

天然における ^{247}Cm の存在を求めて

梅 本 春 次

岡山大学温泉研究所 化学部門

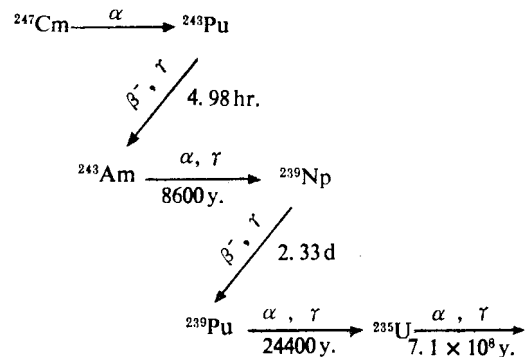
^{247}Cm は人工的に作り出されて以来、天然における存在は確認されていなかったが、1960年ソ連の CHERDYNTSEV らがペグマタイト中の磁鉄鉱で ^{235}U : ^{238}U に異常値を見出し、この原因を超ウラン元素とした。アメリカでは 1957年には DIAMOND らが $2\mu\text{g}$ の ^{247}Cm から生成する ^{249}Pu をたよりに ^{247}Cm の半減期の最低値として 4×10^7 年を与え、SUSS and UREY の宇宙存在度を規準にして ^{247}Cm の残存の可能性を論じ、1961年に ADLER はさらに残存の可能性を詳細に検討し、先カンブリア紀の古い希土類鉱物の中 U 含量の少ないものについて、期待できる ^{235}U : ^{238}U の異常値を推定した。1961年 CHERDYNTSEV らはさらに超ウラン元素の存在を数種の鉱物に見出したと報告している。

さらに 1963年彼らは測定法に改良を加え、4.2~4.6 MeV の領域における α 線スペクトルの微細構造を解析して、 ^{247}Cm の天然における存在を報告し、あわせてその壊変生成物である ^{243}Am 、 ^{259}Pu も認め、 ^{247}Cm の半減期を 2.5×10^9 年と推定し、地殻においては ^{247}Cm : ^{238}U (放射能比) を $n \times 10^{-4} \sim n \times 10^{-5}$ としている。ところで FIELDS らは 1963年に ^{247}Cm の半減期測定を 600 倍の検出感度で繰返した結果、 1.64×10^7 年という値を得、地球上における初生放射性核種としての ^{247}Cm の残存の可能性はなく、CHERDYNTSEV らの ^{235}U : ^{238}U の異常値は ^{247}Cm 以外によるものと考えている。1964年 WETHERILL らはユークセン石より抽出した Cm 部分について質量分析を行ない、 ^{247}Cm のピークを見出せなかったため、 10^{-14}g/g 希土となり CHERDYNTSEV らの 10^{-9}g/g 希土とはとても一致しないとしてその報告を否定している。これらの要旨を筆者の意見と共に年代順に掲げよう。

* * *

Cm は 1944年, SEABORG, JAMES 及び GHIORSO (1944) によって発見された。即ち ^{239}Pu に 32 MeV のヘリウム・イオンを照射して ^{242}Cm を人工的に作り出したのである。其の後 95% の ^{244}Cm と共に ^{247}Cm 0.016% を含む 3mg の Cm が得られた (STEVENS *et al.*, 1954)。 ^{247}Cm

の壊変系列は次のとおりである。



ところで 1957年以前に試みられた ^{247}Cm の半減期の測定は測定試料が少なすぎて明確な値が得られなかったため、DIAMOND 等 (1957) は $2\mu\text{g}$ の ^{247}Cm を含む試料によって次に述べる様な方法で測定を行い 4×10^7 年以上という値を得た。

$2\mu\text{g}$ の ^{247}Cm を含む溶液を陰イオン交換で精製後、15~17時間経て陰イオン交換、フッ化物沈澱、水酸化物沈澱、陰イオン交換、TTA 抽出で Pu を分離・精製した。収率は ^{247}Cm から生ずる ^{249}Pu の α 放射能の測定によって求め、20~60% となった。 ^{249}Pu の放射能は β 線と 84 keV の γ 線のコインシデンスで測定した。計数効率 ^{242}Pu から得た ^{243}Pu を用いて求めた。実験誤差は 17% と推定した。 ^{249}Pu に対する最高値として 0.05 cpm を得、半減期は 9×10^7 年以上となる。ひかえ目にみて 0.1 cpm となり、 ^{247}Cm の α 壊変の半減期は最低 4×10^7 年ということになる。

上述の様に ^{247}Cm が壊変して長寿命の ^{235}U になるが、若し ^{247}Cm の始原存在度が十分大きく又半減期が十分長ければ年代の若い鉱物中でさえも ^{235}U : ^{238}U の大きいウランが含まれている事になる。しかし一般に天然における ^{235}U : ^{238}U は一定とされており (SENFLE *et al.*, 1957; HAMAGUCHI *et al.*, 1957; HAMER *et al.*, 1960; SMITH *et al.*, 1961), 新しく測定した半減期に基づいて

^{247}Cm の天然における残存の可能性について DIAMOND 等 (1957) は次の様に推論した。

Suess and Urey の宇宙存在度の値すなわち原子数にして希土類の $1/1000$ という値は 2 桁以内で正しいと思うが、天然における $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ 比の異常を見つけて ^{247}Cm の存在を確かめるためには、可能性を推測するのに 100 という値は重大である。直接 ^{247}Cm を見出す方法を考えたとして、質量分析計の検出限界を 10^{15} 原子の希土に対して ^{247}Cm 1 原子とし、地球の年令を 50 億年として、半減期は 1.3×10^8 年を必要とする。 $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ の値から ^{247}Cm の存在を知ろうとする場合、 ^{247}Cm の合成後 ^{247}Cm の半減期の 7 倍以内に U と Cm が別の鉱物に入ったとして希土類の $1/1000$ の U を含む希土類鉱物で 2% の $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ の増加が見られることになる。したがって U の少ない古い鉱物で濃縮がみられるわけである。

続いて ADLER (1961) は Cm の地球化学的親和性、始原存在度の推定値を用いて、 ^{235}U の過剰の現われている場合の可能性を次の様に検討している。

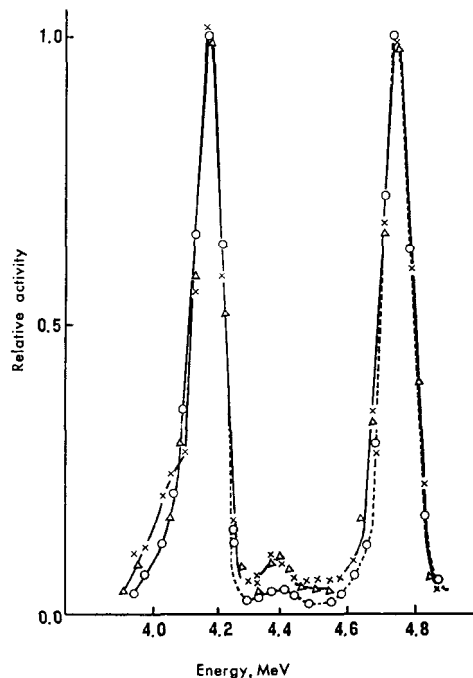
原子燃料としての ^{235}U を著しく多量に含むウランの入った鉱物が見つければ、これを特別に採掘すれば有利であるが、天然ウランについて $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ は $1/138$ という値が一定値とされている。地球形成の際にウランの同位体比が一定で、同位体分別やどちらかの同位体の添加がなかったとすればもっともなことである。ところで年代決定 (鉛法) に際して間々 ^{207}Pb の過剰が認められ、放射性起源鉛の添加が外からの ^{235}U によると解釈することもできるが、このような考慮が払われないのも現状からみれば当然である。DIAMOND らの提案もウラン鉱物については見込みはなく副成分としてウランを含む鉱物については興味がある。

それには ^{247}Cm の半減期、地球化学的親和性およびその鉱物中の ^{247}Cm の U に対する始原存在比が知られているかまたは推定されていなければならない。鉱物としては希土類含量の高いモナズ石、褐簾石、バストネサイト、セル石などが考えられる (化学的には Cm は Gd に似ているがイオン半径は Nd に近いと考えられ、軽希土を多く含む鉱物が有利)。21 億年の年令のモナズ石について、地球の年令を 50 億年、 ^{247}Cm の半減期を 1.3×10^8 年、 ^{247}Cm の始原存在度を希土の $1/1000$ とすれば、たとえ U 含量が 0.05% としても現在では ^{235}U は 1×10^{-8} 以上は増加していないことになる。25 億年の年令のモナズ石では ^{247}Cm からできた ^{235}U は 10 倍となり、初めからの ^{235}U は 2 倍しか入って来なかった事になり、条件は良くなる。38 億年のモナズ石では ^{247}Cm からできた ^{235}U は 10,000 倍、初めからの ^{235}U は 5 倍となる。 ^{235}U

が 2 倍の同位体存在比を持つ条件として 38 億年のモナズ石で 0.001% の U 含量のものとなる。

かかる議論が行われている最中、CHERDYNTSEV 等 (1960) は ^{235}U の 40~60% 過剰を見出したと次の様に報告している。

1~3 億年の年令の磁鉄鉱 (ペグマタイト中) の U の α 線スペクトロメトリーにより、 $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ の値が通常のウランの 1.4~1.6 倍となり、中性子照射による核分裂片の測定によっても 1.3 という値を得、これは明らかに超ウラン元素が現在もなお天然に存在するからである。またこの試料では Ac が平衡値より多く、これは同一核種の 2 種類の壊変によって奇数核の U の同位体と共に Ac ができた可能性がある。(第 1 図)



第 1 図 磁鉄鉱から分離したウランの α 線スペクトル

続いて CHERDYNTSEV 等 (1961) は意欲的に多くの鉱物についてウランの同位体存在比を測定し、 $^{235}\text{U}:^{238}\text{U}$ の異常値のある例を追加した。

各種の鉱物中の U について、 α 線スペクトロメトリーと中性子照射による核分裂片のエネルギー測定によって、U の同位体存在比の測定を行なった。 $^{234}\text{U}:^{238}\text{U}$ (放射能比) は 0.85~1.50 にわたり、これは鉱物からの U の抽出、再結晶または U の添加によると考える。ペグマタイト中の磁鉄鉱、西パミールの輝水鉛鉱、石灰石、中央アジアの磁鉄鉱、ジルコン中の U が通常より大きい

²³⁵U:²³⁸Uを示した(正常値の1.05~1.45倍),この²³⁵Uの過剰は初生の超ウラン元素が存在することを明確に示唆するものである。試料はアルプス造山運動の時期の岩脈から得られたものであるから,超ウラン元素が現在もなお存在しているにちがいない。二,三の鉱物中の希土類部分の超ウラン元素による放射能を測定したが,見つからなかった。またAcと²³⁵Uが過剰にあることには関係があると考えられるが,Acの過剰を含む1次鉱物でUは正常の同位体組成を持っていた。

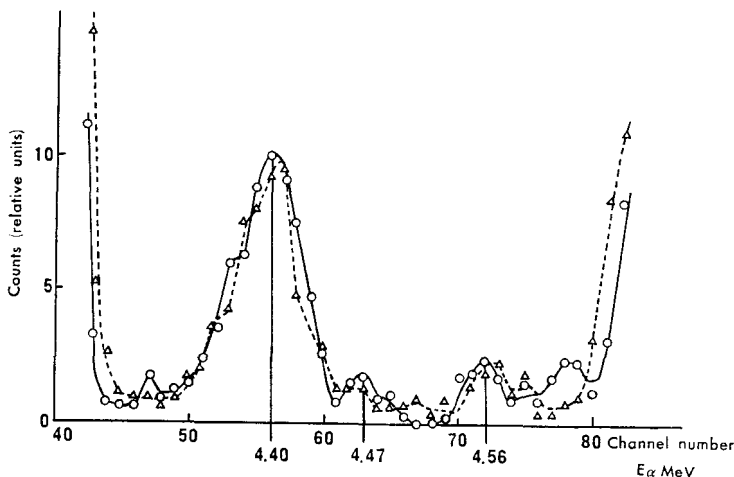
以上の²³⁵Uの過剰は²⁴⁷Cmによると考えたCHERDYNTSEV等(1963)は直接²⁴⁷Cmと共に同じ超ウラン元素である²⁴⁴Puを地質年代の若い試料について見出そうとした。仲間困難な実験であるが,²⁴⁷Cmの存在を確認したという次の様な結果を発表した。

半減期の長い²⁴⁴Pu(7.5~7.6×10⁷年)と²⁴⁷Cm(≧4×10⁷年)を探すために,4.2~4.6MeVおよび5.0~5.3MeVの範囲のα線スペクトルの観察を行なった。前者の範囲では電子収斂法を利用した電離函によるα線スペクトルとα-γコインシデンス(γ:90~250keV)によって測定を行なった。それぞれ半値巾40keV,120keVであった。40~100gの試料からUおよびThを分離し,電着して測定試料とした。50試料中数試料(新第三紀のペグマタイト中の輝水鉛鉱,上部旧石器時代のマンモスの化石など)についてとくに詳細な測定を行ない,4.32~4.48MeVの範囲に過剰の放射能のあることがわかり,これは4.36,4.45,4.53MeVのピークであるが,分離の十分行なわれたU部分には認められなかった。すなわちこれは²³⁵Uによるものでなく,中性子照射による核分裂片の速度の測定の結果,核反応断面積からも²³⁵U

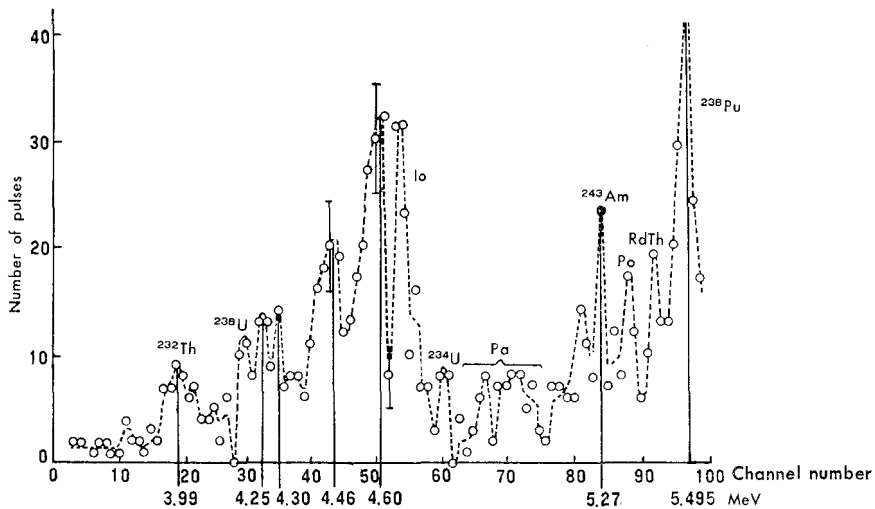
でないことを確かめた。上記の輝水鉛鉱と天然水中のU部分から²³⁹Pu(5.15MeV)の存在を確認した。他の輝水鉛鉱からのPu,Th,Cm-Am部分に²³⁹Puを認めた。Cm-Am部分からは上記の3ピークの他4.21~4.30MeVと4.52~4.60MeVの範囲にピークがあり,²⁴³Amの5.27MeVのピークを認めた。これら4.2~4.6MeV領域の放射能異常は²⁴⁷Cmによると考えるが,エネルギーは計算値よりかなり低い。このような若い鉱物中に²⁴⁷Cmの見つかったことは注目すべきことで,後期のペグマタイト化の際に極端な分別が起ったと考える。すでに報告した²³⁵Uの過剰は少なくともある程度²⁴⁷Cmによる可能性がある。試料中の²⁴⁷Cmの含量は $\sim n \times 10^{-5}$ %(²⁴⁷Cm:²³⁵Uの放射能比は $n \times 10^{-2}$)で地殻ではその1/100~1/1000であろう。半減期は(2.5±0.5)×10⁸年と推定される。ある放射性鉱物のPu:Uの高いことや古い鉱物中に²⁰⁷Pbの多いことは²⁴⁷Cmに帰することができる(第2図,第3図)。

これら一連の成果について,関心を持つ研究者の困る事は用いた試料の出所やその附近の詳細な地質状況がわからない事であり,²³⁹Puの議論の際フオール・アウトに言及されていないので,考慮に入っているかどうか不明な事である。なお可成り安定した測定条件が数日にわたって保たれている必要があるが,これについて明記されてほしいものとする。ここで²⁴⁷Cmの半減期として(2.5±0.5)×10⁸年という値が得られ,DIAMOND等(1957)とは別の方法でしかも一致した値となったが,前回の測定を不十分としてFIELDS等(1963)は²⁴⁷Cmの半減期の再測定を行い,次の様に報告している。

以前DIAMOND等(1957)は²⁴⁷Cmの半減期の最低限として4×10⁷年と報告し,²⁴⁷Cmが天然にみつかると可能性があるとした。WETHERILLらは²⁴⁷Cmは希土に対して<10⁻¹⁴g/gと報告し本研究室での同様な研究では<1.9×10⁻¹⁶g/gとなった。一方,CHERDYNTSEVらはガドリ石,磁鉄鉱,輝水鉛鉱で²³⁵Uの多いウランを発見したと報告している。ここで²⁴⁷Cmの半減期の正確な測定が必要となり,前の30倍の²⁴⁷Cmを含むCmで測定を行ない,しかもマス・セパレーターで質量243の部分が²⁴³Puの放射能特性を示すことを確かめた。この結果²⁴⁷Cmの半減期(1.64±0.24)×



第2図 ²³⁵U領域のα線スペクトル(実線は通常のウランのスペクトル)



第3図 輝水鉛鉱から分離した Cm-Am 部分の α 線スペクトル

10^7 年を得た。すなわち陰イオン交換で精製した Cm を 22~70 時間放置し、陰イオン交換、TTA 抽出、陰イオン交換で分離した Pu の放射能測定 2 回とマス・セパレーターによって得た質量 243 の部分の放射能測定 2 回の平均値として上の値を得た。これら 4 測定値の間の違いは 10% 以下であった。前の実験では ^{242}Cm からできる ^{238}Pu の放射能のために ^{249}Pu の放射能の探索は非常に複雑なので、 β - γ コインシデンスを用いたが、 ^{232}Th 壊変の中の一つしか検出できなかった。したがって検出限界は 0.1 cpm となり、放射能の確認ができなかったが、今回は 0.2 cpm であって、 ^{247}Cm が 30 倍であったことおよび ^{238}Pu によるバック・グラウンドが小さいことによって検出感度は 600 倍となった。 1.64×10^7 年という半減期によれば、地球上に初生の ^{247}Cm の存在する可能性がなくなった。この結果から CHERDYNTSEV らの報告にある ^{235}U の多い U の原因が ^{247}Cm である可能性は乏しい。

即ち FIELDS 等はこの新しい半減期の値から CHERDYNTSEV 等の ^{247}Cm の発見を否定したわけである。一方 WETHERILL 等 (1964) はこの新しい半減期を考えに入れて ^{247}Cm の直接の検出に努めたが不成功に終り、これ亦 CHERDYNTSEV 等の結果を次の様に否定している。

^{247}Cm は人工超ウラン元素の一つであるが、その半減期が長いために天然に残存する可能性について論じられてきた。半減期が 10^8 年の桁であれば化学的な性質が類似しているために希土類鉱物中に見出される可能性があると考えられるが、最近の測定によれば 1.64×10^7 年で ^{129}I 程度である。しかるにソ連の CHERDYNTSEV & MIKHAILOV (1963) により輝水鉛鉱中に 10^{-10}g/g 程度

見出されたという報告がある。著者らは多量の重希土中から抽出を試み 10^{-14}g $^{247}\text{Cm/g}$ 希土以下であることを示した。すなわちユークセン石より抽出された 1.5 kg 希土を含む溶液より出発し、これに $6 \times 10^{-10}\text{g}$ の ^{242}Cm をトレーサーとして加え、化学的に Cm の部分を抽出、精製した。まず陽イオン交換により NH_4EDTA で粗分離を行なった。 ^{242}Cm を含む部分を α 計数法をたよりに取出し、さらに NH_4SCN による陰イオン交換で希土と超ウランの分離を行なった。最後に表面電離法によって質量分析を試みたが ^{242}Cm のピークのほかに 247 に相当するものは認められなかった。すなわち 1.5 kg 希土中 10^{-11}g 以下と考えられるわけであるが、このことから上記のような上限値を得ている。ソ連の報告にしたがえば希土中 10^{-9}g/g 程度の存在が期待される筈であるから、この実験で否定されたことになる。

現在までのところ、もっとも半減期の短い初生天然放射能は古くから知られているように、 7×10^8 年の ^{235}U ということになる。しかし、 ^{247}Cm の壊変系列は ^{235}U を通るので ^{247}Cm の“化石”が extinct radioactivity として ^{235}U の存在度に見出される可能性はまだ残されているといえよう。

CHERRY 等 (1964) は次の様な実験を行ない 4.4 MeV のピークを発見したと報告した。

CHERDYNTSEV & MIKHAILOV が若い鉱物中の U および Th 部分の 4.2~4.6 MeV 領域に複雑なスペクトルを持つ α 放射体があり、これを ^{247}Cm とした。New Hampshire, U. S. A. の Conway 花コウ岩中のトール石 数 μg を酸に溶かし、ステンレス・スチールの皿の上

で蒸発乾固し、半導体検出器を用いた α 線スペクトロメーターで測定して、4.4 MeVのピークを得たが、何によるものか不明である(この時の分解能5~10%)。この α 線スペクトルで、Th系列と考えると異常なのは 1) 4.38 MeVのピーク、2) 4.77 MeVの小ピークであるが、後者は²³⁴U、²²⁶Ra、²³⁰ThなどU系列のものによると考える。

4.25~4.55 MeVの α 放射体は²³⁵U(主として4.40 MeV)と²³⁶U(4.45 MeVと4.50 MeV)で、²³⁶Uは半減期 2.4×10^7 年でとても天然に残存しそうもないし、²³⁵Uとしても普通の値の1~2桁高い異常値になるから、この4.4 MeVのピークは実験的に未測定のものによるものであろう。これは²⁴⁷Cmか²⁴⁴Puの何れかと思うが、つぎの理由からCHERDYNTSEVらの²⁴⁷Cmは信用しない。1) ²⁴⁷Cmの半減期を $(2.5 \pm 0.5) \times 10^8$ 年としてFIELDSらの値に一致しない。2) ²⁴⁷Cmの壊変エネルギーが一致しない。ところで²⁴⁴Puも半減期が $(7.6 \pm 2) \times 10^7$ 年ではとても残存しそうにない。

今後行なうべきことは a) 他の試料についても4.4 MeVの放射能を見出すこと。b) 化学的に処理した実験を行なうこと。c) ²⁴⁴Puの半減期・壊変エネルギーの再

測定を行なうことである(第4図)。

可成り大胆な実験と結論と考えられるが、今後の方向が予告されているので、将来の成果に期待がかけられているわけである。

以上年代順に²⁴⁷Cmの存在を追いかけた研究の成果を紹介したが、ソ連とアメリカとで夫々異った報告が行われている。これを整理してみると、

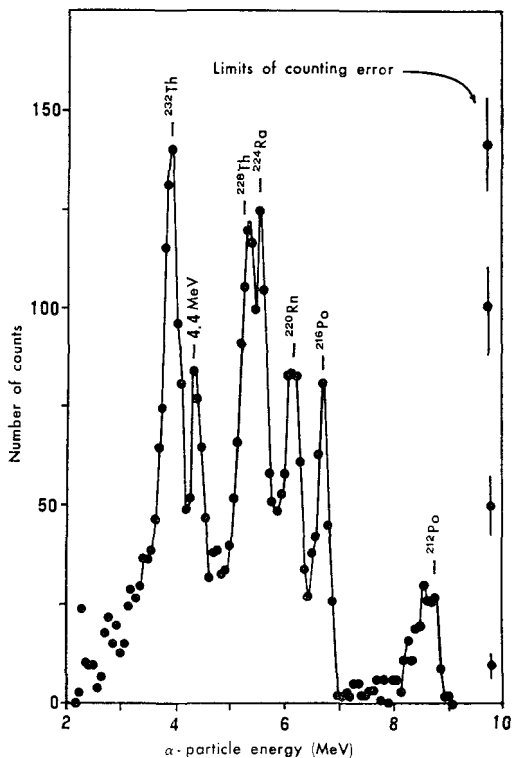
- 1) 実験に用いた試料の出所が明記されていない。
- 2) 微弱放射能の測定条件が明らかでない。
- 3) α 線のエネルギー測定には余り満足でない試料作製で実験を進めた。

という様な心残りがある様に考える。

したがって、FIELDS等の新しい²⁴⁷Cmの半減期をもとにADLERの推測にしたがって、十分な可能性の考えられる試料について、異った実験方法をも考えに入れた研究を更めて行くべきであろう。

文 献

- ADLER, H. H. (1961). Some possible geologic relationships in the formation of uranium-235 from curium-247. *Econ. Geol.* **56**, 689-694.
- CHERDYNTSEV, V. V., ISABAEV, E. A., SURKOV, Yu. A., ORLOV, D. P., and USATOV, E. P. (1960). Excess of U²³⁵ in magnetite with high actinium content. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1960**, 446-449.
- , ORLOV, D. P., ISABAEV, E. A., and IVANOV, V. I. (1961). Uranium isotopes in nature. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1961**, 927-936.
- , and MIKHAILOV, V. F. (1963). A primordial transuranium isotope in nature. *Geochemistry (USSR) (English Transl.)* **1963**, 1-13.
- CHERRY, R. D., RICHARDSON, K. A., and ADAMS, J. A. S. (1964). Unidentified excess alpha-activity in the 4.4-MeV region in natural thorium samples. *Nature* **202**, 639-641.
- DIAMOND, H., FRIEDMAN, A. M., GINDLER, J. E., and FIELDS, P. R. (1957). Possible existence of Cm²⁴⁷ or its daughters in nature. *Phys. Rev.* **105**, 679-680.
- FIELDS, P. R., FRIEDMAN, A. M., LERNER, J., METTA, D., and SJOBLUM, R. (1963). Possible ex-



第4図 トール石を酸に溶かし、ステンレス皿上に乾固した測定試料によって得られた α 線スペクトル

- istence of curium in nature II. *Phys. Rev.* **131**, 1249-1250.
- HAMAGUCHI, H., REED, G. W., and TURKEVICH, A. (1957). Uranium and barium in stone meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 337-347.
- HAMER, A. N., and ROBBINS, E. J. (1960). A search for variations in the natural abundance of uranium-235. *Geochim. Cosmochim. Acta* **19**, 143-145.
- SEABORG, G. T., JAMES, R. A., and GHIORSO, A. (1949). The new element curium (atomic number 96). Paper 22.2, p. 1554-1571 of *The Trans-uranium Elements, Natl. Nuclear Energy Ser Div. IV*. 14B.
- SENFLE, F. E., STIEFF, L., CUTTITTA, F., and KURODA, P. K. (1957). Comparison of isotopic abundance of U^{235} and U^{238} and the radium activity ratios in Colorado Plateau uranium ores. *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, 189-193.
- SMITH, L. A. (1961). Variations in the uranium-235 content of fifteen ores. *U. S. At. Energy Comm. K-1462*.
- STEVENS, C. M., STUDIER, M. H., FIELDS, P. R., MECH, J. F., SELLERS, P. A., FRIEDMAN, A. M., DIAMOND, H., and HUIZENGA, J. R. (1954). Curium isotopes 246 and 247 from pile-irradiated plutonium. *Phys. Rev.* **94**, 974.
- WETHERILL, G. W., LIBBY, W. F., and BARTON, G. W. (1964). Search for natural curium 247. *J. Geophys. Res.* **69**, 1603-1605.