶存錯体に関して、下記のような概括的知見を得た。

1. 三・四価 An は球状陽イオンである  $An^{n+}$  として存在している。一方、五・六価 An は transdioxo 構造である  $AnO_2^{m+}$  を基本骨格とした陽イオン分子を形成、さらに七価 An は tetraoxo 構造の  $AnO_4^-$  を基本骨格とした陰イオン分子として存在している。従って、溶液中の形式電荷の大きさは実際の酸化数とは大きく異なり、 $An^{4+}(IV) > An^{3+}(III) > AnO_2^{2+}(VI) > AnO_2^+(V) > AnO_4^-(VII)$  の順番に減少していく。
2. 同一価数で比較した場合、水和錯体を始めとした溶存錯体の構造は  ${}_{90}Th$  と  ${}_{92}U$  の間で大きく変化し、 ${}_{92}U$  以降では大きな変化は無い。例えば、過塩素酸溶液中において主に  $Th^{IV}$  は  $[Th(H_2O)_{10}]^{4+}$  として存在しているが、 $U^{IV}$  や  $Np^{IV}$  等は主に  $[An(H_2O)_9]^{4+}$  を形成している。

**【謝辞】** 本研究は、原子力機構・矢板毅氏、東京工業大学・池田泰久教授、鷹尾康一朗氏、及びドイツ Forschungszentrum Dresden-Rossendorf・Christoph Hennig 氏、津島悟氏、André Rossberg 氏、Andreas C. Scheinost 氏を始めとした、多くの研究者の方々の御指導・御鞭撻、協力の下に実施されたものである。ここに改めて、深い感謝の意を表したい。

Synchrotron-based X-ray absorption study on actinide complexes in solution  
IKEDA-OHNO, A.

(金沢大 名誉教授) 坂本 浩

この度、日本放射化学会学会賞・木村賞を戴けるとのこと、誠に望外の荣誉です。本学会の創設からこれまでの10年の思い入れには、微力の寄与ながら深い感慨を覚えます。1962年10月、はじめて訪れた金沢での第6回放射化学討論会で拝顔した飯盛 里安、木村 健二郎両先生の、それぞれ放射化学を開拓されてきた科学者として自信と後進への慈愛に満ちた、そして凛としたお姿が、なぜか小生の記憶に鮮明です。その後(1964年4月以降)、小生は、木村先生の直弟子の黒田 和夫、田中 重男の両先生のもとで薫陶を受ける幸運がありましたので、木村先生の孫弟子と自負しており、この受賞は殊更の喜びです。

さて、小生は、1958年、この年創設の阪大音在 清輝先生の放射化学講座第1回院生として、低エネルギー核反応の勉強をはじめ、大阪府立放射線中央研究所を経て、1964年4月東大核研化学室助手となりました。当時、核研では、素粒子研(現KEK)準備室が発足したところであり、田中先生はBNLのAGSで高エネルギー核反応の成果を挙げて帰国されたばかりで、日・米彼我の落差に悲嘆しており、改めて“我々は何をなすべきか!”の議論に明け暮れる破目となりました。その模索の中で着想したのが“宇宙線 $\mu$ 粒子と地球岩石(Si)との核反応”でした。高速 $\mu$ 粒子の核過程は、地下に貫入の $\mu$ によるエマルジョン中のスター発生とホドスコープ中のシャワー発生からWeizsacker-Williamsが考えた“仮想光子”によるとされていましたが、目的とする $^{28}\text{Si}(\mu^-, 2n)^{26}\text{Al}$ の生成率を知る手掛かりは甚だ貧弱であり、これはいずれ加速器ができれば確かめようという乱暴な出発ながら、地表と地下24mweからの珪岩各200kgからのAl分離と極低レベル放射能測定の開発(鋸山微弱放射能測定施設)を平行しました。詳細は省きますが、紆余曲折の末の10年後(1975)及び30年後(2006)に到達した実験結果は予想より1桁高かったものの、加速器による検証は未だです。一方、黒田先生から教わった“希ガスの宇宙化学”で小生が見つけた未解決の難問は、始源的隕石中の $^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe}$ 比 $>1.5 \sim 2.5$ の成分が、巨大星のO殻燃焼過程( $2 \cdot 10^9$  K)での光核分解で作れるか、或いは別の核過程があるかでした。かくして“光”を見初めたわけです。

1972年秋、助教授公募で着任した金沢大では、阪上 正信先生中心に、学術会議勧告の“環境放射能研究所”設立に向けて奮闘中で、小生の鋸山の経験が期待されていました。また、核医学の久田、安東両先生は、あらゆる元素の悪性腫瘍親和性を調べており、小生に $^{167}\text{Tm}$ の無担体調製を相談され、 $^{168}\text{Yb}(\gamma, n\text{EC})$ 反応を着想しました。翌年4月、3名の卒研生の希望があり、鋸物中の $\text{U}(n, f)^{133}\text{Xe}$ の保持性研究(KUR)、 $^{32}\text{Si}$ 生成反応の励起関数測定(核研)、及び $^{167}\text{Tm}$ (核理研)でスタートし、その後、数年は卒研、修論に見合う課題へ拡張しました。転機は1970年代末、核理研八木 益男先生の“核理研で核化学をやれないか!”の一言でした。

当初、希ガス(Xe, Kr)を生成する $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{85,87}\text{Rb}$ の光核破碎を、核理研300MeVライナック、ついで核研1.3GeV—ES、一部電総研600MeVライナックでスタートし、段々深みに嵌り、小生停年の1999年までの学生150名の1/3と藤原 一郎、柴田 誠一、古川 路明の諸先生らを巻き込みました。この度、評価を戴いたこの光核反応の研究成果はこの方々によるものです。既に、2003年本学会誌JNRSのaccountsと2006年“放射化学研究50年のあゆみ”の核化学の章に、歴史的経緯と我々の苦闘の成果をかなり詳しくのべました。以下、その要点を記しておきます。

光核反応研究の最も困難な点は、放射化学に使える十分な強度の光子源は、連続スペクトルの制動放射線であることです。光子と原子核との相互作用は、(i)軽核の離散レベルへの励起、(ii)20MeV近傍での巨大双極子共鳴、(iii)30–140MeVでの準重陽子共鳴、(iv)140MeV( $\pi$ の静止質量)以上での核子の(3, 3)共鳴とこれに

続く励起核 $\Delta$ の $\pi^{\pm,0}$ への壊変で、制動放射線の最大エネルギー( $E_0$ )が高いとこれらが重畳して起こり、弁別が難しくなります。1970年代中頃までは、米、ソ、独、伊など新しい電子加速器が建設される毎に生成核種測定がなされましたがこの困難で途絶え、標識光子による物理実験が主流となりました。しかし、我々は、種々の標的核( ${}^7\text{Li}$ — ${}^{209}\text{Bi}$ )につき、 $E_0$ を細かく変え、丁寧な化学分離(約200レシピー)で、核破碎、 $\pi^{\pm}$ 放出反応、軽核放出反応、核分裂を弁別し、各々の特徴と光核反応の全体像を明らかにできました。

(1) 光核破碎: ( $\gamma$ , xnyp)の多粒子放出反応、spallation, は高エネルギーハドロンと同じくSerber('47)のカスケード・蒸発機構で説明できるとされ、またRudstamの経験式('69)の光子版もよく知られていた。しかし、光子とハドロンとの初期相互作用は全く異なることから、その違いが終状態(生成核分布)に現れないか?が関心事だった。重核での反応収率は標的核から離れると指数関数的に減少し、安定核から遠い生成核が多様になり、独立収率は測り難くなる。そこで、照射時間と化学分離の時刻を変えたり、またBatemanの式とRudstamの式を組み合わせた一般式を考案して非線形最小二乗フィットで壊変チェーンの流れ込み補正を行った。最初は ${}^{133}\text{Cs}$ ,  ${}^{139}\text{La}$ , 次いで ${}^{\text{nat}}\text{Rb}$ ,  ${}^{\text{nat}}\text{Sr}$ ,  ${}^{89}\text{Y}$ ,  ${}^{127}\text{I}$ ,  ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{\text{nat}}\text{Cu}$ ,  ${}^{59}\text{Co}$ ,  ${}^{\text{nat}}\text{Ag}$ ,  ${}^{197}\text{Au}$ と拡大し、Rudstamの5個のパラメータの光版を精密化した。そして、収率の質量・同位体・荷電分布やそれらの $A_i, E_0$ 依存性の特徴を見出し、ハドロンとの違いがはっきりした。光子誘導カスケード・蒸発モデルの計算コード(PICA, '69, '70)との照合では大まかな再現性を得たが、我々の実験の進行と共にその改良(PICA95, PICA98/EVAP, PICA3/GEM)が平行し、今は実験との一致はほぼ満足できる。Los Alamosでも進行中。

(2)  $\pi^{\pm}$ 放出反応: 放射化学的には( $\gamma$ ,  $\pi^+$ )と( $\gamma$ ,  $\pi^-$ xn)反応が対象となる。我々以前には ${}^{11}\text{B}$ ( $\gamma$ ,  $\pi^-$ ),  ${}^{27}\text{Al}$ ,  ${}^{51}\text{V}$ ( $\gamma$ ,  $\pi^+$ )と ${}^{51}\text{V}$ ( $\gamma$ ,  $\pi^-$ xn),  $x=0,2,3$ の測定報告がなされていたが、再測定すると不一致がわかり、また幾つかの理論とも合わない結果となった。また、 ${}^{133}\text{Cs}$ ( $\gamma$ ,  $\pi^-$ xn) ${}^{133}\text{Ba}$ では $x=3$ をピークとする $x=0\sim 9$ の広い範囲の収率が測定された。これらの反応は全体の2%以下で、二次粒子による(n,p)および(p,x'n)反応の寄与が無視できない。この補正は、種々の試みの後、 $\pi^{\pm}$ 放出反応の閾値以下での測定値から半経験的に行えることを見つけた。この補正の後、各収率曲線をunfoldして単色光子当たりの断面積、励起関数、を得た。実験を ${}^7\text{Li}$ — ${}^{209}\text{Bi}$ の28標的に拡大し、反応収率の $A_i$ , (N/Z)比、中性子放出数 $x$ および光子エネルギー依存性を調べてそれらの特徴を抽出できた。また、PICA及びその改良版を照合した。また、( $\gamma$ ,  $\pi^-$ )と( $\gamma$ ,  $\pi^+$ )の収率は標的に依らず一定で、その比が $5.6 \pm 1.0$ でPICAの $1.8 \pm 0.3$ より大きいことがわかり、核表面近傍で中性子密度が内部より高いことによると説明した。( $\gamma$ ,  $\pi^-$ xn)反応では、 $A_i > 100$ ,  $(N/Z)_i > 1.3 \sim 1.4$ の標的核で“核媒質効果”が明らかとなった。

(3) 軽核生成反応(fragmentation): 高エネルギー陽子反応で見出され、光子反応でも注目されていたが、軽核が励起核から直接放出されるのか、核破碎の残留か、或いは核分裂生成か不明であった。我々は、 $E_0=250\sim 1200\text{MeV}$ の ${}^{27}\text{Al}$ — ${}^{197}\text{Au}$ の8標的で、 ${}^7, {}^{10}\text{Be}$ ,  ${}^{22,24}\text{Na}$ ,  ${}^{28}\text{Mg}$ ,  ${}^{39}\text{Cl}$ ,  ${}^{43\sim 48}\text{Sc}$ ,  ${}^{59}\text{Fe}$ ,  ${}^{56\sim 60}\text{Co}$ を分離・測定し、これらの過程の弁別に成功した。また、励起核の(N/Z)比が生成軽核prefragmentsのそれを強く反映することを見出した。

(4) 光核分裂:  ${}^{197}\text{Au}$ と ${}^{209}\text{Bi}$ の光核分裂片を、 $E_0=300\sim 1100\text{MeV}$ で50—100MeV毎にキャッチャー箔法で、各58, 63核種を分離・測定し、(3, 3)共鳴が主な核励起であるが、準重陽子共鳴も寄与することがわかり、また質量・荷電分布の特徴から核分裂過程を特定できた。厚いターゲット・厚いキャッチャー法で ${}^{27}\text{Al}$ — ${}^{197}\text{Au}$ の7標的からの137核種の前・後方への反跳をしらべ、核破碎、核分裂の動力的知見を得た。ここでも、PICA, PICA3/GEMの再現力を詳しく調べた。

以上、放射化学方法による実験はやり尽くした感ありで、光核過程はPICA3で理解できると思う。

## Radiochemical Study on Photoneuclear Reaction Mechanism at Intermediate Energies

SAKAMOTO, K.