ISSN 1345-2754

# 放射化学ニュース 第11号

日本放射化学会

2005年 3 月

# 放射化学ニュース
# 第11号

平成17年（2005年）3月31日

目次

**新会長挨拶**　学会の着実な発展に向けて　（近藤健次郎）…… 1

**特集**　（学会賞・奨励賞受賞者による解説）

ラザホージウム等の核化学研究における新展開　(2003-04年度学会賞　永目諭一郎) …… 3

吸着反応における希土類元素の分配パターンが示す新たな情報（2003-04年度奨励賞　高橋嘉夫）…… 13

**解説**

加速器質量分析法(AMS)によるCl-36の測定（関　李紀）…… 22

地球環境のFP量推定における課題（館盛 勝一）…… 27

**歴史と教育**

エネルギー基地「新天領」論　―地域住民による環境放射能の自発的監視へ―（荒谷美智）…… 37

**施設だより**

大強度陽子加速器施設（J-PARC）（三浦太一）…… 43

**コラム**

日本発の新元素!?　113番元素の発見（羽場宏光,加治大哉）…… 45

**放射化学討論会**

2004日本放射化学会年会・第48回放射化学討論会　報告（巻出義紘）…… 47

原子核プローブ分科会（中島　覚）…… 49

α放射体･環境放射能分科会（小橋浅哉）…… 50

核化学分科会（大浦泰嗣）…… 50

放射化分析分科会（松尾基之）…… 51
若手の会（加治大哉）…… 51
2005日本放射化学会年会・第49回放射化学討論会予告（中西　孝）…… 52

## 研究集会だより

1. International Symposium on the Industrial Applications of the Mossbauer Effect (ISIAME2004)（山田康洋）…… 54
2. Eötvös Workshops and Conferences in Science 2004 (EWS04) ー Mössbauer分光法の化学への応用　ー　（野村貴美）…… 55
3. 第6回核・放射化学国際会議(Sixth International Conference on Nuclear and Radiochemistry, NRC6)　（松村　宏）…… 58
4. XIII International Conference on Hyperfine Interactions & XVII International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions（佐藤　渉）…… 59
5. 平成16年度京都大学原子炉実験所専門研究会「放射線と原子核をプローブとした物性研究の新展開」（中島　覚）…… 59
6. 第4回先端基礎研究国際シンポジウム ー重元素マイクロバイオロジー研究の進歩ー（大貫敏彦）…… 60
7. 第43回核化学夏の学校（鷲山幸信）…… 61

## 情報プラザ

1. Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry 2005（APSORC- 05）…… 63
2. 2005環太平洋国際化学会議シンポジウム　PACIFICHEM　2005 …… 63

学位論文要録 …… 67

## 学会だより

1. 日本放射化学会第21回理事会 [2003-2004年度第3回理事会] 議事要録 …… 69
2. 日本放射化学会第22回理事会 [2003-2004年度第4回理事会] 議事要録 …… 69
3. 第6回日本放射化学会総会報告 …… 70
4. 日本放射化学会第23回理事会 [2004-2005年度第1回理事会] 議事要録 …… 73
5. 会員動向 …… 73
6. 日本放射化学会入会勧誘のお願い …… 75
7. オンラインジャーナルとホームページの運営について …… 77
8. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences（日本放射化学会誌）への投稿について …… 78
9. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences（日本放射化学会誌）投稿の手引き …… 78
10. 日本放射化学会会則 …… 79

新会長挨拶

# 「学会の着実な発展に向けて」

近藤健次郎（高エネルギー加速器研究機構）

昨年10月の第48回放射化学討論会（東大）の会期中に開かれた学会総会において新しい役員等が選出され、三代目の会長を仰せつかりました。微力でありますが、役員はじめ会員皆様のご協力を得ながら学会発展のため努力したいと思います。さて、早いもので本学会が発足して6年目になります。この間、本学会は平成14年には学術会議の登録学術研究団体として認められ、また、会員数が500名を超える規模になるなど、対外的にも学会として順調な発展をしてきました。学会運営についても中原初代及工藤前会長の下に整備が着実に行なわれ、ようやく軌道にのってきました。今回選出された私をはじめとする新執行部の役割は、これまでの学会運営の基本路線の下に、さらにきめ細かい運営によって、会員の皆さんにとってより役に立つ学会とすることであると考えております。

さて、本学会はご承知にように若干斜陽気味な放射化学及び関連分野の研究の活性化とこの分野の研究の重要性に対する社会的認識の向上を図ることを主要な目標に設立されました。主として社会的な動向や様々な要因により、近年放射化学及び関連分野を取り巻く研究環境は厳しくなってきておりますが、この分野の研究の重要性を再確認し、学会という研究交流組織をつくり研究分野の活性化を目指したわけです。また、当然のことながらこの研究分野の活性化には放射化学及び関連分野への社会的認知が不可欠であることから、学会の大きな役割の一つとして発足当初から、学術会議の登録学術研究団体となること等様々な取り組みが行なわれてきました。

このような放射化学及び関連分野の研究の活性化及び社会的認識の向上という観点からこれまでの学会の取り組みを振り返って見ると、今後一層の充実を図る必要があると思います。

学会の年会である放射化学討論会は、来年第50回という記念すべき節目を迎えます。特に、討論会は学際的な学問分野である放射化学及び関連する様々な分野の研究者が相互に刺激を高め、研究の活性化につながる研究交流の場として、大きな役割を果たしてきました。しかし、様々な分野との積極的な交流や共同研究の推進を促すような場として十分機能していたかと言えば、あまり自信がありません。学会として、当初から原子力、加速器、核薬学等の応用分野との連携を掲げてきましたが現状は必ずしも十分なものと言えず、今後一層の工夫が必要です。また、学会は研究の活性化を促すため、会員による様々な研究集会への開催費用の一部を助成する制度を導入してきました。この制度に対する認識が低いためか、これまでこの研究集会への助成制度の利用は毎年数件に留まっております。会員の皆さんには是非この制度を活用され研究交流の実をあげられることを期待しております。さらに、研究者グループが中心になって開催する国際シンポジウム等に対しても、学会が共催となり積極的な支援を行なってきました。このような会員による自発的な研究集会等の活動は、学会として最も歓迎すべきことで、今後とも学会の財政事情が許す限り対応して行きたいと考えております。

次に放射化学及び関連分野の重要性に対する社会的な認識の向上という点についてですが、この点について言えば学会の役割は一層高まっていると思います。昨年多くの大学、研究機関が法人化され、放射化学をはじめとした基礎科学分野の研究環境は法人という枠の中で今まで以上に厳しいものになってきております。また、科学技術行政

においては、より競争的環境の導入と研究成果の社会への還元ということを掲げています。このような中で比較的短い期間に成果が期待できる研究課題や、実社会への技術等の還元が期待されるテーマに対して、研究予算の重点的配分が行なわれる傾向が見られます。放射化学のような学際的で基礎的な研究については研究の重要性をよほど強力に訴えていかなければ研究に必要な予算を獲得することは困難になってきています。このような状況の中で放射化学及び関連研究分野の研究の重要性をアピールし、社会的認識の向上を培っていくことが学会の重要な活動の一つです。そのためには、まず足元の問題として学会ジャーナル等の刊行物の充実を図ることは最も重要なことです。学会誌であるジャーナルについては編集委員会の努力で、なんとか年2回の定期刊行を堅持していますが、学会の顔とも言うべきジャーナル誌の充実に会員皆さんの一層のご協力をお願い致します。また、他の関連学協会との連携もますます重要になってくるものと思います。いろいろな機会をとらえ、学会として放射化学及び関連分野の研究の重要性を訴える地道な活動を積極的に行なっていきたいと考えております。

最後に、何よりも重要なことは会員一人一人の放射化学の研究に対する思い入れと、その成果で、学会はそれを支援する良き脇役として活躍したいと考えております。学会の一層の発展に会員皆様のご協力をお願いし、会長就任のご挨拶といたします。

特集（学会賞・奨励賞受賞者による解説）

# ラザホージウム等の核化学研究における新展開

2003-04年度学会賞　永目諭一郎（日本原子力研究所　先端基礎研究センター）

## 1. はじめに

地球上では今日まで、図1の周期表に示すように117種類の元素が確認されている。原子番号89のアクチニウム（Ac）から始まるアクチノイド系列は5*f*電子軌道を満たしながら、103番元素ローレンシウム (Lr) で終わる [2] 。したがって104番元素のラザホージウム（Rf）から112番元素までは、6*d*遷移系列として第4 - 12族元素に位置づけられている。さらに重い113 - 118番元素はそれぞれ第13 - 18族元素とされている。このRfからのアクチノイドを超える元素を総称して超アクチノイド元素 (Transactinide Element)、あるいは最近では超重元素とも呼ぶようになってきた（本稿では超重元素として表記する）。

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Ds | 111 Rg | 112 112 | 113 113 | 114 114 | 115 115 | 116 116 | | 118 118 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu |
| 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr |

図1　元素の周期表。国際純正応用化学連合（IUPAC）で承認されているのは111番元素レントゲニウム（Rg）までである［1］。

超重元素は加速器を使って人工的に合成されるが、生成量はきわめて少なく1分間に1原子程度またはそれ以下である。しかも寿命が短く数10秒以下で壊変してしまう。このため化学操作で一度に扱える原子の数は1個しかなく、実験的に超重元素の化学的性質を明らかにするのは非常に困難である。したがって信頼できるデータは限られている。

超重元素の化学的研究には、未知の元素の化学的性質を調べ、その元素が周期表のどの位置に入るかを確認するという基本的な課題とともに、重元素領域での化学結合における相対論効果の検証という興味深いテーマもある。すなわち、相対論効果で化学結合に関与する電子軌道に変化が生じ､周期表から予想される化学的性質に従わない可能性も指摘されている［3］（補足説明参照）。

周期表上で原子番号の上限に位置する元素の性質はどうなっているのか。核化学、放射化学のみならず、無機化学、分析化学の立場からも非常に興味深い研究テーマである。超重元素の合成や化学的研究に関する概要は、成書［4］や解説記事［5］を参照していただきたい。本稿では、日本原子力研究所（原研）のタンデム加速器施設で進めている超重元素Rfの化学的研究に関するこれまでの経緯と成果、ならびに今後の展望について概説する。

## 2. 原研における超アクチノイド元素研究の経緯

超重元素の化学実験は、以下のような4つの基本操作に分けられる。1) 重イオン加速器を用いた超重元素の合成、2) 合成された超重元素の化学分離装置への迅速な輸送、3) 素早い化学分離操作と放射線測定のための試料調製、そして 4) 目的核種の壊変に伴う放射線（主にα線）の測定。この一連の操作を迅速に、繰り返し行う必要がある。このため、専用のそして特殊な実験室の整備や、装置を開発しなければならない。

我々は、1998年度から原研の先端基礎研究センターにて「超アクチノイド元素の核化学的研究」として本テーマを開始した。しかし当時、国内ではまだ超重元素の合成さえ行われていなかった。このため初年度は、合成のためのターゲットに用いる$^{248}$Cm同位体の購入（国内では製造されていない）、高放射性$^{248}$Cm（半減期3.4 × $10^5$年）ターゲットをタンデム加速器施設で安全に取り扱うためのビームラインの整備、$^{248}$Cm専用ターゲットチェンバーの製作等から開始した。一方、核反

応で生成する極微量の超アクチノイド生成核種を、迅速に効率よく化学実験室や放射線測定装置へと搬送するガスジェット装置の開発や、放射線測定から生成核種を同定するための連続α線測定装置の製作と性能試験を1999年度から開始した[6]。

そして2000年度には、国内では初めてとなる104番元素ラザホージウム (Rf) ならびに105番元素ドブニウム（Db）の合成に成功した [7]。合成実験と平行して、Rfの水溶液中でのイオン交換挙動を調べるため、迅速イオン交換分離装置にα線測定装置を連結した複合装置の製作をドイツ重イオン研究所（Gesellschaft für Schwerionenforschung: GSI）と進め、2000－2001年にはラザホージウムの酸溶液中での陰イオン交換挙動を明らかにすることができた[8]。

これらの成果をもとに2001年11月には国際会議 ASR2001 (2nd International Symposium on Advanced Science Research) - Advances in Heavy Element Researchを原研で開催した。海外の超重元素研究を行っているほとんどすべての研究所からの参加を得て、原研の成果をアピールすることができた。

2003年度からは引き続き先端基礎研究センターで「単一原子による重元素核化学の研究」として第2期目のプロジェクトを行っている。2005年12月のPACIFICHEM 2005ではFrontiers of Nuclear Chemistry in the Heaviest Elementsと題するシンポジウムを開催する予定である。

以下にRfの合成と化学的研究について解説する。

### 3. ラザホージウムの合成

超重元素の化学的性質を調べるには、化学操作を行う間、短い寿命で壊変する超重核種が生存していなければならない。このため、より長い寿命をもった核種を合成する必要がある。既存のRf同位体では$^{261}$Rfが最も長い半減期（78秒）を持つ。またより大きな生成断面積を期待できるのは$^{248}$Cm($^{18}$O, 5$n$)$^{261}$Rfという核反応である。

このため図2に示すような超重元素合成用のターゲットチェンバーを、原研タンデム加速器施設に設置した。照射熱による放射性Cmターゲットの破損を防ぐため、いくつかの工夫がしてある。厚さ590 μg/cm$^2$の$^{248}$Cmターゲットは$Cm(NO_3)_3$をベリリウム（Be）箔（2.2 mg/cm$^2$厚）上に電着して調製した。このBe箔と加速器ビームラインとの真空を遮断しているHAVAR（合金）箔(2.0 mg/cm$^2$）はヘリウム（He）ガスで冷却する。タンデム加速器からの$^{18}$O重イオンビームはこれらの物質を通過した後に、ターゲット物質と核反応を起こす。合成された$^{261}$Rfは、反跳でターゲットから飛び出し、エアロゾルと呼ばれる塩化カリウム（KCl）微粒子（直径50-100 nm）を含むヘリウムガス中（約1 bar）にいったん捕獲される。エアロゾルに付着した生成物は、Heガスのジェット気流（He流量2.0L/min）でテフロンの細管（直径2.0mm）を通して約20 m離れた化学実験室へと2 - 3秒で搬送される（ガスジェット搬送装置)。

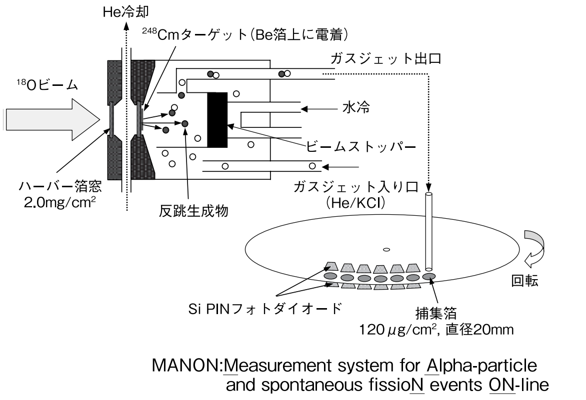


図2　ガスジェット搬送装置と結合した超重元素合成用ターゲットチェンバーならびに連続α線測定装置MANON

$^{261}$Rfの測定には図2に示すような連続α線測定装置MANON（Measurement system for Alpha and spontaneous fissioN events ON-line）を製作して行った。ステンレス製の直径80cmの円盤の周りに80個の測定ポートが設置してある。各ポートには直径20mmの穴を開け、そこに有機薄膜(120 μg/cm$^2$ ）を貼り付けてある。ガスジェットで運ばれてきた核反応生成物はこの薄膜に一定時間吹き付けられ、その後円盤を回転させて次の位置へと移動させる。移動した先には薄膜の上下に検出器を配置して、薄膜に吹き付けられた生成物からの放射線（ここではα線）を測定する。一定時間毎にこの操作を数百回と繰り返し、超重核

$^{261}$Rfからのα線を測定した。図3にMANONの写真を示す。真空容器の内部に回転円盤がセットしてある。検出器には上下6対のPIN フォトダイオードを使用している。

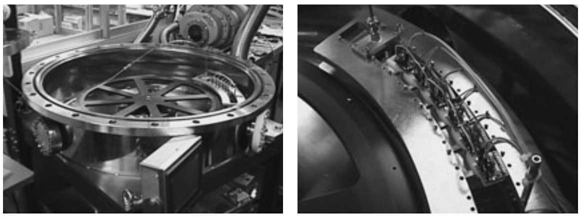

図3　MANONの概観。右図はα線検出器部

本装置を用いて、104番元素Rfの合成確認を行った。図4は94 MeV $^{18}$Oイオンを2.35 × 10$^{16}$個照射した場合に得られた生成物からのα線スペクトルである。$^{261}$Rf（$E$α = 8.28 MeV）とその娘核種$^{257}$No （$E$α= 8.22, 8.27, 8.32 MeV）の壊変に伴うα線をはっきりと確認できる。

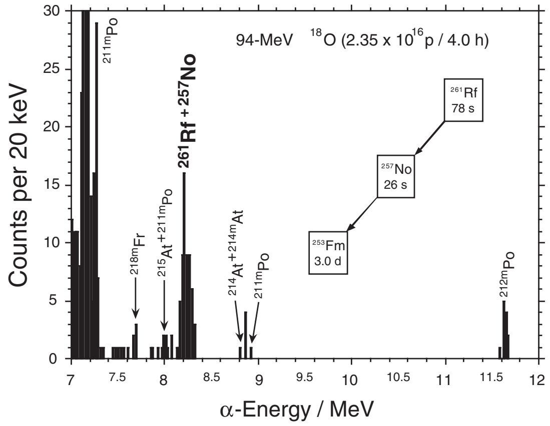


図4　94 MeV $^{18}$O + $^{248}$Cm反応で得られた生成物からのα線スペクトル

また$^{261}$Rfの最適照射条件を決定するために、$^{248}$Cm($^{18}$O,5$n$)$^{261}$Rf反応の励起関数を測定した（図5）。断面積は$^{261}$Rf→$^{257}$No→のα壊変連鎖の数をもとに見積もり、$^{261}$Rfの最大生成断面積として約13 nbという値を得た［7］。生成率としては、1分間に約2原子である。先ほどのガスジェット搬送の効率が約35%なので、実際に化学実験室に運ばれてくる$^{261}$Rfの数は最大で1分間にわずか0.75原子ということになる。

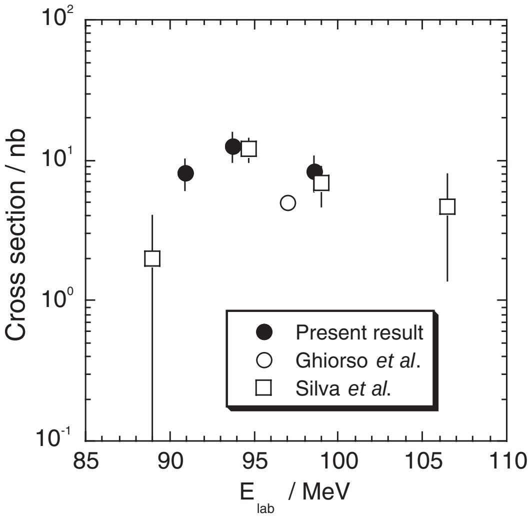


図5　$^{248}$Cm($^{18}$O,5$n$)$^{261}$Rf反応の励起関数。文献値（□）は相対値としての報告なので本研究の値（●）に規格化してある。

## 4. ラザホージウムの化学研究

### 4.1　単一原子を対象にした迅速イオン交換分離装置の開発

上で述べたようにRfの生成率はきわめて小さく、しかも78秒の半減期で壊変してしまう。このため1個のRf原子が合成されても、次のRf原子が合成されるまで先に合成されたRf原子は生き残っていることができない。つまり一度に扱えるRf原子の数はわずか1個であり、しかもそれを素早く分離分析して化学的性質を決めなければならない。このような化学を単一原子化学（atom-at-a-time chemistry）という。

図6に示すように、当然ながら単一原子化学では、マクロ量で扱われる熱力学的平衡論（質量作用の法則）は適用できなくなる。しかし単一粒子を仮定した熱力学的関数を導入することで、質量作用の法則と等価の解釈ができる［9］。たとえば二相間における原子の分配は、1個の原子がどちらかの相で観測される確率として定義される。もし統計的な分配を考えるならば、分配係数は二相分配の化学操作を多数回繰り返すことによって、それぞれの相での原子の確率分布として求めることができる。また何段もの交換過程を経るクロマトグラフ法は、原理的には1個の原子でも統計的な挙動を反映していると考えることができる。このため速い化学平衡を伴うガスクロマトグラフ法

や液体クロマトグラフ法などが単一原子化学では有効な分析手法となる。

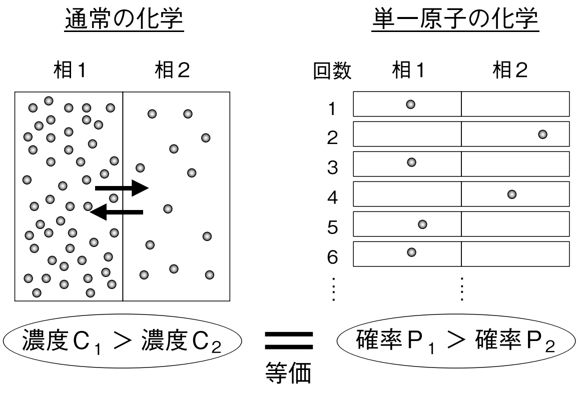


図6　単一原子化学の概念

我々は、高速液体クロマトグラフ法にもとづく迅速イオン交換分離装置の開発をGSIと共同で進めてきた。本分離装置AIDA（Automated Ion-exchange separation apparatus coupled with the Detection system for Alpha-spectroscopy）の概要を図7に示す。合成から実験室までの搬送手順は先ほどの合成の場合と同じであるが、搬送されてきた生成物は、AIDAの捕集部へと導入される。この装置は短い半減期で壊変する$^{261}$Rfのイオン交換分離を迅速に行うため、200 - 300 μLという微量な溶液で効果的な分離が行えるよう設計されている。内径1.6 mm、長さ7 mmのマイクロカラムを20本備えたカラムカートリッジを2セット装備し、イオン交換分離からα線測定までの一連の作業を自動的に繰り返し行うことができる。

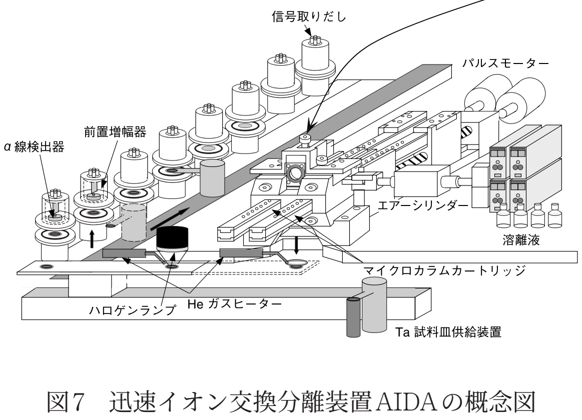


図7　迅速イオン交換分離装置AIDAの概念図

### 4.2　Rf, Zr及びHfのオンライン合成

1970年代頃から始まったパイオニア的な超重元素の化学的研究では、断片的なデータが多く、また統計的にも信頼性に欠ける難点があった。これを一歩進めるという観点から、原研におけるRfの化学的研究としては、十分な統計量で正確なデータを系統的に取得すること、また周期表で同族元素と期待されるジルコニウム（Zr）やハフニウム（Hf）ならびに擬4族のアクチノイド元素トリウム（Th）の性質との詳細な比較を行うことを特徴とした。相対論効果の影響を議論するうえでも、同族元素との定量的な比較が必要である。これまでの超重元素の化学的研究を第1世代と呼ぶとすれば、単一原子をもとにした詳細な化学的研究を第2世代と呼ぶことができる。我々はこの第2世代の先端研究を目指して進めてきた。

同族元素の性質との詳細な比較を行うにはRfと全く同じ条件下でZrやHfの実験を行う必要がある。このため合成には次のような二種類のターゲットを用いた。一つは$^{248}$Cm（610 μg/cm$^2$厚）とGd（39.3%濃縮$^{152}$Gd 36 μg/cm$^2$厚）の混合ターゲットで、$^{261}$Rfと半減期3.24分の$^{169}$Hfをそれぞれ$^{248}$Cm($^{18}$O, 5*n*)、Gd($^{18}$O, *xn*）反応で同時に合成するためである。もう一つは、$^{nat}$Gd（370 μg/cm$^2$厚）と$^{nat}$Ge（660 μg/cm$^2$厚）の混合ターゲットで、$^{169}$Hfと半減期7.86分の$^{85}$Zrが$^{nat}$Gd($^{18}$O, *xn*)と$^{nat}$Ge($^{18}$O, *xn*)反応で同時に合成される［8］。

### 4.3　ラザホージウムの塩酸、硝酸溶液中での陰イオン交換挙動

ここでは塩酸（HCl）、硝酸（$HNO_3$）溶液中でのRfとその同族元素と期待されるZrとHfの陰イオン交換挙動について述べる。

以下に塩酸溶液中での実験操作を具体的に説明する。AIDAのイオン交換部を図8に拡大して示す。ガスジェットで搬送されてきた生成物はAIDA捕集部に125秒間吹き付けられる（図8参照）。その後捕集部をマイクロカラムの上まで移動させて80 ℃の11.5 M塩酸170 μL（流速1.0 mL/min）で溶解し、そのまま陰イオン交換樹脂（MCI GEL CA08Y:粒子サイズ20 μm）を充填したカラムに生成物を吸着させる。そしてカラムカートリッジを1段進めてから290 μLの4.0 - 9.5 M塩

酸溶離液で溶出させる（第1溶出液）。樹脂に残った生成物は、250 μLの4.0 M 塩酸を用いて流速1.1 mL/minですべて溶出させる（第2溶出液）。両溶出液はTa製の試料皿に捕集し、高温のHeガスとハロゲンランプを使用して蒸発乾固し、α線測定試料とする。乾燥後、試料は自動的にα線検出器部へと送られる（図7）。

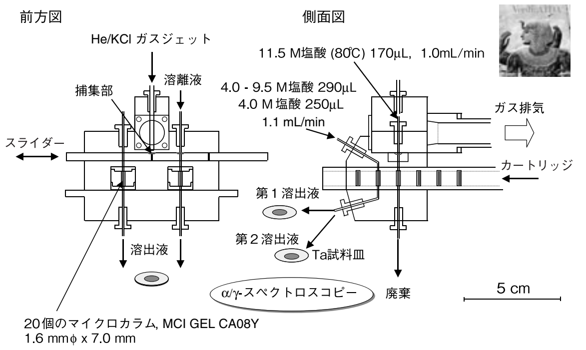


図8　AIDAのイオン交換部

$^{261}$Rfからのα線を検出した後、同時に生成している$^{169}$Hfからのγ線を測定し、Hfのイオン交換挙動ならびにHfの化学収率を求める。一方Ge/Gdターゲットから生成する$^{85}$Zrと$^{169}$Hfのイオン交換挙動もCm/Gdターゲットで生成する$^{261}$Rfと$^{169}$Hfの場合と同様の操作を行った。溶出液はポリエチレンチューブに捕集してγ線を測定し、ZrとHfの挙動を決定した。図9はAIDAのカラムと溶出液の捕集部分ならびに試料の乾燥状況を示す写真である。溶離液の導入、各部の動作、試料乾燥、α線測定等の操作はすべてコンピュータで制御されている。イオン交換分離に要する時間は約20秒で、AIDAに捕集してから約80秒でα線測定を開始することができる。Hfの化学収率は約60%であった。

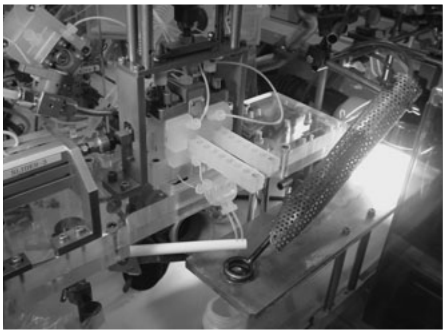

図9　AIDAのカラムマガジンと溶出液の捕集部

塩酸溶液を溶離液として用いた場合に得られた結果の一部を図10に示す。(a) は最初の11.5 Mの塩酸で溶離した場合、樹脂に吸着しないで溶出した成分のα線スペクトルである。Rfに起因するα粒子は2個だけ観測されている。一方 (b) は樹脂に残った成分を4.0 M 塩酸で溶離した場合で、Rfは21個観測されている。またCm/Gdターゲットから核子移行反応等で同時に生成するアクチノイド核種やランタノイド核種は最初の11.5 M塩酸でほとんど溶出しており、Rfのイオン交換挙動がこれらとは明らかに違うことがわかる。103番元素でアクチノイド系列が終了すると予想したSeaborgのアクチノイドの概念 [2] を直接観測できて、個人的には非常に感激したものである。

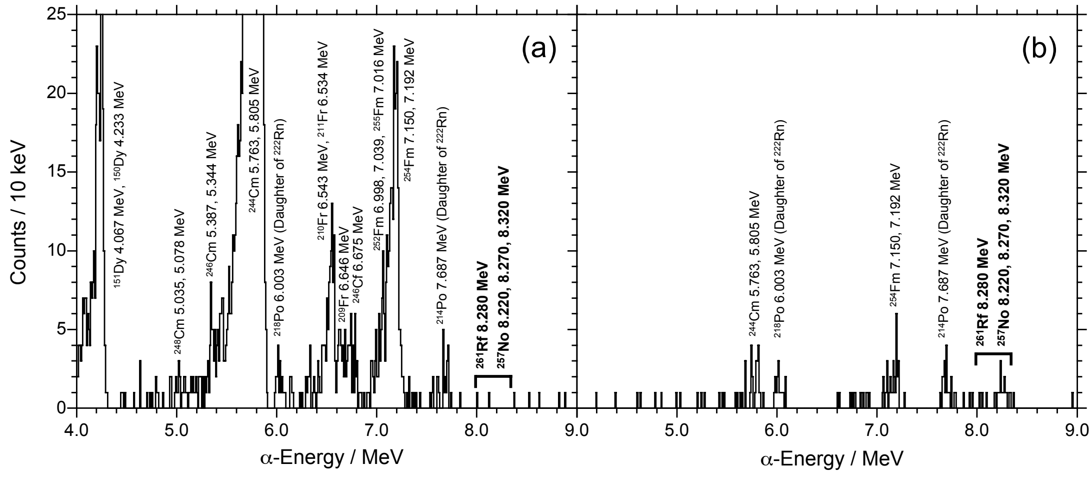


図10　(a) 11.5 Mならびに (b) 4.0 M塩酸溶離液で陰イオン交換樹脂から溶出した成分のα線スペクトル

図11(a)に全体で1893回のイオン交換実験から得られたRfの陰イオン交換挙動を示す。吸着率は第1溶出液と第2溶出液中の放射能$A_1$と$A_2$から100 $A_2/(A_1+A_2)$として求めてある。二種類のターゲットを用いて得られたHfのデータ（◆と◇）がよく一致していて、実験が正確に行われたことがわかる。なおここで生成するZrとHfの原子数は約$10^6$個で、Rfはatom-at-a-timeである。三者の吸着率でわずかな違いは見られるが、Rf（●）の吸着挙動がZr（□）やHf（◆と◇）の挙動と非常によく似ていることがわかる。とくに塩酸濃度が7 Mを越えると吸着率が急激に大きくなる傾向は周期表第4族元素に特有な性質であり、Rfが第4族元素であることを明確に示した初めてのデータである [8]。

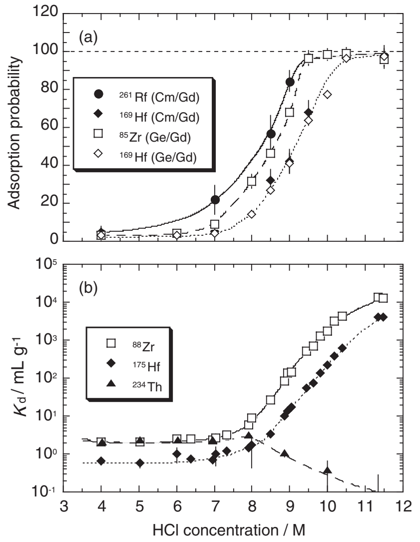


図11　(a) Rf, Zr及びHfの塩酸溶液中での陰イオン交換樹脂への吸着率と塩酸濃度の関係，(b) バッチ法で得られたトレーサー$^{88}$Zr, $^{175}$Hf及び$^{234}$Thの陰イオン交換樹脂に対する分配係数($K_d$)と塩酸濃度の関係

この吸着率の変化は金属原子への塩素イオンや水分子などの配位が関係していると考えられる。そこで高エネルギー加速器研究機構（KEK）放射光施設を用いてZrとHfの種々の塩酸濃度溶液のX線吸収微細構造スペクトル（XAFS）の測定を行った。濃塩酸領域では$[MCl_6]^{2-}$(M=Zr, Hf)のように塩素原子だけが配位しており、濃度が薄くなるにしたがって、酸素原子が配位してきて、図11の傾向をよく説明できる。これからRfも濃塩酸中では$[RfCl_6]^{2-}$として溶存していると考えることができる。間接的ではあるが、超重元素の溶存状態を初めて推測することもできた[10]。

一方Rfは擬4族のアクチノイド元素Thに類似した性質を示すという報告もあるが、図11(b)に示すように明らかにThと異なることがわかる。これは放射性トレーサー$^{88}$Zr, $^{175}$Hf及び$^{234}$Th(原子数$10^{10}$-$10^{11}$個）を用いてバッチ法で得られた結果である[8]。これまでは、例えばある酸濃度でのデータをもとにRfと同族元素との吸着率の違いなどが議論されていた。しかし今回のように酸濃度（配位子濃度）の関数として挙動を系統的に見ることで、Rfの塩化物形成が明らかになったといえる[8]。

硝酸溶液系でも同様にRfはZrやHfと同じような陰イオン交換挙動を示した。8 M硝酸溶液での結果を図12に示す。4価のThは硝酸イオンと陰イオン錯体を形成して樹脂に強く吸着するが、Rfは4族元素ZrやHfと同様に陰イオン錯体を形成しないことがわかる。図中のThのデータは$^{234}$Thトレーサーを用いて得られたものである[8]。

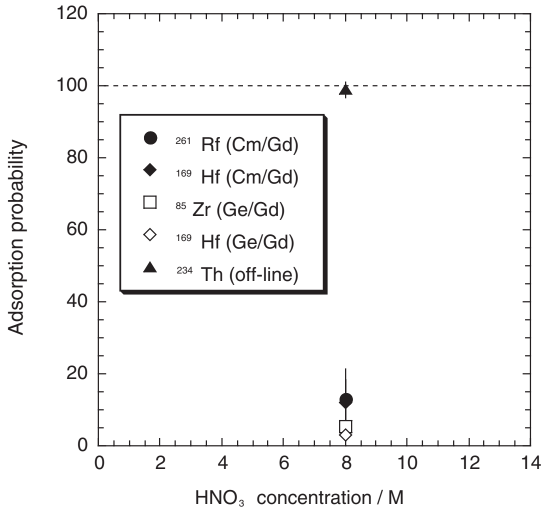


図12　Rf, Zr及びHfの硝酸溶液中での陰イオン交換樹脂への吸着率。

以上の塩酸、硝酸溶液中での陰イオン交換挙動から、Rfは周期表第4族元素としての性質を有することを十分な統計量と系統的研究にもとづいて結論づけることができた。

4.4　ラザホージウムのフッ化物形成

次にフッ化水素酸溶液中でのRfの陰イオン交換挙動を示すが、きわめて興味深い結果が得られた[11]。ここでは分配係数（$K_d$値）をなるべく広い範囲で取得するため、内径1.0 mm、長さ3.5 mmというさらに小さいカラムも使用した。実験手法は塩酸系と基本的には同じである。4226回にも及ぶイオン交換実験から、$^{261}$Rfに帰属するα線を266個観測することができた。これは16回のイオン交換分離でようやく1個のRf原子を捕らえたことになる。

図13はRf, Zr及びHfの陰イオン交換樹脂への吸着率とフッ化水素酸濃度[HF]の関係を示す[11]。(b)の場合は、$^{89}$Y ($p$,$n$) ならびにEu ($^{19}$F,$xn$) 反応で得られた$^{89m}$Zr (▲) や$^{167}$Hf（▼）のデータも示してある。Zr (□と▲) とHf（◆, ◇, ▼）は全く同じ挙動を示しており、フッ化水素酸濃度の増加とともに吸着率が減少している。これに対してRfの吸着率はそれらとは大きく異なっていて、フッ化水素酸濃度がより低い領域で吸着率が減少し始めている。ここでも強調すべきは、二種類のターゲットを用いた場合、Hfのデータが両者で全く一致していて実験データの信頼性が高いことがわかる。

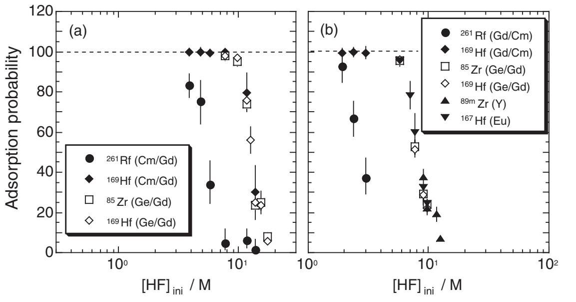


図13　Rf, Zr及びHfの陰イオン交換樹脂への吸着率とフッ化水素酸濃度の関係

フッ化水素酸の解離はよく知られているように、次のように表すことができる。

$$H^+ + F^- \rightarrow HF$$

$$HF + F^- \rightarrow HF_2^-$$

これらの解離定数にもとづくと、フッ化水素酸濃度が1 Mを超える溶液では、$HF_2^-$イオン濃度が$F^-$イオン濃度よりも1桁ほど大きくなる。したがって図14では、吸着率から見積もった分配係数($K_d$)を$HF_2^-$ イオン濃度の関数で示してある。$K_d$と[$HF_2^-$]の両対数プロットで見ると、三者ともに$K_d$が直線的に減少している。これは陰イオン交換樹脂に吸着している金属フッ化物イオンが次に示すように$HF_2^-$ と置き換わっていることを表す(Rは樹脂)。

$$R_nMF_{4+n} + nHF_2^- \rightarrow nRHF_2 + MF_{4+n}^{n-}$$

興味深いのは、ZrとHfは全く同じ$K_d$ 値を示し、勾配が-3であるのに対し、Rfの$K_d$ はそれらより著しく小さく、勾配が-2である。このことは陰イオン交換樹脂に吸着しているフッ化物イオンの化学種が、Zr, HfとRfとでは異なり、それぞれ$[ZrF_7]^{3-}$, $[HfF_7]^{3-}$ 及び$[RfF_6]^{2-}$という化学種で溶存していると推測される。しかし、フッ化水素酸の解離や$HF_2^-$ などの活量係数に関する情報が不足しているため、上記化学種である確証はまだ得られてはいない。また最近の我々の研究から、Rfがフッ化物を形成する力はZrやHfのフッ化物形成にくらべて著しく弱いこともわかってきた[12,13]。

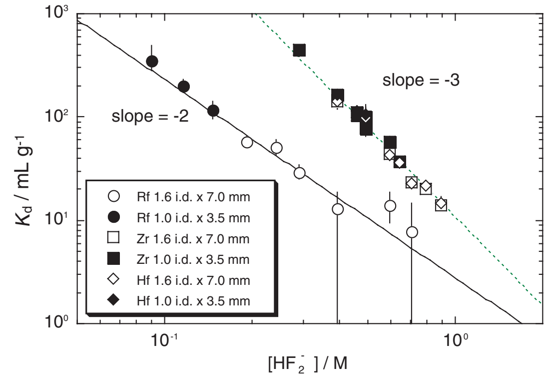


図14　Rf, Zr及びHfの分配係数と$HF_2^-$イオン濃度の関係

これらの実験結果を解釈するために、相対論効果を考慮した電子状態計算を行い、フッ化水素酸溶液中でのRf, Zr及びHfのフッ化物錯体の安定性を考察してみた。するとRfの6$d$軌道の分裂に伴って不安定化する6$d_{5/2}$軌道がフッ化物イオンの

2$s$軌道のバンドと強く混成し、反結合性の分子軌道を作るという結果が得られた［14］。つまりRfのフッ化物はZrやHfのフッ化物にくらべて安定性が弱いということになる。これは実験結果の傾向を再現してはいるが、実験で得られたほどの大きな違いは説明できない。定量的な理解のためには詳細な理論計算を含めた検討がさらに必要である。しかし超重元素の単一原子化学研究で、化学種を推定し、また同族元素との違いをこのように顕著に観測したのは初めてのことである。さらに極めて高い精度でRfの$K_d$を配位子の関数として求めることができ、ようやく単一原子レベルでも「化学」の議論ができるようになってきたといえる。最近出版された超重元素化学の教科書[4]には以下のような記述がある- The ultimate goal of the partition experiments is to determine the so-called distribution coefficient, $K_d$ value, as a function of ligand concentration -　これを見ても我々の成果は、まさに第2世代の先駆的研究として位置づけられる。

## 5. まとめと今後の展開

以上のように、本研究では実験装置の設計・製作から開始し、超重元素の合成に成功するとともに、Rfの無機酸溶液中でのイオン交換挙動を明らかにすることができた。これまでは実験データが断片的で、相反する結果がいくつか報告されているにすぎなかったRfの化学的性質に、系統的でしかも信頼性の高いデータを提供し、超重元素の化学的研究の質を飛躍的に高めることができた。その結果、104番元素Rfが周期表第4族に属することを明確に示すとともに、周期表の同族元素間（Zr, Hf, Rf）での挙動の違いを実験的に観測し、世界的にも注目される結果を得ることができた［15］。

しかし、これまで得られたデータの解釈に関しては、まだ統一的な理解には至っていない。なぜRfのフッ化物形成だけがこのように同族元素と異なるのか。果たして相対論効果の影響はあるのだろうか。今後Rfのフッ化物形成に関しては、化学平衡定数の取得なども目指していく予定である。またハロゲン化物の形成では、よりソフトな臭化物イオン等との反応も重要な情報を与えてくれるかもしれない。逆相クロマトグラフを利用した抽出剤との錯形成なども定量的な理解を深める一助となる。さらなる系統的データの取得が必要である。

一方、101 - 103番元素も加速器でしか合成できない元素であり、単一原子化学の研究を必要とする。放射化学者にして初めて可能な研究領域である。イオン半径や熱力学的定数など基本的な化学量さえもまだわかっていない。この領域の化学も重要なターゲットの一つである。

105番元素$^{262}$Db（半減期34秒）の合成は$^{248}$Cm($^{19}$F,5$n$)反応ですでに確認している[7]。しかし半減期が短くなり、断面積にいたっては1.5nbと$^{261}$Rf生成の約10分の1である。このため生成量を増やすためのターゲット装置の改良、ガスジェット搬送効率の増加ならびに化学分離装置の改良などが必要となる。現在、改良型AIDAの製作を進めており、2005年度後半からの実験を計画している。さらに重い元素に関しては、既存のタンデム加速器だけでは重イオンビームのエネルギーが足りなく、またビーム強度も不足するため、ブースター線形加速器を使用する計画である。化学実験施設の増設も含めて今後の検討課題である。

繰り返しになるが、元素はどこまで存在するのだろうか、周期表上で原子番号の上限に位置する元素の性質はどうなっているのか。この魅力ある研究領域に若い学生の方々が積極的に入ってくれることを期待したい。最後に、放射化学の教科書[16]からつぎの文章を引用させていただきたい。「104番元素にはじまる超アクチノイド元素が周期表から予想される性質を示すかどうかは今後放射化学・核化学が解決すべき課題の一つであり、化学者全体にとっても興味深い問題であろう」。

## 謝　辞

本研究の成果は、多くの方々の協力と共同研究者の尽力により得られたものです。特に以下の原研重元素核化学研究グループ員の献身的な努力の賜物であります。この場を借りて感謝いたします（敬称略）。塚田和明、浅井雅人、羽場宏光（現在理研）、豊嶋厚史（大阪大院生）、秋山和彦、西中一朗、石井康雄（静岡大院生）、後藤真一（現在新潟大）、佐藤哲也、阪間稔（現在徳島大）、市川

進一、平田勝。

またタンデム協力研究を通して本研究をともに遂行していただいた、下記の先生方（敬称略）ならびに実験に参加された多くの学生の皆さん（名前は割愛させていただきます）に感謝申し上げます。工藤久昭（新潟大）、篠原厚（大阪大）、末木啓介（筑波大）、横山明彦（金沢大）、大浦泰嗣（東京都立大）、菅沼英夫（静岡大）。

1997年から国際協力研究を進めてきたGSIのM. SchädelやW. Brüchle、ならびにJ. V. Kratz（マインツ大）、H. W. Gäggeler（ベルン大学）及びA. Türler（ミュンヘン工科大）の各氏からは化学分離装置の製作や、Rfの合成などで様々な助言を得ることができました。あらためて感謝の意を表します。

原研加速器管理室の方々には、重イオンビームの安定供給、実験室管理などで多大のご援助をいただきました。また先端基礎研究センターからは、変わらぬ暖かいご支援をいただきました。深く感謝申し上げます。

原研東海研究所、高崎研究所、ならびに重元素核物理研究グループ、抽出分離化学研究グループ、環境技術開発グループの方々のご協力にあらためて感謝いたします。

最後で恐縮ですが、学生時代から四半世紀を超えて変わらぬご指導と叱咤激励をいただきました（現在もいただいております）中原弘道先生に心より感謝申し上げます。

参考文献

[1] J. Corish and G. M. Rosenblatt, Pure Appl. Chem. **76**, 2101 (2004).

[2] G. T. Seaborg, Chem. Eng. News **23**, 2190 (1945).

[3] B. Fricke and W. Greiner, Phys. Lett. **30B**, 348 (1969).

[4] M. Schädel (ed.), The Chemistry of Superheavy Elements, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003).

[5] 羽場宏光, 永目諭一郎, 現代化学, 2004年12月号, p.32.

[6] H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, I. Nishinaka, M. Sakama, S. Goto, M. Hirata, S. Ichikawa, Y. Nagame, T. Kaneko, H. Kudo, A. Toyoshima, Y. Shoji, A. Yokoyama, A. Shinohara, Y. Oura, K. Sueki, H. Nakahara, M. Schädel, J. V. Kratz, A. Türler, and H. W. Gäggeler, Radiochim. Acta **89**, 733 (2001).

[7] Y. Nagame, M. Asai, H. Haba, S. Goto, K. Tsukada, I. Nishinaka, K. Nishio, S. Ichikawa, A. Toyoshima, K. Akiyama, H. Nakahara, M. Sakama, M. Schädel, J. V. Kratz, H. W. Gäggeler, and A. Türler, J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**, 85 (2002).

[8] H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, S. Goto, A. Toyoshima, I. Nishinaka, K. Akiyama, M. Hirata, S. Ichikawa, Y. Nagame, Y. Shoji, M. Shigekawa, T. Koike, M. Iwasaki, A. Shinohara, T. Kaneko, T. Maruyama, S. Ono, H. Kudo, Y. Oura, K. Sueki, H. Nakahara, M. Sakama, A. Yokoyama, J. V. Kratz, M. Schädel, and W. Brüchle, J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**, 143 (2002).

[9] R. Guillaumont, J. P. Adloff, and A. Peneloux, Radiochim. Acta **46**, 169 (1989).

[10] Y. Nagame. H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, S. Goto, K. Akiyama, T. Kaneko, M. Sakama, M. Hirata, T. Yaita, I. Nishinaka, S. Ichikawa, and H. Nakahara, Nucl. Phys. **A734**, 124 (2004).

[11] H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, K. Akiyama, I. Nishinaka, M. Hirata, T. Yaita, S. Ichikawa, Y. Nagame, K. Yasuda, Y. Miyamoto, T. Kaneko, S. Goto, S. Ono, T. Hirai, H. Kudo, M. Shigekawa, A. Shinohara, Y. Oura, H. Nakahara, K. Sueki, H. Kikunaga, N. Kinoshita, N. Tsuruga, A. Yokoyama, M. Sakama, S. Enomoto, M. Schädel, W. Brüchle, and J. V. Krtaz, J. Am. Chem. Soc. **126**, 5219 (2004).

[12] A. Toyoshima, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, K. Akiyama, I. Nishinaka, Y. Nagame, D. Saika, K. Matsuo, W. Sato, A. Shinohara, H. Ishizu, M. Ito, J. Saito, S. Goto, H. Kudo, H. Kikunaga, N. Kinoshita, C. Kato, A. Yokoyama, and K. Sueki, J. Nucl. Radiochem. Sci. **5**, 45 (2004).

[13] 豊嶋厚史, 博士学位論文（大阪大学）, 2004.

[14] 平田勝, 私信.

[15] Chem. Eng. News **82**, 22 (2004).
[16] 富永 健, 佐野博敏,「放射化学概論（第2版)」, 東京大学出版会 (1999).

### 補足説明

超重元素のように重い原子系では、中心にある原子核の正電荷が大きくなるため、周りの負電荷をもつ電子との相互作用が非常に強くなる。すると原子核の近くにある$s$電子や$p$電子（内殻電子）の速度は光速$c$に近づき、相対論効果で質量が重くなるため、その軌道半径が小さくなる。相対論効果による質量増加は、静止質量$m_0$の電子が速度$v$で運動しているとき、

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}}$$

となる。したがって電子軌道の有効ボーア半径$a_B$は次の式にしたがって減少する。

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_B^0\sqrt{1-(v/c)^2}\ (a_B^0 : \text{ボーア半径})$$

一方、重元素などの多電子原子系においては、外側に位置する$d$電子や$f$電子（外殻電子）の軌道半径は、内殻電子により原子核の正電荷の影響が遮へいされるため逆に大きくなる。その結果、化学結合に関与する外側の電子配置に変化を生じ、化学的性質が周期表から推定される性質に従わない可能性もでてくる。電子軌道と相対論効果の関係を模式的に図15に示す。原子番号が大きい元素ほどこの効果は顕著に表れ、大まかには原子番号$Z^2$とともに大きくなることが知られている。このように原子価電子の軌道に変化を生じて第7周期に属すると予想される超重元素は、軽い同族の元素とは異なる化学的性質を示すことが期待される。

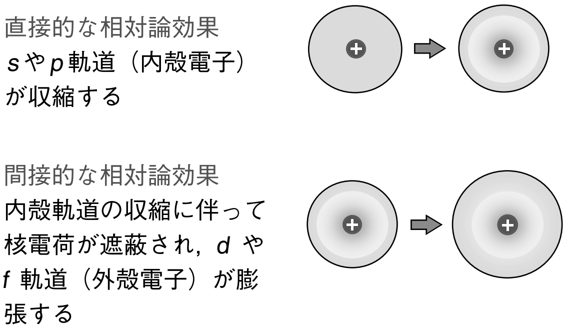


図15　相対論効果の模式図

特　集

# 吸着反応における希土類元素の分配パターンが示す新たな情報

2003-04年度奨励賞　高橋嘉夫（広島大学大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻）

要　旨

アクチノイドの環境化学に関連して、全希土類元素を測定して得た希土類元素パターンを化学的に考察することで、どのような新しい情報が得られるかを筆者の最近の研究を通して紹介する。ここでは主に固液界面での吸着反応に着目し、粘土鉱物やバクテリア細胞表面に希土類元素を吸着させた際の希土類元素の分配パターンの例を示す。特に固液界面に存在する希土類元素の化学状態を調べる上で、希土類元素パターンが一種のスペクトルのように扱える点は興味深い。このような見方は、水圏での希土類元素パターンが様々な化学的情報を内包することを改めて示し、希土類元素やアクチノイド(III)の水圏での挙動を調べる新たな指針を与える。

## 1.　イントロダクション

### 1.1　アクチノイドの環境化学分野での希土類元素の位置づけ

環境中での放射性元素の挙動は、放射性元素が有害なものであることと、放射性元素が地球科学的情報を得るのに有効なツールであるという点から、環境化学・地球化学的に幅広い研究対象となっている。特に放射性廃棄物の地層処分が現実的になるに従い、放射性廃棄物に含まれるアクチノイド元素の環境挙動に関する研究が盛んに行われてきている[1)]。アクチノイドのうちU・Th以外の元素は、天然環境に見出すことは容易ではないので、実験室系でのモデル実験に基づく研究が広く行われている。このうち更に、取り扱いの容易さと化学的な類似性から、AmやCmなどのアクチノイド(III)のアナログとして、希土類元素がしばしば用いられている。以上のことから、かなり回りくどいが、希土類元素を用いた研究がアクチノイドの環境化学分野でよく行われ、筆者もそのような立場で研究を行ってきた。

一方、放射化学分野の研究でしばしば危険なことは、(i) 放射化学が持つ手法のユニークさに甘んじて対象となる現象の掘り下げが不十分であったり、(ii) 放射性核種に注目するあまりその他の元素について積み上げられてきた過去の知見を充分に生かしていない場合があること、である。この事情は、上で述べたアクチノイドの環境化学分野における希土類元素の研究についても同様で、トレーサーとしての有用性や分光特性などから、特定の希土類元素に関する研究が多い。一方地球化学分野に目を転じると、希土類元素のシステマティクスを利用した希土類元素パターンは、地球を化学的に見るための重要なツールとして1960年代中頃から利用されている。特に天然試料を直接調べる場合、希土類元素やアクチノイド元素は微量であるため、そのキャラクタリゼーションに分光法を利用することは困難であり、希土類元素パターンのような濃度データからなるべく多くの情報を得る努力がなされる。

本稿では、このように地球化学分野で発展してきた希土類元素パターンをもう一度化学的に見直すことで、新たにどのような情報が得られるかを我々の最近の研究を通じて紹介する。得られた結果には、アクチノイドの環境化学分野にフィードバックできるものと、希土類元素地球化学の範疇を出ないものとがあるが、ご容赦頂きたい。

### 1.2　希土類元素パターン

希土類元素（REE）パターンという言葉は主に地球化学分野で用いられ、地球科学試料に含まれる希土類元素の濃度を起源物質中の希土類元素の濃度で規格化し、原子番号順に並べたものをいう[2)]。規格化する物質としては、太陽系の平均的な元素組成を示すと考えられる始源的な隕石である炭素質コンドライト（C1コンドライト、Leedey隕石など）がしばしば選ばれる。図1Aに

C1コンドライト中の希土類元素の絶対濃度を示した[3]。同時に、地球の物質として頁岩（PAAS、Post-Archean Australian Average Shale）[4]、中央海嶺玄武岩（MORB、Mid-Ocean Ridge Basalt）[4]の希土類元素の濃度も示した。いずれも原子核の安定性を反映して、偶数の原子番号の元素が隣接する奇数の原子番号の元素よりも大きな濃度を示すオッド-ハーキンス則が、見事に現れている。しかし逆に、それ以外の特徴はこれらの濃度パターンでははっきりしない。そこで、これら地球物質の濃度をC1コンドライトの濃度で規格化すると、非常になめらかな曲線が得られる（図1B）。

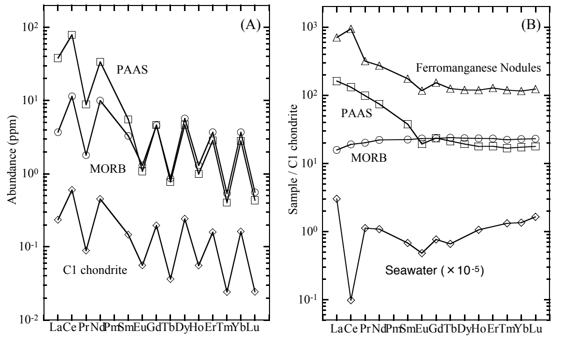


Figure 1. (A) Abundances of rare earth elements (REE) in C1 chondrite, PAAS (PAAS、Post-Archean Australian Average Shale), and MORB (Mid-Ocean Ridge Basalt). (B) C1 chondrite-normalized REE patterns of PAAS, MORB, seawater, and ferromanganese nodule.

こうして得られる規格化パターンを希土類元素パターンと呼び、増田[5]やコリエルら[6]により独立に提案され、Masuda-Coryell diagramと呼ばれることもある。希土類元素パターンがなめらかな曲線となるのは、希土類元素が通常の環境では全て3価が安定で相互に類似した化学的性質を持つことによるが、一方でイオン半径が原子番号と共にほぼ等間隔に減少していくランタノイド収縮のために、希土類元素パターンは試料によって特徴的な傾きを示す。例えば、PAASが左上がりのパターンを示す（図1B）のは、地殻物質がマントルからマグマとして分離する際に、イオン半径の大きな元素は固相には取り込まれにくいため、イオン半径の大きな軽希土が地殻に相対的に多く分配されることによる。またその相分離の相手と考えられるMORBは、軽希土に乏しい希土類元素パターンを示す。

このように、希土類元素パターンに含まれる情報の根元は非常に化学的であり、希土類元素を単独でなく系統的に調べることが逆に化学的な情報をもたらすことを示唆している。そこで本稿では、(i)固液界面の希土類元素の分配パターンと希土類元素の吸着状態の関係、(ii) バクテリア細胞表面への希土類元素の分配、について述べ、その結果を化学的に見ることで得られる知見を概説する。なお、本稿では扱わないが、図1Bに示した海水[7]およびマンガン団塊[8]の希土類元素パターンに現れるCe異常やPAASに現れるEu異常も、化学的に重要な情報を内包している。これらの異常は、他の希土類元素と異なり、地球環境でCeは4価をとり、Euは2価をとることができることに起因しており、近年筆者らは蛍光XANES法を用いて岩石中のCe (IV) やEu (II) を直接測定し、Ce異常やEu異常と比較することで多用な地球化学的情報が得られることを示している[8-14]。

## 2. 固液界面の希土類元素の分配パターンと希土類元素の吸着状態の関係

まずはじめに、固液界面での希土類元素の吸着現象について調べた例を紹介する[15,16]。水圏に存在する懸濁物質は、希土類元素やアクチノイド元素の重要なキャリアであり[17,18]、この吸着反応の理解はアクチノイドの環境化学の重要な役割である。固液界面に吸着された元素の化学状態は、適用可能な分光学的手法が限られていたため、その分子レベルの局所構造には不明な点が多かったが、近年EXAFS法の利用により、膨大なデータが提供されつつある[19]。またEu(III)については、筆者らの研究などによって初めてレーザー誘起蛍光法（LIF法）がEu(III)の吸着種のスペシエーションに利用され[20]、その後Cm(III) も含めて固液界面の吸着種の状態分析に応用されている。しかしこれらはいずれも実験室系での結果であり、天然の懸濁物質に吸着した希土類元素に対して、EXAFS法やLIF法を利用して構造データを得ることは困難である。もし希土類元素パターンに化学状態の情報が内包されていれば、天然で実際に起きている希土類元素の吸着反応について新たな

知見が得られる可能性が出てくる。実はこのようなアプローチは、実際の海水における水-懸濁物質間の希土類元素の分配に関して既に報告がある[21)]。しかし、逆に実験室レベルで希土類元素の分配パターンを詳しく調べた例はあまり多くはなく、吸着の分配係数$K_d$の希土類元素パターンが実際に何を意味するかを理解することは、天然の希土類元素パターンを解釈する上でも重要と考えられる。例として、モンモリロナイト-水間の$K_d$の希土類元素パターンを紹介する。

2.1　希土類元素パターンの傾きと希土類元素の吸着種

いくつかのpHについて、水-モンモリロナイト間の希土類元素の分配係数（$K_d$、固/液）を原子番号順にプロットした（図２）。pHが低い場合（4<pH<5）には軽希土がより吸着され易く、イオン半径が大きな希土類元素ほどより吸着される

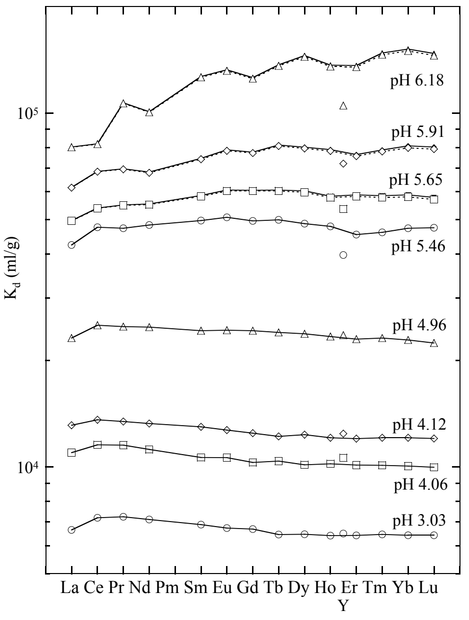


Figure 2. Distribution coefficient patterns of REE between montmorillonite and water, $K_d$ (ml/g), at various pH values. Above pH 5.65, the solid line and dotted line are indicated. The solid line shows the distribution coefficient between hydrated REE in the aqueous phase and REE sorbed on montmorillonite determined by correcting the formation of carbonate and hydroxide in the aqueous phase. The dotted line shows the value before the correction.

ことを示す。LIF法を用いて、モンモリロナイトへのEu(III)の吸着種の蛍光寿命に対する$H_2O/D_2O$（溶媒）の同位体効果を調べた結果では[15,22)]、Eu(III)はpH＜５で水和イオンとして吸着されると推定された。実はイオン半径が大きな元素は、水和イオン半径が小さくなるとして、強酸性イオン交換樹脂への吸着[23)]や水の中での拡散現象[24)]が説明されている。この水和イオン半径というのは物理化学的な厳密性に欠ける概念ではあるが、ここで得られた軽希土上がりの希土類元素パターンは、軽希土類ほど水和イオン半径が小さく、モンモリロナイトに水和イオンとして吸着されるとすると、うまく説明ができる。この場合、モンモリロナイト中のSiやAlのサイトでの同形置換に由来する永久電荷[25)]に対して水和イオンが引き寄せられて吸着が起きていると考えられる。

一方、pHが高い場合（pH5.65、5.91）には、重希土（＝イオン半径小）ほどより吸着され易くなる。pHが高くなると、モンモリロナイトの層構造末端の水酸基は解離し（変異電荷）、陽イオンを吸着することが可能になる。従って、このpHでは、モンモリロナイト表面の水酸基と希土類元素の内圏錯体の生成が顕著になり、その際イオン半径が小さな重希土ほどより吸着され易くなると考えられる。LIF法の結果では、pH>5.5の領域で吸着によりEu(III)の水和数が減少することが分かり、内圏錯体の生成を支持する。このように、希土類元素パターンのpH変化は、レーザー誘起蛍光法から得た吸着種の水和数の変化と調和的であり、希土類元素パターンには固液界面での希土類元素の化学状態に関する情報が内包されていることが分かる。

2.2　テトラド効果およびY/Ho比

またpHの増加に伴って、希土類元素の分配パターンに表れるテトラド効果（希土類元素パターンにLa-Ce-Pr-Nd、(Pm)-Sm-Eu-Gd、Gd-Tb-Dy-Ho、Er-Tm-Yb-Luの４組の湾曲したカーブをもたらす効果）[26,27)]が顕著に見られた。低いpHでは希土類元素が水和イオンとして吸着されるので、吸着反応の際に希土類元素の局所的な化学状態は変化せず、配位子場は吸着によってあまり影響を受けないであろう。一方高いpHでは、吸着

反応の際に希土類元素の化学種が水和イオンから表面水酸基との錯体に変化する。その際の自由エネルギー変化の希土類元素相互の差が、テトラド効果として高いpH領域で表れていると解釈できる。

テトラド効果の理論的な解釈は、近年名古屋大学の川邊らにより精力的に研究されており、テトラド効果の形状や極性はRacah係数というパラメータを用いて系統的に説明できる[28,29]。Racah係数は、配位子場の変化によって金属イオンの電子雲が拡大・縮小する効果、別の言い方をすればイオン結合性と共有結合性の寄与の違いを反映する。この理論[28-31]によれば、吸着反応でテトラド効果が出現するのは、4f電子の結合への関与の程度が反応の前後で変動する場合であり、希土類元素の各化学種に固有のRacah係数を比較することで、図2に現れているテトラド効果の極性も解釈できることが分かる。以下にその議論を本研究結果に当てはめた例を紹介する。

ここで調べたlog $K_d$は、吸着反応において溶存種から吸着種に変化した際の自由エネルギー（それぞれ$G_a$、$G_s$とする）の差（$\Delta G_R$）に対応し、次のように書ける（R、Tはそれぞれ気体定数と絶対温度）。

$$\log K_d = -(G_s - G_a) / 2.303\,RT + \text{const.}$$
$$= -\Delta G_R/2.303RT + \text{const.} \quad (1)$$

このうち、const.とあるのは、吸着反応における希土類元素以外の化学種の自由エネルギー変化を表し、これはどの希土類元素についても同じ値になる。$\Delta G_R$は、各希土類元素の溶存種と吸着種の4f電子の安定性の差ΔEを含んでいる。各希土類元素のΔEは、

$$\Delta E = \Delta E' + (9/13)\,n(S)\,\Delta E^1 + m(L)\,\Delta E^3, \quad (2)$$

とかける。また係数n(S)およびm(L)は、それぞれ全スピン量子数Sと全軌道角運動量量子数Lの関数で、各希土類元素について決まった値となる。ΔEを決める因子のうち、ΔE'は希土類元素の原子番号に対してスムーズに変化するが、n(S)はGdで極小を持つカーブを描き、m(L)はNd-PmおよびHo-Erに2つの極小を持ったカーブとなる[28,29]。このことに起因して、ΔEはテトラド効果を示す。そして最終的にその極性は、溶存種と吸着種のRacah係数の差である$\Delta E^1$および$\Delta E^3$に依存することが分かる。

$$\Delta E^1 = E^1_a - E^1_s, \quad (3)$$
$$\Delta E^3 = E^3_a - E^3_s. \quad (4)$$

このうち$E^1_a$と$E^3_a$は溶存種のRacah係数であり、$E^1_s$と$E^3_s$は吸着種のそれである。もし$\Delta E^1$と$\Delta E^3$が正の値をとれば、log $K_d$の希土類元素パターンにはM型のテトラド効果が現れることがこの理論からは予測される。

本研究のpH＝5.65および5.91の結果の実験条件では、溶存種は水和イオンであり、吸着種はモンモリロナイト表面の水酸基との内圏錯体と考えられる。このうち後者は、水酸化物イオンとの錯体と類似の性質を持つと推定される。川邊らによって報告されたRacah係数の大小関係によると、水和イオン（$E_{Ln}$）と水酸化物イオン（$E_{Ln(OH)_3}$）では、

$$E^1_{Ln} > E^1_{Ln(OH)_3}, \quad E^3_{Ln} > E^3_{Ln(OH)_3} \quad (5)$$

となる。従って、$\Delta E^1$と$\Delta E^3$は正の値となり、このpH領域でのテトラド効果がM型となることも、理論的によく説明できる。逆にいえば、M型のテトラド効果が現れることは、水酸化物様の内圏錯体がモンモリロナイト表面で生成していることを示唆している。

YとHoは、（6配位では）ほぼ類似のイオン半径を持ち、地球化学では多くの岩石でY/Ho比が一定の値をとることが知られている。しかし、テトラド効果を示すような水や岩石試料では、Y/Ho比がその一定値からずれてくる。このことは、図2でも明瞭に見える。テトラド効果が現れていない低いpH領域では、YとHoの$K_d$値は類似の値を示している。しかしテトラド効果が現れているpH条件では、$K_d$(Y)/$K_d$(Ho)比が変動を見せるようになる。このことも、やはり吸着反応前後での配位子場の変化に起因すると考えられる。最も端的にこの事実を表しているのは、6配位の時

と8配位の時のイオン半径の比であり、6配位では$r_Y/r_{Ho}$=0.999であるのに対し、8配位では$r_Y/r_{Ho}$＝1.004と、その大小関係は逆転する。一方で、川邊らが指摘しているように、Shannonら[32]がまとめたイオン半径を希土類元素の原子番号順に並べた図そのものにもテトラド効果は存在する。このことからも、テトラド効果が出現する現象ではY/Ho比の変動が随伴して現れることが理解される。

なおテトラド効果およびY/Ho比の変動は、東濃ウラン鉱床での地下水-岩石相互作用における希土類元素の分別でも見出され、希土類元素の移行挙動を調べる上でテトラド効果やY/Ho比の変動が有用な指標となることが筆者らの研究でも示されている[33,34]。

## 3. バクテリア細胞表面への希土類元素の分配

さて話しを大きくかえて、希土類元素をバクテリア細胞表面に吸着させた場合を紹介する[35]。生命の進化に関する研究を別にしても、バクテリアが金属イオンの地球表層での物質循環に与える影響は、(i)バクテリアは水圏環境中に広く存在し大きな表面積を持つため、金属イオンの水圏での挙動に影響を与える可能性がある、(ii)バクテリアが天然鉱物の生成に寄与する可能性がある、などの理由から近年広く研究されている[36,37]。しかしながら、希土類元素とバクテリアとの相互作用を扱った研究、なかでも希土類元素パターンの観点からの研究は殆どない。そこで本研究では、まずバクテリアの細胞表面と水の間の希土類元素の分配を実験的に調べた。ここで希土類元素パターンを調べることは、2つの点で意義深いと考えられる。まず第一に、前項で述べた通り、希土類元素パターンに現れる特徴から細胞表面の金属イオンの結合サイトに関する情報が得られる可能性がある。金属イオンとバクテリアの相互作用を考える場合、バクテリアの細胞表面への無機的な吸着（biosorptionと呼ぶ場合もある）を熱力学的に扱った研究が多くなされており[38,39]、本研究でも同様の立場をとっている。この場合、細胞表面での金属イオンの結合サイトはカルボキシル基とリン酸基と推定されているが、希土類元素パターンでその検証を行うことが可能かもしれない。第二に、特徴的な希土類元素の分配パターンが得られた場合、天然でのバクテリア相の指標として希土類元素パターンが有効になる可能性がある。もし希土類元素パターンがバクテリアの存在の指標として有効なら、地球の過去に生成した岩石でバクテリアの関与が疑われる試料の希土類元素濃度を測定することで、バクテリアの活動を調べるひとつの研究手段となるかもしれない。この点を検討するために、本研究では現在生成している天然のバイオマットと共存する水の間の希土類元素の分配パターンも調べ、バクテリア相の指標としての希土類元素パターンの有効性も検討した。

### 3.1　実験室系での吸着実験

まず室内での吸着実験には、*Bacillus subtilis*（グラム陽性菌）と*Escherichia coli*（グラム陰性菌）を用いた。グラム特性は、バクテリアの細胞表面の構造をグラム染色法によって化学的に分類したものである。対数増殖期にあるバクテリアを用い、希土類元素の混合溶液と混合し（各希土類元素の初期濃度：100 μg/dm$^3$)、溶液中に残存した希土類元素をICP-MSで定量することでバクテリアへの分配係数$K_d$(dm$^3$/g)（バクテリアの量は乾燥重量）を得た。

希土類元素の*Bacillus subtilis*への吸着分配パターンの例を図3に示す。時間変化の検討では10分程度で平衡に達することが分かり、また反応が可

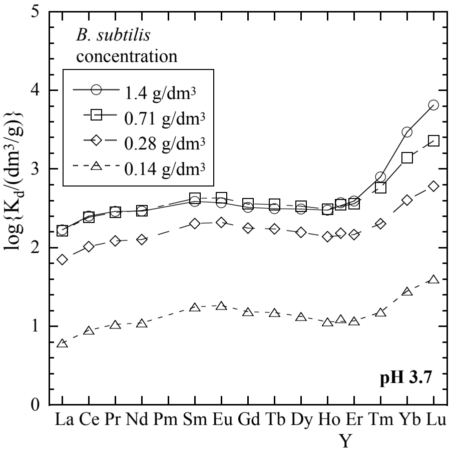


Figure 3. Distribution coefficients, $K_d$ (dm$^3$/g), of REE for *Bacillus subtilis* at pH 3.7. The concentration of *Bacillus subtilis* is indicated in the figure and the initial concentration of each REE was constant at 100 μg/dm$^3$.

逆的であることから、希土類元素と *Bacillus subtilis* の相互作用は細胞表面への吸着が主であると考えられる。また、2.5＜pH＜6の範囲で調べた結果はどれも類似のパターンを示し、いずれもSm、Eu付近に極大を持ち、Tm、Yb、Luに向かって$K_d$が著しく増大した。また *Escherichia coli* でも同様のパターンを示した。

特に重要なことは、バクテリアと希土類元素の濃度比を変化させた場合に、希土類元素パターンの形状が変化し、バクテリアの濃度が高くなった場合により重希土類上がりの特徴が顕著になることである（図3）。バクテリア表面への希土類元素の吸着を単純な表面錯体モデルで表し、表面の結合サイトLへの表面錯体の生成定数を$\beta^L$とする。もし結合サイトが１種類であるならば、$\log K_d$の希土類元素パターンは

$$\{\log(K_d^i)\}_{i=1,16}=\{\log(\beta_i^L[R^L])\}_{i=1,16} \tag{6}$$

と書くことができる（iは希土類元素の種類を表し、$[R^L]$はフリーな結合サイトLの濃度を表す)。この場合、$[R^L]$は全希土類元素について共通と考えられるので、バクテリアの濃度を変化させても、希土類元素パターンは上下に平行移動するだけで、その形状は変化しないはずである。しかし、もし結合サイトがLとL'の2種類あれば、

$$\{\log(K_d^i)\}_{i=1,16}=\{\log(\beta_i^L[R^L]+\beta_i^{L'}[R^{L'}])\}_{i=1,16} \tag{7}$$

となる。これは$[R^L]$と$[R^{L'}]$の比が変動すると共に、$\log K_d$の希土類元素パターンの形状が変化することを意味する。従って、希土類元素パターンの形状がバクテリアと希土類元素の濃度比に対して変化することは、2つ以上の結合サイトが希土類元素の吸着に寄与することを示す。

バクテリア表面の結合サイトとしては、これまで主にリン酸基とカルボキシル基が考えられている[36,39,40]。希土類元素-リン酸錯体の錯生成定数は重希土類に向かって単調に増加する（図4A）[41]。一方、カルボン酸との錯生成定数は、Sm、Eu付近に極大を持ち、Tm、Yb、Luでやや増加する傾向を持つ (図4B)[42]。これらのことから、得られたバクテリアへの希土類元素の分配パターンは、リン酸基とカルボキシル基の2つの結合サイトを仮定することで合理的に説明できる。またリン酸基やカルボキシル基との錯生成定数の希土類元素パターンから、特に重希土類はリン酸基を好むことが予想される。更に、バクテリアの相対濃度が増大するにつれて重希土上がりの傾向が増すことは、このpH範囲ではリン酸基が吸着サイトとしてより安定であることを示唆する。

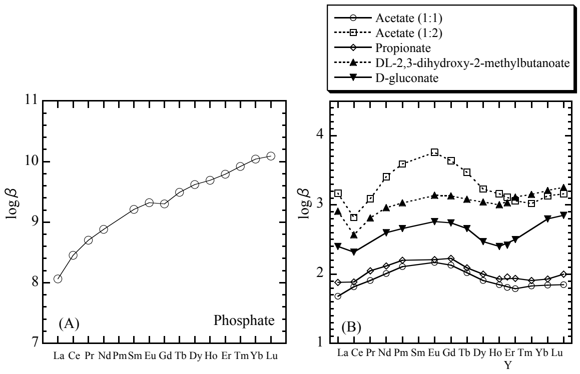


Figure 4. REE patterns of log β (β: stability constant) for REE complexes with (A) phosphoric acid and (B) simple carboxylic acid (1:1 and 1:2 complexes) and carboxylic acid with at least two -OH groups in the ligand.

リン酸基やカルボキシル基が主要な結合サイトとなって表面錯体を生成することは、バクテリアに吸着したEu(Ⅲ)の局所構造をLIF法およびNMR法で調べた分光学的な知見とも一致する[43-45]。今後EXAFS法なども用いることにより、重希土類と中希土類でリン酸基とカルボキシル基の寄与の割合が変化する点なども検証できれば興味深い。いずれにしても、リン酸基とカルボキシル基という異なる官能基がバクテリア細胞表面に存在し、希土類元素の吸着に関与することで、バクテリアへの希土類元素の分配パターンは図３に見られるような特異な形状を示すと考えられる。

### 3.2　天然でのバクテリア相中の希土類元素存在度

実験室系で得られたバクテリアへの希土類元素パターンの特徴は、天然でこれまでに見出されている希土類元素パターンと比較すると特異なパターンと考えられ、バクテリア相の指標として希土類元素パターンが利用できる可能性がある。このことを検証するため、長野県中房温泉のバイオマットと共存する温泉水を採取し、希土類元素の分

配を調べた。このバイオマットは、硫黄芝、シアノバクテリア、光合成細菌などからなっており、還元的な環境で生成していることから、鉄の（水）酸化物の生成が見られない。一般に鉄の（水）酸化物は希土類元素を無機的に吸着する能力が高いので、バクテリアと希土類元素の相互作用を調べる第一歩としては適当ではない。そこで、還元的環境で生成し、これまでも環境微生物学的な研究が多くなされている中房温泉のバイオマットに着目した[46-48]。

分析はICP-MSを用い、水試料には関してはイオン交換カラムで濃縮した後に分析を行った[33]。その結果、中房温泉のバイオマットと温泉水の希土類元素存在度の比は、Tm付近で不連続となり、Luに向かって特徴的な増加を見せる（図5A）。実験室系で得られた分配パターンはフリーな希土類イオンに対する吸着種の比なので、温泉水中の希土類元素の錯生成種（ここでは加水分解種のみ考慮）を補正し、フリーなイオンに対する比をとると、得られた希土類元素パターンは実験室系で得られた分配パターンとよく類似することが分かった（図5B）。実はさらに炭酸錯体の生成も補正する必要があるが、ここでは炭酸イオンの濃度を測定していないので、図には示していない。しかし、このようにTm, Yb, Luの部分で不連続な変化をみせるパターンは、天然の希土類元素パターンとしてはあまり例がない。このことは、希土類元素パターンがバクテリア活動の指標として利用できることを示唆する。

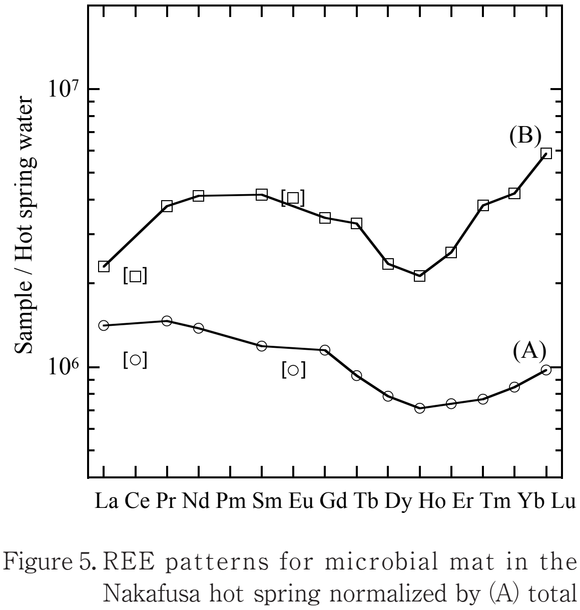


Figure 5. REE patterns for microbial mat in the Nakafusa hot spring normalized by (A) total concentrations of REE in the hot spring water and (B) concentrations of free REE in the hot spring water after the correction of hydrolyzed species.

ただし中房温泉のpH条件はかなり高いため（pH 8程度）、水相中の錯生成種の寄与が大きく、フリーなイオンが主である実験室系でのデータとはかなり隔たりがある。そこで現在は、pH 6付近の環境で生成したバイオマットについても研究を進めている。また、一般的には堆積岩中の希土類元素の特徴は、二次的な影響を受けにくいと考えられているので、バクテリアによって生成したと考えられる鉱物に上のような特徴的な希土類元素パターンが引き継がれていく可能性があり、今後このような観点から更に研究を進めていく予定である。微生物が関与した酸化鉄の沈殿で、無機的な沈殿よりも重希土類が濃縮することを示唆した最近の報告も、我々の結果と調和的である[49]。縞状鉄鉱床など生物の関与が疑われる物質で、バクテリアの関与の痕跡が希土類元素パターンに見出せるとしたら、極めて興味深い。

## 4. おわりに

本稿では、希土類元素を系統的に調べることで得られる新たな化学的・地球化学的知見について、最近の我々の成果を通じて紹介した。希土類元素パターンは地球化学ではポピュラーな研究手段となって久しい。その間、ICP-MSを筆頭とする多元素同時微量分析法が発展し、希土類元素相互の違いを精度よく調べることが可能になった。このような技術的進歩を背景に、希土類元素パターンに現れる微細構造に着目することで、化学的に新たな情報が得られることが本研究からもお分かり頂けたかと思う。特に希土類元素パターンが固液界面に存在する希土類元素の一種のスペクトル的な性格を持ち、固液界面でのスペシエーションに貢献できることは、アクチノイドの環境化学の点からも興味が持たれる。希土類元素をアナログとして水圏環境でのアクチノイド(III)の挙動を調べる上で、天然試料の希土類元素パターンから化学的なプロセスの情報が直接得られれば、放射性廃棄物処分の基礎科学への貢献も期待できる。

## 5. 謝　辞

私は学生時代（1992～1997年）には主に放射化学の分野で研究活動を行っていましたが、その後地球科学系の教室に職を得たことで、最近は主に地球化学の分野で研究を行っています。言い尽くされたことではありますが、そのように異なる分野で仕事をしてみて、同じ現象を異なった角度から見ることの面白さをまざまざと体感しました。今後はその強み（弱み？）を生かして、放射化学と地球化学の狭間で面白い仕事ができればと思っています。そしてこのことは今思い返すと、恩師である富永健東京大学名誉教授が最終講義で述べられていた「化学の辺境を歩め」という指針に結果的に従っていたのだと感じています。このようなことを思い起こしつつ、富永先生をはじめ、大学院時代にお世話になった薬袋佳孝教授（武蔵大学）、巻出義紘教授（東京大学）に深く感謝致したいと思います。またLIF法によるスペシエーションの研究では、日本原子力研究所の木村貴海博士に大変お世話になりました。広島大学に来てからは、同じ専攻の清水洋教授、佐野有司教授（現東京大学）、日高洋教授に非常にお世話になりました。また環境微生物学の研究の手ほどきをして頂いたDanielle Fortin助教授（オタワ大学）、加藤憲二教授（静岡大学）、日頃から私に多くの助言を寄せて下さる尾崎卓郎博士（日本原子力研究所）にも感謝致します。その他、ここにお名前を挙げさせて頂かなかった多くの共同研究者の方々、そして広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻微量元素地球化学研究室で私と共に研究をして下さった学生の皆様に絶大なる感謝の意を表します。

## 参考文献・注釈

1）地圏にけるアクチノイド等の移行挙動を主題として国際会議が隔年で開かれており（略称Migration国際会議）、本年はMigration'05（正式名称：10th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere）がフランスで開催予定である。詳細はhttp://migration05.in2p3.fr/ 参照。

2）清水洋、地球惑星物質科学（岩波講座地球惑星科学5）、鳥海光弘、河村雄行、大野一郎、赤荻正樹、川嵜智佑、清水洋編、岩波書店、1996、p.233.

3）E. Anders, N. Grevesse, Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 197 (1989).

4）S. R. Taylor, S. M. McLennan, *The Continental Crust: Its Composition and Evolution,* Blackwell, Oxford, 1985, p. 312.

5）A. Masuda, J. Earth Sci. Nagoya Univ. **10**, 173 (1962).

6）C. K. Coryell, J. W. Chase, J. W. Winchester, J. Geophys. Res. **68**, 559 (1963).

7）H. J. W. de Baar, M. P. Bacon, P. G. Brewer, K. W. Bruland, Geochim. Cosmochim. Acta **49**, 1943 (1985).

8）Y. Takahashi, H. Shimizu, A. Usui, H. Kagi, M. Nomura, Geochim. Cosmochim. Acta **64**, 2929 (2000).

9）Y. Takahashi, H. Shimizu, H. Yoshida, H. Kagi, A. Usui, A., M. Nomura, Earth Planet Sci. Lett., **182**, 201-207 (2000).

10）Y. Takahashi, T. Sakashima, H. Shimizu, Geophys. Res. Lett., **30**, Art. No. 1137 (2003).

11）Y. Takahashi, H. Sakami, M. Nomura, Anal. Chim. Acta, **468**, 345 (2002).

12）Y. Takahashi, K. Yuita, N. Kihou, H. Shimizu, M. Nomura, Physica Scripta, (2005) in press..

13）高橋嘉夫、放射光、**15**, 86 (2002)。

14）Y. Takahashi, G. R. Kolonin, G. P. Shironosova, I. I. Kupriyanova, T. Uruga, H. Shimizu, Min. Mag. (2005) submitted.

15）Y. Takahashi, A. Tada, T. Kimura, H. Shimizu, Chem. Lett., 701 (2000).

16）Y. Takahashi, A. Tada, H. Shimizu, Anal. Sci., **20**, 1301 (2004).

17）E. R. Sholkovitz, W. M. Landing, L. Lewis, Geochim. Cosmochim. Acta **58**, 1567 (1994).

18）H. Ingri, A. Winderlund, M. Land, Ö. Gustafsson, P. Andersson, B. Ölander, Chem. Geol. **166**, 23 (2000).

19）G. E. Brown, Jr., N. C. Sturchio, Rev. Mineral. Geochem. **49**, 1 (2002).

20）Y. Takahashi, T. Kimura, Y. Kato, Y. Minai, T.

Tominaga, Chem. Commun., 223 (1997).
21) Y. Erel, E. M. Stopler, Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 513 (1993).
22) Y. Takahashi, T. Kimura, Y. Kato, Y. Minai, T. Tominaga, Radiochim. Acta, **82**, 227 (1998).
23) M. Marhol, in *Ion exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry, Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Ahemistry Vol. XIV,* edited by G. Gvehla, Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 34.
24) 飯山敏道、河村雄行、中嶋悟、実験地球化学、東京大学出版会、1994、p. 201.
25) 白水晴雄、粘土鉱物学、朝倉書店、1988、p. 36.
26) D. F. Peppard, G. W. Mason, S. Lewey, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2271 (1969).
27) A. Masuda, Geochem. J. **13**, 19 (1979).
28) I. Kawabe, Geochem. J. **26**, 309 (1992).
29) 川邊岩夫、マントル・地殻の地球化学、野津憲治・清水洋編、培風館、2003、p. 82.
30) I. Kawabe, A. Ohta, S. Ishii, M. Tokumura, K. Miyauchi, Geochem. J. **33**, 167 (1999).
31) I. Kawabe, A. Ohta, N. Miura, Geochem. J. **33**, 181 (1999).
32) R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
33) Y. Takahashi, H. Yoshida, N. Sato, K. Hama, Y. Yusa, H. Shimizu, Chem. Geol., **184**, 311 (2002).
34) Y. Takahashi, K. Amano, K. Hama, T. Mizuno, H. Yoshida, H. Shimizu, Chem. Geol., **202**, 185 (2003).
35) Y. Takahashi, X. Chatellier, K. H. Hattori, K. Kato, D. Fortin, Chem. Geol. (2005) in press.
36) D. Fortin, F. G. Ferris, T. J. Beveridge, Rev. Mineral. **35**, 161 (1997).
37) D. Fortin, Y. Takahashi, and F.G. Ferris (eds), *Bacteria and Geochemical Speciation of Metals*, Chem. Geol. **212** (2004).
38) M. D. Mullen, D. C. Wolf, F. G. Ferris, T. J. Beveridge, C. A. Flemming, G. W. Bailey, Appl. Environ. Microbiol. **55**, 3143 (1989).
39) J. B. Fein, C. J. Daughney, N. Yee, T. Davis, Geochim. Cosmochim. Acta **61**, 3319 (1997).
40) M. I. Boyanov, S. D. Kelly, K. M. Kemner, B. A. Bunker, J. B. Fein, D. A. Fowle, Geochim. Cosmochim. Acta, **67**, 3299 (2003).
41) R. H. Byrne, E. R. Sholkovitz, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.* 23, eddited by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 497.
42) A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical stability constants*, Plenum Press, New York , 1977.
43) F. G. Ferris, T. J. Beveridge., FEMS Microbial. Lett. **24**, 43 (1984).
44) T. Ozaki, J. B. Gillow, A. J. Francis, T. Kimura, T. Ohnuki, Z. Yoshida, J. Nucl. Sci. Technol. supple **3**, 950 (2002).
45) S. Markai, Y. Andres, G. Montavon, B. Grambow, J. Colloid Interface Sci. **262**, 351 (2003).
46) M. Sugiura, M. Takano, S. Kawakami, K. Toda, S. Hanada, S., Microb. Environ. **16**, 255 (2001).
47) T. Nakagawa, M. Fukui, J. Gen. Appl. Microbiol. **48**, 211 (2002).
48) K. Kato, T. Kobayashi, H. Yamamoto, T. Nakagawa, Y. Maki, T. Hoaki, Geomicro. J. **21**, 1 (2004).
49) C. R. Anderson, K. Pedersen, K., Geobiology **1**, 169 (2003).

解　説

# 加速器質量分析法（AMS)によるCl-36の測定

関　李紀（元筑波大学化学系）

## 1. はじめに

半減期30万年の塩素の放射性同位体$^{36}$Clは、大気圏内、特に海上で行われた核爆発実験によって、環境中に大量に放出された。その放出の時期は1954、56、58年に集中し、比較的短期間に全体の84%が放出され、全量でおよそ75kgに達したものと考えられる。また、放出された場所も放出された時間もよくわかっていて、環境レベルに比べて十分大きいパルスになるトレーサーには環境試料を扱う場合に遭遇する事は非常にまれで、地下水の動態などを調べるには大変有効であることが予想される。本稿では、環境レベルの$^{36}$Clを加速器質量分析で（AMS: Accelerator Mass Spectrometry）測定するという前提で話を進めたい。AMS全般については、一般的な成書(文献1)が出版されているのでそれを参照していただきたい。また、地球科学分野での$^{36}$Clの研究については総説（文献2）が書かれているので、それに引用されている研究については述べていないことをお断りしておく。

## 2. 塩素および$^{36}$Cl

塩素の同位体には安定同位体の$^{35}$Clと$^{37}$Clがあり、同位体比はそれぞれ75.78%と24.22%である。放射性同位体の主なものは長半減期の$^{36}$Cl(3.01×10$^{5}$y)のほかに短半減期の$^{38}$Cl (37.24m)があり、それぞれ原子炉で作ることができる。塩素は生物にとって重要な元素であるため、$^{36}$Clも$^{38}$Clもさまざまな研究に使われていた。$^{38}$Clの半減期は短いが、1.643MeVと2.167MeVの特徴的なγ線を放出するので、放射化分析には適している。一方、$^{36}$Cl は半減期が長いうえにβ線しか放出しないので、通常のトレーサーとしては使いにくい。そのため長い時間の経過を見る実験にトレーサーとして使われる場合にはシンチレーションカウンターが使われていた。また、原子力施設などのコンクリートの評価にも$^{36}$Clの液体シンチレーションカウンターの測定例がある。

## 3. $^{36}$Clの生成

環境中でみられる$^{36}$Clの生成は、天然には主として次の3通りの方法で、低レベルながら広く環境中に分布している（文献1、2)。

(a) 高エネルギー宇宙線による塩素より重い元素（K、Ca、Ar特にAr）の核破砕反応
(b) 遅い中性子によるArの核反応
(c) 熱中性子によるClの放射化

隕石など地球外の物質では$^{56}$Fe(p,x)$^{36}$Clなどの反応でできるが、地球大気中では主として$^{40}$Arの破砕反応で生成する。地表付近の地下では$^{40}$Caや$^{39}$Kの破砕反応、$^{35}$Clの中性子捕獲反応のほかにμ中間子による$^{40}$Ca(μ-, α)$^{36}$Clも起こる。また、地下深部やウランの多い地域ではウランの自発核分裂で生じる$^{35}$Clの中性子捕獲反応も重要である。くわしくは文献1をみられたい。

人為的起源としては大気圏内、特に海上や島で行われた核爆発実験で大量に生成し成層圏にまで上昇し、全世界に分布することとなった。そのほかに中性子が関与する原子力施設からの漏洩、事故による中性子の放出がある場合には環境中に放出されると考えられる。

## 4. AMSによる$^{36}$Clの測定

AMSによる測定の方法は測定したい核種をイオン化し、加速器で高いエネルギーに加速する。このイオンを質量分析する点では通常の質量分析計と同じ原理であるが、エネルギーが高いので分解能がよく、分子イオンなどの妨害を排除することができるのが特徴である。実際にAMSで$^{36}$Clを測定することを考えてみよう。AMS測定では注目する核種と安定同位体との比を測定する。測定する範囲は$^{36}$Cl/Clが$10^{-14}$から$10^{-10}$程度である。

そこで、$^{36}$Cl/Clが$10^{-11}$のAgCl試料で塩素として10mgを測定すると、この試料の中の$^{36}$Clの放射能は$10^{-4}$Bq程度となり、放射能測定とは比べ物にならないくらい低レベルの測定を行っていることになる。

加速器としては通常タンデム型加速器が使われる。したがって、イオン源で負のイオンを発生させ、加速器で加速した後、炭素の薄膜(荷電変換膜:ストリッパーフォイル)に入射すると、電子が剥ぎ取られて、陽イオンとなり、これをさらに加速して分析電磁石で分離し、目的の核種を測定器で検出する。　この分析法全体として静電的フィルターと磁場フィルターを使った運動量とエネルギーの分析から目的核種を測定するのであるが、これだけでは質量のほとんど等しい同重体核種の分離は困難である。$^{36}$Cl(35.968306945 ± 0.0000008)と$^{36}$S(35.96708880 ± 0.00000009)の質量の違いは非常に小さいので、$^{36}$Clには硫黄の同位体$^{36}$S(存在度0.02%)が妨害となる。

AMSで測定に要する時間は放射能測定に比べて格段に短く、試料とするAgCl の量もおよそ1~3mg程度で十分である。しかし、極微量分析のため、装置全体の安定性を保たなくてはならない。妨害核種の除去、システムの安定性などについて各加速器ではさまざまな工夫を凝らしている。現在では、多くのAMS専用の装置が稼動し、$^{36}$Clの測定技術も進んでいるが、国内では東大のMALT（文献3）と筑波大学の加速器（文献4）が$^{36}$Clの測定経験を持ち、研究が進んでいるだけである。

ここでは、筑波大学のシステムを紹介することにする。図1に示すように筑波大学のシステムは12UDタンデム加速器に専用イオン源と専用の測定コースを備えたものである。イオン源はスパッター型イオン源で、25個の試料を装着することができる。イオン源から出た負イオンのうち120 °電磁石で36と35の質量を選び、質量35のイオンは120 °電磁石を出たあとでファラデーカップを使って電流を測定する。筑波大学の加速器では加速電圧を安定化させるために、パイロットとして質量と電荷が同じ分子イオンを加速器に通し、加速器を出た位置にあるスリットに入る電流で電圧を調節するスリットコントロール方式をとっている。パイロットとして使用した核種は測定系で後に目的核種と分離する。$^{36}$Clの場合、試料に少量の炭素を加えイオン源で$^{12}C_3^-$イオンを発生させる。$^{12}C_3^-$イオンと$^{36}Cl^-$は同じ軌道を通って加速器に入射する。この分子イオンはターミナル部分(加速電圧が最も高くなるところ)の荷電変換膜を通過するときに分解し、$^{12}C^{3+}$を選ぶと、$^{36}Cl^{9+}$と同じ軌道を通る。測定系の2番目の荷電変換膜の後に、$^{36}Cl^{13+}$などを検出器に入るように設定すれば炭素は分離され、検出系にはほとんど入射しない。AMS専用加速器では、加速器を出た位置にファラデーカップを置き、安定塩素$^{35}$Clを測定し、加速器の変動を相殺するようにしているが、その点はこの加速器では不確定要素となる。一方、大量の塩素が加速器を入らないようにしているので、バックグランドを比較的低く抑えることができる。

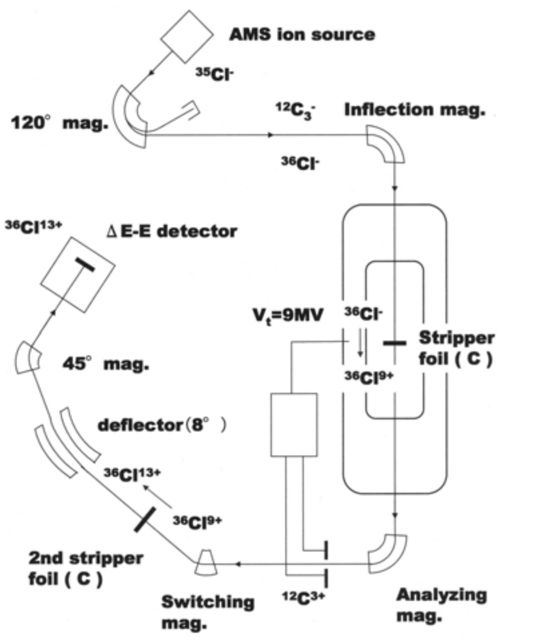


図1　筑波大学のAMS装置$^{36}$Cl測定の場合の条件を記入してある

検出系は第2荷電変換膜と静電偏向器と45 °電磁石、検出器からなっている。

同重体核種との分離のために、⊿E検出用の気体検出器（イソブタンガス）と残留エネルギー測定用の半導体検出器を組み合わせて、2つの検出器の情報を2次元で表示する(図2)。$^{36}$Clの場合は妨害核種の$^{36}$Sを減らすために、試料の調製法、

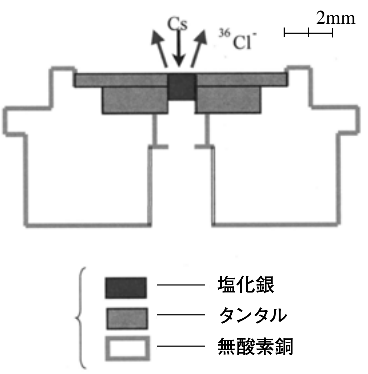


図2　試料装置用のカソードの断面図

ターゲットホルダーなどの材質の選択のほかに、ガス充填電磁石の使用など多くの改良方法が開発されている。

硫黄は環境中にはどこにでも存在するといっていい元素のひとつで、陰イオンになりやすく、イオン源で完全に減らす事はできない。そこで、試料調製のときにできるだけ除去する。$^{36}$Clの測定試料の化学形は通常AgClとするが、精製の過程で、$BaSO_4$沈殿法などによって硫黄の除去を行う。この試料調製時に、空気中の硫黄の混入を防ぐと共に、使用する水、試薬類、器具類からの汚染も最小に保つ必要がある。また、イオン源に装着する試料に水が残っているとイオン化率が低くなるので、極力水を除去する。実際にはエタノールで洗浄した後、130℃で乾燥し、フラーレンのベンゼン溶液を少量加え、カソード（図2の中央部）にプレスする。このときのプレスの仕方などでイオン化、得られる電流が影響を受けるので、注意が必要である。また、パイロットとする炭素中の硫黄も汚染源となりえる。生物起源の炭素を使うと硫黄が多量に混入するおそれがある。ここでは、フラーレンのベンゼン溶液を添加することによってパイロットビームを得ているが、フラーレンも製法によっては汚染を増加させることもあり、ロット毎に検討する必要がある。現在使っているものについては、この段階での汚染はごく微量であることがわかっている。また、少量添加する炭素の量（1 μg以下）を一定に保つためにも希釈溶液を添加する本法が優れている。

試料を充填するためのカソードの材質は銅またはアルミニウムで作る。セシウム蒸気でたたかれると、銅はもちろんアルミニウムからも硫黄が出てくる。その点は銅またはアルミニウムで作ったホルダーの表面をタンタルで覆うとよいことがわかった（図2）。そのほか、スイスのETHではAgBrでホルダーの試料挿入部の外側でセシウムイオンがたたく部分を覆うとよいことが報告されている。

一般に、加速器の加速電圧が高ければ高いほど、検出系の2次元図上で、$^{36}$Clと$^{36}$Sの占める位置が離れる（図3）。また、加速電圧が十分に高けれ

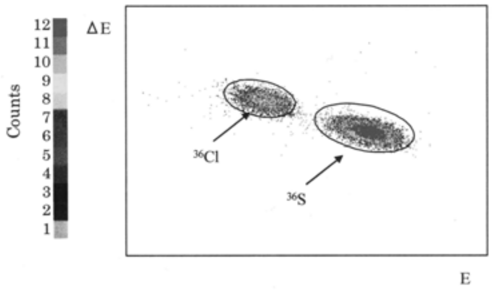


図3　$^{36}$Cl測定用のE－⊿E検出器の二次元図：試料は$^{36}Cl/Cl = 4.7 \times 10^{-11}$

ば$^{36}Cl^{17+}$まで完全に電離することができ、$^{36}$Sとの分離も完全にすることができる。実際には筑波大学の場合、実験に使用する電圧は9MVで、国内のほかの加速器より高いので、比較的よく分離することができる。荷電変換膜を通過したあとは$^{36}Cl^{9+}$を選び、第2変換膜のあとでは$^{36}Cl^{13+}$を選んでいる。東大のMALTではガス充填電磁石を用いて、$^{36}$Sとの分離を改良することができ、$^{36}$Cl/Clのバックグランドを$1 \times 10^{-13}$以下にできたことが報告されている（文献3）。

そのほか各過程で、さまざまな割合でロスがあり、検出効率を正確に求めることは困難で、$^{36}$Clの測定結果は試料に含まれている安定同位体との比から求めている。また、筑波大学の場合、この比を加速器全体の転送効率の変動などの要因を考慮して、測定の前後に測定する標準試料に対する比で補正している。AMS専用加速器でないので、幾多の困難はあるが、$^{36}$Cl/Clのバックグランドを$2 \times 10^{-14}$程度、精度は±2%以内に抑えることができた。

Mahara等は高レベルの廃棄物処分場の安全評価に必要なデータを集めるため国外の3つの

AMS装置で水試料とAgCl試料について比較を行った（文献5）。その結果$^{36}Cl/Cl$の比が$10^{-14}$より大きければ大差はないことがわかったとしている。地下水中の$^{36}Cl$の動態などを詳しく研究するには、$10^{-14}$以下まで測定可能な大型の専用加速器で実験する必要があろう。

## 5. $^{36}Cl$を用いた研究例

$^{36}Cl$を用いた研究には生成に関するもの、分析法に関するもののほかには、地下水のトレーサーとしての研究、核廃棄物の処分に関するもの、大気循環のトレーサーとしての研究などがある。中でも、地下水の年代測定に利用する研究はオーストラリア、アメリカ、ヨーロッパ、中東、アフリカと多くの地域で行われており、今後も多くの研究者の注目することであろう。本稿では筑波大学のAMSを用いて行われている研究の概略を紹介する。

（例1）$^{36}Cl$の放射化断面積は43.6bと大きいので、放射化した$^{36}Cl$を測定すれば中性子の検出ができる。そこで、JCO事故時の中性子線量の評価に使えると考えて、JCO施設内部の土壌などの試料について$^{36}Cl$を測定したところ、$^{36}Cl/^{35}Cl$の比が求められ、熱中性子の線量の計算と比較することができた（文献6）。この測定は筑波大学のAMSを用いて測定したはじめての実試料であったので、実際に環境に放出された中性子が土壌試料で検出できたことは（不謹慎ではあるが）、うれしい驚きであった。$^{36}Cl$は事象が起こって、ある程度の時間を経過した場合、正確に過去の事象を説明できる強力な手段となることを示したものであった。

（例2）広島に投下された原子爆弾の中性子線量の再測定も同様に考えることができる（文献7）。その結果、爆心地から地上距離で1100mより近い場所で採取された花崗岩試料では原爆線量評価システムDS02(DS86を改訂)から計算された結果とよく一致した。1400m以遠の試料はDS02から予想されるより大きくなった。爆心地より十分遠い場所で採取された花崗岩試料を被ばくしていない試料として分析したところ$^{36}Cl/Cl$の比が平均が$1.92\times10^{-13}$となり、1400m以遠の試料の結果とほぼ同じ比をしめし、$^{36}Cl$のバックグランドを示すものと考えることができる。

（例3）原子力事故や原爆の投下または核実験などでなく中性子が出ている場所ということで、加速器の遮蔽用コンクリートの中に残っている中性子履歴も同様に測定できるであろうとの考えから、各種の加速器の遮蔽用コンクリート中の$^{36}Cl$を測定する研究が行われている（文献8）。これまで、加速粒子、エネルギー、運転期間などによって、特徴的な結果が得られつつある。また、この研究はクリアランスレベルの算定などのための基礎データを与えるものである。

## 6. まとめ

環境中の$^{36}Cl$のAMSによる測定を使って多くの研究がなされており、特に地下水の研究に応用されているようである。$^{36}Cl$の半減期は十分長いので、通常は減衰を考える必要がない。かつてトリチウムがさまざまな地下水系の研究に応用されたように、環境中でのよいトレーサーとなって、多くの成果が出ることを期待したい。そのためには、国内のAMS装置により改良が加えられて、検出限界が下がり、安定した研究ができるように願うものである。

## 引用文献

[1] Accelerator Mass Spectrometer, Claudio Tuniz, John R. Bird, David Fink, Gregory F. Herzog, CRC Press (1998)

[2] Chlorine-36 in the Terrestrial Environment, Harold. W. Bentley, Fred M. Phillips and Stanley N. Davis, "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry", volume 2 The terrestrial Environment, B, Chapter 10, (Edited by P. Fritz and J. Ch. Fontes) Elsevier 1986 p.10-480

[3] Current status and future direction of MALT, The University of Tokyo, *Nucl. Intsr. Meth.* **B223-224** (2004) 92-99

[4] Status of $^{36}Cl$ AMS system at the University of Tsukuba, Y. Nagashima, R. Seki, T. Takahashi, D. Arai, *Nucl. Instr. Meth.* **B172** (2000) 129-133

[5] Comparison of $^{36}Cl$ measurements at three laboratories around the world, Y. Mahara, Y. Ito, T. Nakamura, A. Kudo, *Nucl. Intsr. Meth.*

**B223-224** (2004) 479-482

[6] Determination of $^{36}$Cl in environmental samples collected in the JCO by AMS, R. Seki, D. Arai, Y. Nagashima, T. Imanaka, T. Takahashi, T. Matsuhiro, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **225** (2003) 245-247

[7] Chlorine-36 in granite samples from the Hiroshima A-bomb site, Y. Nagashima, R. seki, T. Matsuhiro, T. Takahashi, K. Sasa, K. Sueki, M. Hoshi, S. Fujita, K. Shizuma, H. Hasai, *Nucl. Intsr. Meth.* **B223-224** (2004) 782-787

[8] AMS Analysis of $^{36}$Cl Induced in Concrete of Accelerator Facilities, Kotaro Bessho, Hiroshi Matsumura, Taichi Miura, Qingbin Wang, Kazuyoshi Masumoto, Takeshi Matsuhiro, Yasuo Nagashima, Riki Seki, Tsutomu Takahashi, Kimikazu Sasa and Keisuke Sueki (in preparation) (KEK Preprint 2004-96, February 2005 R)

解　説

# 地球環境のFP量推定における課題

舘盛 勝一　（（財）日本分析センター）

## 1. 序　論

地球という惑星が多くの天然放射性元素(Naturally Occuring Radionuclides:以後NOR)をも構成物とすることは良く知られている。その代表がウラン(5~7 x $10^{16}$kg)とトリウム(1~2 x $10^{17}$kg)であり、これらから生じる崩壊生成物核種群の重量、および放射能量も莫大である(~$10^{12}$kg、1~2 x $10^{25}$Bq)。しかし、$^{40}$Kと$^{87}$Rbの放射能量の方が大きい(それぞれ~$10^{26}$Bq、~$10^{25}$Bq)。これらNORは量的には莫大だが、地球システム全体に希薄に分布している。一方、人間はこれ迄に大量のアクチノイドを変換(核分裂)させ、それとほぼ等量の生成物を造り出した。それらの内、環境中に棄てられた核分裂生成物(以下、FP)の放射能量は、合計でもNORのそれに遠く及ばない(~$10^{19}$Bq)。しかし、非常に狭い生体圏内に不均一に分布するため、生物には大きなリスクとなり得る。

人類はこれからもFPを生産し続けるので、《NOR》に添加される《人工FP》が主要な管理対象となるであろう。この様に考えると、既に環境に放出され人間の管理外にあって、将来的に監視すべき《人工FP》の全体像を明らかにすることは、現在・未来における『廃棄計画』の影響を評価する上で大変意義深い。この重要な目標へのアプローチは、これまでも様々な機関が試みているが、データ不足が制約となっている。[1] この限界への挑戦として、論理的・定量的手法にこだわって考察したが、やはりいくつかの課題に直面した。それらをここで述べたい。

ここで用いたデータ(数値)は、以下の事項に基づいている。

1) 放射性物質の放出量は、放出時のデータ値である;減衰を考慮した現在値ではない。
2) 放射性物質の量を表わす場合、通常は、放射線とその効果に着目する放射能単位(Bq)が用いられるが、本稿では、感覚的にはより一般的で、非放射性物質との量的比較が容易に出来る重量単位(g)を主として用いた。

## 2. FP生成量の推定

### 2.1　NORとしてのFP

地球内には、始原から存在するFP、すなわち、$^{238}$Uと$^{232}$Thの自発核分裂により生成したFPと$^{235}$Uの( n,f )反応により生成したFPが存在する。Table 1に自発核分裂をするU, Th, Puの核種を示した。この中で下線を引いたものが天然核種である。自発核分裂の頻度は、核種の存在数に比例し、半減期に反比例するので、有意のものは$^{238}$Uのみである(半減期は8 x $10^{15}$年)。そこで$^{238}$Uの自発核分裂によるFP量を求めてみる。

1モルの$^{238}$U (原子核6 x $10^{23}$個、238g) の自発核分裂の頻度は、

$$\lambda N = [0.69315/(8 \times 10^{15})] \times 6 \times 10^{23} = 5.20 \times 10^{7}/\text{年}$$
$$= 1.42 \times 10^{5}/\text{日} = 1.64/\text{秒}$$

Table 1　Th, U, Pu元素の主な自発核分裂核種とその半減期

| 核　種 | 自発核分裂半減期 | 核　種 | 自発核分裂半減期 | 核　種 | 自発核分裂半減期 |
|---|---|---|---|---|---|
| Th-230 | ＞1.5 x $10^{17}$ y | U-232 | 8 x $10^{13}$ y | Pu-236 | 3.5 x $10^{9}$ y |
| Th-232 | ＞$10^{20}$ | U-234 | 2 x $10^{16}$ | Pu-238 | 4.77 x $10^{10}$ |
| | | U-235 | 1.9 x $10^{17}$ | Pu-239 | 5.5 x $10^{15}$ |
| | | U-236 | 2 x $10^{16}$ | Pu-240 | 1.34 x $10^{11}$ |
| | | U-238 | 8.0 x $10^{15}$ | Pu-242 | 6.84 x $10^{10}$ |
| | | | | Pu-244 | 2.5 x $10^{10}$ |

1kgの$^{238}$Uでは、核分裂数は6.9：~7回/秒となる。地殻内に含まれるウランは、約 4 x 10$^{16}$kgであるので、1年間における総核分裂数は
5.20 x 10$^{7}$ x (1,000/238) x 4 x 10$^{16}$ = 8.7 x 10$^{24}$ 回/年、これはウラン3.45kgに相当する。言い換えれば、地殻内では、自発核分裂によって年間約3.5kgのウランがFPに変化していることになる;この値は地球全体では約6kgとなり、地球年齢から、これ迄に約 2.8 x 10$^{7}$ トンもの$^{238}$Uが自発核分裂し、FPに変化したことに相当する。

次に、FP核種の自発核分裂における核分裂収率がわかれば、その生成速度が求まる。半減期の短い核種は長期間のうちに崩壊してしまうので、蓄積量は多くないが、寿命の長い核種は蓄積する。そして、生成速度と崩壊速度が等しくなった時点で平衡状態になる。そこで、平衡状態になった時のFP核種Mの崩壊速度は

$$\lambda_M N_{eq} = A_M \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot \quad (1)$$

ここで、$\lambda_M$：Mの崩壊定数、$N_{eq}$：平衡時のMの原子数、$A_M$：核分裂による生成率$^{99}$Tcの核分裂収率は6.07%なので、(0.69315/2.14 x 10$^{5}$)・$N_{eq}$ = 8.7 x 10$^{24}$ x 0.0607
よって、$N_{eq}$ = 1.63 x 10$^{29}$ 個 = 2.72 x 10$^{5}$ モル = 2.69 x 10$^{7}$g：約27トン
同様にして $^{129}$I(収率 0.0266%)の平衡時の量を求めると、約11トンとなる。
地球全体のウラン含有量を、地殻中の量の1.7倍とすると、地球FP存在量も比例する。

次に$^{235}$Uの(n,f)反応の寄与について考える。地殻中における中性子束を知る必要があるが、Taylorは地殻中のNORのPu濃度について考察し、$^{239}$Pu濃度:約2 x 10$^{-14}$g/kgとしている。[9] これは、Pu全量として約5 x 10$^{5}$kgとなり、永続平衡を考慮すると$^{238}$U(n, γ)反応による$^{239}$Puの生成速度は地殻中で約13kg/年(3.4 x 10$^{25}$ 反応/年)となる。同じ中性子場で$^{235}$Uの(n,f)反応が起きると考えられるので、核分裂速度は約5 x 10$^{25}$ 回/年となり、上記自発核分裂反応の回数8.7 x 10$^{24}$ 回/年の5~6倍となる。$^{235}$U(n,f)反応における核分裂収率は、自発核分裂のものと比べ、$^{99}$Tcはほぼ同じだが$^{129}$Iでは20倍である。すると$^{235}$U(n,f)反応によるFPの平衡量も、
$^{99}$Tcは約150トン、$^{129}$Iでは約1,500トンとなる。

### 2.2　原子力発電によるFPの生成量

世界の商用原子力発電については、IAEA等のデータから2003年までの全世界総発電量は、約4.7 x 10$^{13}$kWhである。この発電のために分裂消費したアクチノイドの量を求める。原子炉内で核分裂するのは$^{235}$Uのみならず、($^{238}$Uの中性子捕獲で生じる)$^{239}$Pu、そして$^{238}$Uである。ここでは、軽水炉を念頭に、これらアクチノイドの1回の核分裂で利用できる熱エネルギーの代表値を190MeV、その電力への転換効率を33%として計算すると、上記4.7 x 10$^{13}$kWhの電力量を得るには、約6,550トンのアクチノイドの核分裂が必要である。すなわち、発電の結果生成したFPの総量は6,550トンとなる。我が国の原子力発電では、2003年までの総原子力発電量約5.3 x 10$^{12}$kWh、アクチノイドの核分裂量は約740トンとなる。現在、全世界の発電炉によるアクチノイド核分裂量は、年間 約350トン(我が国のそれは約40トン)である。したがって、世界全体の原子力発電によるアクチノイド消費(分裂)の合計量は、10年以内に1万トンに達する。そこで、FPの中で長期間にわたって影響する長寿命核種: $^{85}$Kr, $^{90}$Sr, $^{99}$Tc, $^{129}$I, $^{137}$Csおよび貴重資源と見なせる元素:Ru, Rh, Pdの生成量(~2003年迄)を核分裂収率から求めた。その結果をTable 2に示した。

原子力艦船用動力炉(全世界で約500基)は、濃縮ウランを用いた軽水発電炉と考えられるが、軍事利用として運転実績、再処理の記録は公開されていないので対象外とした。

### 2.3　核爆発によるFPの生成

これ迄に知られている核実験は、大気圏内543回、地下1,876回であるが、そこでのアクチノイドの核分裂量（あるいはFPの生成量）に関しては、国連科学委員会報告[1] がある。上記大気圏内核実験の総収量440Mt(メガトン)の内訳として、全核分裂収率189Mt が示されている。そこで、《1Mt = 1.4 x 10$^{26}$ fission = 56kgのアクチノイドの核分裂》を用いて全核分裂量に換算すると約11トンとなる。地下核実験の総収量90Mtは報告さ

Table 2　　世界の原子力発電及びPu生産活動で生成した主要なFPの量*

| 主要なFP | 半減期<br>(年) | 核分裂収率<br>($^{235}$Uth, %) | 生成量<br>(トン) | | 比放射能<br>(Bq/トン) |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{85}$Kr | 10.76 | 0.285 | [1)] 6.7 | [2)] 0.38 | $1.45 \times 10^{19}$ |
| $^{90}$Sr | 28.7 | 5.85 | 150 | 8.3 | $5.10 \times 10^{18}$ |
| $^{99}$Tc | $2.14 \times 10^{5}$ | 6.08 | 170 | 10 | $6.24 \times 10^{14}$ |
| $^{129}$I | $1.57 \times 10^{7}$ | 0.63 | 22 | 1.2 | $6.53 \times 10^{12}$ |
| $^{137}$Cs | 30.0 | 6.21 | 240 | 13 | $3.21 \times 10^{18}$ |
| Ru | — | — | 390 | 22 | 少量の$^{106}$Ruを含む |
| Rh | — | — | 85 | 4.8 | 少量の$^{102g,m}$Rhを含む |
| Pd | — | — | 180 | 10 | $^{107}$Pdを含む |

*厳密には、$^{238}$Uの中性子捕獲で生じた$^{239}$Puの核分裂収率およびFPの中性子捕獲を考慮すべきだが、ここでは、全ての核分裂収率を$^{235}$Uの熱中性子核分裂収率に固定し、FPの中性子捕獲反応は無視した。
FPの総生成量：1) 原子力発電によるもの;6,550トン、2)　軍事用Puの生産量を300トンと想定（FP合計375トン）した。

Table 3　世界の核実験により生じた主なFP

| 主要なFP | FP半減期<br>(年) | 核分裂収率<br>(%) | | 生成量<br>(kg) | | 比放射能<br>(Bq/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{85}$Kr | 10.76 | [a)] 0.125 | [b)] 0.215 | [c)] 5 - 8 | [d)] 1 - 2 | $1.45 \times 10^{16}$ |
| $^{90}$Sr | 28.7 | 2.05 | 3.19 | 80 - 125 | 30 - 50 | $5.10 \times 10^{15}$ |
| $^{99}$Tc | $2.14 \times 10^{5}$ | 5.98 | 5.71 | 260 - 280 | 60 - 65 | $6.24 \times 10^{11}$ |
| $^{129}$I | $1.57 \times 10^{7}$ | 1.45 | 2.08 | 80 - 120 | 20 - 30 | $6.53 \times 10^{9}$ |
| $^{137}$Cs | 30.0 | 6.58 | 5.15 | 320 - 410 | 70 - 90 | $3.21 \times 10^{15}$ |

a) この列は$^{239}$Puの速中性子による核分析収率　　b) この列は$^{238}$Uの14MeV中性子による核分裂収率
c) この列は大気圏内核実験による生成量　　d) この列は地下核実験による生成量

れているが、核分裂収量の記述は見当たらない。総収量90Mt の約50%を核分裂反応によると仮定すると、核分裂量は約2.6トンとなり、両実験の合計は、13.5トンである。これらの値に基づき、核実験により生成した主な長寿命FP核種の生成量を計算しTable 3に示した。

## 2.4　非発電目的原子炉でのFP生成

非発電目的の原子炉には、研究炉、実験炉、Pu生産炉などがある。前二者の炉は、数は多いが発電炉に較べて出力も低く、運転時間も限られているので無視する。一方、軍事用Pu生産炉の場合、もちろん信頼出来る運転実績は公開されていないが、生産された兵器級Puの量として、1990年時点では概算値250トンが報告されている。実は『軍事用Pu』の定義が曖昧である。保障措置上は『兵器級Pu』として$^{240}$Puの同位体組成が6~7%以下とされている。しかし、それ以上であっても核弾頭として使用できる事も自明である。米国、英国の例では、同じ炉を使って発電(民生用)と軍事用Pu生産が行われた。したがってここでは、約300トンの$^{239}$Puが生産されたと想定した。Pu生産用の天然ウランー熱中性子炉においてウラン燃料を照射すると、『$^{235}$Uの核分裂反応』と『$^{238}$Uの中性子捕獲→Pu生成反応』が平行して進む。両者の比率は、それぞれの反応断面積($\sigma f$ ($^{235}$U) = 584b, $\sigma c$ ($^{238}$U) = 2.72b)、原子炉の型式とPu生産方法に依存する。ここでは$^{85}$Krの放出量データを参考に1.25とした。すると、Puが300トン生成した時には、同時に375トンの$^{235}$Uが核分裂をしたことになり、この量はFP生成量にも相当する。その時の主要なFP生成量もTable 2に示した。

## 3. 環境中に放出されたFP量

### 3.1　再処理に伴って環境に放出された長寿命のFP

a）発電炉からのSF

L. Kochは1995年までに世界の発電炉から生じたSF量を165,000トンと報告した[2]。それ以来、10,000トン/年の割合で発生したとすると、2004年時点では約25万トンとなる。2003年初めの値として、255,000トンという報告もある。世界の原子力発電で発生したSFの平均燃焼度を20,000MWD/Tと仮定すると、総発電量4.7 x $10^{13}$kWhから、SF総量は約30万トンとなる。 したがって、原子力発電によるSF発生量は25 ～30万トンと考えて良かろう。我が国の場合、実績としてLWR燃料;18,500トン余、ガス炉燃料;1,500トンが知られている。

世界の発電炉から発生したSFのうち、2000年迄に再処理された量をみると、仏国La Hagueで27,600トン、Marcoule(UP1)で6,400トン、英国Sellafieldで43,200トン(その内、約40,000トンがB205、3,200トンがTHORPにて処理)、東海で1,000トン、米国600トン、その他2,500トンである。これらの合計値は81,300トン、IAEAの報告では2002年迄の処理量として84,000トンがある。これらは2000年までの発電炉からのSF発生量の約1/3である。

再処理の際には、SF中に存在したFPの一部が環境に放出される。環境への放射能放出量のデータ(特に1950年～1970年)は、どの再処理施設についても不足している。その主な理由は、公開は考えられなかった事、放出した放射能の影響について、現在ほど関心が強く無く、放出量の正確なモニタリングも行われなかった場合がある等 がある。英国の例では、実験目的でSellafield (当時はWindscale)から放出されていたりもした。最近になって、1950年代にまで遡った見直しが進められている事もある[3]。この様な限界を認めた上で、FP放出総量を推定するため、ここでは、データが比較的そろっており、最も大規模に発電炉燃料を処理してきた再処理施設である、La Hague施設とSellafield施設から環境に放出された寿命の長い放射性核種: $^{3}$H, $^{14}$C, $^{85}$Kr, $^{90}$Sr, $^{99}$Tc, $^{129}$I, $^{137}$Csについて、検討を行った。

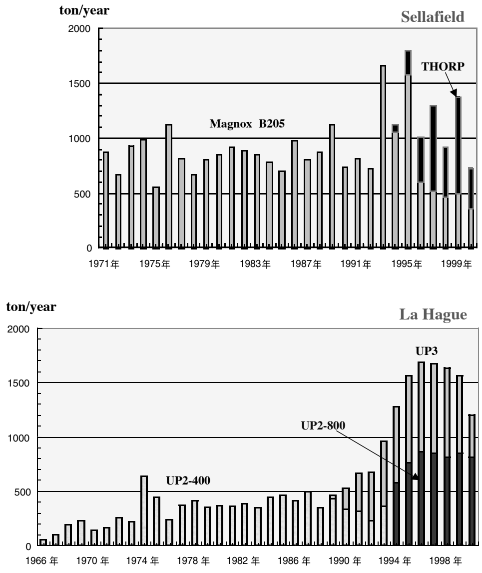


Fig. 1 Reprocessing record of commercial spent fuel in reprocessing facilities at La Hague and Sellafield.

二つの施設における年間SF再処理量の記録をFig. 1に示す[4]。また、Fig. 2には、$^{85}$Krの年間放出量(kg/年)記録およびそれをSF処理量(トン/年)に対してプロットした図を示した。従来のPurex工程は、$^{3}$H, $^{14}$C, $^{85}$Kr, $^{129}$I等を対象とした特定の除

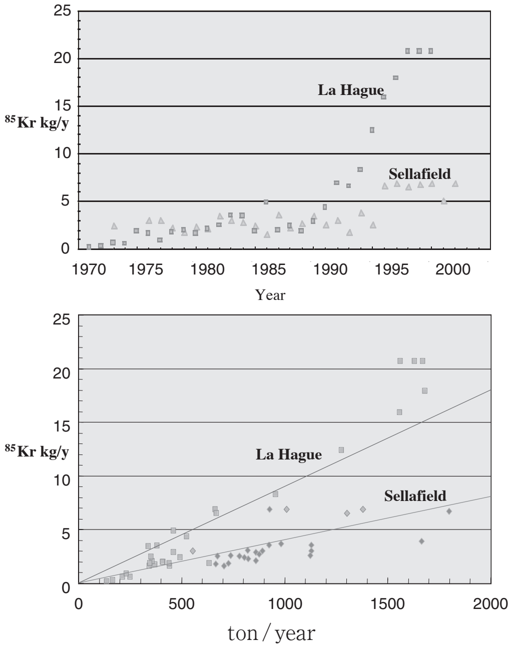


Fig. 2 Discharge rate of $^{85}$Kr (kg/year) in reprocessing facilities at La Hague and Sellafield with time, and that as a function of reprocessing rate (ton/year).

去工程を有さないので、全量が放出されている可能性がある(規制が緩いとも云える)。これらの核種の放出量は、したがって、施設の処理量増大と共に増大している。他方、$^{90}$Sr, $^{137}$Csは溶液中に溶け、主工程を含む数回の分離、除去工程を経て放出されるため、単純な比例性は見えない。$^{137}$Csの環境放出量は、いずれの欧州施設においても年々低減化が図られている(Fig. 3を参照)。その反対に、1990年代のSF処理量の増大に伴って、$^{129}$Iや$^{99}$Tcの放出量には著しい増加傾向が見られる(Fig. 4を参照)。$^{99}$Tcの放出量は分離技術と規制値(経営戦略)に密接に依存している。例えばSellafield施設における$^{99}$Tc放出の場合、ガス炉からのSF処理の際に発生した$^{99}$Tcを含む廃液を一時貯蔵しておき、後になって、その時の放出計画に従って(α核種の除去が目的。SF処理量と関係ない)放出されている。これに関しては、北欧諸国、規制当局、BNFL間で様々な論争が行われた。最終的にTetra phenylphosphonium bromideによる還元・沈殿法（TPP プロセス）を適用することにより、厳しい放出量規制値:10TBq/年（＝16kg/年）の実現が可能となった[5]。

ところで、年間FP放出量と年間SF再処理量との比例性が成り立つのは、処理されたSFの燃焼度が厳密に同一の場合であるが、実際は異なる。両施設とも、金属天然ウラン・ガス冷却炉燃料と低濃縮酸化物ウラン燃料の両方を処理しており、両者の燃焼度は大きく異なる。La Hagueの再処理施設における処理済みSFの平均燃焼度データ

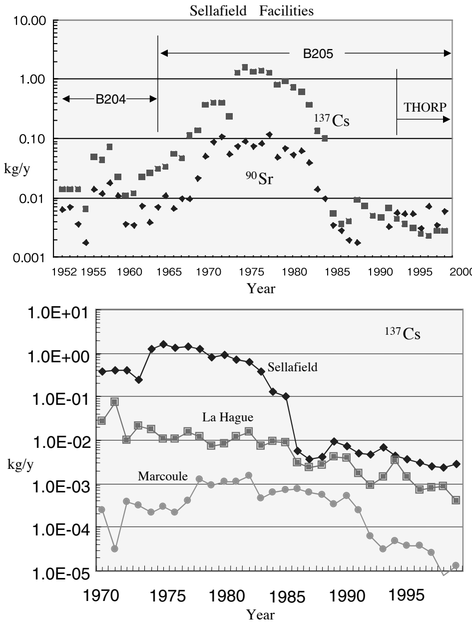


Fig. 3 Variation of discharge rate of $^{137}$Cs and $^{90}$Sr (kg/year) in European reprocessing facilities.

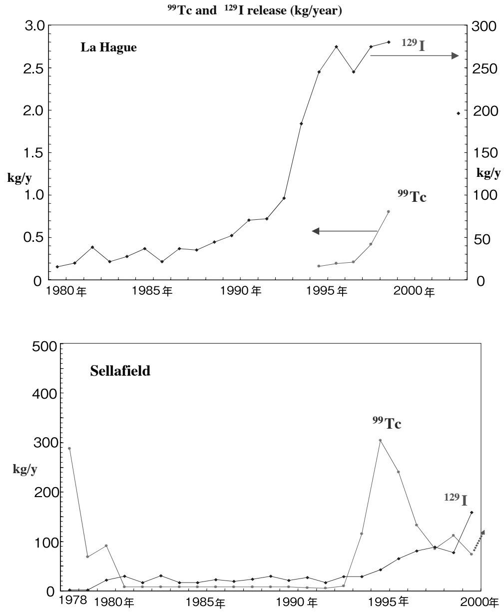


Fig. 4 Variation of discharge rate of $^{129}$I and $^{99}$Tc (kg/year) in reprocessing facilities at La Hague and Sellafield.

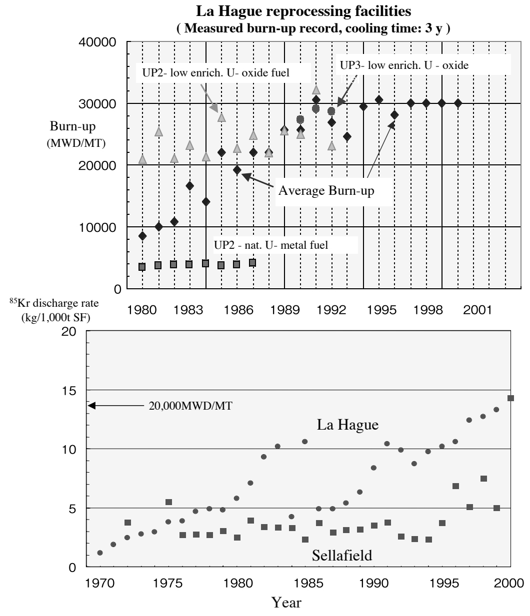


Fig. 5 Characteristics of the spent fuel reprocessed in the European reprocessing facilities. ( Burnup records, and discharge rate of $^{85}$Kr)

をFig. 5 の上図に示した。UP2－天然U金属燃料（NUGG炉）の燃焼度は約 4,000MWD/Tと低く安定しているが、低濃縮U酸化物燃料では、20,000~30,000MWD/Tと高めで漸増している。その結果、施設全体の平均燃焼度（◆印）は、10,000MWD/T(1980年)から30,000MWD/T（1990年代）にまで上昇している。そこで、処理されたSFの燃焼度に比例して生成し、再処理の際に100%放出されると考えられる$^{85}$Krに着目し、$^{85}$Kr放出量（kg/年）をSF処理量（トン/年）で除した値、すなわち、処理した単位SF中に含まれた$^{85}$Kr量(これは燃焼度に比例する値)を求め、Fig. 5 の下図に示した。この図では、再処理された SF 1,000トンから放出された$^{85}$Kr量(kg$^{85}$Kr/1,000 トンSF)の経年変化を示す。La Hagueの場合（●印）1980年の約7,000MWD/T相当量から1990年の15,000MWD/T相当量へと変化している。

ここで問題なのは、$^{85}$Kr放出量から得られた燃焼度が、理論値の約60%となっている点である。その原因として考えられるのは、

⑴ 大量の排気中に含まれる$^{85}$Krの濃度を測定し、総放出量を導出するシステムに何らかの欠陥がある（例えば、測定器の検出効率）。

⑵ 処理したSFの冷却期間が3年よりも長い（冷却期間を10年とすれば合致する）可能性がある。

以上の結果を受けて、「SFの積算燃焼量」を表わす$^{85}$Kr放出量（kg/年）を指標に、FP核種放出量（kg/年）との相関を調べた。その結果からFP環境放出に関する両施設および核種毎の全体像が解ったので、2000年までの発電炉SF処理に伴う、FP核種の総放出量を推定した。2000年迄にLa Hague 及びSellafield再処理施設から環境に放出された主要核種の総量(推定値)をTable 4に示した。推定モデルの論拠としたデータがカバーしているSF処理量は、全処理量の60% (Sellafield) ~70% (La Hague) のみである。すなわち、1950年代～1960年代におけるSF処理（全処理量の30~40%）の放出特性を、その後の放出特性と同一と仮定してTable 4を作成した。この様な仮定の妥当性は核種により異なると考えられる。

来年度から本格運転に入る我が国最初の大型民間施設である、「六ヶ所再処理施設」の推定年間放出放射能量について、La Hague施設における過去の放出実績と比較をした。

1) $^{3}$H, $^{14}$C, $^{85}$Krの年間放出量(それぞれ56g:2.0 x 10$^{16}$Bq, 315g:5.2 x 10$^{13}$Bq, 23kg: 3.3 x 10$^{17}$Bq)は、SF処理量を基準として比較すると、La Hague施設の3倍～10倍も大きい。この主要な理由は、六ヶ所施設における処理対象のSFの燃焼度が大きいことが挙げられる。
2) $^{129}$Iの放出量は非常に少なく、燃焼度を基準にして比較すると、La Hague施設の2~3%にすぎない。これは六ヶ所施設における有効なヨウ素除去技術に負っている。
3) $^{90}$Sr, $^{137}$Csの年間放出量(3.4 x 10$^{10}$Bq, 4.8 x 10$^{10}$Bq)についても、極めて低い。
4) したがって六ヶ所施設は、《$^{14}$Cと$^{85}$Kr》について世界の主要な放出源となろう。前者は地

Table 4　La Hague 及びSellafield再処理施設から環境に放出された主要核種の全量

| | La Hague（全処理量 27,600トン） | | Sellafield（全処理量 43,200トン） | | 合　計 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 積算方法 | 放出量 | 積算方法 | 放出量 | 重　量 | 放射能：Bq |
| $^{3}$H | 比　例 | 0.43kg | 比　例 | 0.29kg | 0.72kg | 2.1 x 10$^{17}$ |
| $^{14}$C | 比　例 | 1.8 | 経年変化 | 2.3 | 4.1 | 6.8 x 10$^{14}$ |
| $^{85}$Kr | 比　例 | 200 | 比　例 | 110 | 310 | 4.5 x 10$^{18}$ |
| $^{99}$Tc | 経年変化 | ～10* | 経年変化 | ～2,000 | 2,000 | 1.2 x 10$^{15}$ |
| $^{90}$Sr | 経年変化 | ～0.2 | 経年変化 | ～1.3 | 1.5 | 7.7 x 10$^{15}$ |
| $^{129}$I | 比　例 | 3,300 | 経年変化 | 1,400 | 4,700 | 3.1 x 10$^{13}$ |
| $^{137}$Cs | 経年変化 | ～0.3 | 経年変化 | ～13 | 13 | 4.3 x 10$^{16}$ |

*参照できるデータが非常に少ないので、この概算値も信頼性が小さい。

域的な住民被ばくを、後者はグローバルな預託線量に影響を及ぼす。

大気中$^{85}$Kr濃度については、現在、北半球で約1.4 Bq/m$^3$、南半球では約1.2 Bq/m$^3$という報告がある。これは、原子力利用以前の約0.1 Bq/m$^3$という値の10倍以上の増大である。そこで、六ヶ所再処理施設から放出される$^{85}$Krが、今後の大気中$^{85}$Kr濃度の増大に及ぼす影響について考察する。すなわち、$^{85}$Krの半減期が約10年と短いため、環境の$^{85}$Kr蓄積量がある大きさに達すると、その崩壊量と投入量が等しいところで平衡になる。この様子は、2.1章の自発核分裂の項で示した(1)式と共通である。

$$\lambda_{Kr} N_{eq} = A_{Kr} \quad \cdots\cdots (2)$$

ここで、$\lambda_{Kr}$は$^{85}$Krの崩壊定数、$N_{eq}$は平衡状態での環境中の$^{85}$Krの全原子数、$A_{Kr}$は再処理施設からの放出量である。この式を解くと、最大到達量(＝$N_{eq}$)は$A_{Kr}$の約 15.5倍となる。この様な系における物質量の経年変化は、永続平衡の式；

$$\lambda_{Kr} N_t = A_{Kr} (1 - e^{-\lambda t}) \quad \cdots\cdots (3)$$

を適用して求めることが出来る。Ntはt年後における環境中の$^{85}$Krの全原子数である。

Fig. 6には、一般的な永続平衡の系に関する計算結果の一例を示した。

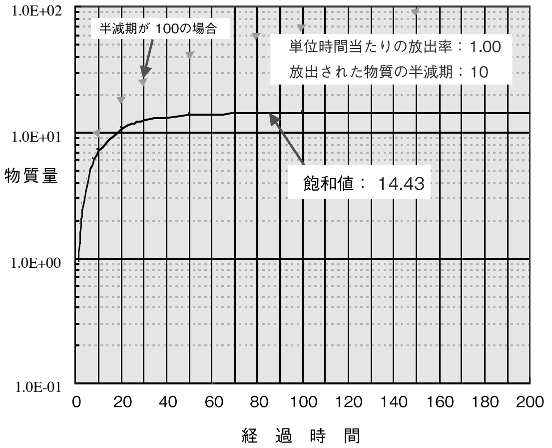


Fig. 6 Secular equilibrium curve for a nuclide emitted constantly and reaching a saturation value in the environment.

この系に半減期10.76年の$^{85}$Krを適用すると、約20年で環境中存在量は年間放出量の10倍に達する。約40年ではほぼ平衡値(15.5倍)に近い量となる。もちろん$N_{eq}$は$A_{Kr}$の大きさに比例する。現在の主要な$^{85}$Kr放出源は欧州の2つの再処理施設であるが、Fig. 2に示したように、$^{85}$Krの放出量は、特にLa Hagueにおいて1990年頃から急速に増大(3~4倍)し、2000年頃の両施設からの放出量合計は約25kg/年である。したがって上記計算例から、もしもこの放出量が継続するなら、現在の地球上の$^{85}$Kr量は増大し続け、最終的には15.5倍の約400kgに達するであろう。

ちなみに、$^{85}$Krのグローバルな現在量を上記大気中濃度から求めてみる。地球大気の量を、大気の厚みとしてのスケールハイト;7.6km、を用いて計算すると、4 x 10$^{18}$m$^3$となる。そこで、南、北半球別に濃度を掛けてインベントリーを求めると、合計で5.2 x 10$^{18}$Bqとなる。これは約360kgである。六ヶ所再処理施設における$^{85}$Krの放出量は、最大で23kg/年であるので、この放出率が継続すれば、地球上の最終インベントリー（平衡値）に約350kg付加することになる。この値を欧州施設からの寄与量；400kgに上乗せすると、将来的地球上$^{85}$Kr量は約750kgに達すると推定される。

b）軍事用Pu生産炉からのSF

世界の軍事用Pu生産量が300トンの場合(2.3章参照)、処理されたSFの平均燃焼度を500~1,000MWD/Tと仮定すると、Pu生産炉からのSF発生量は、合計で約42~84万トンという値が得られる。資料に現れた数値では、旧ソ連における軍事用Pu生産ー再処理量として~42万トン、米国Hanford施設における再処理量として、約10万トンという値がある[6)]。SF中に含まれるFP生成量はTable 2に示したとおりであるが、再処理時の放出量の推定では、希ガスの$^{85}$Krは100%放出され、$^{129}$Iについては知見がないので、80%が放出されたとした。$^{90}$Srおよび$^{137}$Csについては、99.9%は高レベル廃棄物として回収されたと考え、中低レベルの廃棄物としても捕集されず環境放出されたのは残り0.1%のまた一部と考えた。$^{99}$Tcの挙動は一般に複雑だが、燃焼度が低い場合には、90%以上が回収されていると仮定した。

Table 5　環境に放出されたFPの量（kg）とNOR-FPの量（トン）

| | 発電炉のSF（再処理から） | Pu生産用のSF *（再処理から） | 核実験（大気圏内分） | 合　計（人工核種） | NOR（トン） |
|---|---|---|---|---|---|
| $^{85}$Kr | 310 ( 4.6%)**<br>224 [1] | 380 ( 100%)**<br>380 [2] | ~8 | ～ 700kg<br>1.1 x $10^{19}$Bq | |
| $^{90}$Sr | 1.5 (9.3 x $10^{-4}$%)<br>1.1 [1] | ＜8.3<br>(＞1,000 )[3] | 100 ± 20<br>120[1] | ＞1,100kg<br>5.6 x $10^{18}$Bq | |
| $^{99}$Tc | 2,000 ( 1.2%) | ＜7,000 | 265 ± 5 | ～ 10,000kg<br>6.2 x $10^{15}$Bq | ~150 [4]<br>~27 [5] |
| $^{129}$I | 4,730 (22%)<br>2,260[1] | 1,000 ( 80%) | 100 ± 20 | 6,000kg<br>3.9 x $10^{13}$Bq | ~1,500 [4]<br>~11[5] |
| $^{137}$Cs | 13 (5.4 x $10^{-3}$%)<br>12.4[1] | ＜13<br>(＞2,000 )[3] | 370 ± 40<br>287[1] | ＞2,400kg<br>7.7 x $10^{18}$Bq | |

*　軍事用に生産されたPu量が300トンの場合
** 放出源母集団(Table 2、3に記載のFP生成量)に占める放出割合い(%)
1) UNSCEAR 2000 に記載の1997年までのデータ
2) 文献6) 記載の1992年のデータ
3) 旧ソ連の再処理施設における廃棄物処理による。
4) $^{235}$U( n,f )反応によるFP量（地殻内）
5) $^{238}$Uの自発核分裂によるFP量（地殻内）

これらの考察の結果、導かれた値をTable 5に示した。

ところで、軍事目的の場合、廃棄物となった後のFPの取り扱いが問題である。米国、旧ソ連においては、廃棄物の処分法として環境への放出、埋設、地層中への注入が安易にかつ大規模に行われた[6), 7)]。特に、無視できないのが旧ソ連の軍事用Pu生産施設からの定常的な廃液の放流(Chelyabinsk-65)、および放射性廃液の地下注入処理(Krasnoyarsk-26, Tomsk-7)である。Table 5に示した値 $^{90}$Sr:(>1,000kg), $^{137}$Cs:(>2,000kg)は、これらの放出量について非常に不確実性の大きい概数であり、実際の値はその数倍との報告もある。

### 3.2　核実験により環境に放出されたFP

2.2章で述べたように、全ての核実験で生成したFPの81%に相当する量は大気圏内核実験に起因し、その全てが環境中に放出されたとした。$^{90}$Srと$^{137}$Csの放出量については、UNSCEAR 2000の報告値もあるので、それらも加味して幅を持たせた。

### 3.3　事故により環境に放出されたFP

事故等により環境に漏洩した放射能量については、UNSCEAR 2000等の報告書に詳しく述べられている。その中で1986年4月に旧ソ連、ウクライナで発生したチェルノブィル原子炉事故について最も詳細がわかっている($^{90}$Sr:2kg、$^{137}$Cs:27kg、$^{129}$I:<2kg)。また、1957年、旧ソ連のChelyabinsk-65における高レベル廃液貯槽の爆発では、0.4kgの$^{90}$Sr、$^{137}$Csなどが放出されている。それ以外の事故におけるこれら核種の放出量は、それに比べ、多くはない。これらの値は他の放出量に比べ小さいので、Table 5に記載しなかった。

ところで、核実験では大量の$^{3}$Hと$^{14}$Cが放出された（$^{3}$H:500~700kg、$^{14}$C:700~1,300kg）。また、自然界においても常に生成しているので、Table 5には$^{3}$Hと$^{14}$Cは記載しなかった。但し、$^{14}$Cは既に自然界には数十トン存在するものの、半減期が永く蓄積するため、今後の主要放出源である重水炉;HWRと再処理施設からの放出(それぞれ年間1~2kg）は、施設周辺住民の放射線安全にとって無視できない。

Table 5の結果から、以下の事が言える。

1）$^{85}$Krは従来特別の分離操作をされないため、再処理で100%が環境に放出される。発電炉から発生したSFの約1/3が再処理された(3.1.章での議論)とすると、放出割合いが4.6%というのは冷却期間の影響を考慮しても小さい。これは、3.1.章で論じた課題に通じる。$^{85}$Krについては軍事用Pu生産を含む再処理による放出

寄与が最大である。

2) $^{90}Sr$ と $^{137}Cs$ の放出源については、大気圏内核実験による放出量が両核種とも全体の約10%だが、地球規模で拡散・降下したので、その影響は大きい。

3) $^{99}Tc$ と $^{129}I$ は、欧州の再処理施設からの放出量が最大である。これら核種の放出・移行経路は液体系(海域)なので、影響は特定区域に集中する。我が国の六ヶ所再処理施設の場合、両核種の放出量は相当低く抑えられている。

4) 事故による放出については、量的には大きくはないが、広域拡散につながる放出形態の場合は、チェルノブィル事故のように、その影響は非常に大きくなる。

## 4. FP生産の将来像

21世紀のエネルギー源の優等生は核分裂反応であろう。原子炉の形態は、軽水炉から高温ガス炉、高速増殖炉、……… と多様性に富んだものとなろう。しかし、発生エネルギーに比例した量のFPが生産されることに変わりがなく、その蓄積量は大きなものとなる。しかし長期的には、ここでも第3章で示した (2), (3)式を考慮すべきである。すなわち、(2)式を変形すると、$N_{eq} = A_M \cdot \lambda_M = A_M (T_{1/2}/0.69315) = (1.443\ T_{1/2})\ x\ A_M$ ……(2)' となり、年間生成量の($1.443\ x\ T_{1/2}$)倍にまで蓄積する($^{137}Cs$ では100年以上かかって30 x 1.443 = 43倍になる)。従って短寿命のFP核種は早く飽和値に到達し、到達濃度は相対的に小さいが、長寿命核種の $^{99}Tc$ や $^{129}I$ の蓄積は無限に続き、蓄積量は極めて大きい。

現在技術ではFP核種を廃棄物と位置付け、揮発性ガス以外のほとんど全てのFPをガラス固化体として地層処分する。Fig. 7に示すように、この技術は、マトリックスとしては、《ウランとその娘核種を含む天然鉱物》を採り出して利用後、《10wt%以下のFPを含むガラス固体(体積は1/30~1/40に縮小)》に変えて地層に戻すものであり、放射能の量は、処分後数万年で元の大きさになる。こんなにも長い科学技術の性能保証期間は、人類は未だ経験した事が無い。しかし、「処分されたFPは人間環境（生態圏）に戻って来てはならない」という命題は達成されなければならない。

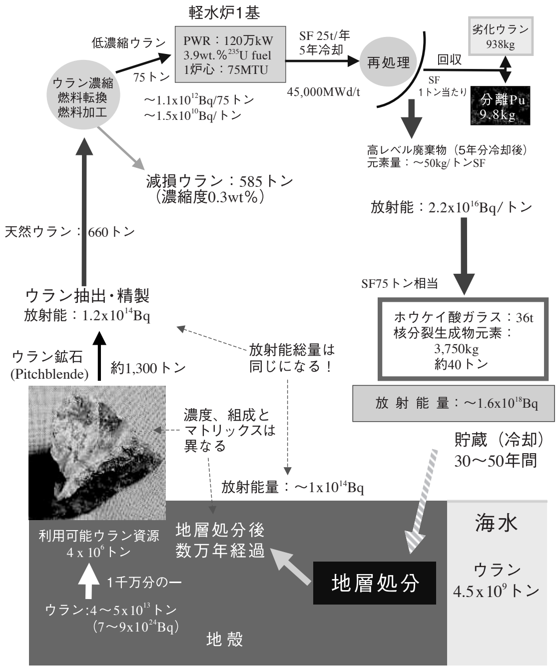


Fig. 7 Mass balance of radioactivity in the flow of uranium utilization for the production of nuclear energy.

## 5. むすび

検討した結果、地球内部ではこれ迄に 3 x 10$^{7}$ トンの $^{238}U$ が自発核分裂をし、その5~6倍の $^{235}U$ が (n,f) 核分裂をしたと推定された。現在もそれぞれ約6kg/年、約34kg/年の速度でこの分裂反応は起きている。その過程で生じた安定FP核種は、既に天然元素の仲間として自然系に組み込まれてしまい、識別は出来ないであろう。一方、これ迄に人類は、地表面の限られたスペースにおいて約7 x 10$^{3}$ トンのウランを核分裂させ、現在も約350トン/年の速度;地球内部の反応速度の8～9千倍、で核分裂反応を起こしている。

これ迄に生産され環境に放出された長寿命FP核種の量を正確に求めようとして、出来るだけ論理的な方法を試みた。しかし、放出という行為が人間の社会的活動の一環であるため、全量放出されたもの以外については、理論の適用に限界があった。また軍事に関わるデータもあり、その取得には限界があった。そういった状況の中で求めた今回の値には、かなりの誤差が含まれるであろう。

その正確さを増すためには、放出当事者による放出量に関する再評価の努力、そしてそれを促す専門家(国民)の努力が必要であろう。

参 考とした資料

1) Sources and Effects of Ionizing Radiation; UNSCEAR 1993 Report (1993), UNSCEAR 2000 Report (2000).
2) L. Koch, Radioactivity and Fission Energy, Radiochimica Acta, **70/71**, 397 (1995).
3) J. Gray, S.R. Jones and A.D. Smith, Discharges to the environment from the Sellafield site, 1951-1992, J. Radiological Protection, **15,** 99-131 (1995).
4) Possible Toxic Effects from the Nuclear Reprocessing Plants at Sellafield(UK) and Cap de La Hague(France),EuropeanParliament, **EP/IV/A/STOA**/2000/17/01, 2001.
5) 関連情報源の例；http://www.environment-agency.gov.uk/northwest
http://www.environment-agency.gov.uk/yourenv/consultations/
http://www.defra.gov.uk/environment/radioactivity/discharge/sellafield/
6) *Nuclear Wastelands: A Global Guide to Nuclear Weapons Production and Its Health and Environmental Effects*, Edited by A. Makhijani, H. Hu, K. Yih, The MIT Press, 1995.
7) Don J. Bradley, *Behind the Nuclear Curtain: Radioactive Waste Management in the Former Soviet Union*, Edited by David R. Payson, Battelle Press, 1997.
8) A. Schmidt, *et al.*,. On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by accelerator mass spectrometry and ion chromatography, Science of the Total Environment, **223**, 131-156 (1998).
9) D.M. Taylor, Environmental plutonium - creation of the universe to twenty-first century mankind, *"Plutonium in the Environment"* Edited by A. Kudo, Elsevier Sci. Ltd. pp.1-14 (2001).

歴史と教育

# エネルギー基地「新天領」論
## ―地域住民による環境放射能の自発的監視へ―

荒谷美智（六ヶ所村文化協会）

【はじめに】

約半年にわたって公開で議論されてきた「原子力開発利用長期計画（長計）」の見直し作業が、使用済み核燃料の再処理について「現行の政策維持」の方向で決着した。いささか「会議は踊る」の傾向が無きにしもあらずの感があったが、ウラン試験を前にした段階で国民がこの問題について、白紙状態に戻って改めて考えてみる機会となったのであれば、それはそれで大変よろこばしいことである。

ここではそういう政策論や、関連する技術論はさておき、政策が具体的に展開される場・空間という切り口からこの再処理政策における問題の所在を整理し、関連地域における活動の一断面を伝えたい、というのが本稿の率直な意図である。

【原子力国策民営の問題点】

使用済み核燃料の再処理という政策は「国策民営」という方式で遂行されてきた。これまでのところ、民営という点については明確であるが、国策という面になると途端に不透明になってしまって、再処理施設の立地県である青森県の歴代知事が、「国策であること」を機会あるごとに国に確認するという手続きが採られてきた。しかしながら、このような手続きがその都度繰り返されるということは、法的なことではなく恣意的なことであり、そういう一種の儀式を繰り返すことが、「国策であること」の保証であるとしたら、これは何とも心許ない国策であると言わねばならない。

これについては、より客観的で、歴史的な根拠に基づいて国策であることが保証され、国策遂行者は、晴々朗々、誇りを持って対応できるのでなければならないであろう。

【エネルギーは国民にとって公事】

使用済み核燃料という場合の「使用済み」という用語は誤解を招きやすいものであることを、最初に強調しておきたい。というのも、本質的にはエネルギー源として「済んでいない」ばかりでなく「エネルギー源となり得る新物質が出来てしまう」からである。

すなわち自然状態より遥かに濃縮されたウラン235（いわゆる核燃料）に着目すれば、そのほんの一部しか使われておらず、核燃料としてはお目当てでないウラン238（96～97％を占める）のほうからプルトニウム239が生成している。この物質が、人間を殺すための爆弾という形でテストに使われ、また実際に長崎で使われたことは我々日本人にとっては痛恨の極みであるが、別にプルトニウム239のせいではない。

中性子の応用研究で卓越した業績を挙げたイタリア人物理学者エンリコ・フェルミは、夫人がユダヤ人であることから、ノーベル賞授賞式への出席を機会に、イタリアには戻らず米国に亡命した。ウラン濃縮（同位体分離）より、ウランとプルトニウムの化学分離のほうがたやすく超ウラン元素の化学に精通していたことから、要するに、戦争のそういう段階にプルトニウムが軍の意思によって爆弾になったものであり、エンリコ・フェルミに責任があるわけでなく、ましてプルトニウムに責任があるわけでもない。むしろ我々日本人こそこの歴史を踏まえ、人知の限りを尽くしてこのエネルギー物質を立派に平和利用して見せなければならないのであり、そうでなければ、これで死んだ人々は浮かばれない。

科学技術政策の理解のための普及活動、いわゆる原子力PA (Public Acceptance) は、これまで原子炉の構造とか、あまりに技術的に偏っていて画一的であり、反省された様子もない。それは対象

**者(地域住民)への配慮が根本的に欠如しているからであり、**科学技術政策に見合った科学教育政策が望まれる所以である。

そもそも第二次世界大戦(太平洋戦争)は島国日本にとってエネルギー資源確保のための戦争であり、戦後、原子力が新しいエネルギー源として平和利用路線が敷かれたのも、このような歴史的背景を抜きにしてはあり得なかった。

**【青森県下北半島における開発の歴史】**

青森県六ヶ所村の位置する下北半島の開発については延々と遡る長い不成功の歴史があるが、ここでは敢えて触れない。一連の経緯から、六ヶ所村が核燃料サイクル施設立地の有力候補地として浮上したのは昭和59（1984）年2月のことである。村論を二分するような激論を経て六ヶ所村長が青森県知事に対し、村論集約の結果として「立地受け入れ」の最終判断を文書で正式に伝えたのが昭和60（1985）年1月であった。以後、六ヶ所村は「核燃の村」として知られ、一寒村から準国産エネルギー資源（プルトニウム239）確保のための地となったのである。

これは六ヶ所村の私事ではなく、また青森県の私事でもなく、日本国の公事であることは明白であったが、国策民営という言葉が常に一種の足かせとして機能してきたもまた明らかである。そうして事ここに至って、日本のそう遠くない過去(江戸300年)における公事展開の場としての天領が想起されたのである。

**【天領の歴史的形成】**

天領とは、江戸幕府の直轄領の俗称である。俗称である所以は、次の通りである。すなわち、天領の本来意味するところは、朝廷(天皇)の直轄領であり、明治維新に際して旧幕府領の多くが明治政府の直轄県、すなわち天皇の直轄領になったことから、さかのぼって江戸幕府の直轄領を天領と呼ぶようになったことによる。江戸幕府の直轄領の正式の名称は、公儀御料所、御領所、御料(または御領)、公領である。

天正18（1590）年における日本全国の土地は、約3千万石近あり、皇室領0.5%、社寺領1.2%、大名領72.5%、旗本知行領10%、幕府直轄領15.8%であった。この中で旗本知行領については考え方が二つある。第一は大名領とともに私領地と見る見方である。この見方によると旗本知行領は天領には含まれない。第二は幕府直轄地とともに天領と見る見方である。なお伝統的にはこの見方がなされてきている。その由来は、関ヶ原の戦いの後、慶長8(1603)年、幕府開設後に徳川氏の直轄領が拡大され、天領＋旗本領の合計が25パーセントになり、慶長末年には230万石になり、元禄年間（1688～1704）には約400万石に達し、全国68か国のうち47か国に分布するに至った。

天領は、江戸幕府の創生期にあっては、大名・旗本の転封、知行替え、創設のために当てられ、新田の開発も行われ、総石高は固定されたものではない。江戸時代を通して延享元(1744)年の総石高463万石（年貢高180万石）を最高とし、以後は減少の傾向にある。

天領の分布状況は、関東・東海・畿内を中心として北国・奥羽に多く、特に政治・軍事・経済・交通上の要地に設定され、年貢の基幹である米・商品作物の生産地域、都市、港湾、鉱山、山林地帯に重点的に分布していた。

天領の管理形態を見ると、享保15（1730）年において天領のうち、360万石が郡代・代官の支配地、74万石が大名の預かり地、13万石が遠国奉行の支配地となっていた。各天領の年貢米や金銀は江戸・大坂に集められ、勘定奉行の管轄下に置かれ、幕府経営の重要な基盤であった。なお、天領農民と私領農民との間にしばしば対立感情があったことは、問題点として指摘されている。

**【エネルギーと国家意識】**

天領が存在し、機能していた時代に「エネルギー」という用語こそ無かったが、年貢の基幹であった食糧・商品作物、山林から生産される薪炭こそはエネルギー資源であり、しかも自給率は100%であった。一方、日本という国家意識は近代ほど明確でないにしても古来、唐(中国)・天竺(インド)から始まって南蛮(南欧カトリック国家)・紅毛(北欧プロテスタント国家)、オロシア(ギリシャ正教国家)という意味での国家意識はすでにあり、その意味での公的なもの担うものとしての国家観念はすでに成立していた。

また、日本の国家の基本的なあり方として、京都にある朝廷が関東・東北という未開拓地における征夷大将軍を任命するという方式は、鎌倉時代から江戸時代はもとより、坂上田村麻呂以来、一貫しており、それ故にこそ明治維新においても大政奉還というドラマが可能になった所以である。これはまた、戦後、米国の占領政策においても一貫しており、象徴天皇制として今日にも生きているところである。つまり日本は、織田信長以後、すでに脱宗教国家になっており、神道国家とか仏教国家ということではなしに、機関天皇または象徴天皇という世界でも珍しい体制で一貫してきた国家であったのである。戦後の米国の占領政策にしてもマッカーサーの恣意によるものではなく、戦前からの米国における日本研究によるものであることが最近明らかにされている。

一方、理念の面では、群雄割拠による戦国時代の「下克上」という形での平等思想から、平和時の為政者の責任を鋭く問う江戸幕府の儒学思想への変遷があった。明治維新以後は和魂洋才、戦後は、国家意識＝公という観念が済崩しにされる形での恣意的な自由主義といえばよいであろうか。こういう戦後の風潮の中でのエネルギー政策において、国策民営という方式が極めて心許ない状況で推移してきているのは当然である。

**【エネルギー政策展開の場は新天領】**

それではこの甚だ頼りない国策民営という方式に、我国の歴史の流れに合った筋金を一本通すにはどうしたらよいであろうか。

それがここで述べようとするエネルギー基地「新天領」論である。天領の中でも、とくに公的性格の強い、政治・軍事・交通の要路・都市・港湾・鉱山としての天領の考え方が参考になる。原子力という言葉で括られるため、再処理施設が原子力発電所と誤解される向きがあるように見受けられる。科学リテラシーあるいは政策リテラシーという面からみて何とも残念な状況である。事業の分類からみて再処理事業は、発電事業とは似ても似つかない鉱山・冶金の事業である。有用物質であっても濃度（品位）が低いために当面保管するということは、鉱山は鉱山でも、人工の鉱山であり、我国にとって未踏の事業である。我国では旧動燃の茨城県における再処理施設があり、小規模ながら再処理事業の歴史はあるものの、商業的規模における事業では電力会社によってフランス方式が採用され、国産技術である旧動燃方式はいかされていない。その意味で六ヶ所の再処理事業には「未踏の社会実験である」という面があることは、いくら強調しても強調し過ぎではない。実験室規模でうまく行っても、さらに小規模プラントで成功しても、同じ方式が商業的な大規模でうまく行くとは限らない。このようなことは、すでに他の多くの産業の事例において歴史の示すところである。

再処理政策という方向性が「長計」で再確認されたということは出発点に過ぎず、これから人工鉱山で現実の多くの問題がいかにも「鉱山的」に起こってくる筈である。本当の議論は、むしろ、その事実が多くの国民の目の前に見えてはじめて、ことの性質や重要性が顕わになってくるであろう。何故なら、核兵器保有国における爆弾開発の歴史においては、それが戦時中のことであり、軍事機密に属する事柄であった故に、その過程は多くの試行錯誤・事故・トラブル・不具合の連続であった筈であり、明らかにされていないことのほうが多いであろう。後に論文、報告書は公開されても基本的に明文化できない事柄も少なくない。日本におけるガラス張り平和利用の原子力にあってさえも、軍事機密という国家レベルではなくて、倫理的レベルの極めて低い、本質的にはつまらない（核過程に関係ない）多くの隠し事が国民の目に曝されて事業の信頼性が揺らいだことは周知の通りである。このようなことを根本的に避けるために準国産エネルギー資源を確保するための土地を天領とみなすことは一つの強力な方法である。

**【事業における理念としての新天領】**

事業成功のために品質保証が切り札として求められているようであるが、ここで論じていることは、そのような技術的レベルにかかわることではない。それさえも「未踏の社会実験」として困難は十分予想される。そうすれば、5年先、10年先に、またぞろ「長計」の見直しで再処理が狙い撃ちされることは目に見えている。5年先、10年先

ではない、現に今でも「依然高くつく」とか「どこそこの国は再処理しない」とか声高に言われている実状である。要するに、この孤立した島嶼国日本のエネルギーという特殊問題については不思議なことに、少しも議論が深まることがないのである。地に足が付かない無国籍風の議論に流れている。このような情けない状況に対しては、事業展開の場を「新天領」として特化し、ある意味で聖化し、「新天領」人工鉱山の旗を高く掲げるという、一種の治療が必要であると考える。例えば、税金という面では放射性の保管物施設も15年で一般廃棄物施設と同じ取り扱いになってしまうというような現状[1)]は「新天領」では何らかの特化された運用が計られるべきである。

【人工鉱山とは何か】

ここで人工鉱山とは、材料はじめ科学の最前線の技術が結集された鉱物（エネルギー資源）の一大保存場でもあり、且つ、そのための金属精錬(近代的錬金術)場を意味する。最近、都市鉱山という用語も聞かれるようになった。対比として自然の鉱山、例えば、足尾銅山、石見銀山、佐渡金山などを考えれば、イメージが、より鮮明になるであろう。錬金術というと、誤解を招き易いが、ここでは比喩的なものではなく、中世に約400年間、真面目に行われた文字通りの錬金術（アル・ケミー）の現代版のことである。かつて卑金属(鉛など)は錬金術によって貴金属（金など）に変換できると信じられ、錬金術師は王侯貴族の支援を取り付けて、朝、祈祷所（ラボラトリー）に入って祈り、誠実に錬金に励んだのである。何と400年である。どちらが騙したのでも、騙されたのでもない。ひたすら信じて行われたのである。その成果である膨大な知識が、いわゆる科学としての化学となった。長い間、鉛から金へ変換は不可能に留まったが、それが原理的には可能であることが漸く解ったのは、核の存在が明らかになり、核変換が加速ビームによって実現した20世紀初頭であった。その後、半世紀を経ないうちに、役立たずのウラン238（卑金属）を元素転換したプルトニウム239（貴金属）が日本の一つの都市、長崎を焦土と化した歴史は、偶発的なことである筈はなく、人間の持つ根源的な欲求（善悪を超えて兎に角やってみたい）の深さが想われる。

【唯一の被爆国日本の道】

日本の近代の歴史は、日本という特殊を自己中心的に肥大化した一つの結果であった。自己中心的な肥大化については反省し過ぎということはないが、特殊ということについては不変であることを認識しなければならない。この島嶼国、この台風の通り道、この地震多発国、この火山国、等々としての実態は不変である。科学がプレートの動きを制御できるようになれば別であるけれども……。日本人にとっては無国籍風に右顧左眄することなく、この特殊な現実に基づいて思考し行動することが普遍に通じる道であり、そうでなければ、何の解決もあり得ないであろう。

私は長い間、日本の広島と長崎で多くの人（日本人ばかりではない）が亡くなったということに対して日本という国が償うことがあり得るとすれば、それは原子力の平和利用の根本的側面で世界に貢献することだという思いがあった。それは、今ある技術を単に実践・踏襲することではなく、核エネルギーに関する多くの研究を重ね、技術（人工鉱山も含めて）を開発することではないだろうかと考えてきた。この日本でしなければ、亡くなった多くの人々（日本人だけではない）は浮かばれない。三島由紀夫の用語ではこれらの人々は「英霊」である。幸い日本は遥か過去、織田信長の政策により、宗教の違いが血で血を洗う結果になりやすい一神教的精神はすでに超えてしまっている。これには大いなる希望が持てる。日本人こそ、被爆を核爆弾で報復することではなく、平和利用のための科学で貢献できる唯一の人間集団であると期待するものである。

【地域住民による環境放射能の自発的監視へ】

上述のような倫理的な国家を実現していくためには、科学者や政治家はじめ国民の知的レベルが高くなければならない。国民とりわけ立地の地域住民が単なるPAの対象であってはならず、政策を理解することはもとより、少なくともその政策の基礎にある科学の素養が身についていなければならない。また、みずからの安全・安心のためには、座して他人のデータを受身に待つのではなく、

みずから測定に手を下してみることが望ましい。このような考えが長く私の裡にあったが、なかなか実現の機会は来なかった。しかしながら、不幸中の幸いとして、核燃料加工会社JCOにおける中性子臨界事故を契機に地域住民の間で自分たちの生活している環境の放射能を自分たちで測ってみよう、という機運が生じてきた[2-7]のであった。経緯の詳細は参考文献に記されている。

これには三つの大きな流れがある。一つは青森県のNPO法人エッグ（Environmental Guardian of Gaia=EGG、理事長 柏谷弘陽氏）による環境中性子の六ヶ所村における定点測定[7, 10, 11]である。再処理施設の至近距離にある六ヶ所村消防署の所長室を定点として環境中性子で生じる金198のガンマ線について極超低レベルガンマ線分光による測定開始して既に4年になる。このNPO法人は一般ゴミの不法投棄の監視と通報、海流の関係で自然に流入・漂着・蓄積する陸奥湾内東岸の清掃・美化、環境中の有害物質の監視の三つの活動を行っている。この環境中の有害物質として中性子に着目できたのは、偏にJCOの臨界事故で二人の犠牲者が出たことによる。これまでのところは再処理事業が始まる前のBGの意味をもつ。この方法の指導と協力は金沢大学の小村和久教授の好意に拠っている。

もう一つは、六ヶ所村文化協会の読書愛好会(代表 二本柳晴子氏)というサークルが、ガンマ線簡易測定器(通称はかるくん)を使ってみずからの生存にかかわる環境試料(牧草、海藻、野菜など)について常々測定を行い、平常値を記録し、保管し、且つ、県などによる青少年のための科学行事において演示講師となり普及に努めている日常活動[3, 6, 12]である。さらにもう一つはあおもり県民カレッジという生涯教育にかかわる県の事業のための連携機関、青い森・科学BBL[8]（代表 長内侑子氏）という主として青森市を中心に、青森県における六ヶ所村の再処理事業を理解し正しく対処するため、大人と子供たちに放射線を含めた自然を楽しく学んでもらう活動[9, 12]である。

放射能にかかわる最も基礎的な科学の学会である日本放射化学会の会員の皆様に、北国の一隅でこのような良識ある市民のグループが成長していることを知っていただきたく、ここにその背景と紹介のための一文を草しました。誌面の提供に謝意を表します。

参考資料・註

1）滝口亀太郎“核燃料関連諸施設に関する六ヶ所村税務資料”(1984-2004)
2）荒谷美智“宇宙線中性子地表連続測定から環境中性子全方向連続測定へ”Proceedings of the First Workshop on Environmental Radioactivity, 65-72, KEK, Tsukuba, Japan, March（2000）
3）伊藤夏子“第1回北東北青少年セミナー第3回あおもり青少年セミナー2001弘前大会に参加して”六ヶ所村文化協会読書愛好会会誌第130号 平成13年10月（2001）
4）荒谷美智“JCO事故後の下北半島市民による自主的な科学活動の計画”Proc. of the Second Workshop on Environmental Radioactivity, 249-256, KEK, Tsukuba, Japan, March（2001）
5）長内侑子・荒谷美智“青森県における市民の自主的な科学活動”日本女性科学者の会 学術年報Vol.2, 75（2001）
6）伊藤夏子“青い森・地球エネルギーフォーラムに参加して”六ヶ所村文化協会読書愛好会会誌第138号 平成14年5月（2002）
7）柏谷弘陽・小野寺剛・小村和久“下北半島における環境中性子の測定”Proc. of the Third Workshop on Environmental Radioactivity, 265-272, KEK, Tsukuba, Japan, March（2002）
8）Brown Bag Lunch の略。茶色の紙袋入りの簡素な軽食など持ち寄って行う、格式ばらない新しい型の集り。県内では平成14年度より青森市で始められた。
9）工藤美智子・釜萢テイ・對馬和子・内海文子・荒谷美智・長内侑子“生涯教育における科学教育”日本女性科学者の会 学術年報Vol.4, 40-43（2003）
10）柏谷弘陽・小野寺剛・村林久美子“2002下北半島における環境中性子の測定ー六ヶ所村における住民参加による環境中性子の測定について”Proc. of the Fourth Workshop on Environmental Radioactivity, 207-214, KEK,

Tsukuba, Japan, March（2003）
11）柏谷弘陽・小野寺剛・鳴海智子“2003年下北半島(六ヶ所村)における環境中性子の測定” Proc. of the Fifth Workshop on Environmental Radioactivity, 237-241,KEK, Tsukuba, Japan, March（2004）
12）石川とみゑ・二本柳晴子・對馬和子・内海文子・荒谷美智・長内侑子“周期表で遊ばせる試み”日本女性科学者の会 学術大会2004、東京、平成16年11月（2004）

施設だより

# 大強度陽子加速器施設（J-PARC）

三浦　太一　（高エネルギー加速器研究機構　大強度陽子加速器計画推進部）

## 1. はじめに

大強度陽子加速器施設（J-PARC:Japan Proton Accelerator Research Complex）は、高エネルギー加速器研究機構（高エネ研）と日本原子力研究所(原研)が共同で原研東海研究所南敷地に建設中の、最大出力1MWの世界最大規模の複合加速器施設である。この施設を利用して、中性子、ミュオンを利用した物質科学や生命科学の研究、K中間子等を用いた原子核・素粒子物理の研究、ニュートリノ物理の研究、更には核変換処理技術の研究が行われる。現在線形加速器、3GeVシンクロトロン及び50GeVシンクロトロンの3つの陽子加速器と、物質・生命科学実験施設、原子核素粒子実験施設及びニュートリノ実験施設の3つの実験施設の建設が行われている。施設の完成予想図を図1に示す。施設の建設は2段階に分かれており、平成13年度より始まった第1期では、線形加速器、3GeVシンクロトロン及び50GeVシンクロトロンの3つの陽子加速器と、物質・生命実験施設、原子核素粒子実験施設及びニュートリノ実験施設(ニュートリノ実験施設は当初第2期であったが、平成16年度より第1期としての建設が認められた。)の3つの実験施設が建設され、平成20年度から供用が開始される予定である。第2期では、原子核素粒子実験施設の拡張と核変換実験施設の建設が予定されている。以下第1期で建設される各施設の概要について簡単に紹介する。

## 2. 各施設の概要

線形加速器は長さ約330mあり、最大25Hzの繰り返しでパルス運転され、負水素イオン（$H^-$）を400MeV（当初は181MeV）まで加速し、333μAの陽子ビームを3GeVシンクロトロンに供給する。更に核変換実験施設完成後は、50Hzで運転し陽子ビームを2分割し、25Hzを3GeVシンクロトロンに供給し、他の25Hzの陽子ビームを600MeVまで加速し核変換実験施設に供給する。線形加速器の初段部は、既に高エネ研でテスト運転され、設計通りの性能であることが確認されており、平成17年秋には高エネ研からJ-PARCへ移設される予定である。

3GeVシンクロトロンは、周長約350mで、線形加速器から入射した$H^-$イオンを荷電変換膜を通し陽子に変換し、3GeVまで加速したあと、物質・生命科学実験施設及び50GeVシンクロトロンに陽子ビームを供給する。物質・生命実験施設へ供給する最大陽子電流は333 μA、又50GeVシンクロトロンへの最大陽子電流は15 μAの最大出力1MWの世界最大級の加速器である。

50GeVシンクロトロンは周長約1600mで、3GeVシンクロトロンから入射した陽子ビームを最高50GeVまで加速し、原子核素粒子実験施設及びニュートリノ実験施設に最大15 μAの陽子ビームを供給する、最大出力750kWの加速器である。

物質・生命科学実験施設は、パルス中性子とミュオンを利用し、タンパク質の構造機能解析等の生命科学、新素材の開発や物質の構造解析を行う物質科学等の研究を行う実験施設である。ミュオン生成用標的は厚さ約2cmの黒鉛で、ビームコースは、供用開始時点で1本であるが、最終的には数本設置される予定で現在そのデザイン等が検討されている。中性子生成用標的は水銀で、熱中性子等を利用できるビームラインが最終的に23本設置される予定である。共用開始時に設置されるビームラインは、8本の予定であるが、そのうち2本は茨城県により設置され大学関係者のみならず、産業界の利用が大いに期待されている。現在ビームライン及び実験機器に関する検討が進められている。

原子核素粒子実験施設では、750kWの陽子ビームをNi標的に照射し生成するK中間子や一次陽子ビームを用い、宇宙創生の起源解明や自然の基

本原理に関する原子核、素粒子物理の研究を行う実験施設である。共用開始時に設置が予定されているビームラインは、K1.8と呼ばれるビームラインで、最高運動量2GeV/cの荷電K中間子を用いたハイパー核の物理研究が行われる。2002年の研究テーマ募集には、世界中から30件の実験テーマが寄せられており、現在実験設備の設計・製作が行われている。また共用開始時は、標的及び二次ビームラインとも1つであるが、第2期計画も含めると、二次ビームラインは数本に増え、その他一次陽子ビームの利用やテスト実験設備の建設も考えられている。

ニュートリノ実験施設は、その名の通り750kWの陽子ビームを黒鉛標的に照射し生成するニュートリノを用い、ニュートリノの質量等の諸性質を詳細に測定する実験施設である。J-PARCで生成したニュートリノは、敷地内に新たに設置した前置検出器と東海から約300km離れた岐阜県飛騨市神岡町で既に稼働中のスーパーカミオカンデ検出器で測定され、ニュートリノ物理に関する研究が行われる。

3. おわりに

J-PARCは最大出力1MWと世界の既存の加速器と比べ約1桁大きく、高エネ研陽子加速器施設に比べれば約2桁大きい世界最大規模の複合加速器施設である。従って標的周辺等の放射線対策も重要な問題となる。又中性子発生用標的として水銀が使用されるため、その安全対策も重要な課題となるが、建設にあたっては十分なテスト実験を行い安全設備を開発しており、安全性に関しても世界最先端の施設となる。

このようにJ-PARCは、建設にあたり加速器システムは勿論、実験設備、安全設備についても世界最先端の技術が使われており、加速器施設としては世界最高水準の施設である。供用開始後は、優れた成果が出るものと期待されている。

放射化学会会員の方々も施設が完成してから利用するだけでなく、ぜひ実験設備の設計・製作段階から積極的に参加し、優れた成果を上げていただきたいものである。

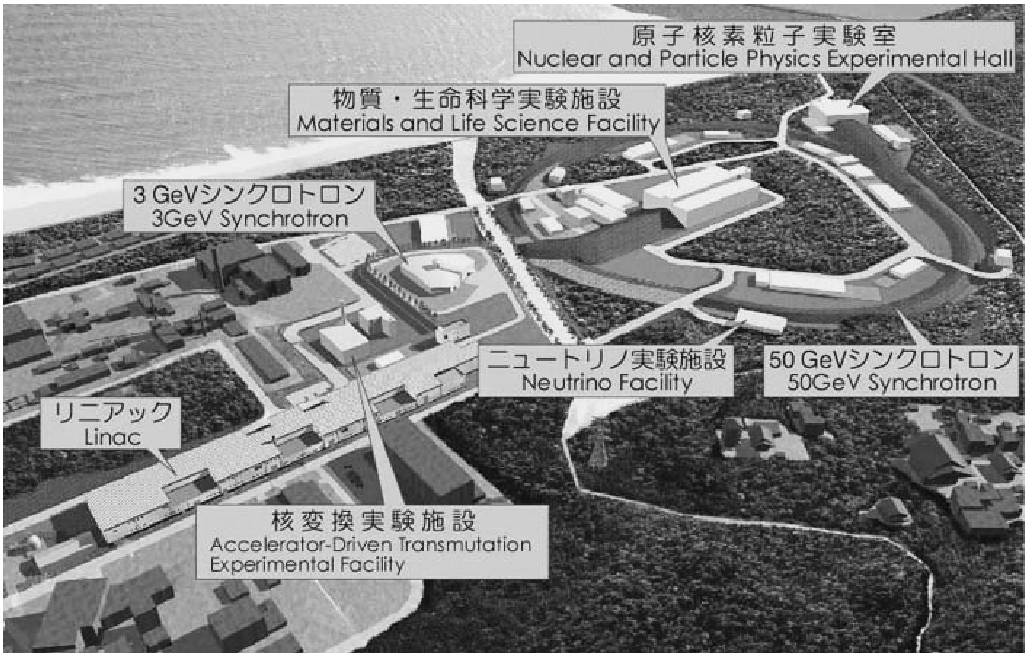


図1　大強度陽子加速器施設完成予想図

## コラム

# 日本発の新元素 !?　113番元素の発見

羽場宏光・加治大哉（理化学研究所）

2004年7月23日、理研の森田氏率いる我が国の超重元素探索チームは、$^{209}$Bi ($^{70}$Zn,n) $^{278}$113反応によって、原子番号113、質量数278の新しい同位体 “ $^{278}$113 ” を合成することに成功した。この成果は、J. Phys. Soc. Jpnの速報論文として、また9月28日の理研プレスリリース “ 新発見の113番元素 ” として世界に発信された[1,2]。

実験は、2003年9月5日～12月29日と2004年7月8日～8月2日の2期間に、正味79日間行われた。実験の概要を図1に示す。理研重イオン線形加速器（RILAC）によって352.6MeVまで加速された$^{70}$Znイオンは、回転式の$^{209}$Biターゲット(450 μg/cm$^{2}$)に照射された。照射された$^{70}$Znイオンの総数は1.7 × 10$^{19}$個で、これは2mgもの$^{70}$Znに相当する。目的の$^{278}$113は,気体充填型反跳分離装置GARIS (Gas-filled Recoil Ion Separator) によって入射ビームや副生成物から分離され、Micro-Channel Plate（MCP）を利用した飛行時間検出器を通過したのち、位置感応型のシリコン半導体検出器（PSD）に打ち込まれた。$^{278}$113とその娘核種の放射壊変は、PSDと4枚のシリコン半導体検出器（SSD）によって、85％の幾何学的効率で計測された。GARISの$^{278}$113に対する収集効率は80％と非常に高く、その分離能力はドイツ重イオン研究所（GSI）の反跳分離装置SHIP（Separator for Heavy Ion reaction Products）に比べて100倍以上である。こうして2004年7月23日18時55分、ついに新核種$^{278}$113に帰属される壊変鎖が観測された（図2参照）。$^{278}$113は、$^{278}$113→$^{274}$Rg→$^{270}$Mt→$^{266}$Bh→$^{262}$Dbと4回のα壊変をしたのち、最後に$^{262}$Dbは自発核分裂（SF）した。反応断面積は，超重元素合成実験において前人未到の55fb（55 × 10$^{-39}$cm$^{2}$）であった。

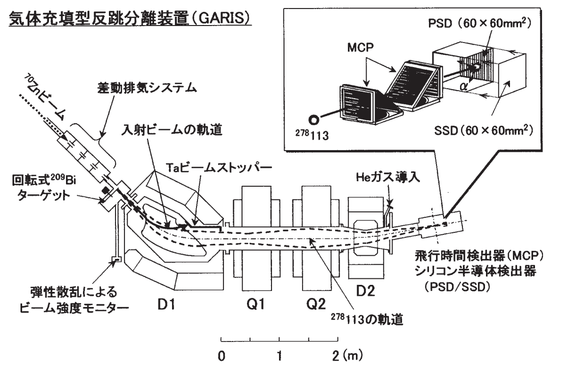


図1　理研における113番元素探索実験の概要

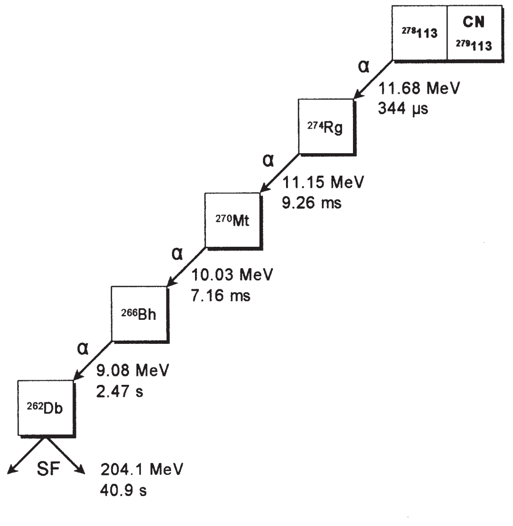


図2　$^{278}$113の壊変鎖

さて、最重核領域に位置する$^{278}$113の核的性質に関する興味はもちろんであるが、我が国初となる元素の命名権獲得に関心が高まっている。日本では、かつて小川正孝が43番元素として新元素 “ ニッポニウム ” を発表したが、のちに75番元素Reの誤りであることが判明し、我が国初の新元素は幻と消えている[3]。元素の命名には，対象となる新元素の同位体が、国際純正応用化学連合（IUPAC）と国際純正応用物理学連合（IUPAP）の委員で構成されるJoint Working Party（JWP）によって承認される必要がある。理研の113番元素発見から半年ほど早く、ロシアのフレロフ研究所（FLNR）のOganessianらは、$^{243}$Amターゲッ

トに$^{48}$Caを照射し、115番元素（$^{287,\ 288}$115）のα壊変生成物として113番元素の新しい同位体$^{283,\ 284}$113の発見を報じた[4]。しかしながら、彼らが見つけた壊変鎖の中には既知の核種が含まれていない。一方、理研の$^{278}$113の壊変鎖は、2000年にローレンスバークレー国立研究所（LBNL）のグループが$^{249}$Bk（$^{22}$Ne，5n）反応で合成した$^{266}$Bhに繋がっている[1, 5]。ただし、報告されている$^{266}$Bhの壊変事象は僅かに1つで、$^{278}$113の合成を証明するには十分とは言えない。現在理研では、$^{278}$113の娘核種である$^{274}$Rgを$^{205}$Tl（$^{70}$Zn，n）反応によって直接合成する実験や、さらに数個の$^{278}$113を合成していく実験を進めている。

最近、放射化学の分野では、“単一原子化学”や“化学結合における相対論効果”などをキーワードとして、超重元素の化学的性質を探る研究が脚光を浴びている。2004日本放射化学会年会では、記念すべく第1回の学会賞として“ラザホージウム等の核化学研究における新展開（日本原子力研究所・永目諭一郎氏）”が決定した。21世紀に入り、我が国の超重元素研究は、合成・化学研究ともにめざましい発展を遂げ、世界のトップレベルを進むようになった。我が国の放射化学が大きく貢献できるこの分野の研究がさらに発展していくことを願いたい。日本発の新元素“ジャポニウム”?の実現も夢ではなくなるだろう。

参考文献

1）K. Morita et al.，J. Phys. Soc. Jpn. **73**，2593（2004）.
2）http://www.riken.jp/r-world/info/release/press/2004/040928_2/index.html
3）吉原賢二、現代化学5月号、36（2004）.
4）Yu. Ts. Oganessian et al.， Phys. Rev. C **69**，021601 （2004）.
5）P. A. Wilk et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 2697（2000）.

# 放射化学討論会

## 2004日本放射化学会年会・第48回放射化学討論会報告

巻出義紘
（東京大学　アイソトープ総合センター）

2004日本放射化学会年会・第48回放射化学討論会は、日本放射化学会と東京大学アイソトープ総合センターの主催、日本化学会、日本分析化学会、日本原子力学会、日本薬学会の共催で、平成16年10月27日(水)～29日(金)の会期で、東京大学本郷キャンパスの中心に位置する東京大学山上会館および 東京大学理学部化学本館講堂を会場として開催した。

東京大学が「放射化学討論会」を担当させていただくのは、第1回（斎藤信房先生；1957/12/20～22)、第17回（浜口 博先生;1973/11/15～16)、第34回（富永 健先生；1990/10/1～3）など十数年毎の開催で、今回が4度目になるが、これまでは東京大学における会場の都合から、いずれも学外の神田学士会館本館を会場として開催されてきた。しかし、ポスター発表や液晶プロジェクター使用が主になるなど、以前とは研究発表の形態も変わってきたことや、発表件数も多くなり、今回、化学本館講堂と山上会館を同時に使用して、初めて本郷キャンパスでの開催となった。ただ、安田講堂傍らのすぐ近くとは言え、会場間の移動には外に出ることから、前日はかなりの雨で心配した。学会当日の3日間は幸い秋晴れに恵まれて参加者に不便をかけずにすみ（翌日はまた雨)、ほっとした次第である。加賀藩邸跡の学内の史跡なども散歩で楽しんでいただけたならば幸いである。〔因みに、今回の放射化学討論会要旨集の内表紙の絵には、江戸時代の古地図(加賀藩邸はじめ各藩邸から、不忍池、根津権現、湯島天神など記載あり)に、法人化された東京大学の新ロゴマークと今回の放射化学討論会の会場位置を貼りこんだものを作成した（図1)〕。

図1　江戸時代の古地図と東京大学本郷キャンパスおよび討論会場位置

私が今回の放射化学討論会のお世話を引き受けるに当たって目指したのは、若い人にとって魅力ある討論会であり、学生が参加しやすい環境を用意することであった。そのため、まずポスター発表を充実し、十分な掲示時間とゴールデンタイムに発表・質疑時間を設定した。ポスター発表85件を、前半と後半に分けて、それぞれ掲示に1～2日間、発表はそれぞれ、昼に45分間、1日目の夕方や2日目の懇親会前などで1時間15分ずつ、各計2時間の発表時間を割当てた。結果として毎回多くの参加者で混みあった。また、優秀なポスター発表の学生3名に、「ポスター賞」の賞状と、放射化学会で新たに決定したロゴマークの入った盾を贈呈した(氏名は後述)。

口頭発表は二会場とし、発表時間を十分に取り（講演15分質疑5分の計20分)、講演は、コンピュータと液晶プロジェクターによるパワーポイントでの発表を原則とした。使用するデータファイルは、直前の締切りでWEB上で提出していただいた。OHPも使用可能としたが、結果として一般口頭発表56件のうちの47件がパワーポイント使用で、その割合は予想外に高く、84%にも達し

た（OHP使用は僅かに9件のみであった)。大型液晶プロジェクターを準備した甲斐があった。発表用の高性能ノートパソコンやパワーポイント操作用リモコン付きレーザポインターの使用、コンピュータによるタイマー、液晶プロジェクターによる講演題目と発表者名の投影、山上大会議室での聴衆席のマイク使用など、最高レベルの設備を使用して発表がなされたと言えよう。

また、今回初めて、研究発表申込み時の内容要約(150字)を、プログラム発表と同時にWEB上で事前公開した。特許関連など事前公開に問題あるケースもあり希望者だけとしたが、85%の発表要約が事前公開された（非公開希望は22件のみ)。

さらに今回初めて、学会期間中、山上会館二階ロビーに無線LANのハブを設置した。学会出席者が無線LANを装備したノートパソコンを用いてインターネットに接続できるよう便宜を図った。

なお今回は、アイソトープ総合センターの若手スタッフの活躍で、①学会の詳細情報、②研究発表申込み、③PDFファイルによる要旨原稿提出、④参加登録申込み、⑤発表用パワーポイントファイル提出など、最新情報の多くの案内と申込みが全てWEB上で、電子媒体でなされた。初めての手続きで戸惑われた方も多かったかも知れないが、全ての締切りを例年より1ヶ月程度後らせることができ、発表者には最新データで発表していただけたのではないかと思っている。あるいは、電子化対応で若手や学生の出番も多く、結果的に学生の参加が多くなったのではないだろうか。

結果として、討論会の登録参加者数262名のうち、学生が100名、一般が162名であり、学生の割合が4割近くに達したのは望外の喜びであった。また、参加者の内、日本放射化学会会員は211名であり、全会員数約500名の4割以上であった。

懇親会は、山上会館地階の"御殿"で開催したので、参加費を例年より安く設定したこともあり、時間的にもポスターセッションに続いており、155名と予想外の出席者数となった。しかも食欲旺盛な学生が半分近くになり、料理が食べ尽くされたのは予定外であった。しかし学生の参加がこんなに多かったのはうれしい読み違いであり、不足でないか心配であった料理も一応全員に行き渡ったようであり、ビールや各種の酒類も相当量出回って、話しが弾んで賑やかさが尽きず、満足していただけたのではないかと感じている。

懇親会では、放射化学会の名誉会員でもあり、第1回討論会を主催された斎藤信房先生に乾杯のご挨拶をいただいた。斎藤先生からは、初めての放射化学討論会の頃や、今回の会場となった山上会館の前身"山上御殿"にまつわる木村健二郎先生のエピソードなど、お元気にお話しいただけたのは、斎藤研究室最後の方の弟子として個人的にも大変に嬉しいことであった。

今回の依頼講演は、2日目午前に、東京大学大学院理学系研究科の西原 寛教授に、"外場応答性錯体の創製と物性"として、光化学やレドックス化学を示す金属錯体の合成や物性など、メスバウアー分光法の利用も含めて最近の研究成果について講演いただいた。

特別講演には、2004年はじめに火星に着陸しその後も活動中のNASAの二機の探査機ローバに搭載した超小型のメスバウアー分光器を開発したプロジェクトリーダーの独マインツ大のG.クリンゲルフォーファー博士を、本討論会のために招聘した。火星着陸時のCG画像や、多くの写真、データ等を示しながら「火星に水は存在した―火星探査機ローバ搭載メスバウアー分光器MIMOS II による火星表面探査」の講演で、水を含む鉱物ジャロサイトの確認など、脚光を浴びている多くの成果が紹介された。この火星探査は一般的にも強い関心が持たれている最新のトピックスであることから学外一般公開も考えたが、会場の定員の関係で、東京大学の教職員・学生限定の学内一般公

図2　学内一般公開とした特別講演会「火星に水は存在した」

開とした（図2）。約250名の聴衆で会場は一杯となり好評であった。これらの成果は、後日、Science誌の特集号等に発表されている。

特別講演参加の一般聴衆の退出後、同講堂で引続き、日本放射化学会第6回総会が開かれた。今回で任期満了で退任される工藤博司会長から、最近の放射化学討論会における分野別の研究発表数と放射化学関連ジャーナルにおける論文の分野別分布を比較して、日本における放射化学研究の特徴と今後の発展の可能性についての紹介があった。放射化学会員全員にも興味あるデータであり、放射化学ニュース誌にも掲載していただくようお願いしている。総会での各種報告や今後の事業計画・予算案の承認、新役員の選出等に引続き、日本放射化学会学会賞と同奨励賞の表彰式が行われた。

学会賞は、日本原子力研究所の永目諭一郎氏が「ラザホージウム等の核化学研究における新展開」について受賞されたが、学会賞は放射化学会が発足して初の授賞であった。新たに開発した迅速化学分離装置によりRfの化学的性質を実験的に明らかにした業績はインパクトも大きく国際的にも高く評価されている。奨励賞は、広島大学大学院理学研究科の高橋嘉夫氏が「アクチノイドおよびランタノイドの環境中での錯生成ならびに固相吸着に関する研究」で受賞された。

総会に引続き、同学会賞および奨励賞受賞者による受賞講演があり、両氏の優れた多くの成果と今後の展開に関する抱負の紹介があり、若い研究者にとって大いに刺激になったであろう。

なお、3日目の昼のポスターセッション終了直後に、ポスター会場で、ポスター賞の発表と授賞式が行われ、賞状と実行委員会からの盾が授与された。同受賞者は、(1P05)液体シンチレーションカウンターによるオンライン重元素測定のための基礎研究で阪大院理の谷 勇気氏、(1P21)$^{32}$Siの加速器質量分析法の開発で日大総合基礎の藤村匡胤氏、（2P11）レーザーアブレーションによって生成した鉄薄膜のメスバウアー分光法による研究で東理大理の並木健太朗氏の3名となった。

その他、討論会の会場を使用して4つの分科会と若手の会が開催されたが、今回の講演会場はいずれも飲食禁止であり、例年のように昼食時に弁当を食べながら分科会等を開催することが不可能となった。一方、学内でも徒歩2, 3分の範囲内に7つの食堂やレストランがあり、学外にも沢山の店があることから、分科会は1時間として、1日目と3日目の昼食直前にそれぞれ二会場で開催していただいた。若手の会も、1日目の夕方、ポスターセッション終了後に山上会館大会議室で開催していただいた。化学講堂は夜間利用できない、山上会館は早朝利用できないなど各種の制限もあり、不便をおかけした点もあると思われる。時間設定に苦労したが、幸い大きな問題も無くスムーズに進行できて安堵した。

今回の討論会では会場の選定と設定にもっとも苦労したが、学会資料用手提袋についても布製で放射化学会の新ロゴを入れての特注、あるいは発表要旨集が学会ジャーナルの別冊になったことから別冊プログラムも作成したり、とくに前述のような詳細情報提供・各種手続き・発表等の大幅な電子化をはじめ、今回初めてとなるいくつもの新たな試みがほぼ好評であったことは幸いであった。ご協力いただいた各位に感謝したい。

### 原子核プローブ分科会

中島　覚
（広島大学自然科学研究支援開発センター）

2004日本放射化学会年会の最終日、B会場（山上会館）にて原子核プローブ分科会が開催され、約30名の出席者があった。世話人の東大院工の野村先生の司会により、産業技術総合研究所の小林慶規先生と阪大基礎工博士研究員の大友孝誌さんの話を伺った。

小林先生からはポジトロニウムの話、特にプロンプトポジトロニウム生成と遅延ポジトロニウム生成の話を興味深く伺った。非極性高分子中のポジトロニウムは電界効果があり、遅延ポジトロニウムが生じているのが分かるのに対し、極性高分子中のポジトロニウムは電界効果がなく、プロンプトポジトロニウムが生じていることが分かる、とのことであった。遅延ポジトロニウムが形成される際、陽電子は数十ナノメートルも離れた電子と結合することに興味を持った。

大友さんからはγ線摂動角相関（PAC）の話を伺った。Hf/Fe多層膜において強磁性体のα-鉄

が非磁性体のハフニウムへ及ぼす影響が話題の一つであった。鉄の層が50nmでハフニウムの層の厚さを順次変えて、メスバウアー、PACの測定を行い、ハフニウムが2 nmの所で変化が起きていることを示し、XRDを用いて構造との関係で議論されていた。

以上のように、原子核をプローブとした研究方法としてポジトロニウム、PACの話を伺い大変勉強になった。両講演とも難しい話であったが、東邦大の竹田先生の質問により、その時々で立ち止まって考えることができ、私自身の理解にも役立った。私自身は混合原子価状態、スピンクロスオーバー現象に興味があるが、ともすれば、メスバウアースペクトルさえもUV、IRと同様に扱いがちなところがある。今回、安易になりがちな自分を反省するとともに、メスバウアー分光法の手軽さとそこから得られる情報量の多さを再認識した。

来年度は金沢大のグループに世話人をお願いすることになるが、分科会中には決まらなかった。今後も、メスバウアー、ポジトロニウム、PAC等、世話人の興味も踏まえ、原子核をプローブとした研究にもかかわらず放射化学年会ではあまり報告されないような内容をテーマとしてご検討いただき、我々の視野を広げさせていただければと思う。

### α放射体･環境放射能分科会

小橋浅哉（東京大学大学院理学系研究科）

α放射体・環境放射能分科会は、討論会最終日の午前11時15分から約1時間、A会場(理学部化学本館講堂)において実施された。

東京大学地震研究所・中井俊一助教授による「ICP質量分析計を用いた$^{238}$U放射壊変系列の放射非平衡分析とその地球化学への応用」と題する講演があった。火成岩に含まれる$^{238}$U放射壊変系列の親核種$^{238}$Uと子孫核種$^{230}$Th（半減期7.54万年）および$^{226}$Ra（半減期1600年）の放射非平衡に関する研究が、最近急速に進展していることが述べられた。その理由は、火成岩に含まれるそれらの核種の量は微量であるが、ICP質量分析計の進歩により迅速かつ正確な定量が可能になったことにあることが述べられた。火成岩において$^{238}$U、$^{230}$Thおよび$^{226}$Raの放射非平衡が生ずるメカニズムについて、地球化学的モデルに基づき、解説があった。ついで、同位体希釈法による分析方法について説明があり、伊豆大島等の玄武岩試料について最新の分析結果が示された。$^{238}$Uと$^{230}$Thの間には明らかな非平衡が確認され、また、$^{230}$Thと$^{226}$Raの間にはかなり大きい非平衡が観測された。この分析結果は、従来考えられていたのよりはるかに大きな速度で溶岩がプレート境界面から上昇し、噴出していることを示唆している。そのような速い移動の機構として、岩石の割れ目を通って溶岩が上昇するメカニズムが提唱された。

最新の注目すべき研究成果であり、地球化学に関する知識が乏しい人にもわかりやすい講演であったと思う。中井助教授が本学会の会員でなく、通常なら放射化学討論会では聞けない話であるが、今回本分科会で聞く機会を設けることができた。会場からいくつか質問があった。最新の装置を使用した分析法であることから、分析の精度･確度や操作についての質問が主であった。

本分科会世話人（小橋）も、30年近く前に地質調査所発行の花崗閃緑岩標準試料JG-1について、α線スペクトロメトリーによりウラン、トリウム、ラジウム同位体の含有量を求めた経験があるが、分析に多大の時間と労力を要し、また、誤差を小さくするために苦労したことを思い出した。分析手段の著しい進歩を感ずる。講演の最後に示されたICP質量分析計と無塵室の写真が印象的であったが、高価な装置なので、同種の装置を導入するのは容易ではないと考えられる。

中井助教授の講演後、環境放射能研究会についての報告(熊本大学・百島教授)と次回開催についての打ち合わせが行われ、終了した。多数の参加者があり、有意義な分科会であったと思う。

### 核化学分科会

大浦泰嗣（東京都立大学大学院理学研究科）

核化学分科会は討論会初日にA会場にて昼食前に行なった。不手際で出席者数を把握しなかった

が例年並の参加者があったと思われる。大阪大学・佐藤氏から8月に四国にて開催された核化学夏の学校の詳細な報告いただいた。その後、理化学研究所・森田浩介氏から「新発見の113番元素」と題してご講演いただいた。討論会開催の前月に日本人が初めて発見した元素として報道された理研での113番元素の発見について、装置と合成核反応の検討、その合成・同定結果、今後の計画まで紹介していただいた。質疑応答の時間も含め講演時間をもう少し長く取りたかったが、今回は1時間の枠であったので無理であった。しかし、タイムリーな話題を提供することができて良かった。多忙な中、講演を引き受けていただいた森田氏にこの場を借りましてもう一度感謝の意を表します。実は、例年核化学分科会に参加されていない方の多くの参加ももくろみ、放射化学関係者の関心も高いと考えられ、広く報道された話題を選んだのだが、これはちょっと期待外れに終わったようである。

**放射化分析分科会**

**松尾基之（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻、放射化分析分科会世話人）**

放射化分析分科会は、10月27日(水)の11時15分より開催され、出席者は約30名程度であった。昨年同様、この分科会は放射化分析研究会で運営することが日本放射化学会理事会で了承されており、放射化分析研究会の「総会」的な集まりも兼ねたものとなった。分科会では、従来のような講演は行わず、この会の運営に関する報告、施設関連の報告などの他、放射化分析に関連する様々な情報交換、意見交換を行った。それらの内容を以下に報告する。

1. 澤幡幹事（東大原総セ）より、放射化分析研究会の拡大幹事会報告があり、新幹事の選挙結果、平成15年度事業内容および平成16年度事業計画についての報告があった。また、平成16年度からの新しい会の運営案が承認された。松尾幹事（東大院総合）より、放射化分析研究会の平成15年度会計報告があり、承認された。
2. 柴田誠一氏(京都大学原子炉実験所)より、京大炉の現況、今後の運営方針および将来計画等の報告があった。また、来る12月24~25日に、京都大学原子炉実験所専門研究会が開催される旨の案内があった。
3. 笹島幹事（原研）より、原研炉に関する現状報告として、共同利用に供する運転サイクル、JRR-3とJRR-4の特性および共同利用実験設備の紹介、JRR-3 C2ラインの再配置についての報告、照射キャプセルの推移、照射利用状況の推移の報告があった。
4. 大島真澄氏（原研物質科学研究部）より、多重ガンマ線検出による即発γ線分析装置の開発状況等の報告として、ビームライン（しゃへい体）および開発中の検出器(クローバーGe検出器)の紹介、オートサンプルチェンジャー及びデータ収集系の開発、データベースの整備、全体の開発スケジュールについての報告があった。
5. 海老原代表幹事（都立大理）より、MTAA-12 (12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis)を日本に誘致する方向で検討が進められている旨の報告があった。

**若手の会**

**加治大哉（理化学研究所　加速器基盤研究部）**

本年度の若手の会は、討論会初日の夕刻(ポスター発表の直後)に開催しました。65名という非常に多くの皆様に参加していただきました。

**① 若手の会総会**

約20年続いている若手の会のあり方について今一度考える機会を設けることを主眼とし、「若手の会に関するアンケート」をとりました。結果については、参加者全員に参加者名簿と合わせて電子メールにて配信しました（2004年12月9日)。総会に参加されなかった皆様にも若手研究者の意見を知ってもらうため、本稿にてアンケート結果を紹介致させていただきます。

Q1. 若手の会メーリングリストを作成したらどうか?

| | |
|---|---|
| 必　要 | ：47% |
| 必要なし | ：53% |

＊メーリングリストは、学生の入退会が毎年あるので管理が大変。
＊誰がメーリングリストを管理するかが問題。
＊掲示板のようなものを作る方が、現実的。
＊掲示板やメーリングリストを運営するのであれば、若手の会の中心となる事務局のようなものを作った方がよい。
＊メーリングリストで情報を配信することにより、学会時以外にも若手の会が存在することになる。

Q2. 若手の会講演をいつやるか？

| | |
|---|---|
| 討論会開催中の昼食時 | ：48% |
| 討論会開催中の夜 | ：39% |
| 討論会の前夜 | ： 8% |
| 講演なし | ： 5% |

Q3. 若手の会講演の形式はどうするか？

| | |
|---|---|
| 会員からの話題提供などを含める | ：47% |
| 依頼講演 | ：50% |
| その他 | ： 3% |

＊研究紹介のような形式で、なるべく多くの人に話してもらう。
＊学会の講演とは異なる魅力ある、でもサイエンティフィックな企画。

Q4. 若手の会運営費（会場費、講演料）はどうするか？

| | |
|---|---|
| 学会からの補助を申請 | ：85% |
| 会員から集金 | ：14% |
| その他 | ： 1% |

＊会場費のかからない会場で行う。
＊講演料のかからない講師に頼む。

Q5. その他、若手の会に関する御意見をお書きください。

＊会場の設定などに関しては世話人が必要だが、若手の会としての運営を継続するためにある程度固定したメンバーも必要なのではないか？
＊日本放射化学会全会員に占める若手の会はかなり多い。若手の会の地位向上のために、学会に一人理事を出せないか？
＊若手の会が交流をはかる場であるだけならば懇親会のみでよいし、若手の見識を高めることが目的ならば講演のみではなく議論の時間を長く取った方がよい。
＊若手と限定しているので、通常の他の会とは違ったアットホームな会を希望する。
＊飲み会で出し物などを企画すれば、もっと親しく話していけると思う。
＊学生に対する配慮の向上。
＊宿の斡旋をしてほしい。
＊自己紹介は必要ないと思う。

**② 若手研究者の講演**

日本原子力研究所 先端基礎研究センターの小浦寛之氏に「原子質量公式-未知の原子核を理論面から探る-」という題目で最新の研究を紹介していただきました。原子質量は放射化学を研究する我々にとって基本的で重要な物理量であり、研究に役立つ内容であるという判断を基に人選を行いました。小浦氏の講演は、学部学生および大学院生にも分かり易い内容で構成されていたように感じられます。原子核物理学の理論研究ということもあり内容的に難しさを感じた人もいたようですが、講演後の親睦会で小浦氏に熱心に質問を投げかける学生を数名見かけ、興味をもっていただくことができたと思います。今回、皆様の復習に役立てばと思って、若手の会として初めて講演内容（発表原稿、PDFファイル）を電子メールにて配信しました。（本誌をご覧になっている方で、発表原稿の配信をご希望される方がおられましたらdaiya@riken.jpまでご連絡下さい。）

**③ 親睦会**

親睦会では、お酒を交えながら自己紹介などを行い、和気藹々とした雰囲気で若手研究者間の交流を深めました。

## 2005日本放射化学会年会・第49回放射化学討論会予告

**実行委員長　中西　孝（金沢大学）**
連絡先：920-1192　金沢市角間町、金沢大学大学院自然科学研究科（理）
FAX 076-264-5742,E-mail nakanisi@cacheibm.s.kanazawa-u.ac.jp
（討論会専用メールアドレスを別途開設の予定）

一昨年の9月、日本放射化学会第18回理事会に

おいて、2005日本放射化学会年会・第49回放射化学討論会のお世話を金沢大学でお引き受けすることにしました。2005年は、10月17日（月）から同21日（金）まで北京でAPSORC 2005が開催されますが、これとは別の会期に日本国内で放射化学討論会を開催することになり、放射化学討論会の開催地として金沢をご指名いただき、そのお世話をお引き受けすることにした次第です。金沢大学で放射化学討論会のお世話をさせていただくのは、第6回（1962年、実行委員長　木羽敏泰）、第21回（1977、阪上正信）、第37回（1993、坂本浩・上野　馨）に次いで4度目になります。

一昨年の暮に実行委員会を立ち上げ、その後日本放射化学会理事会にもお諮りしながら会期と会場を決めました。会期は平成17年9月28日（水）～30日（金）の3日間で、会場は金沢市観光会館です。この会館は兼六園まで徒歩約5分の所に位置し、会館周辺にはホテルが各種在ります。また、弁当の持ち込みが可能な会館なので、各種分科会等を弁当付で開催できるほか、館内に喫煙コーナーも設けられています。

前々回の放射化学討論会から口頭発表会場を2会場とし、ポスター発表を多くするようになってきましたが、とくに不具合なことが無かったようなので、今回もそのようにすることにしました。ポスターセッションの専用会場として十分広い部屋を確保しています。なお、ポスター発表については、ポスターセッションの前に短時間の口頭発表をしていただくことやポスター賞を計画しています。口頭発表には液晶プロジェクターを使用していただく予定です。2日目の夕方には、討論会会場から徒歩約10分の金沢市中心街に在るホテルで懇親会を開催します。さらに、討論会閉会の翌日（10月1日（土））、条件が整えば、参加希望者を募って岐阜県飛騨市神岡町にあるニュートリノ研究施設へのエクスカーション（金沢発、JR富山駅とJR金沢駅で解散）を行いたいと考えています。金沢から神岡町まで貸切バスで2時間弱です。

今後、日本放射化学会のホームページで本討論会の各種情報をお知らせすることにしていますが、6月下旬に発表申込締切、8月中旬に要旨原稿締切を設定させていただく予定です。討論会のホームページからは本討論会に参加される皆様に割引航空券やホテルを斡旋してくれる旅行業者へリンクするようにします。

金沢はJR金沢駅やメインストリート沿いが近年急速に変貌して来ていますが、城下町の趣も大切に保存されています。多くの皆様の研究発表と参加をお待ちしております。

# 研究集会だより

## 1. International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect (ISIAME2004)

山田康洋（東京理科大学理学部）

2004年10月4日から8日まで、マドリッド（スペイン）のConsejo Superior de Investigaciones Cientificasに属するInstituto de Quimica Fisica "Rocasolano" で行われた。日本語では「スペイン科学研究院物理化学研究所」ということになるらしい。主催者はDr. J. R. Gancedo, Dra. M. Gracia, Dr. J. F. Marcoらである。この国際会議は1984年のHonolulu(USA)を第一回として4年おきに行われており、Parma(Italy), 大津(日本), Johannesburg (South Aflica), Virginal beach (USA) に続いて今回で6回目となる。30ヶ国から86名の参加者があった。その内訳は、スペイン（15名）、フランス（6名）、ドイツ（5名）、ロシア（5名）、チェコ共和国（4名）、イタリア（4名）、ポーランド（4名）、アメリカ合衆国（4名）などとなっている。日本からは那須三郎（阪大）、竹田満州雄（東邦大）、前田米蔵（九大）、野村貴美（東大）、中島覚（広大）、筆者の6名が参加した。

トピックスは触媒、腐食、薄膜・コーティング、表面加工、磁性材料、材料加工、金属と合金、方法論に分けて討論された。中日（10月6日）のエクスカーションを除いて、毎日朝9時から午後1時位までは口頭発表が行われ、1時間の昼休みの後、2時から4時まではポスター発表、夕方5時から6時過ぎまで再び口頭発表というようなスケジュールである。ポスターは会場の広いロビーに会期を通して同一の物を継続して掲示しており、ポスターのディスカッションは盛り上がりに欠けたようであった。スペインの習慣であるシエスタも大いに影響したと思うが、ゆったりした気分で講演を聴くことができた。以下に主な講演について簡単に紹介する。「触媒」に関するセッションでは、A. Corma（スペイン）によるメスバウアー分光法の触媒への応用に関する基調講演に続いて、L. Stievano（フランス）は$^{197}$Au, $^{193}$Ir, $^{99}$Ru, $^{121}$Sbなどのメスバウアーを使った研究を紹介し、R. C. Mercader（アルゼンチン）は炭化水素合成触媒に関する研究を紹介した。また、竹田満州雄(東邦大)の錯体に関する$^{121}$Sbメスバウアーの講演もこのセッションで行われた。「腐食」では、D. C. Cook（アメリカ合衆国）によってHigh Performace Steel（HPS）の腐食に関する山下正人（姫路工大）らとの共同研究が紹介された。また、那須三郎（阪大）が酸化水酸化鉄について講演した。「薄膜・コーティング」では、E. Kuzmann（ハンガリー）がSnを含む合金の電着膜について講演した後、野村貴美（東大）がRFスパッターによって作ったステンレス薄膜の散乱電子メスバウアー分光DCEMSを報告した。筆者はレーザー蒸着膜に関する報告を行った。「表面加工」ではP. Schaaf（ドイツ）による産業界での実際の応用例の解説が行われた。「磁性材料」ではJ. M. Gonzalez（スペイン）、A. Deriu（イタリア）, F. González（ベネズエラ）らの招待講演があった。「材料」では、L. Machala（チェコ共和国）のナノ結晶や、前田米蔵（九大）のスピン転移錯体、中島覚（広大）の集積型錯体の講演があった。「方法論」ではG. Klingerlhöfer（ドイツ）によってNASAの火星探査（Mars-Exploration-Rover）の最近の話題について招待講演があり、注目を集めた。また、Mössbauer Effect Data CenterのJ. G. Stevens（アメリカ合衆国）は産業界でのメスバウアー分光法の貢献とメスバウアー分光法の研究の現状について講演し、参加者からも様々な意見が活発に出された。メスバウアー研究グループは産業界から比較的多くの研究費を得て、社会に貢献しているが、現状では研究活動が徐々に衰退す

る傾向にある。このことは論文数や国際会議への参加者数の減少、メスバウアー線源や装置の入手ルートの減少などになって現れている。しかし、一方で新しい研究分野に応用されて発展している。最も分かりやすい例は火星探査に使われたものであり、超伝導・磁性材料、カーボンナノチューブ、脱硫技術、環境などといった新しい研究分野に発展しているといった議論がなされた。今回の会議に提出された論文は査読を経てthe American Institute of Physicsのプロシーディングとして出版されることになっている。次回は、4年後にブダペスト（ハンガリー）でE. Kuzmann, K. Kāzārらが開催することとなった。

さて、この会議の学問以外の部分について少しだけ紹介する。初日のウエルカムパーティーはマドリッド市役所の中で行われた。市役所といっても17世紀ハブスブルク朝時代の建物で、重厚な装飾に大いに圧倒された。また、中日のバスツアーでは、50kmほど離れたEl Escorial修道院兼宮殿を観光した。昼食で立ち寄った田舎風のつくりの立派なレストランでは大宴会となってしまい、観光の予定を一部変更することとなった。その後ほろ酔い気分でSegoviaを見物することができた。2000年前の石造りのローマ水道橋とディズニーの「白雪姫」に出てくるお城のモデルとなったアルカサル(王城)が有名である。ここでは日本人の参加者の一人が逸れてしまい主催者を大いに慌てさせたが、無事に一人でマドリッドの宿舎に皆より先に帰り着いていたというハプニングがあった。また、最終日前夜のバンケットはレストランを借り切って行われた。マドリッドのレストランは普通21時から始まるらしいが、外国人のために開始予定時刻を20：30に早めるという主催者の配慮にもかかわらず、実際にレストランのオーナーが来て入口が開いたのはやはり21時であった。もちろんそのようなことで文句を言う参加者は一人もおらず、開店を待つ時間も楽しく親交を深めることができ、実に雰囲気のよい会議であった。

## 2. Eötvös Workshops and Conferences in Science 2004 (EWS04)：
## ― Mössbauer分光法の化学への応用

野村貴美（東京大学大学院工学系研究科）

標記のワークショップ(EWS)がハンガリー・ブタペストのエートベェス・ローランド大学放射化学研究室の主催で10月10日から12日までハンガリー科学アカデミーの会議室においておこなわれた。今回のEWSは、Attila Vertés教授の70歳の誕生日を記念する会議で、放射化学教室Zoltan Hommonay、Erno Kuzmann、Sandor Nagy教授らが実行委員を務めた。

日本からの会議参加者は11名であった。そのうち筆者ら5名（以下敬称略、東邦大・竹田満洲雄、九州大・前田米蔵、理科大・山田康洋、広島大・中島覚と筆者）は、マドリットにおけるISIAME04の会議に参加した後それぞれブタペスト入りした。10日の夕方7時からGet-togetherパーティーが大学化学部の会議室でおこなわれた。予定の参加者が当日顔を見せられなかったので食べ物やお酒がたくさん残ってしまった。というのは日本から当日到着予定の一行6名（都立大・片田元己と奥様、九州近畿大・西田哲明、宇部高専・久冨木志郎、原研・佐伯正克、群馬大工・玉置豊美）は、日本からのフライトが遅れ、ウィーンからブタペストへのフライトに乗り遅れてしまったからである。Hommonayが空港まで迎えに行っていたが日本からの参加者が来ないとあわただしく会場に連絡があり、皆心配した。そのとき日本は昨日台風に見まわれて出発が遅くなったのではと推察していた。片田氏一行は航空会社が用意したバスでウィーンからブタベストへ、そしてバスターミナルからタクシーでホテルに午後10時頃到着した。筆者らがホテルに戻ったときやっと一行に出会えた。

11日と12日の研究発表は、外国からの参加者を中心におこなわれた。各発表者の発表時間は20分で、日本からの参加者が多く、日欧メスバウアー合同会議といった感じであった。

まず、会議のはじめに主任教授Hommonayが開催の趣旨とお礼を述べた。10年前に第1回EWSを開催して今回は3回目になる、昨日

A.Vertésの70歳の誕生日を迎え、記念すべき会議である旨を挨拶した。

その後、錯体化学に関する発表が続いた。ドイツ・マインツ大学のP. Guetlichが流ちょうな英語で熱、光、圧力などにより誘起するスピンクロスオーバー錯体、分子磁性体のメスバウアー解析について話をした。続いて九大の前田氏が光誘起スピン転移における分子間相互作用の影響について、 原研の佐伯氏がNp(V)とNp(VI)化合物におけるNp-O結合長さとアイソマーシフトとの関係について、広島大の中島氏が光活性なビフェロセニウム塩の混合原子価について、東邦大竹田氏は、ヒ素 (III) とビスマス (III) 錯体によるアンチモン (III) 錯体の希釈効果の$^{121}$Sbメスバウアースペクトルについて発表した。いずれも発表者の最も得意とする分野の発表であった。

スコットランド・グラスゴー大学電気化学専門のC. ChisholmがグルコースメッキーからのFe-Co合金メッキの研究成果を発表した。これまでもステンレス鋼メッキ皮膜の転換電子メスバウアー分光法による解析がVertésらとの共同研究で行われてきた。これらの功績によりVertésは1996年にはグラスゴー大学から名誉博士の称号を授与されている。

イタリア・パドバ大のG. Principiは$LaNiSnH_2$と$NdNiSnH$の水素結合について発表した。第一原理計算とメスバウアー分光法による結果がよく一致していた。ブルガリアのネオヒット・リスキー大のT. Peevは、腐食生成物の外部磁場効果について調べ、磁場によって腐食が促進されることを示した。東理大山田氏は、パイライトとヘマタイトのレーザーアブレーションによるFe/SとFe/Oの皮膜を作製し、その透過メスバウアースペクトル解析を示した。レーザーアブレーションにおける基盤温度により$FeS/FeS_2$の組成比が変わった。皮膜の解析には基盤の影響がなく、表面感度が高い転換電子メスバウアー分光法を使用するのがよいなど討論された。

ハンガリー科学アカデミーレストランで昼食をとった後、引き続き講演が行われた。USAのフロリダ工科大V. Sharmaが水の浄化に効果があるとされているFeEDTAと過酸化水素との反応について発表した。これらのメカニズムを探るのにUV-VIS分光では不十分であったが、$^{57}$Feメスバウアー分光法により様々な条件下の反応をトレースすることができたと報告した。続いてロシアのPerfilievがメスバウアー発光法における線幅の広がりについてトラップされる電子モデルを提唱した。ハンガリーのRI研究センターのLazarがアルキル反応触媒の$(Cu,Co)Fe_2O_4$フェライトの状態変化について、ロシア科学アカデミーのA. Kamnevが酵素反応のトレースに$^{57}$Coのメスバウアー発光法を利用した研究をそれぞれ発表した。

コヒーブレークの後、Hommonayが USA・ドレックセル大A. Nathに代わりFe(II)フタロシアニンのさまざまな酸素付加化合物について発表した。István DézsiはVertésとともに水性ガラスの鉄と結晶性水和物の準安定状態を明らかにしてきたことなどを紹介した。ドイツ・ベルリン物理化学研究所のH. Mehnerは特にSnのメスバウアー分光に関してエートベェス大学との共同研究を紹介した。

ノースカロライナ大メスバウアーデータセンターのJ. Stevenは、A.Vertésの38年間のメスバウアー分光法による功績を紹介した。これらを少し詳しく述べる。Attila Vertésは、1958年ブタペスト工科大学修士、1962年経済大学修士、1965年にLomonosovモスクワ州立大学Ph.Dを取得した。1966年からハンガリーのLajos Keszthely と István Dézsiとともにメスバウー分光法による鋼の腐食研究などを開始した。1967年に大学にメスバウアー分光実験室を創設した。1967年Greenwoodとともに$^{151}$Euのメスバウアー分光研究を、1969年から1970年にはR. Mössbauerとともに鉄錯体と凍結溶液の研究を行った。そして鉄の不働体、鉄錯体、スズ材料やナノ物質などの解析を精力的に進め、1992年にはメスバウアー分光にかかわる発表論文の数は247報に至り、メスバウアーセンチェリークラブの第3位になった。1997年には334報で第2位に、2001年から401報で第1位になり、2004年現在論文数は447報に達している。主な共同研究者は当研究室のE. Kuzmann (共著数:158報)、 Z. Homonnay (96報)、I.Czakó-Nagy (80報)、Sandor Nagy (72報)らであるが、海外の主な共同研究者は、USAのLeidheiser, Jr (共著数:21報)、スコットランドのColin U. Chisholm (16報)、著者

(16報)、ドイツのP. Guetlich (15報)らである。そのほか33ヵ国の研究室と共同で研究論文を発表している。これらの功績により1998年ハンガリー科学アカデミーの常任委員になり、2001年Széchenyi Prize、2004年Heveseyメダルを授与された。これも新しい分野に目を向けながら、だれにでもやさしく応対するVertésの人柄によるものと考えられる。

Vertésの記念祝賀会はKuzmannの司会のもとチェロ演奏とともに盛大に開かれた。Stevenの乾杯の音頭により、フランスのコース料理フォアグラなどに舌を潤した。記念品としてAttila Vertésのサイン入り著書と共同研究者の論文リスト、放射化学に関わるノーベル賞受賞者リストさらに各出席者の名前が記入されたトカイのボトルワインが参加者全員に配られた。写真1は、左からVertésと同年代のIstvan Dezsi夫妻、Vertés夫婦およびPhilipp Guetlichである。メスバウアー分光研究をリードしてきた3大巨匠の素顔である。

2日目午前、西田氏が最近研究成果を上げているリチウム2次電池のリン酸鉄カソード特性の解析結果を発表した。ハンガリー素粒子・核物理研究所のDenes Nagyは、シンクロトロン放射光による核共鳴散乱法の特徴を物理化学的の側面から紹介した。RI線源では得られない干渉効果を積極的に利用すべきと述べていた。続いて著者は巨大磁気抵抗を示す$Sr(Fe,Mo)O_3$のダブルペロブスカイト酸化物について、メスバウアースペクトルの温度依存と核共鳴非弾性散乱によるフォノン状態密度の変化にケミカルプレッシャ効果が現れることを発表した。久冨木氏は、ニューガラスの結晶化における活性化エネルギーとアイソマーシフトの関係を示し、活性化エネルギーはガラス中のSiとO原子との共有結合性と密接に関係していることを発表した。

片田氏は、60歳(還暦),77歳(喜寿), 88歳(米寿)の日本語の意味を紹介した後Feを含む$B_2O_3$と$V_2O_5$の混合ガラスのメスバウアー解析について発表した。日本のお祝いの習慣は、外国人に興味を持たれたようである。玉置氏は$Fe(Br_xI_{1-x})_2$のスピングラスの研究を発表した。続いてLaFeSiとLaFeSiCの温度による磁気ヒステリシスやin fieldメスバウアースペクトル測定から磁気構造転位を明らかにした中国北京のNai-Li Diの研究を代弁した。

最後に西田氏が、研究の応用の観点から全体の研究発表を持ち前のパワーで総括し、この会が有意義なものであったと締めくくった。

昼食の後一時ホテルに戻り、外国の参加者はGödöllöの王室の住まいを見学した。そのとき撮影した参加者の写真は写真2の通りである。竹田氏の顔が見えないのは、会議会場からホテルへ戻る電車の中で財布を忘れ、ホテルで待機していたためである。その後一人で世界三大歌劇場の一つであるブタペスト国立歌劇場でオペラを見て大変よかったそうである。見学ツアー参加者は郊外のハンガリーレストランで夜10時頃までワイン、ビール、ハンガリー料理および音楽を楽しんだ。今回の発表研究のプロシーデングは、査読後Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistryに掲載される予定である。

写真1 Istvan Dezsi夫妻, Attila Vertes夫妻, Philipp Guetlich

写真2 Gödöllö の王室の前で．EWS04参加者；　左より Chisholm, Steven, 久富木, Perfiliev, 野村、山田、片田夫妻、Sharma, Vertés,中島, 前田, Kamnev, Sharif, 学生、Kuzman, Peev, Mehner夫妻、玉置、西田、佐伯、Homonnay, Guetlich

## 3. 第6回核・放射化学国際会議（Sixth International Conference on Nuclear and Radiochemistry, NRC6）

松村　宏（高エネルギー加速器研究機構）

2004年8月29日から9月3日にドイツ・アーヘンのユーログレス会議場で開催された第6回核・放射化学国際会議（NRC6）に参加したのでその概要を報告する。NRCは4年に1度ヨーロッパで開催されており、ドイツ（1984年）、イギリス（1988年）、オーストリア（1992年）、フランス（1996年）、スイス（2000年）に次いで6回目になる。NRC6の参加者は271名であった。参加国は当然のことながらヨーロッパが中心であったが、日本からも25名もの参加があった。招待講演が13件、口頭発表が64件、ポスター発表が202件であった。口頭発表は一会場で行われ、分野ごとのパラレルセッションではないため、全ての発表が聴けるようになっており、会場は常に大勢の聴衆で満たされていた。ポスターもとても広い会場に全てが一斉に貼られ、会期中はいつでも見られるようになっていた。

本会議では,発表は以下の

1. Fundamental Nuclear Chemistry (nuclear reactions and radioactive decay), 10件
2. Actinides, 26件
3. Transactinides, 18件
4. Radioanalytics (nuclear and non-nuclear methods), 48件
5. Nuclear Technology (cross section data, radionuclide production), 37件
6. Radiotracers in Life Sciences (radiopharmaceutical chemistry), 28件
7. Radioactive Indicators in Research and Industry, 9件
8. Radionuclides in Geo- and Cosmochemistry, 5件
9. Nuclear Fuel Cycle (waste management, transmutation, partitioning), 46件
10. Radioecology and Environmental Sciences, 49件

に分類され、プログラムが組まれた。上記リストからも分かる通り、招待講演も含めて、核化学の基礎から、応用分野,環境放射能の分野まで幅広い放射化学のテーマから発表された。核化学の分野では重元素に関する研究が多くを占めた。核反応自体の研究発表は非常に少なく、その医学利用等の応用研究が多かった。また、全体としても基礎的な研究の割合より応用的な研究の割合が高かった。特に、医学利用や核燃料サイクル（上記リストの5, 6, 9が中心）に関する研究発表が多く、ヨーロッパにおける核・放射化学の分野が応用研究方面へ移行していることを強く感じた。

本会議では、優秀なポスターに与えられるポスター賞が特別に設けられ、3ポスターに与えられた。受賞ポスターはconference dinner中に盛大に発表され,受賞者には,Radiochimica Acta一年分など豪華商品が授与された。日本人としては、日本原子力研究所・塚田和明氏が共著として（A. von Zweidolfら, "Final result of the CALLISTO-Experiment: Formation of sodium hassate (VIII)" ）受賞した。

なお,本会議の記録書は、要旨集(Extended Abstract)のみの出版で、プロシーディングスは出版されないが、会議長であるS. M. Qaim氏が,発表内容のRadiochimica Actaへの投稿を強く勧めており、Radiochimica Actaのspecial issueとして掲載される予定である。

アーヘンはドイツ国境付近の古く小さな温泉地であり、オランダ、ベルギーとの三国国境点がすぐ近くにあった。エクスカーションのアーヘン散歩、カテドラルでのコンサート、歴史ある市庁舎でのconference dinnerと会議主催のプログラムも用意されており、ドイツの歴史街やドイツビールを十分に満喫することが出来た。

図:NRC6　参加者集合写真

## 4. XIII International Conference on Hyperfine Interactions & XVII International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions

佐藤　渉（大阪大学大学院理学研究科）

2004年8月23日から27日の日程でドイツ・Bonn大学において超微細相互作用（HFI）と核四重極相互作用（NQI）の合同国際会議が開催された。前回（2001年）のソルトレークシティ（HFI）と広島（NQI）以来3年ぶりの開催である。両会議は原子核近傍の局所場観察を通した物性研究ならびに核モーメント測定に関して議論する国際会議であり、今回は実験と理論合わせて246件（口頭59件、ポスター187件）の報告があった。

理論の発表（総発表件数の約15%を占める）では主に第一原理計算に基づいて物質中の不純物が感じる超微細場や電場勾配の導出が試みられ、実験値との比較対照による近似法の改良点等が報告された。実験報告では、手法として発表件数順に摂動角相関法（～30%）、メスバウアー分光法（～20%）、核四極共鳴法（～15%）、核磁気共鳴法（～10%）と続き、その他μ-SR法や摂動角分布法、ESR法等といった多様な分光法による研究が報告された。物性研究の研究対象としては、GaN、$TiO_2$、ZnO等の半導体、磁性体/非磁性体積層の金属人工格子、表面・界面の磁性、合金等、多岐におよんでおり、装置や実験手法の開発に加え、物質の構造や、ダイナミクス、磁気的性質について活発な議論がなされ、不純物をプローブとする分光法を適用できる研究対象領域の広さを実感させるものであった。また、原子核の研究に関しては、β線放出方向の非対称性や極低温での核偏極を利用したNMR法や角分布法等による不安定核の磁気モーメント測定の報告が多く見られた。今回は不純物原子の物質中での拡散に関する研究に興味をもって講演を聴いたが、個人的に特に印象的であったのは、招待講演をされたワシントン州立大学のG. S. Collins氏による超微細相互作用の緩和現象の取り扱いに関する発表であった。電場勾配の温度依存性と角相関スペクトルの緩和時間変化から、プローブ原子の拡散率やジャンプ頻度を様々な物質を例にして解説し、他の実験結果と整合することを示した。

今回私は初めてこの会議に出席する機会を得たが、多くの若手研究者が口頭発表に選ばれていることを知り、この研究業界の活性化を図ろうとする姿勢を強く感じた。また、口頭発表に対する質疑応答が非常に活発で、座長によって制止される場面が多く見うけられた。多くの回数を数えている国際会議らしく、参加者同士の親睦も深く盛況のうちに閉会した。残念なことは、会議参加者の国別の内訳で日本は開催国のドイツについで2番目の多さ（発表件数は39件、うち口頭発表12件）だったにもかかわらず、口頭発表での議論に参加する日本人が非常に少なかったということである。国民性の違いを無視することはできないが、議論できるせっかくの好機を逸していた感がある。

## 5. 平成16年度京都大学原子炉実験所専門研究会「放射線と原子核をプローブとした物性研究の新展開」

中島　覚（広島大学自然科学研究支援開発センター）

2004年11月16、17の両日、京大原子炉にて第6回専門研究会「放射線と原子核をプローブとした物性研究の新展開」が開催された。これは特定領域研究（B）「局在量子構造に基づいた新しい材料機能創出技術の構築」第3班「量子プローブによる原子空孔の局在構造の解明」研究会を兼ねている。昨年度までは3日間に渡って開催されていたのだが、今回は2日間で開催された。一見活力が落ちたように感じられるかもしれないが、参加者は原子炉実験所外から50名、これに所内の人数を加えると約60名となって会場はいっぱいになり、逆に活気を感じた。

発表はメスバウアー（16件）、RIビーム（1件）、PAC（3件）、陽電子（2件）、理論（2件）、NMR（8件）と多岐に渡っており、原子核をプローブとした多彩な物性研究の報告があった。発表者の多くは毎年報告しており、それぞれの発表者の一年間の研究のまとめ的側面もある。ちなみに、講演内容は例年通りテクニカルレポート（KRシリーズ）に纏められる。この研究会で刺激を受けることは、次の一年間、研究をどのように展開すべ

きかを考える大変重要な機会となる。化学関係であれば日本放射化学会年会でも議論できるが、本研究会では化学のみならず物理研究者等との議論ができる点に特徴がある。

本研究会では、昨年度から特別講演が取り入れられ、今回は、05年3月、定年となられる阪大院基礎工の那須先生と京大原子炉の川瀬先生が特別講演をされた。両先生ともこの研究会の開催にご尽力されてきた先生であり、定年はさびしいものであるが、研究開始の頃の話とその後の研究の展開についてお話しされた。学部、大学院での最初の研究がその後の研究人生にとっていかに重要であるかを考えさせられた。最初の研究をきっかけに、自分自身の興味を加味してどんどん研究を展開されていた。今後どのように研究を展開しようかといつも暗中模索の状態である私にとっても参考になり、結局は今現在の自分の研究に集中するとともに、まわりを見ながら暗闇の中を一歩一歩進むしかないと考えさせられた。さらに重要なことは、両先生とも今現在、正に進められている研究についても話されたことである。

メスバウアー分光法に限れば、佐野先生、藤田先生、中村先生を初めとする第一世代が退官されたのがついこの前のことのように思っていたが、第二世代の中心人物の一人である那須先生が定年となられることは感慨深いものがある。その下の世代も頑張らねばならないと感じさせられた。

一日目の講演終了後、メスバウアー効果の応用に関する国際委員（IBAME）である東邦大の竹田先生から次の提案がなされた。メスバウアー効果の応用国際会議（ICAME）05は仏国モンペリエ、07はインドで開催されることが決まっている。09はオーストリア、チェコ、スロバキアの共同開催が有力で、11に日本での開催を考えたい。そのためにはIBAMEのチェアのベリー教授をはじめカルブチッチョ教授、ギュートリッヒ教授の意見より、09に日本からも立候補するのが良い。09は無理でも11の開催のための布石になるということで、ICAME09の開催地に日本が立候補してはどうかとの提案である。費用の点で議論の余地があるもののおおむね好意的に受け止められた感があった。それは懇親会、休憩中の話題の一つにも取り上げげられたことからも分かる。

この研究会はこれまで、川瀬先生が中心になって準備を進められてきたが、今回は引き継ぎの意味もあり、原子炉の大久保先生が中心になって準備をされた。原子核をプローブとした研究は従来、物理と化学別々の学会で発表されることが多いのだが、本研究会は両者が一同に会して議論できる大変良い場である。化学研究においても、原子核をプローブとした研究は大変特異な情報を与えてくれるので益々活発に研究が進められるようにしなければならない。そのためにもICAMEの日本開催に向けて物理と化学がお互いに協力することは今後の発展を期待するためにも重要であると考える。

## 6. 第4回先端基礎研究国際シンポジウム-重元素マイクロバイオロジー研究の進歩-

大貫敏彦（日本原子力研究所）

平成16年11月15・16日に、「第4回先端基礎研究国際シンポジウム-重元素マイクロバイオロジー研究の進歩-」が、日本原子力研究所、先端基礎研究交流棟において開催され、米国、英国など7カ国から約100名の参加者を得て、41件（口頭：19件、ポスター：22件）の発表があった。シンポジウムでは、微生物細胞膜への吸着及び酸化還元機構、生体膜構造とイオン透過機構、アクチノイドの化学状態分析、理論的解析等に関する最新の成果や今後の展望を議論するとともに情報交換を行った。「基調講演」のほか、「アクチノイドと希土類元素の微生物による化学状態変化」及び「環境と微生物」のセッションで活発な議論が行われた。

「基調講演」として、G. Choppin（フロリダ州立大、米国）のアクチノイド化学、T. Beveridge（ゲルフ大、カナダ）による微生物の本質、K. Pedersen（ゲーテボルグ大、スウェーデン）による微生物の放射性核種との相互作用、J.Lloyd（マンチェスター大、英国）による微生物によるアクチノイドと核分裂生成物の還元、杤山（東北大）による重元素の化学形、及びY. Wang（サンディア国立研究所、米国）による微生物活動の理論的解析に関する発表があった。

「アクチノイドと希土類元素の微生物による化

学状態変化」セッションでは、L.Rao（ローレンスバークレー国立研究所、米国）、長岡（電中研）、村上（サイクル機構）、石井（放医研）、白井（京大）、尾崎（原研）、吉田（原研）、南川（原研）らにより、微生物細胞表面におけるウランの還元反応、希土類の化学状態変化、Tcを還元する微生物の役割、アクチノイド-有機物錯体の微生物による吸着及び分解機構の解明、及び電気化学的手法を用いた脂質2分子膜のイオン透過機構に関する研究成果が発表された。

「環境と微生物」セッションでは、D. Fortin（オタワ大、カナダ）、青木（サイクル機構）、高橋（広島大）、宮坂（東大）、天知（千葉大）らにより、硫酸還元菌による元素の還元機構、希土類のパターンに及ぼす微生物の影響、地層中の微生物、微生物によるヨウ素還元機構、微生物による核分裂生成物の濃集、モデル解析に関する研究成果が発表された。

ポスター発表では、国内外の若手研究者を中心に発表及び活発な議論が行われた。微生物によるウランの還元・鉱物化機構の解明、ウラン-有機錯体の還元、酵母の生長に及ぼすウランの影響解明研究などウランと微生物との相互作用を解明した研究成果、微生物によるEu-有機酸錯体の分解機構、Csの菌類への取り込みなど、微生物の代謝が関与する相互作用を研究した成果、環境中における重元素の化学状態、天然有機酸の官能基の特性解明、元素移行における微生物の役割解明研究など、環境中での微生物の影響を解明した研究成果などが発表された。

微生物による重元素の濃集機構を解明する研究の流れが、これまでの現象論的な記述から細胞・酵素レベルでの吸着・電子授受というミクロな機構の解明に移行しつつあることがこの会議の中で示された。ウラン及び超ウラン元素の化学状態の変化機構においても、細胞・分子レベルでの解明へと研究が進んできた。放射化学の分野で培ってきた多様なアクチノイドの化学状態の直接測定は、重元素の細胞膜への親和性を明らかにする上で重要であることを再認識した。ウランをはじめ各種鉱山周辺における微生物の役割を解明したマクロな研究と細胞・分子レベルのミクロな機構解明研究を連携させたこの会議を通して、アクチノイド取扱施設・機器等を有効に使用して、細胞・分子レベルでの解析を進め、超ウラン元素の化学状態変化機構を明らかにする必要性を強く認識した。なお、投稿論文は審査を経た後に、J. Nuclear and Radiochemical Society誌に掲載される予定である。

## 7. 第43回核化学夏の学校

鷲山 幸信（金沢大学医学部）

今年の核化学夏の学校は世話人：大阪大学の篠原教授と研究室の皆さんの下、8月4日から7日までの3泊4日の日程で、高知県大豊町の山荘梶ヶ森にて行われました。学校開催の数日前には、台風10号の大雨により四国各地で交通手段が分断され、あわや開催中止か、という状況でしたが、天候も交通手段も無事回復。結果的には勇猛果敢な老若男女のべ48名の参加となりました。

授業には、徳島大学・伏見賢一先生による「宇宙の組成と宇宙暗黒物質探索」、兵庫県立大学の久本秀明先生による「マイクロチップ集積化化学システムを用いた化学研究～その基礎から応用まで～」の講義2件、今年度博士課程に進学した新進気鋭の2名による研究発表、最近博士号を取得あるいは取得予定？の若手3名による話題提供がありました。それぞれの講義での活発な討論と多くの若手の参加は核化学のこれまで以上の発展を予期させるものでありました。特に核化学、放射化学のみならず他分野の学問を積極的に取り込み、自らの学問を新たな次元へ昇華させようとする各人の意気込みがひしひしと伝わってくるのを感じました。今後は核化学関係者のみに留まらず、放射化学会の多数の方がこの夏の学校に参加し、“各科学夏の学校”に発展？していくことも夢ではないと感じた次第です。

学校開催中は通常の講義のみならず、特別実習「天体観測」や恒例「夜の学校」が催されました。山荘設置の天文台から眺める無数の星座と流れ星は自然の素晴らしさを、お酒を交わしながらの先生と生徒の熱い討論は研究の素晴らしさを再確認させてくれました。

今回の夏の学校の雰囲気等は大阪大学理学部化

学科篠原研究室のホームページ(URL: http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/shinohara/）内の過去の記録を参照ください。この雰囲気を味わいたくなった方、知的好奇心の旺盛な方、勇猛果敢な方はどうぞ次回の夏の学校(世話人予定：首都大学東京)をお楽しみに !!

最後になりましたが、日本放射化学会より多額の補助をいただきましたことを感謝いたします。

# 情報プラザ

## 1. Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry 2005(APSORC- 05)

百島則幸（熊本大学理学部）

APSORC2005が2005年10月に中国で開催されることになっています。第一回は1997年に熊本でAPSORC1997として、第二回は2001年に福岡でAPSORC2001として開催されました。今回は海外での初めての開催となります。

APSORCは核反応、放射化学、核化学、原子核プローブ、核医学的利用、環境放射能など幅広い分野を対象としています。

主催等

監理　APSORC国際委員会(IC-APSORC)
主催　北京大学(PKU)、高エネルギー研究所(IHEP)
共催　中国放射化学会(CNRS)他
後援　中国科学院(CAS)、本学会(JNRS)他

会期　2005年10月17-21日
会場　北京Grand View Garden Hotel

参加費

事前登録　一般US$300、学生US$200、(2005年7月15日以前)
通常登録　一般US$400、学生US$300(2005年7月15日以降)

プロシーディングは査読審査を受けた後Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistryに掲載される予定です。

主要な日程

2005年4月30日　アブストラクト締切
2005年7月15日　事前登録・ホテル申し込み締切
2005年9月1日　最終プログラム確定
2005年10月17日　フルペーパー提出
2005年10月17日(月)～21(金)国際会議

招待講演

J. P. Adloff (Strassburg, France
P. Bode (Delft, The Netherlands)
A. Chatt (Dalhousie, Canada)
S. B. Clark (Washington, USA)
H. Gaeggeler (PSI, Switzerland)
D. C. Hoffman (Berkeley, USA)
J. V. Kratz (Mainz, Germany)
H. F. Kung (Bethesda, USA)
K. Morita (RIKEN, Japan)
B. L. Liu (Beijing, China)
Y. F. Liu (Beijing, China)
N. Nagame (Tokai, Japan)
H. Nitsche (Berkeley, USA)
S. M. Qaim (Juelich, Germany)
M. Schaedel (GSI, Germany)
J. Vogel (Livermore, USA)
Z. Yoshida (JAERI, Japan)
H. Q. Zhang (Beijing, China)

連絡・問合せ先

Prof. Y. L. Zhao
Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences,
Yu Quan Rd. 19B, P. O. Box 918
Beijing 100049, CHINA.
TEL/ FAX: +86-10-8823-3191
Email: apsorc2005@ihep.ac.cn
http://www.ihep.ac.cn/apsorc2005

## 2. 2005環太平洋国際化学会議/Pacifichem 2005

主催：日本化学会・アメリカ化学会・カナダ化学会・オーストラリア化学会
ニュージーランド化学会・韓国化学会
会期：平成17年(2005年)12月15日(木)～20日(火)
会場：ホノルル、ハワイ　(シェラトンワイキキ、

ヒルトンハワイアンビレッジ、他ワイキキ周辺ホテル）

今回のシンポジウム数は前回（2000年180件）の規模を上回り、日本から多くの会員が本国際会議に参加されることが期待されています。詳しくはhttp://www.pacifichem.org/をご覧ください。

| | | |
|---|---|---|
| 参加費 | 会員 | 455$ |
| | 学生 | 130$ |
| | 随行者 | 55$ |

1月10日（予定）発表申込（アブストラクト）受付開始

4月11日（予定）発表申込（アブストラクト）受付締切

8月（予定）事前参加登録・旅行受付開始

10月末-11月　事前参加登録締切　旅行受付締切

日本放射化学会に関連の深いシンポジウムについて各委員に紹介していただきました。

**1　Nuclear Hyperfine and Quantum Beam-Technique for Studying Chemical States (#34)**

**化学状態を研究するための核微細構造と放射線の利用**

前田米藏　(九州大学理学研究院化学部門)

2 half-day sessions, 1 evening session, Poster session available.

Yonezo Maeda / Anita Hill / Ho-Hsaing Wei / Masuo Takeda / Guilin Zhang / Amar Nath

主な招待講演者

Dr. Yan Ching Jean（米国、ミズリーカンサス市大学）

Dr. Cameron Kepert（オーストラリア、シドニー大学）

Dr. Cortlandt Pierpont（米国、コロラド大学）

Dr. Wataru Sato（日本、大阪大学）

会議内容

メスバウアー分光、陽電子寿命測定、摂動角相関測定、核四極子共鳴など核の微細構造の理解をとおして物質の性質を理解する手法の最近の進歩には著しいものがある。そこで、これらの測定を通して物質化学の難問を解決するための理解と手法の研究交流をはかる。プログラムは招待講演、一般講演、ポスター発表から構成される。

国内連絡先

九州大学理学研究院化学部門　前田米藏

y.maescc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

東邦大学理学部化学科　竹田満洲雄

takeda@chem.sci.toho-u.ac.jp

**2　Science with Rare Isotope Beams (#238)**

工藤久昭　(新潟大学理学部)

Betty Tsang / John D'Auria / Ming Chung Chu / Mahananda Dasgupta / Hisaaki Kudo

3 half-day sessions, 1 evening session, Poster session available.

会議内容

宇宙に存在する安定同位体は、ほとんど不安定同位体に由来するものであると考えられているので、β安定性から遠く離れた原子核を理解することは、宇宙での元素合成を理解する上での鍵となる。そのような不安定原子核を詳細に研究することは困難であったが、近年二次ビームが使えるようになり、多くの新同位体が合成されたのみならず、ドリップライン近傍の原子核の崩壊が研究できるようになり、星の中での元素合成の理解が進んできた。また、はるかβ安定線から離れた原子核は、これまで誰も見たことのない奇妙な形状をしている可能性や、これまでに観測されていない崩壊（例えば2重陽子崩壊など）が見えてくるかもしれなく、興味深いところである。不安定核はまた、物質科学や核医学など様々な分野にも利用されるようになってきている。このような状況の中、環太平洋の国々でも様々なところで現在稼動中のものだけでなく、カナダ ISAC II、中国Lanzhouの重イオン蓄積リング、理研のビームファクトリー、米国 Rare Isotope Accelerator計画など、建設中、改良中、あるいは計画中の施設がある。

RIビームを用いた新しい実験結果に対する議論を深めるとともに将来の計画を立てる上でも良い機会であるので、ぜひ多数の参加を期待する。

シンポジウムのトピックスとしては、

A. Astrophysics
B. Nuclear Reactions
C. Exotic Nuclei
D. Application of radioactive beams

を考えている。

シンポジウムに関する情報は、http://www.phy.cuhk.edu.hk/gee/pachem05/pacifichem.htmlに掲載されている。

## 3 Frontiers of Nuclear Chemistry in the Heaviest Elements (#244)

永目諭一郎（日本原子力研究所　先端基礎研究センター）

2 half-day sessions, 1 evening session, Poster session available.
Yuichiro Nagame / Heino Nitsche / Yong Hee Chung / Yuling Zhao

会議内容

（超）重元素に関する研究はここ5年間くらいで、加速器の性能向上や実験装置の開発に伴い急速な進展を遂げてきた。超重元素合成に関しては、ロシアのドブナグループが$^{48}$Caビームを用いて113-118番元素（117番は除く）の合成を次々と報告した。また昨年は我が国の理化学研究所でも113番元素の合成に成功するというエキサイティングなニュースもあった。一方、超重元素の化学研究では、ヨーロッパの核化学グループが中心となって108番元素ハッシウム(Hs)や112番元素の気相化学挙動を初めて調べることに成功した。なかでも112番元素の性質が周期表で同族と予想される水銀よりは、むしろラドンの性質に似ているというきわめて興味深い結果を得ている。我が国でも、全国の核化学グループが一丸となり、原研のタンデム加速器を用いて104番元素ラザホージウム(Rf)の溶液化学研究で飛躍的な進展を遂げることができた。さらにアメリカのローレンスバークレー国立研究所では、ガス充填型反跳分離装置を用いて、超重元素の合成や化学研究を新たに展開中である。最近では中国近代物理研究所でも超重元素科学研究に取り組み始めている。

元素の命名に関しても一昨年から新たな動きがあった。2003年の夏に110番元素の名前がdarmstadtium（ダームスタチウム）、元素記号がDsと認められたのに続き、2004年11月1日には111番元素の名称を、roentgenium（レントゲニウム）、元素記号をRgとすることがIUPACで承認された。両者ともに発見（合成）に成功したドイツの重イオン科学研究所（GSI: Gesellschaft fur Schwerionenforschung）から提案されたものである。（ただし両元素の正式な日本語名は、まだ日本化学会からは発表されていない）。

このように超重元素科学研究は核・放射化学分野だけでなく、化学全体にも大きなインパクトを与えている。元素はどこまで存在するのだろうか、周期表上で原子番号の上限に位置する元素の性質はどうなっているのか。非常に魅力あふれる研究分野である。

以上のような背景のもと、本シンポジウムでは超重元素の合成や化学研究などの最先端の研究成果や重元素科学の今後の展望を議論するとともに積極的な情報交換などを行う予定である。プログラムは招待講演、口頭発表、ポスター発表で構成され、トピックスとしては以下の4項目を中心とする。

1. 超重元素の合成
2. 重核の核構造と壊変特性
3. 重・超アクチノイド元素の化学
4.. 重元素科学に関わる実験技術・装置開発

本学会からの多くの参加者、特に院生を含む若い研究者の積極的な参加を期待しております。

## 4 Actinides and the Environment: A Paradigm for Interdisciplinary Research (#306)

吉田善行　(日本原子力研究所東海研究所)

2 half-day sessions, 1 evening session, Poster session available.
Heino Nitsche / Zenko Yoshida / Won-Ho Kim / Arokiasamy J. Francis

会議内容

原子力施設の事故や核兵器生産活動によって引き起こされた放射性物質による環境汚染を修復し、安定化し、そして長期的に保全する方策をう

まく見出していくには、大いに多角的な取り組みが必要であるということが確かになってきたのはごく最近のことである。すなわち、この課題を解決していくには、核化学、地学、土壌学、微生物学、遺伝子工学、分子生物学などのまさに多くの境界領域の基礎科学、応用科学の関与が必要である。本シンポジウムでは、主に天然環境におけるアクチノイドの挙動を左右する化学的、生物学的過程の視点からの研究に焦点を当て、これらの分野の専門家が一堂に会して次のような興味あるトピックスを討論しあう。

・天然水圏におけるアクチノイドの化学;溶解度、錯形成、酸化還元、コロイド形成等。
・地球化学的相互作用と移行挙動;吸着・脱着、拡散、移行、コロイド移行等。
・アクチノイドスペシエイションのための方法論。
・微生物によるアクチノイドの固定化・可動化。
・アクチノイドの生物学的隔離、安定化法。
・放射性廃棄物の生物学的処理法。
・関連するデータベースとモデリング。

# 学位論文要録

題名：「Fluoride Complex Formation of Transactinide Element, Rutherfordium, $_{104}$Rf」
（超アクチノイド元素ラザホージウム（$_{104}$Rf）のフッ化物陰イオン錯体の形成）

豊嶋厚史（大阪大学大学院理学研究科
化学専攻　放射化学研究室）

学位授与：大阪大学　（主査:篠原　厚）
平成16年12月10日

原子番号が104を超える元素を超アクチノイド元素と言い、周期表上で第7周期に位置する。その唯一の生成手段は重イオン核反応であるが、その生成率の低さと生成核の半減期の短さのため、化学的性質は単一原子の挙動を基として調べる必要があり、現在でもほとんどが未知のままである。重い元素に特有の相対論効果の影響も含め、これら第7周期の元素の化学的性質を明らかにし、周期表の先端部を新たに構築していく事は核・放射化学のみならず、無機化学において非常に重要なテーマである。

本研究で対象としたラザホージウム($_{104}$Rf)は周期表第4族に属し、Zr、Hfの同族体である。これら軽同族体とフッ化物イオンの結合はイオン結合性が強く、安定なフッ化物錯体を形成する事が知られている。そこで、Rfのフッ化物錯体の形成や結合性に関する知見を得る事を目的として研究を行った。実験は日本原子力研究所タンデム加速器施設に於いて行った。$^{248}$Cm($^{18}$O,5*n*)核反応により合成した$^{261}$RfをHe/KClガスジェット法により連続的にイオン交換分離装置まで搬送し、2分サイクルでイオン交換実験を繰り返した。フッ化水素酸/硝酸溶液系において、硝酸イオン濃度並びにフッ化物イオン濃度のそれぞれの変化に対するRfの陰イオン交換分配係数の変化を高精度で求めた。総計で約9000回の実験を行って$^{261}$Rfに帰属される650事象を観測した。

まず、フッ化物イオン濃度一定条件下($3 \times 10^{-3}$ M)において、Rfの分配係数は同族体であるZr、Hfより約2桁小さいにもかかわらず、硝酸イオン濃度の増加に対する分配係数の依存性の傾きはZr、Hfと同じ-2である事がわかった。一方、硝酸イオン濃度一定条件下(0.01、0.02 M)では、フッ化物イオン濃度が$1 \times 10^{-3}$ M以上でRfの分配係数の増加が観測されたが、これはZr、Hfの分配係数が増加するフッ化物イオン濃度($1 \times 10^{-5}$ M)に比べ、2桁高い。逐次錯形成反応並びに溶液相と樹脂相間での交換反応に基づいた解析によって、Rfは同族体であるZrとHfと同じヘキサフルオロ錯体$[RfF_6]^{2-}$を形成するが、その形成が同族体に比べて極端に弱い事が明らかになった。以上の結果から、お互いに化学的性質の類似したZrとHfとは異なり、Rfのイオン結合性は弱いと考えられる。超アクチノイド元素の化学において、軽同族体と大きく異なる性質を観測したのは本研究が初めてである。

代表的な発表論文

1. A. Toyoshima, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, K. Akiyama, I. Nishinaka, Y. Nagame, D. Saika, K. Matsuo, W. Sato, A. Shinohara, H. Ishizu, M. Ito, J. Saito, S. Goto, H .Kudo, H. Kikunaga, N. Kinoshita, C. Kato, A. Yokoyama and K. Sueki, J. Nucl. Radiochem. Sci. **5**, 45-48 (2004).

2. H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, K. Akiyama, I. Nishinaka, M. Hirata, T. Yaita, S. Ichikawa, Y. Nagame, K. Yasuda, Y. Miyamoto, T. Kaneko, S. Goto, S. Ono, T. Hirai, H. Kudo, M. Shigekawa, A. Shinohara, Y. Oura, H. Nakahara, K. Sueki, H. Kikunaga, N. Kinoshita, N. Tsuruga, A. Yokoyama, M. Sakama, S. Enomoto, M. Schadel, W. Bruchle and J. V. Kratz, J. Am. Chem. Soc. **126**, 5219-5224 (2004).
3. A. Toyoshima, K. Tsukada, H. Haba, M. Asai, S. Goto, K. Akiyama, I. Nishinaka, S. Ichikawa, Y. Nagame and A. Shinohara, J. Radioanal. Nucl. Chem. **255**, 485-487 (2003).