

## 研究論文

1184. ウランガラスからの $\gamma$ 線スペクトル測定鈴木 章悟<sup>1,\*</sup>, 永山 明彦<sup>1,†</sup>, 大井 昇<sup>2</sup>*Measurement of Gamma-Ray Spectrum from Uranium Glass*

Shogo SUZUKI, Akihiko NAGAYAMA and Noboru OI

Uranium glass is yellowish green glass which is produced by adding a small amount of uranium as a coloring agent into ordinary glasses. The glass has a characteristic of emitting strong fluorescent light of around 550 nm under ultraviolet light. Most of uranium glass was fabricated before World War 2 but still small amount of uranium glass is being fabricated nowadays. In this study, various kinds of uranium glass were subjected to the measurement of the  $\gamma$ -ray by Ge semiconductor detector. It was found that in older glasses (fabricated from the late 19th century to the early 20th century),  $\gamma$ -ray peaks from  $^{214}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Bi}$  were clearly identified which are in equilibrium with  $^{226}\text{Ra}$  that was apparently not completely separated from uranium due to the level of purification technology at that period. From the comparison of gamma peaks of  $^{235}\text{U}$  and  $^{234}\text{Pa}$ , it was found that many uranium glass samples fabricated after World War 2 use depleted uranium. The content of  $^{40}\text{K}$  in uranium glass was found to vary with where specimens were produced.

**KEYWORDS:** uranium glass, germanium semiconductor detector, gamma-ray spectrum, depleted uranium, uranium 235, protactinium 234, potassium 40, bismuth 214, lead 214

## I. 緒 言

ウランガラスとは、ガラス成分に少量(0.1%程度)のウランを加えて作られ黄緑系の色合いを持つガラスである。紫外線を当てると550 nm近傍の強い蛍光を発する。チェコのボヘミア地方で1830年ごろガラスの着色材として使われたのが始まりで、20世紀初めにはヨーロッパ、米国で大いに流行した。不思議な色を放つガラスとして大変人気があり、工芸品、食器、日用品、装飾品と実に多くのガラス製品が製造され、最盛時には年間1万トンの単位のウランガラスが製造されたといわれる。1940年代になり、ウランは核兵器の原料として利用されるに従い民間の使用は制限され、約100年間続いたウランガラスの製造は突然中断した。しかしその後、規制は解かれ、最近また少しではあるが米国などで製造が復活している。日本では、ウランガラス同好会というe-mailを媒介とした組織があり展示会などを行っている<sup>1)</sup>。岡山県上斎原村(人形峠)でも「妖精の森ガラス」として売出しを計画しており、岡山大学での原子力学会年会でも展示された。またウランガラスは広い意味での高放射性廃棄物ガラス固化体のナチュラルアナログとしても注目されている。ところでこのウランガラスの $\gamma$ 線スペクトルを測定すれば、製造履歴、製造場

所、減損ウランの使用などのそれぞれのウランガラス特有の指紋を明らかにすることができるものと考えられ興味がある。実際に2~3の測定例<sup>2,3)</sup>はあるが、系統的な $\gamma$ 線スペクトルの測定例は未だ見当たらない。

そこで、本報では、Ge半導体検出器を用いて、工芸品としても貴重な、種々のウランガラス試料について $\gamma$ 線スペクトルの測定を行った。得られたスペクトルを解析して、ピーク面積を求め、核種の同定を行った。同定された核種のピーク計数率の比などから、ウランガラスの特徴を解明し、分類識別の可能性を検討した。

## II. 試料の測定および解析

測定は同軸型高純度Ge半導体検出器(ORTEC社製、 $^{60}\text{Co}$  1,332 keVにおける相対計数効率25%, 半値幅1.8 keV)と4096チャンネル波高分析器(ラボラトリーイクイブメント社製, MCA/AT)を用いて行った。ウランガラス試料は、サムコインシデンスを避けるために検出器から約15 cmの位置に置き、標準の測定時間を50,400 s(14 h)とした。検出器の遮へい体は鉛厚さ5~10 cmである。遮へい体を用いた状態でバックグラウンド測定で見出される核種(エネルギー)とその計数率は、消滅 $\gamma$ 線(511.0 keV) 0.0130 cps,  $^{40}\text{K}$ (1,460.8) 0.0102 cps,  $^{212}\text{Pb}$ (238.6) 0.0063 cpsであり、このほか $^{234}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ がこれ以下の計数率であった。 $\gamma$ 線スペクトルの解析には、独自に開発した非線形最小二乗によるピークフィッティング法を用いた自然放射性核種同定用の $\gamma$ 線スペクトル解析プログラム<sup>4)</sup>を用い、パーソナルコンピュータにより行った。測定は27個の製造年代、製造場所の異なる様々な用途に用いられたウランガラスについて行った。このうち

<sup>1</sup> 武蔵工業大学工学部環境エネルギー工学科(Dept. of Environ. Energy Eng., Fac. of Eng., Musashi Inst. of Technol.)

<sup>2</sup> 武蔵工業大学非常勤講師(Lecturer, Musashi Institute of Technology)

(2004年7月1日受理; 2004年11月2日査読通過)

\* 著者連絡先: Tel. 03-3703-3111, Fax. 03-5707-1171, E-mail: ssuzuki@sc.musashi-tech.ac.jp

† 現在, リゾート POS 研究所(Resort POS Lab.)

UG2, 3, 5, 11 は19世紀後半に製造された初期のもの, UG15, 17, 22, 24, 26, 27 は20世紀前半のもの, UG1, 6, 12, 13, 16, 18, 19, 20 は第二次世界大戦(WW2)以降あるいはごく最近製造されたものである。その他は製造年代が



Fig. 1 Some photos of uranium glass manufactured before World War II (from left to right, UG2, 5, 3 and 24)



Fig. 2 Some photos of uranium glass recently manufactured (from left to right, UG18, 20, 1 and 16)

Table 1 Energy and intensity of major  $\gamma$ -rays emitted from uranium glass

Nuclide	Half-life	$\gamma$ -ray energy/keV(Intensity/%)
$^{235}\text{U}$	$7.0 \times 10^8$ yr	143.8(11.0), 163.3(5.1), 185.7(57.2), 205.3(5.0)
$^{238}\text{U}$	$4.5 \times 10^9$ yr	49.6(0.06)
$^{234}\text{Th}$	24.1 d	92.4(2.8), 92.8(2.8)
$^{234}\text{Pa}$	1.17 min	258.3(0.07), 742.8(0.08), 766.4(0.29), 786.3(0.05), 1,001.0(0.84), 1,193.8(0.01), 1,510.2(0.01), 1,593.9(0.003), 1,737.7(0.02), 1,831.3(0.02)
$^{226}\text{Ra}$	$1.6 \times 10^3$ yr	186.1(3.5)
$^{214}\text{Pb}$	26.8 min	295.2(18.5), 351.9(35.8)
$^{214}\text{Bi}$	19.9 min	609.3(44.8), 1,120.3(14.8), 1,238.1(5.9), 1,509.2(2.1), 1,764.5(15.4)

不明なもので、そのほとんどが薄緑(青)色で放射能のあるガラスであった。ウランガラスのウラン含有量の一般的な値は0.1%程度である。

Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ19世紀後半に製造されたと考えられるウランガラス試料と最近製造されたウランガラス試料を示す。なお製造された年代の考証は文献<sup>2,3)</sup>と骨董的な推察による。また比較のために、岡山県の人形峠で採取されたウラン鉱石(人形石)の測定も行った。Table 1 にこの測定に係わる主要核種の半減期, 主な $\gamma$ 線エネルギー(keV)およびその強度(%)を示す<sup>5)</sup>。

### III. 測定結果および考察

#### 1. 代表的な $\gamma$ 線スペクトル

Fig. 3 に国際原子機関(IAEA)が国際原子力情報システムの発展を記念して、文鎮として配布したチェコ製(1990年代)のウランガラス(UG1)の $\gamma$ 線スペクトルを示す。特徴的なことは、アクチニウム系列から $^{235}\text{U}$ の143.8 keVおよび185.7 keVの2つのピーク, ウラン系列からは $^{238}\text{U}$ より $^{234}\text{Th}$ (半減期24 d)を通して放射平衡になっている $^{234}\text{Pa}$ (1.17 min)の766.4 keV(計数率0.11 cps)および1,001.0 keVのピークが明瞭に見られることである。766 keVを中心とした同じく $^{234}\text{Pa}$ からの742.8 keVおよび786.3 keVの3つ組みのピークはウランガラスの目印に使えるほど特徴的といえる。ウラン系列, アクチニウム系列からの $\gamma$ 線ピークのほか, $^{40}\text{K}$ (1,460.8 keV)および消滅 $\gamma$ 線(511.0 keV)のピークがはっきりと出ている。また鉛遮蔽体のため75 keV付近のPb  $K_{\alpha}$ 線などが出ている。注意すべきことは, $^{238}\text{U}$ の放射平衡核種である $^{234}\text{Pa}$ の $\gamma$ 線は非常に多くのエネルギーレベルに分散しており, 近接ピークが多く判定が難しいことである。また, 古い年代のウランガラスの場合, $^{214}\text{Bi}$ からの多数の $\gamma$ 線, さらに $^{235}\text{U}$ の185.7 keVは $^{226}\text{Ra}$ の186.1 keVと複合ピークとなるなど定量的な解析を難しくしている。

#### 2. 製造年代による $\gamma$ 線スペクトルの違い

明らかに古い年代(19世紀後半)に製造されたウランガラス(UG5)の代表的なスペクトルをFig. 4に示す。Fig. 3ではほとんど見られなかった $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ のピークが明確に検出され, 複雑なスペクトルとなっている。このことは $^{226}\text{Ra}$ が混入していることを示している。すなわち $^{238}\text{U}$ に始まるウラン系列では, 一たんウランが精製されると $^{226}\text{Ra}$ 以降の核種は分離されてしまい, かつ $10^4 \sim 10^5$ 年の半減期を持つアクチニド核種を介在するので, Ra, Bi, Pbなどの核種はほとんど生成されないこととなる。しかしWW2以前では, マンハッタンプロジェクトで開発されたイオン交換法や溶媒抽出法といった高度な精製技術がなかったことで, 放射平衡によって蓄積したRaが十分に分離されずにガラスの原料に混入したものと考えられる。また, 最近製造されたウランガラスでもRaが混

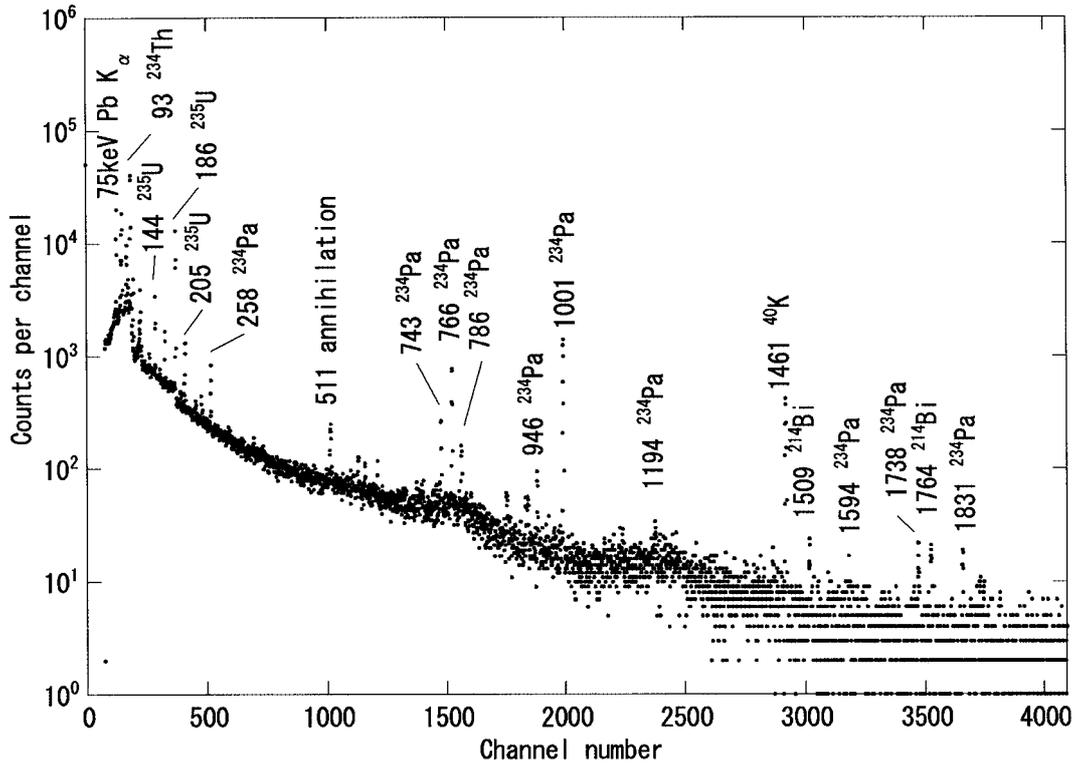


Fig. 3 Typical  $\gamma$ -ray spectrum of uranium glass

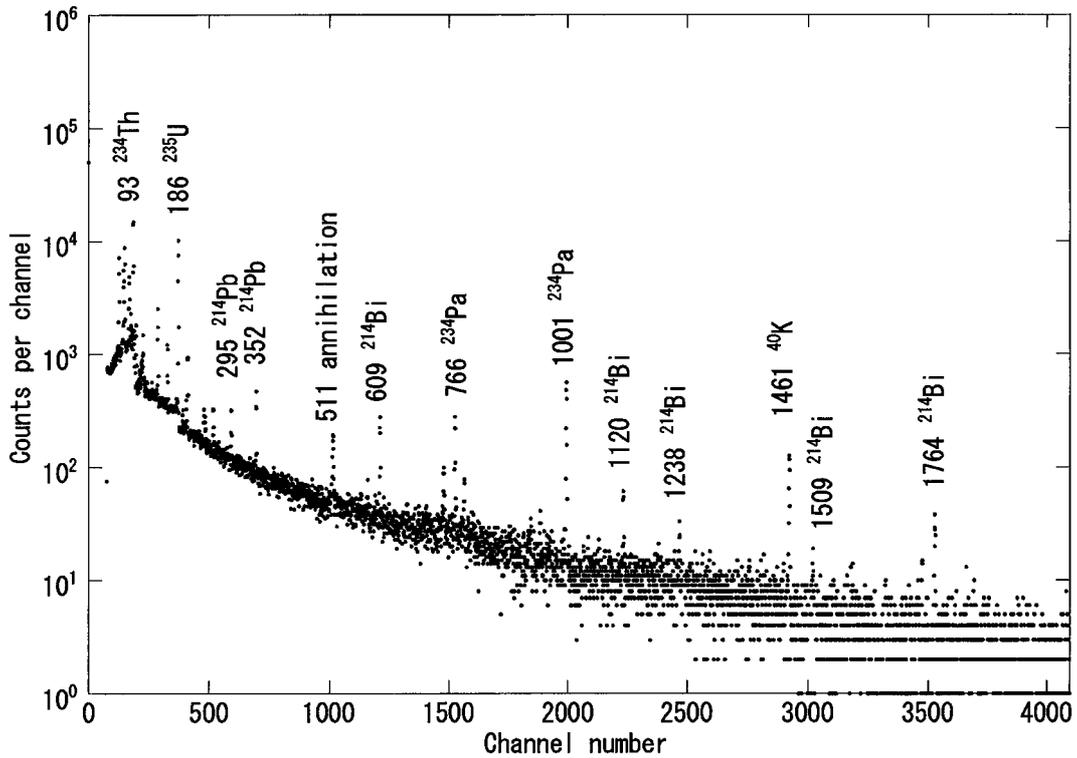


Fig. 4  $\gamma$ -ray spectrum of uranium glass manufactured at the late 19th century

入している場合がある。Fig. 3の $\gamma$ 線スペクトルでは $^{214}\text{Bi}$ のピークがわずかに認められる。このことは、製造工程でウラン原料として、純度の低い古い酸化ウランが混合され、これに含有されていたRaより $^{214}\text{Bi}$ のピークが

出たのではないかと考えられる。なお $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ のピークは、WW2以前に製造されたと思われるウランガラスにピークの顕著さの違いはあるが、明瞭に見出されることで、ウランガラスの年代考証の一つの方法を提供する

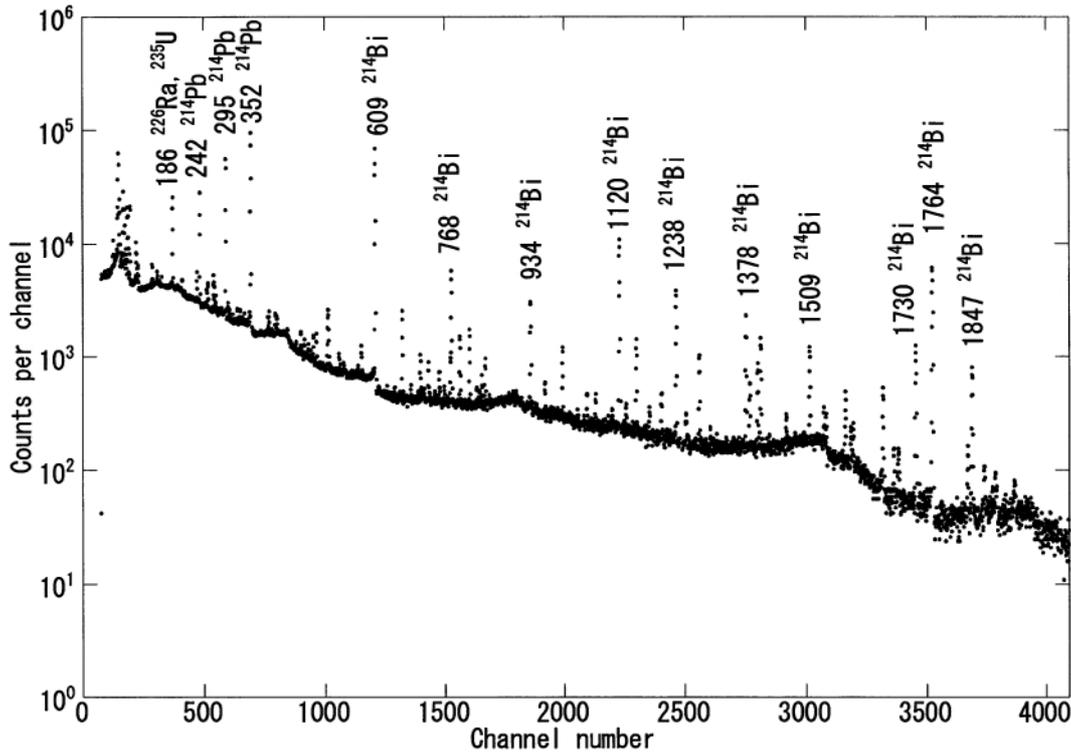


Fig. 5  $\gamma$ -ray spectrum of uranium ore (Ningyosite)

ものであるといえる。

ウラン系列が完全に放射平衡になっていると考えられるウラン鉱石(人形石)の $\gamma$ 線スペクトルを Fig. 5 に示す。一見複雑なスペクトルではあるが、基本的にはウランそのもの( $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{Pa}$ )と放射平衡にある $^{226}\text{Ra}$ 以降の $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ を主体としている。古い年代のウランガラスより, $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ が大きなピークとして現れている。古い年代のウランガラスの場合, $^{214}\text{Pb}$ および $^{214}\text{Bi}$ のピークは確かに顕著に認められるが、ウラン鉱石内で平衡になっているこれらのピークと比較すると、Raは放射平衡における量の大部分ではなく、部分的にしか混入していないことを示している。

### 3. 劣化ウランの使用

$^{235}\text{U}$ と $^{238}\text{U}$ (実際は放射平衡が成立している $^{234}\text{Pa}$ )のピークを比較しウランガラスに使われているウランの濃縮度の検討を行った。すなわち $^{235}\text{U}$ の205.3 keVと $^{234}\text{Pa}$ の1,001.0 keVという比較的近接に妨害核種のないピークについて、ピーク面積からピーク計数率の比を求め、その割合を検討した。結果を Fig. 6 に示す。おそらく試料の形状などに起因すると考えられるばらつきはあるが、古い年代(19世紀後半)に作られたと考えられる4つのウランガラス(UG2, 3, 5, 11)についての $1.03 \pm 0.05$ の値に対して、WW2以降の最近製造されたウランガラス8個は0.32~0.75程度の値になっている。特にUG16とUG20の2つの米国製の最近製造されたウランガラスの場合、

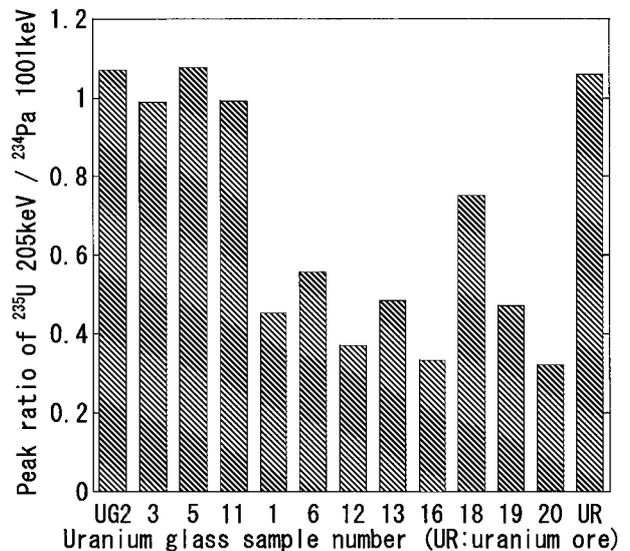


Fig. 6 Peak ratio of  $^{235}\text{U}$  205 keV to  $^{234}\text{Pa}$  1,001 keV in uranium glass

Late 19th century: UG2, 3, 5, 11

After WW2: UG1, 6, 12, 13, 16, 18, 19, 20

この比が0.332, 0.320と古いウランガラスの1/3程度であり、ウラン濃縮工場からの劣化ウランが使用されたことを示唆している( $^{235}\text{U}$ の存在比は天然ウランでは0.72%であるが、劣化ウランは約0.2%である)。図には示していないが、20世紀前半の4つのウランガラスではこの比は $1.02 \pm 0.07$ となっており、19世紀後半のものと同様に、ウラン鉱石

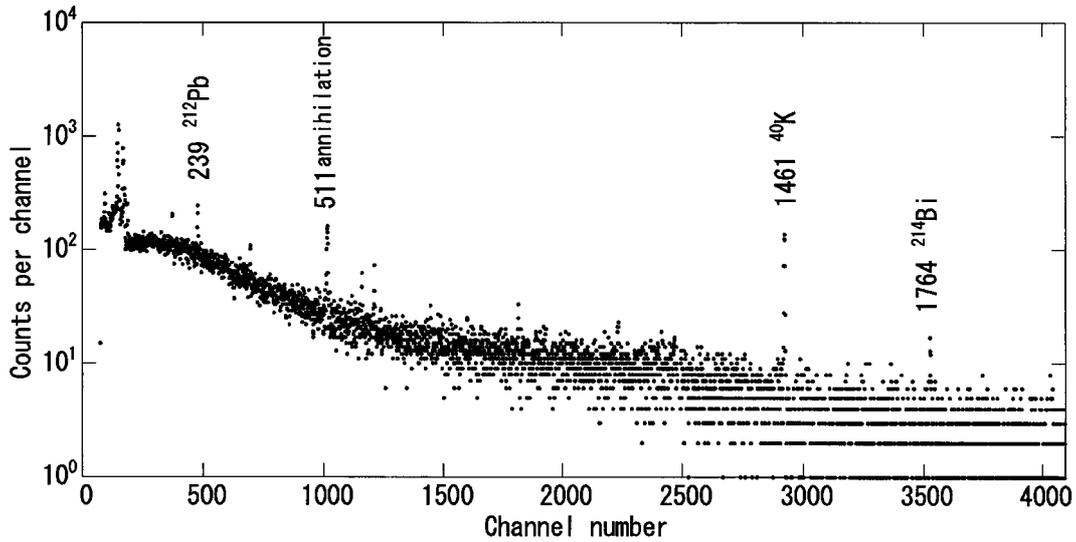


Fig. 7 γ-ray spectrum of light-blue color glass which shows radioactivity from <sup>40</sup>K

の1.06とほぼ同じ比の値となった。しかし試料が花瓶、文鎮など様々な工芸品であり、試料の形状、密度の違いによる検出効率、自己吸収割合の違いなど計数誤差以外の要因もあり、使用されたウランの同位体比を正確に求めることは無理であることがわかった。

#### 4. 薄緑(青)色で放射能のあるガラス

ウランガラスを購入する場合、薄緑(青)色で放射能のあるガラスがよくウランガラスと混同される。ウランの存在は紫外線ランプで照射することで判別するのがもっとも鋭敏な方法であるが、上述の薄緑(青)色のガラスは極めて僅かであるが発光しているように見える。これらのうちUG7のγ線スペクトルをFig. 7に示す。1,460.8 keVの大きなピークは<sup>40</sup>Kによるものであり、水酸化カリウムの試薬を測定したスペクトルとほぼ一致した。また他の小さなピークはバックグラウンド測定の場合にも同様に見出されるもので、天然放射性核種(U, Thとその崩壊生成物)によるものである。なおKを多く含むのはボヘミアガラス(UG2, 14, 24)で、原料に木灰を使い透明度や屈折率が高いという特徴があるカリガラスである。市販のガラスの95%はソーダガラスといわれており、Naの代わりにKを使用しているのはボヘミアガラスの特長である。他方、英国製のガラス(UG3, 5)など製造場所によってはほとんどKを含有しないこともわかった。日本製のウランガラス(大正～昭和初期)(UG27)のK含有量はそのちょうど中間位である。すなわち<sup>40</sup>Kの量はウランガラスの生産地を示す一つの指標となりうるものと考えられる。しかし形状の異なる試料についてのデータであり絶対測定を行ったのではないので、この評価は定性的なものに留まる。

#### 5. <sup>235</sup>Uおよび<sup>234</sup>Paのγ線ピークの比

ウランガラスの測定は大きさや形状の全く異なる試料に

Table 2 Peak ratio of γ-ray spectrum from <sup>235</sup>U at 143.8 to 185.7 keV, and <sup>234</sup>Pa at 766.4 to 1,001.0 keV

	Peak ratio of <sup>235</sup> U at 143.8 to 185.7 keV	Peak ratio of <sup>234</sup> Pa at 766.4 to 1,001.0 keV
Late 19th century		
UG2	0.198	0.457
UG3	0.203	0.467
UG5	0.208	0.456
UG11	0.208	0.472
Early 20th century		
UG15	0.194	0.453
UG17	0.201	Not detected
UG22	0.150	0.554
UG24	0.210	0.487
UG26	0.199	0.461
After World War II		
UG1	0.203	0.460
UG6	0.207	0.445
UG12	0.265	0.381
UG13	0.204	0.405
UG16	0.193	0.469
UG18	0.196	0.455
UG19	0.195	0.458
UG20	0.201	0.492
Uranium ore	0.121	0.490

ついて行わざるを得ないので、測定データのばらつきが出る。またウランガラスの年代に由来する核種からの近接ピークの有無などの不確かさもある。したがってこれらのファクタの測定値への影響を確かめるために、<sup>235</sup>Uについては143.8および185.7 keV、<sup>238</sup>Uについては<sup>234</sup>Paの766.4および1,001.0 keVのピーク面積比を検討した。結果をTable 2に示す。Table 1のγ線エネルギーとその強度(%)から、ピーク強度の比は<sup>235</sup>Uについては0.19、<sup>234</sup>Paについては0.35となることが期待される。まず<sup>235</sup>U

については、ここに示した17個のウランガラスでは平均と標準偏差は $0.202 \pm 0.021$ となった。ウラン鉱石では0.121となったが、これは $^{226}\text{Ra}$  (186.1 keV)という近接したピークのためである。 $^{226}\text{Ra}$ の成分を分離するために、4,096チャンネルで500 keVまでとチャンネル幅を変えて $\gamma$ 線測定を行った。 $\gamma$ 線スペクトルにおいて186 keV付近のピークは少し広がりをもっており、解析プログラムで、2つのピーク位置を指定することにより、この複合ピークを分離して解析することができた。その結果、ウラン鉱石のピーク比は0.121の値が0.209となり、ウランガラスとはほぼ同じ値となった。

$^{234}\text{Pa}$ については、ピーク比は $0.461 \pm 0.037$ と比較的一貫したデータとなったが、これは強度比の値より30%程度も大きい。なおこの2つのピークともに近傍に似たエネルギーのピークはない。この差は、 $\gamma$ 線エネルギーが高くなると検出器の計数効率が下がることに起因する。点標準線源を用いて15 cmの位置で効率曲線を求めたところ、1,001 keVでは766 keVに比較して、約25%効率が低下しており、ほぼこれにより説明ができる。また試料の形状や密度の違い、すなわち $\gamma$ 線の試料中での自己吸収の相違もこの差に寄与しているものと考えられる。しかし全体的には、8~10%の標準偏差が得られており、計数誤差を考えると、本報の測定方法で十分精度ある結果が得られたと考えられる。

#### IV. 結 論

Ge半導体検出器を用いた高度の $\gamma$ 線スペクトロスコ

ピーにより、ウランガラスに関して興味あるデータを得ることができた。第二次世界大戦以前に製造されたウランガラスには、ウランの精製で分離できず残ったと考えられる $^{226}\text{Ra}$ の崩壊生成物である $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ のピークが明確に検出され、製造年代を推察する手がかりとなった。最近製造されたウランガラスに劣化ウランの使用が突き止められた。ウランガラスと類似した薄緑(青)色のガラスがカリガラスと同定できた。さらに測定した試料について、製造場所でKの含有量が異なることが明らかになり、製造場所の同定にも役立つことが示唆された。なおウランガラス試料は形状が複雑すぎるため、モンテカルロ法などで検出効率を求められず、また大きさ、形状、密度が多種多様な骨董品であり、破碎して同じジオメトリーにすることもできないことから、放射能の絶対値を求めることはできなかった。しかし、ピーク計数率の比を取るなどして、データが十分な精度で得られていることが確かめられた。

#### — 参考文献 —

- 1) ウランガラス同好会のホームページ, <http://uranglass.gooside.com>.
- 2) 苔米地 顕, ウランガラス, 岩波ブックサービスセンター, 37 (1995).
- 3) B. Skelcher, *The Big Book of Vaseline Glass*, Schiffer Publ., Atglen PA, 24 (2002).
- 4) 鈴木章悟, 相沢乙彦, “ $\gamma$ 線スペクトル解析プログラムの開発,” 原子力学会「2003秋の大会」予稿集, B55, (2003).
- 5) R. B. Firestone, *Table of Isotopes Eighth Edition*, John Wiley & Sons, New York, (1999).