

研究発表要旨：10月28日(木)

2A01～2A04：口頭発表A会場

2B01～2B04：口頭発表B会場

2P01～2P43：ポスターP会場

ポスター発表は29日(金)も

トリチウムを用いたステンレススチール表面における
メタン生成過程の解明

(東大 RI 総セ) 桧垣正吾, 大矢恭久, 巻出義紘

南極氷床コア試料中のメタンなど極低濃度メタン試料の測定において、ステンレススチール (SS) 製容器から、氷試料の粉碎 (金属製刃による切削、または金属容器内における振盪による粉碎)、あるいはSS球を使用した金属製ミルでの粉碎や金属ベローズの変形等によって、メタンが発生することが広く知られているが、原因は未だ不明である。本研究では、トリチウムを用い、SS表面におけるメタン生成および放出の過程の解明を試みた。

円筒状SS316製容器 (内径2.2cm、長さ14cm、内容積50cm³、内部表面積103cm²) に、直径3mmのSS316あるいはSS304の球1768個 (198g、体積25cm³、表面積500cm²) を入れたものを用いた。同容器に重水素で希釈したトリチウムガス (T₂; 5.18TBq/mol) を約150Pa (7.5MBq) 導入し、227°Cで46時間加熱してSS内面にトリチウムを浸透させた。高真空に排気した後、ヘリウムを導入して12時間静置したものを測定し、トリチウムガスが残っていないこと、CH₄およびCH₃Tが容器内に存在しないことを確認した。

以上の方法により作成した容器にヘリウムを15kPa導入し、リボンヒーターで容器全体を30分間加熱した。その後、加熱したまま分液ロート用振盪器を用いて240回/分で15分間振盪した。その結果発生するCH₄、同時に発生するCH₃T、HT等を、真空ラインを用いて、液体窒素温度に冷却したmolecular sieves 13Xで捕集した。加熱により追い出した後、分離カラムにmolecular sieves 13Xを、検出器にFIDおよびガスフロー型比例計数管を用いたラジオガスクロマトグラフにより、それぞれを分離定量した。容器内に残った気体は高真空に排気した後、繰り返し実験を行った。容器の温度を室温、70°C、120°Cおよび200°Cに変化させて繰り返し実験を行った。その結果、Fig.1および2に見られるように、室温以上で振盪により大量のCH₄、CH₃T、およびHTが再現性良く発生することが明らかになった。しかも、それらの生成量は3つの化合物間で似た挙動を示した。

なお、同様の手順で容器を振盪しない場合には、HTのみが70°C以上の温度で少量発生したが、CH₄およびCH₃Tはどの温度でも全く発生しなかった。

実験結果は以下のように考えられる。SS中にメタンおよび水素が固溶しており、SS表面の酸化膜で外部への放出および外部からの流入が阻害されている。加熱により水素は酸化膜を通過して流入・放出するが、メタンは放出されない。振盪による衝撃・変形等で酸化膜が一部破壊され、水素の放出が更に推進され、一方、メタンはこの状態でのみ放出されると推定されるが、さらに種々の条件において、その挙動を調べている。

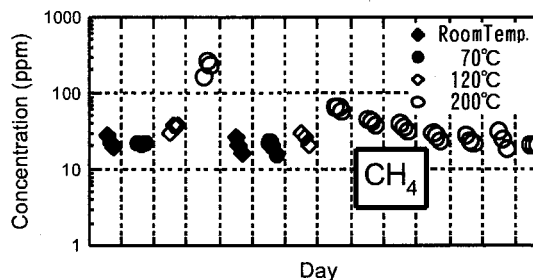


Fig.1 Emission of methane (SS316)

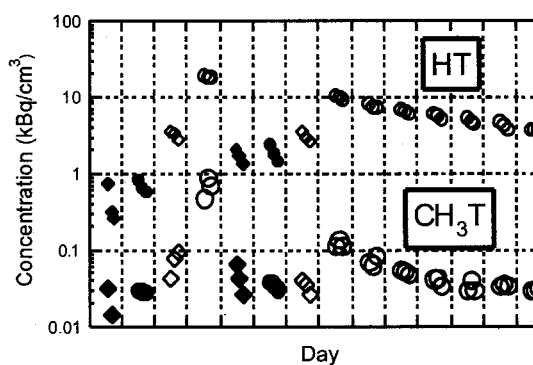


Fig.2 Emission of tritium (above) and tritiated methane (below) (SS316)

Elucidation of methane generation process in stainless steel surface using tritium
HIGAKI, S., OYA, Y., MAKIDE, Y.

U(IV)/U(VI) 交換平衡同位体効果の質量依存性と温度依存性

(東工大原子炉研) ○野村雅夫, 鈴木達也, 藤井靖彦

【緒言】安定同位体の基となる化学平衡の同位体効果は分子内の原子による振動の量子効果に起因すると理論的に説明されてきた。しかし近年、非常に重い元素については、特に原子価等化学種間の電子状態が大きく変化する場合は核と電子間の作用による核内電場効果により、いわゆる発光スペクトルで観察されるField Shift 同位体効果が化学平衡においても生じる事が分かってきた。本研究では高温のウラン酸化還元イオン交換クロマトグラフィー実験において同位体分離係数(ϵ)を測定し、またイオン交換樹脂内外のウランイオン種の分析によって同位体交換平衡の平衡定数に相当する同位体効果定数 $\ln K (= \epsilon_0)$ を算出する。

【実験】小粒径多孔質シリカビーズに担持された4級化ベンゾイミダゾール型陰イオン交換樹脂をチタン合金製カラム(直径2cm、長さ110cm、4本組)に充填し、始めFe(III)イオンを塩酸系溶液で吸着させ、次ぎにウラン6価イオンを吸着させ、これをV(III)塩酸溶液で溶離した。展開距離は428cm、温度は87、100、120、140、160℃であった。所定の展開距離(428cm)泳動後、流出液をフラクションコレクターで分取し、濃度測定及び同位体比測定を行なった。同位体比測定には表面電離型質量分析計MAT261を用いた。

【結果および考察】クロマトグラフィーの結果について測定された同位体比をFig.1に示す。また、測定されたウラン4価イオンの溶液中の存在比(%)を表1に示す。表1には計算された同位体分離係数(ϵ)と同位体交換平衡定数(K)も示す。 $\ln K$ の温度依存性はBigeleisenが提案したField Shift 同位体効果の理論的傾向と合うものであった。さらにこれらの結果と以前報告した長距離泳動による同位体分離の質量効果実験結果から各種同位体の核種間の分離係数が算出された。

Table 1. Experimental results

Temp.(°C)	160	140	120	100	87
U(IV) _{sol} (%)	92	93	84	81	80
U(IV) _{resin} (%)	4.9	4.4	4.0	3.5	3.3
$\epsilon \times 10^3$	0.8	1.05	1.06	1.08	0.87
$\ln K \times 10^3$	1.1	1.2	1.3	1.4	1.3

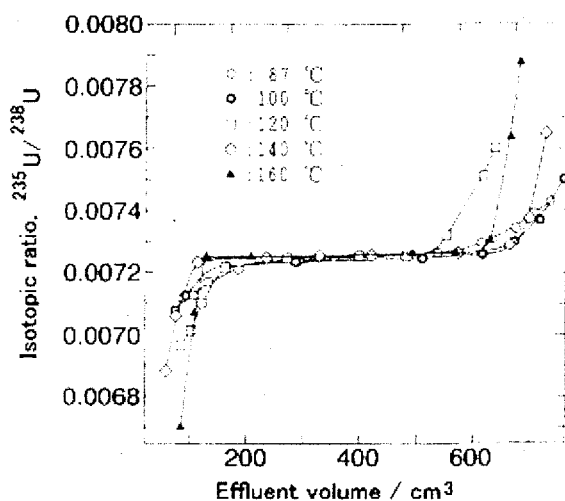


Fig. 1. Uranium isotope separation by oxidation-reduction chromatography

Mass and temperature dependences of isotope effects in U(IV)/U(VI) exchange equilibrium reaction
○NOMURA M., SUZUKI T., FUJII Y.

Schiff塩基配位子をもつテクネチウム(I)カルボニル錯体の
 フェノキソ架橋二核構造

(東北大院理) ○原野有教, 高山努, 関根勉, 工藤博司

ピリジリイミンなど中性電荷の Schiff塩基配位子をもつ酸化数+1 価のテクネチウム錯体は多く報告されているが, アニオン性 Schiff塩基配位子をもつ錯体は報告されていない。今回われわれは Hsalbut(図 1)をもちいてアニオン性 Schiff塩基配位子をもつテクネチウム(I)錯体 $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{salbut})]_2$ を合成した。またその構造がテクネチウム(I)錯体でははじめてのフェノキソ架橋二核構造であることを見いだしたので報告する。

$[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{salbut})]_2$ は $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Tc}^{\text{I}}\text{Cl}_3(\text{CO})_3]$ と Hsalbut を, アセトニトリル中 NEt_3 存在下で室温攪拌して合成した。反応混合物からシリカゲルカラムクロマトグラフィーで目的の錯体を含むフラクションを分離した。その後, ベンゼン溶液からの再結晶で黄色の板状単結晶を得た。この単結晶について X線結晶構造解析を行なった。

$[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{salbut})]_2$ の生成には, $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Tc}^{\text{I}}\text{Cl}_3(\text{CO})_3]$ と Hsalbut の反応に塩基である NEt_3 の添加が必要であり, NEt_3 なしでは目的物は得られなかった。これは酸化数の低いテクネチウム(I)錯体では配位子からテクネチウムへの電子供与が弱く, 配位原子に結合したプロトンが解離しにくいためと考えられる。

$[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{salbut})]_2$ の結晶構造を図 2 に示す。それぞれのテクネチウム原子は八面体構造であり, 3 個のカルボニル配位子が互いに隣り合ってテクネチウムに配位した *fac*-体となっている。Hsalbut は-1 価のアニオンとして窒素原子と酸素原子でテクネチウム原子に配位していることを確認した。また salbut 配位子のフェノキソ基が, 2 つのテクネチウム原子を架橋した二核構造である。Hsalbut のフェノールプロトンの解離によって酸素原子上に生じた 2 つの非共有電子対がこの架橋結合を形成している。

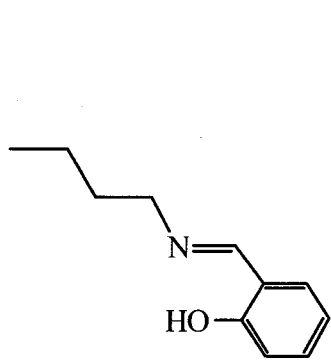


図 1. 配位子の Hsalbut

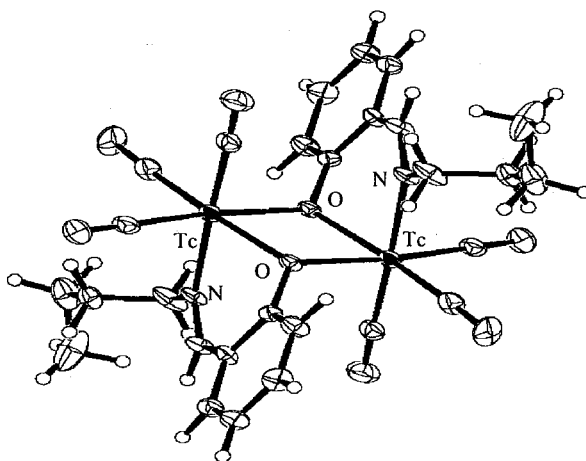


図 2. $[\text{Tc}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{salbut})]_2$ の結晶構造

Phenoxo bridged dimeric structure of technetium(I) tricarbonyl complex with Schiff base ligand

HARANO, A., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., KUDO, H.

salen 型二官能性配位子をもつニトリドテクネチウム(V)錯体の *syn/anti* 異性体生成比に及ぼす置換基および溶媒の影響

(東北大院理) ○湯瀬香子, 高山努, 関根勉, 工藤博司

テクネチウム錯体の画像診断薬への応用の観点から, 生理活性分子との連結基を導入した salen 型二官能性配位子が注目されている。salen 型二官能性配位子がニトリドテクネチウム(V)錯体をつくると, エクアトリアル平面に対して連結基がニトリド配位子と同じ方向に向く *syn* 異性体および反対方向に向く *anti* 異性体が生成する。異性体の選択的合成のためには, 生成比を決定する要因の解明が重要である。本研究では, 架橋アルキル鎖に置換基を導入した salen 型配位子をもつニトリドテクネチウム(V)錯体の *syn/anti* 異性体生成比に及ぼす置換基および反応溶媒の影響を検討する。

salen 型配位子として, 架橋アルキル鎖にベンジル基をもつ H₂bzsalpn, *p*-ニトロベンジル基をもつ H₂nbzsalpn および *p*-アミノベンジル基をもつ H₂abzsalpn を用いた。それぞれの配位子と原料錯体 Tc^VNCl₂(PPh₃)₂ を CH₂Cl₂ 溶媒中および DMSO 溶媒中で 2 時間, 室温で攪拌した。*syn/anti* 異性体生成比は, 反応混合物のシリカゲル TLC(アセトン/CHCl₃=1:4(v/v))上の放射能分布から決定した。

生成する TcN(bzsalpn), TcN(nbzsalpn)および TcN(abzsalpn)は配位子はエクアトリアル位に 4 座配位する四角錐型構造である(図 1)。各錯体の *syn/anti* 異性体生成比を表 1 に示す。CH₂Cl₂ 溶媒中ではすべての錯体で *anti* 異性体の生成比が大きい。また, DMSO 溶媒中での異性体生成比は, TcN(bzsalpn)ではわずかに *anti* 異性体が大きいのにに対し, TcN(nbzsalpn)と TcN(abzsalpn)では *syn* 異性体が大きい。この結果は, 極性の小さい CH₂Cl₂ 溶媒の異性体生成比に及ぼす影響が小さく, ニトリド配位子と salen 型配位子の側鎖との立体反発が強く影響することを示唆する。一方, 極性が大きい DMSO 溶媒中での nbzsalpn および abzsalpn との反応では, ベンジル基上の極性置換基(-NO₂, -NH₂)が DMSO 分子を介してニトリド配位子と結びつき, *syn* 異性体が優先的に生成すると解釈できる。

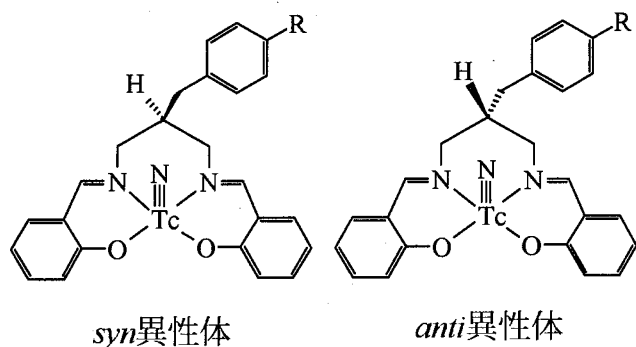


図 1. 錯体の構造: TcN(bzsalpn), R=H; TcN(nbzsalpn), R=NO₂; TcN(abzsalpn), R=NH₂

表 1. 各錯体の *syn/anti* 異性体生成比

	CH ₂ Cl ₂	DMSO
TcN(bzsalpn)	42/58	49/51
TcN(nbzsalpn)	43/57	65/35
TcN(abzsalpn)	43/57	58/42

Substituent and solvent effects on the *syn-to-anti* formation ratio of nitrido technetium(V) complexes with salen type bifunctional ligands.

○YUSE, K., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., KUDO, H.

トリチウム水溶液中で誘発された脂質過酸化に対する 茶カテキンの抑制効果

(静岡大理・放射研¹、静岡県大・環境研²)

○久保田理世¹、竹内悠也¹、奥野健二¹、吉岡寿²、吉岡潤江¹

【はじめに】

細胞膜を構成する脂質の過酸化は、DNA損傷と同様に生体に大きなダメージを与える。当研究室では、これまで⁶⁰Coガンマ線照射によって引き起こされる脂質過酸化に対する、茶カテキンの抑制効果について調べてきた。今回は、トリチウム水中でのベータ線による影響を同様な手法で調べた。⁶⁰Coガンマ線照射装置の構造上、調べることが出来なかった温度依存性についても、精度良く調べることが出来た。この研究は、放射線の生体影響とその防御に関して、基礎的な知見を与えると考えられる。

【実験】

脂質の過酸化及び茶カテキンの抑制効果を調べる手段としてスピンプローブ法を用いた。細胞膜のモデルとしては単膜リポソームを用いた。卵黄レシチン(Egg PC)にスピンプローブとして16-doxylstearic acid (16-NS)を加え、リポソーム懸濁液を調製した。この溶液にトリチウム水および種々の濃度の茶カテキン(epigallocatechin gallate(EGCg))を加え、キャピラリーに採取し、末端を溶解して封じた。キャピラリーを恒温槽に入れて25(室温)、37、45℃で一定時間反応させた後、室温でESR測定を行った。脂質過酸化の度合いは、16-NSのESR強度を指標とし、未照射の場合を100%として、強度の時間変化から推定した。

【結果および考察】

Fig.は16-NS強度の、照射時間及び温度に対する依存性を調べたものである。脂質の過酸化はEGCgの有無に関わらず、温度の増加とともに促進されたが、同じ温度であるならば、EGCgは脂質の過酸化を抑制した。過酸化の開始剤となるのは、水の放射線分解で生じるOHラジカルであると推定されるが、何故このような温度依存性を示すかについては、膜モデル型を使って考察した。

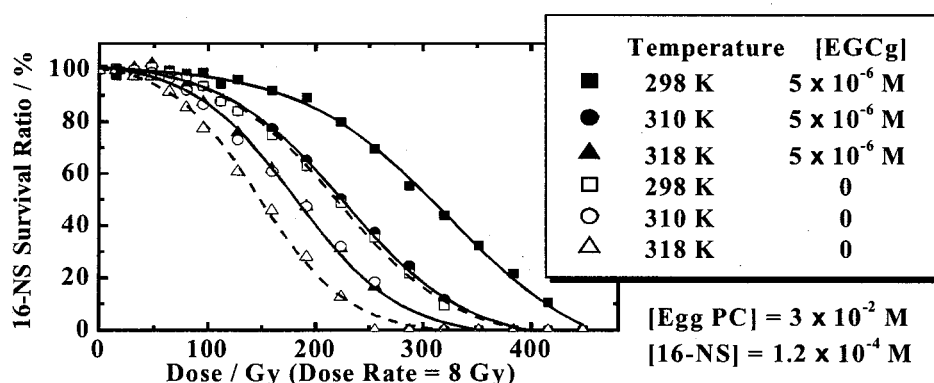


Fig. The temperature dependency of the reaction rate

Inhibiting Effect of Tea Catechin on the Lipid Peroxidation Induced in Tritiated Water

KUBOTA, M., TAKEUCHI, Y., OKUNO, K. YOSHIOKA, H., YOSHIOKA, H.

植物中のホウ素の即発 γ 線ドップラー 広がり法による追跡

(大同工大¹・国際基督教大²・原研東海³・九州沖縄農研⁴・IAEA⁵)

○酒井陽一¹、久保謙哉²、松江秀明³、松永俊朗⁴、米沢仲四郎⁵

1. ホウ素が植物において必須元素であることが示されたのは 1923 年である。以来、ホウ素の過剰的および欠乏的供給による植物生育の良否の農学的・生物学的観察を主とする研究が行われてきた。1990 年代より、ホウ素の生理学的・生化学的役割を分析化学的手法 (¹¹B-NMR 法など[1]) により解明する研究が進展している。

演者らは ¹⁰B(n, α)⁷Li 反応でホウ素から生成する ⁷Li から放出される 478keV の即発 γ 線のドップラー広がり、種々の系におけるホウ素の状態分析に応用することを検討してきている[2]。この γ 線は、核反応に伴う反跳により運動している ⁷Li から放出されるため、ドップラー広がりをもって測定される。この広がり具合は周囲の元素組成と密度によって影響を受けるので、ホウ素あるいはホウ素の周辺環境の非破壊状態分析が可能となる。我々は、ドップラー広がり具合を減速定数として数値化することに成功した。今回この手法を、ダイズ、リンゴなどの植物試料に応用し、ホウ素の状態を非破壊的に探ることを試みた。

2. 植物試料は栽培したもの、市販のものを用いた。即発 γ 線の測定は日本原子力研究所の JRR-3M の中性子ビームガイドに設置された即発 γ 線分析装置[3]を用いて行った。

3. 測定されたリンゴ試料のドップラー広がり線形を図 1 に示す。横軸のドップラーシフトの 0 は、478keV に対応する。これらの線形は我々が構築した解析法[4]により処理され、減速定数が求められた。減速定数は ⁷Li の減速の時定数の逆数である。新鮮果肉と乾燥果肉において、それぞれ、 1.14 ± 0.14 、 $1.48 \pm 0.07 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であった。新鮮果肉の減速定数はホウ酸の水溶液のものに近い値である。新鮮果肉の重量の 16% となった乾燥果肉においては、減速定数の上昇が観測されており、ホウ素化合物の凝集、あるいは周辺物質の密度の増加によるものと思われる。ホウ素濃度も同じ測定結果から求めたが、それぞれ、 6.5 ± 0.1 、 $25.1 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。

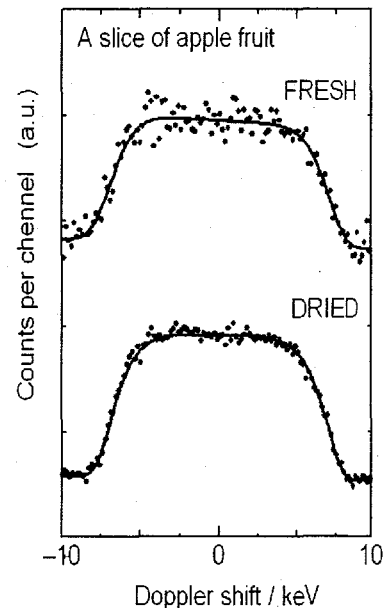


図 1. リンゴ果肉 (青森県産ふじ) 試料の即発 γ 線ドップラー広がり線形: F:新鮮, D:乾燥, D/F=0.16 (重量比)

- [1]. 松永俊朗、石井忠: 季刊肥料、**96**, pp.64-70 (2003); [2] 酒井陽一: ぶんせき、pp.19-24, No.1 (2004); [3] 米沢仲四郎: 分析化学、**51**, pp.61-96 (2002); [4] M. K. Kubo, Y. Sakai: J. Nucl. Radiochem. Sci., **1**, pp.83-85 (2000).

Study of boron in plants using Doppler broadening of prompt γ -rays

SAKAI, Y., KUBO, M. K., MATSUE, H., MATSUNAGA, T., YONEZAWA, C.

医療用小型サイクロトロンでの放射化とPET薬剤中の
放射性副生成物の分析

(名大院・医、長寿研¹、名大病院²) ○望月真吾、緒方良至、
簔野健太郎¹、阿部潤一郎¹、伊藤健吾¹、西野正成²、宮原洋

<はじめに> 医療用小型サイクロトロンを用いたPET(positron emission tomography)薬剤製造では、サイクロトロンが放射化する。このため、定期的にサイクロトロンを交換する際の従事者の被曝と廃棄物管理が問題となる。また、放射性副生成物がPET薬剤に混入する可能性がある。そこで、交換部品とPET薬剤および薬剤合成に用いたカラムに含まれる放射性核種を分析した。

<実験方法> サイクロトロンの交換部品 (^{11}C , ^{15}O , [^{18}F]-FDG, [^{18}F]-FDOPA 製造に用いたターゲットウィンドウなど)、 $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ 反応で [^{18}F]-FDG を製造する際のターゲットの [^{18}O]H $_2$ O、PET 薬剤 ([^{18}F]-FDG 溶液)、 [^{18}F]-FDG 合成カラムを HPGe γ 線検出器で測定した。得られた γ 線スペクトルから核種と放射エネルギーを分析した。 [^{18}F]-FDG 溶液は、 $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ 反応 (20 μ A, 60 分照射) および $^{20}\text{Ne}(d, \alpha)^{18}\text{F}$ 反応 (30 μ A, 90 分照射) で製造したものを測定した。

さらに、 [^{18}O]H $_2$ O、 [^{18}F]-FDG 溶液中の ^3H を液体シンチレーションカウンタで測定した。

<結果および考察> 図1に、 $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ 反応に用いたターゲットウィンドウの γ 線スペクトル測定例を示す。ターゲットウィンドウの材質はハーバーホイルで、18MeV陽子の20 μ A、60分照射を約80回繰り返したものである。 ^{48}V , ^{51}Cr , ^{52}Mn , ^{54}Mn , ^{56}Co , ^{57}Co , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{95m}Tc , ^{96}Tc , ^{184}Re が認められた。

^{11}C , ^{15}O , [^{18}F]-FDG ($^{20}\text{Ne}(d, \alpha)^{18}\text{F}$)、 [^{18}F]-FDOPA の製造に用いたターゲットウィンドウでは、 $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ 反応で検出された核種のほか、 ^{22}Na , ^{46}Sc , ^{65}Zn が検出された。同じターゲットウィンドウの材質でも、製造する核種により生成核種は異なった。一部のターゲットウィンドウでは、他の文献で報告されていない ^{60}Co が検出された。

$^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ 反応による [^{18}F]-FDG 製造では、陽子照射後の [^{18}O]H $_2$ O に、 ^{46}Sc , ^{47}Sc , ^{48}V , ^{51}Cr および ^3H が、合成に用いたカラム中に、 ^{46}Sc , ^{47}Sc , ^{48}V , ^{51}Cr , ^{56}Co が検出された。特に、カラムで回収された放射性副生成物の多くは、強塩基性陰イオン交換樹脂で検出された。再利用のため蒸留した [^{18}O]H $_2$ O でも、 ^3H が検出され、照射後と蒸留後の [^{18}O]H $_2$ O で検出された ^3H は、150~180 [kBq/mL]であった。しかし、 $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$ 反応で製造した [^{18}F]-FDG 中には、 ^{18}F 以外の核種は検出されなかった。

今後、照射後の [^{18}O]H $_2$ O に含まれる放射性副生成物の薬剤合成過程における収率および検出された放射性副生成物の生成反応について検討する。

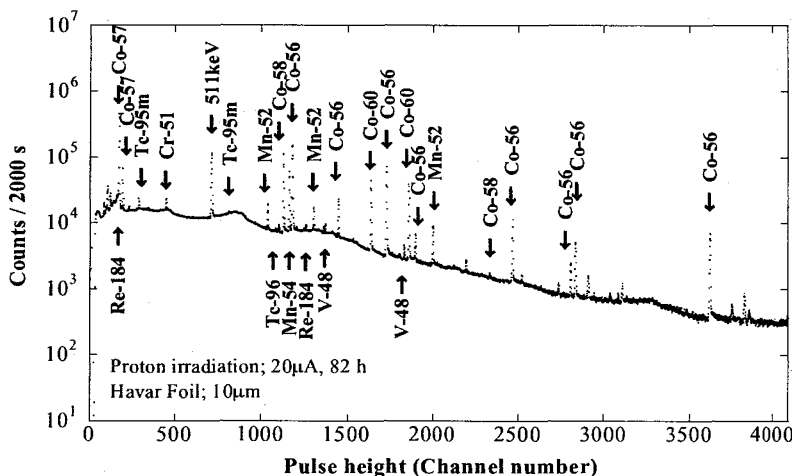


図1 ^{18}F -FDG用ターゲットウィンドウの γ 線スペクトル測定結果

Analysis of the radionuclides induced in a medical cyclotron and the radioactive by-products in radiopharmaceuticals for positron emission tomography (PET)

MOCHIZUKI, S., OGATA, Y., HATANNO, K., ABE, J., ITO, K., NISHINO, M., MIYAHARA, H.

マウス体内での Ra 同位体 (Ra-224, Ra-223) とその娘核種の生体内分布
 (金沢大医) 鷺山幸信、佐々木潤、小川大介、天野良平
 (東北大金研) 三頭聰明

【はじめに】 α 線放出核種利用内部放射療法 (Radionuclide Therapy) の利点は α 線特有の短飛程・高 LET という性質による腫瘍細胞への高い殺細胞効果、正常組織に対する被ばくの低減、 β 線放出核種よりも少ない放射エネルギーでの治療にある。さらに最大の利点は壊変系列を有することである。 α 線放出核種を腫瘍部位に特異的に集積させることができれば、腫瘍組織上で直接娘核種を生成する in vivo ジェネレーターとしての利用が可能であり、複数 α 線の放出による治療効果の増大が期待できる。われわれは前回の討論会において転移性骨腫瘍治療剤として ^{227}Th ($T_{1/2}=18.72\text{d}$) と骨親和性のキレート剤である EDTMP との錯体を合成し、動物実験の結果から ^{227}Th の選択的骨集積および娘核種 ^{223}Ra ($T_{1/2}=11.435\text{d}$) の高い骨内保持を報告した。本実験ではさらに ^{223}Ra 以降の娘核種 ^{211}Pb ($T_{1/2}=36.1\text{m}$) がどれだけ保持されるのか検討した。Ra の持つ高い骨集積性と娘核種の骨内保持に影響を与える因子を確認するために本実験では ^{223}Ra ならびに同じ壊変様式を示すトリウム系列核種 ^{224}Ra ($T_{1/2}=3.66\text{d}$) を用い、娘核種 ^{211}Pb , ^{212}Pb の骨内保持率を比較検討した。

【実験】 ^{223}Ra は親核種 ^{227}Ac ($T_{1/2}=21.77\text{y}$) と平衡状態にあるものから化学分離を行い生理食塩水溶液とした。 ^{224}Ra は 20 年以上使用していない ^{232}Th ($T_{1/2}=1.405 \times 10^{10}\text{y}$) から化学分離を行い生理的食塩水溶液とした。Ra 溶液を ICR 系 8 週齢雄マウスに尾静脈投与し、 ^{223}Ra 群では 3 時間、2 日、7 日後に、 ^{224}Ra 投与群では 2 日後に解剖し、各組織 (血液、肝臓、腎臓、脾臓、大腿骨、頭頂骨) を摘出した。組織は重量測定後、 γ 線スペクトロメトリーを行い、各組織への Ra の取り込み率 (%dose/g) を求めた。Pb 同位体の骨内保持率は、大腿骨の解剖直後からの経時的 γ 線測定により、Pb 放射能の成長と減衰を解析することで求めた。

【結果と考察】 Ra は骨に対し選択的に集積し、 223 , ^{224}Ra 同位体間の集積の違いは見られなかった。投与後初期から経時的に軟組織からの Ra の早いクリアランスが観測されたが、骨での取り込み率は一定であった。 ^{211}Pb は ^{223}Ra 投与後 2 日で約 78% と高い保持率を示したのに対し、 ^{212}Pb は ^{224}Ra 投与後 2 日で約 40% であった。また、Ra 投与後の経過時間が長期化するほど骨内保持率は上昇した。Pb 元素の持つ骨親和性や、Po 同位体の半減期が非常に短いことから、Pb の骨内保持には希ガス元素の Rn の半減期が重要であることが確認された。 ^{211}Pb の場合親核種の ^{219}Rn の半減期が短いことが骨からの遊離を少なくしていると考えられる。さらに Pb 保持率の時間依存性が見られたことから Ra の骨内への mineralization が示唆される。この結果は ^{227}Th -EDTMP を転移性骨腫瘍治療に用いる際に、 ^{223}Ra 以下の娘核種が高い割合で長期間骨に保持され、その結果高い線量を腫瘍に対して照射できる可能性を支持している。

Biodistribution of ^{224}Ra and ^{223}Ra and retention of its progeny nuclides, ^{212}Pb and ^{211}Pb .

Washiyama, K., Sasaki, J., Ogawa, D., Mitsugashira, T., Amano, R.

パイ中間子原子から放出される電子 X 線の

エネルギーシフトの原子番号依存性

(阪大院理¹ 金沢大院自然² 京大炉³ 高エネ研⁴ 金沢大理⁵
筑波大化学⁶ 金沢大LLRL⁷)○杉浦啓規¹, 二宮和彦¹, 笠松良崇¹, 菊永英寿², 木下哲一², 谷勇氣¹, 長谷川浩子¹, 八津川誠¹, 高宮幸一³, 佐藤渉¹, 松村宏⁴, 吉村崇¹, 横山明彦⁵, 末木啓一⁶, 浜島靖典⁷, 三浦太一⁴, 篠原厚¹

[はじめに]

低エネルギーの負パイ中間子は、原子核のクーロン場に捕獲され、負パイ中間子原子を生ずる。負パイ中間子は捕獲後、パイ X 線や Auger 電子の放出により脱励起する。さらに、Auger 過程後の電子再配列によって電子 X 線(いわゆる特性 X 線)も放出する。負パイ中間子は電子の約 270 倍の質量を持つので原子軌道は電子よりも原子核に非常に近くなり、核電荷を強く遮蔽するため、負パイ中間子原子から放出される電子 X 線のエネルギーは捕獲原子(原子番号 Z)の特性 X 線のエネルギーよりも Z-1 の原子の特性 X 線のエネルギーに近い。本研究ではパイ中間子原子形成時の原子状態解明のためにパイ中間子形成時に放出される電子 X 線のエネルギーを測定した。ここでは Z-1 特性 X 線からのエネルギーシフトの Z 依存性について議論する。

[実験]

実験はKEK-PSの $\pi\mu$ チャンネルで行った。4つのプラスチックシンチレーションカウンターからなるカウンターテレスコープで負パイ中間子の静止イベントを取り出し、それと同期する3台のGe検出器のシグナルをリストモードで収集することで相関測定を行った。前回のセットアップ[1]を改善し、時間あたりの入射する負パイ中間子は4倍となった。ターゲットはMoからPbまでの11元素の金属板もしくは酸化物粉末を用いた。また、基礎データとして同一のセットアップを用いて原子のZ-1をターゲットとした特性X線のエネルギーを⁵⁷Co線源をもちいた光子イオン化実験で測定し、パイ中間子原子からの電子X線とZ-1の特性X線の差をエネルギーシフトとした。

[結果：考察]

図1にエネルギーシフトの依存性を示す。エネルギーシフトは原子番号が大きくなると減少する傾向にある。負ミュオンに対する過去の実験[2]では測定された原子番号範囲は異なるが負パイ中間子原子と反対の傾向が報告されている。また、電子X線のピーク幅は特性X線よりも広がっており、様々なパイ中間子の準位において電子X線は

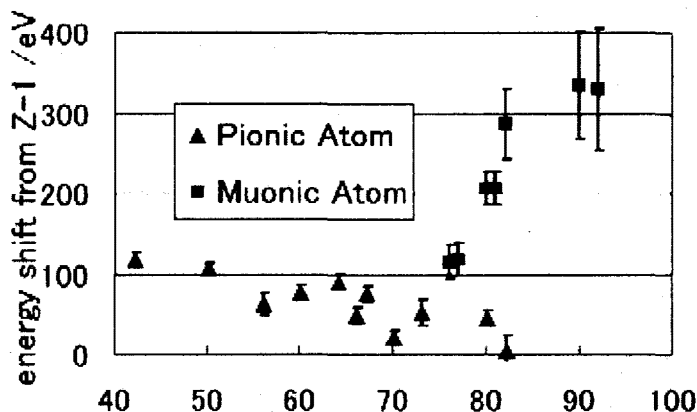


図1.パイ中間子原子のエネルギーシフト

放出されていると考えられる。エネルギーシフトの大きさから電子X線放出時の負パイ中間子の準位や中間子原子の電子状態について考察する予定である。

参考文献 [1] 二宮 他, 第 47 回放射化学討論会 1P17(2003) [2]H.Schneuwly et al., Phys. Rev. A 22, 2081(1980)

Atomic Number Dependence of the Energy Shifts of Electronic X rays from Pionic Atoms

SUGIURA, H., NINOMIYA, K., KASAMATSU, Y., KIKUNAGA, H., KINOSHITA, K., TANI, Y., HASEGAWA, H., YATSUKAWA, M., TAKAMIYA, K., SATO, W., MATSUMURA, H., YOSHIMURA, T., YOKOYAMA, A., SUEKI, K., HAMAJIMA, Y., MIURA, T., SHINOHARA, A.,

降水中の短寿命宇宙線生成核種検出の試み

(¹金沢大院自然、²金沢大理、³金沢大 INET)○桑原雄宇¹、田中究²、
村田祥全³、井上睦夫³、小村和久³

【はじめに】

一次宇宙線と大気主成分である N、O 及び Ar の核破砕反応により多くの宇宙線誘導放射性核種が生成する。これらのうち比較的長半減期の ⁷Be 及び ²²Na は大気や水循環のトレーサーとしてすでに利用されている。しかし、半減期 1 日以下の宇宙線誘導核種の測定は困難なことからほとんど研究されていない。極低バックグラウンドβ線検出器を用いて 200-300 l の降水試料で ²⁴Na(半減期 14.96 h)を検出したとの報告はあるが¹⁾、トレーサーとしての応用はされていない。本研究では 30-50 l の降水試料を用い、迅速化学分離による短寿命宇宙生成核種の検出を試みた。

【実験方法】

迅速に多量の雨水を採取するために雨樋の利用を考え、屋上に降った雨 30-50 l を大型バケツに採取した。採取後直ちに陽イオン交換樹脂(POWDEX-PCH)・陰イオン交換樹脂(POWDEX-PAO)を 10 l 当たりそれぞれ 4 g 加えて 30 分間攪拌することにより目的核種を捕集した。この樹脂をポリ袋またはプラスチック容器に封入し、尾小屋地下測定室に設置した相対効率 90%ないし 93%の同軸型 Ge 検出器を用いてγ線測定を行った。

【結果・考察】

2004 年 8 月 17 日の降水から得られたγ線スペクトルを Fig.1 に、検出された核種のピークエネルギーを Table 2 に示す。これまでに検出された短寿命宇宙線生成核種は ²⁴Na、²⁸Mg(半減期 20.9 h)、³⁸S(170.3 m)、³⁸Cl(37.2 m)、³⁹Cl(55.6 m)である。²⁴Na は比較的検出し易く、濃度は 0.11-0.36 dpm/l であったが、他は激しい降雨で迅速分離ができた時にのみ検出された。生成量が多い半減期 53.3 日の宇宙線生成核種 ⁷Be とこれら核種の放射能比を用い雨源の高度の情報など様々な情報を得る可能性について検討して発表する。

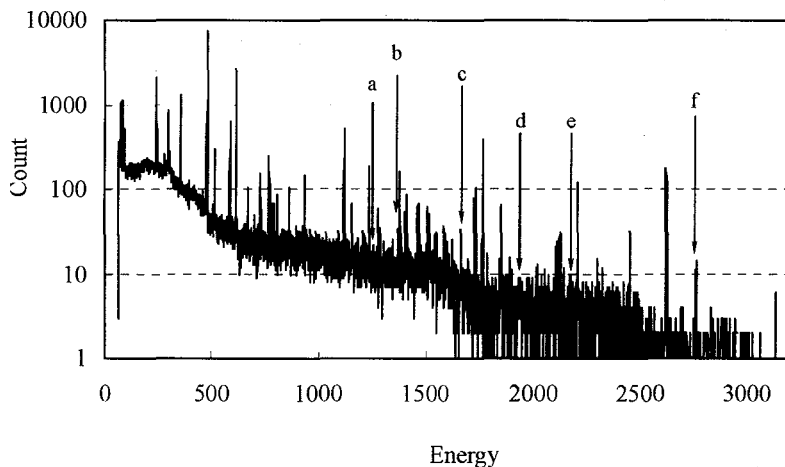


Fig.1 γ-ray spectrum of 17-Aug.-2004 rainwater

Table 1 Characteristics detected cosmogenic nuclides with short half-lives

	Energy (keV)	Nuclide
a	1267.2	³⁹ Cl
b	1368.6	²⁴ Na
c	1620.3	²⁸ Mg
d	1941.9	³⁸ S
e	2167.4	³⁸ Cl
f	2754.0	²⁴ Na

【参考文献】

1) W.Rödel, Sodium-24 produced by Cosmic Radiation, Nature, 999-1000(1963)

Detection of short-lived cosmogenic nuclides in rain water

KUWAHARA, Y., TANAKA, K., MURATA, Y., INOUE, M., KOMURA, K

玉川温泉産北投石の成長速度の推定

(日大文理) ○齊藤 敬, 永井 尚生

【 緒言 】

秋田県玉川温泉や台湾の北投温泉では、北投石と呼ばれる含鉛重晶石 (Ba(Pb)SO_4) が温泉沈殿物として生成することが知られている。これらの北投石にはバリウムとともにラジウムが濃縮・共沈している。そこで、北投石中のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 等を深さ方向に調べれば、半減期の違いにより北投石の生成速度および生成年代を知ることができる可能性がある。

本研究では生成・採取した時期のわかっている玉川温泉の北投石中のラジウム同位体およびその娘核種の放射能を測定し、北投石の成長速度と生成年代の推定を行った。

【 試料・実験操作 】

試料 玉川温泉産北投石

Hokutolite A, B: それぞれ 1953-81, 1981-1990 年に赤増池に設置・回収したもの

Hokutolite C: 1960 年に毒水吸込口にて採取されたもの (新生北投石)

実験操作

Hokutolite A, B は彫刻刀で 0.05 - 0.3 mm 間隔で薄く削り出し、4-8 層に分けた。Hokutolite C は北投石の析出した表層のみを削り出した。それぞれの試料は、ガンマ線スペクトロメータで ^{226}Ra 、 ^{228}Ra および ^{228}Th の娘核種のガンマ線を測定し定量を行った。

【 結果と考察 】

Hokutolite A, B のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ($^{228}\text{Ac}/^{214}\text{Pb}$)、北投石の表面からの深さ、玉川温泉水中の SO_4^{2-} 濃度¹⁾ および年代との関係を表した図を Fig. に示す。これより、北投石中のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ は、表層から深層方向に指数関数的に減少していた。また、1973 年頃より玉川温泉水の SO_4^{2-} 濃度は大幅に変動しているが、北投石中のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ も同様に 1973 年頃を境に変動していることがわかった。そこで、1973 年前後で北投石の平均堆積速度を求めると、1973 年以前では 0.059 - 0.076 mm/y、1973 年以降は 0.14 - 0.19 mm/y となった。

さらに、北投石表面のラジウム

同位体の放射能比と玉川温泉水中のラジウム同位体の放射能比 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ との関係と比較したところ、北投石生成当時の放射能比とよく一致していることが確認された。

【 参考文献 】

1) Y. YOSHIKE, *Geochem. J.*, **37**(6), 649-663 (2003)

Estimating growth rate of hokutolite from Tamagawa hot spring

SAITO, T., NAGAI, H.

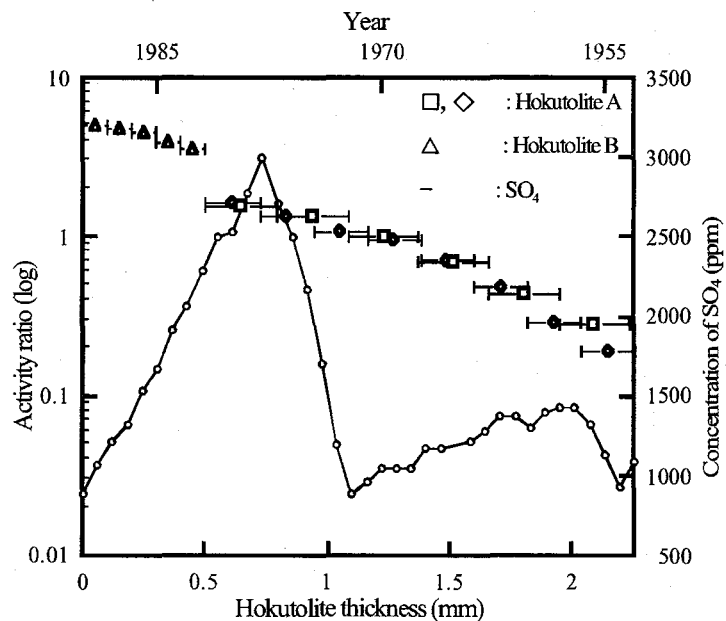


Fig. Activity ratios of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ along the depth from the surface and concentration of SO_4^{2-} in Tamagawa hot spring water¹⁾.

山形県金丸地域で掘削されたコアにおける ウラン系列核種

(¹産総研 地質調査総合センター)

○金井 豊¹・上岡 晃¹・関 陽児¹・内藤一樹¹・渡部芳夫¹

【はじめに】

ウラン U-238 はそれを親核種とした壊変系列を作っており、環境中のウラン系列核種の挙動に関しては、ウランの地球化学や特に放射性廃棄物のナチュラルアナログ研究の観点から、近年重大な関心事となっている。堆積物ならびに環境水中のウラン系列核種の挙動は、岩石-水反応、吸着-脱着反応などと複雑に絡んでおり、フィールドでのウラン系列核種挙動の実態把握は様々な地質環境を評価する上で非常に有用である。

山形県と新潟県の県境付近に位置する金丸地域は、ウラン鉱微探査地域として昭和 30 年代から調査されてきたが、当時はウランの存在量についての検討が中心であった。そこで演者らは、堆積層中におけるウランの保持・移動挙動に関する検討を行うため、堆積岩露頭と周りの水系、ボーリングで得られたコアならびに地下水などを調査し、そこでのウランとウラン系列核種の挙動を検討してきた。今年の年会ではウラン鉱微露頭における堆積物中のウラン系列核種についての検討結果を報告した。本発表では、ボーリングで得られたコアならびに地下水などのウラン系列核種についての調査結果を報告する。

【試料採取法と分析方法】

当地域は、白亜紀の岩船花崗岩類の上に、新第三紀の釜杭層（主としてアルコーズ質砂岩・礫岩）と上位の下関層（泥岩・ベントナイト層）などが堆積している。ボーリングは、2002 年に金丸地区の”H露頭”の北東の山腹にて 37.5m (No. 1)、30.0m (No. 2) の深度まで行われた。コアの深度 10-12m の部分を観察によって特異的な部分を 2cm 幅で試料採取した。また、2002 年 11 月に孔底深度 30m のストレーナー仕上げ孔井（地下水位は地表から約 5m）の深度 10 および 20m の 2 箇所を採水した。また、周辺域の河川水のウラン濃度調査やメンブランフィルター・限外濾過膜を用いた形態別ウランの分析も予察的に行った。

【結果と考察】

No. 1 コアの深度 10-12m の部分はウランの濃集部分で、最大 2.3Bq/g の濃度があった。U-238-U-234-Th-230 の関係から堆積物中のウランは一部溶出しているもののほとんどが濃集沈殿していることが判明した（図 1 参照）。一方、深度 10m の地下水で低ウラン、深度 20m で高ウランという結果が得られた（図 2 参照）。U-234/U-238 放射能比、Th-230/U-234 放射能比のプロットから、ウラン低濃度となる上層では U-234 に比べ Th-230 が多いことが判明し、コアでの分布と考え合わせると、ウランの吸着が起こっている可能性が考えられる。

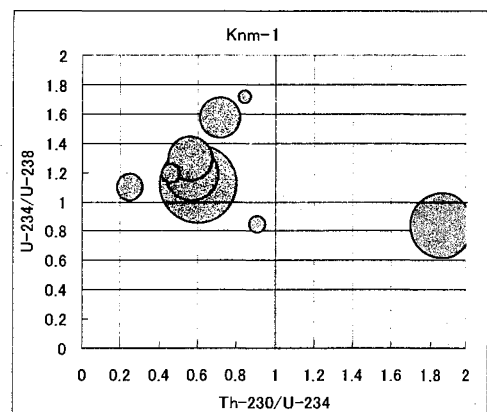


図 1 No. 1 コア中のウラン量（円の相対的大小）と U-238 - U-234 - Th-230 放射能比

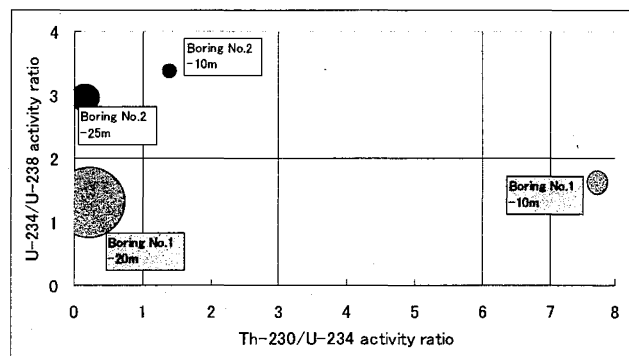


図 2 地下水中のウラン量（円の相対的大小）と U-238 - U-234 - Th-230 放射能比

Behavior of uranium series nuclides in core samples in Kanamaru area, Yamagata Prefecture.

○ Kanai, Y., Kamioka, H., Seki, Y., Naito, K. and Watanabe, Y. (AIST, Geological Survey of Japan)

(Sr,Ca)RuO₃ の⁵⁷Feメスバウアースペクトル

(東大院工¹, Palacy大学², Hebrew大学³) ○野村貴美¹, Radek Zboril²,
Miroslav Mashlan², Alexandre Rykov¹, Israel Felner³

1. はじめに; ペロブスカイト酸化物CaRuO₃とSrRuO₃は同じ化学的・構造的性質を有するが、磁氣的性質が異なるため興味を持たれている。CaRuO₃ (Ru⁴⁺, 4d⁴:t_{2g}⁴e_g⁰, S=1) は、30 mK まで常磁性といわれていたが、最近、87K以下で短距離的な磁気秩序またはスピングラス的な挙動を示すと報告されている¹⁾。鉄をドーブしたCaRu_{1-x}Fe_xO₃ (x≤0.15) は 純粋な CaRuO₃と同じTcを示すが、Feをドーブすると強磁性的になると言われる。

Sr²⁺とCa²⁺イオンは、ともに同じ電荷を持つので、異なる磁氣的性質を示す直接的な原因にはならない。これらメスバウアースペクトルの測定をおこなった結果を報告する。

2. 実験; Ca/Srの異なる(Ca,Sr)RuO₃に⁵⁷Feを1%または2%ドーブした試料はゾル・ゲル法で作製した。メスバウアースペクトルの低温測定には、10Kまで冷却できるクライオスタットを使用した。

3. 結果; 図1は、SrRuO₃に1%⁵⁷Feをドーブして測定したメスバウアースペクトルである。これは、SrRuO₃はTc=165K以下で強磁性的になることを示す。2%⁵⁷Feをドーブしても、全く同じスペクトルが得られた。室温でのアイソマーシフトは0.45mm/sで、Fe³⁺の状態に近いが、電子の一部は酸素イオンを通じてRu⁴⁺と混成していると考えられる。Fe³⁺とすると低スピンRu⁵⁺が出現するはずである。

(Sr_{0.5}Ba_{0.5})RuO₃、BaRuO₃に1%⁵⁷Feドーブした試料では16Kの低温測定でも磁気分裂は認められなかった。(Ca_{1-x}Sr_x)RuO₃では、Srの含有量が増加するとTc温度が上昇し、x=0.6, 0.8で、それぞれ77 Kおよび106Kで磁気分裂が現れた。CaRuO₃では、常磁性ピークに重なって磁気分裂ピークが77K以下で認められ、温度上昇による内部磁場の減少はSrを含む酸化物の特性と比べ少なかった。

[1] I. Felner, U. Asaf, I. Nowik and I. Bradaric, Phys. Rev. B 66, 054418 (2002)

[2] I. Felner, and U. Asaf, Physica B 337, 310 (2003)

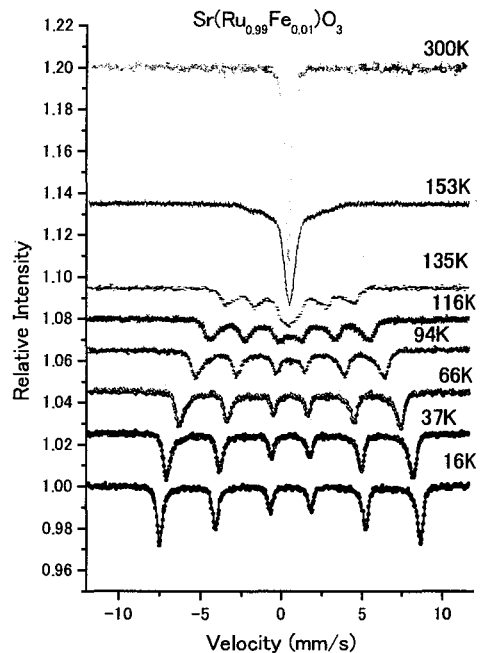


図1 1%⁵⁷Feドーブした SrRuO₃メスバウアースペクトル

二核化配位子を用いた $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 混合原子価状態における電子状態に及ぼす陰イオンの影響

(九大院理) ○山本昌彦、速水真也、前田米蔵

【序論】七座配位子 {Hbpmp=2,6-bis[bis(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenol} を用いた二核鉄錯体は中心鉄原子が Hbpmp のフェノール基と二つのカルボン酸のカルボキシル基で架橋されていて、二価、三価の状態をとる混合原子価錯体である。このような錯体の中心鉄原子間の電子移動速度は架橋配位子として用いるカルボン酸の種類、錯体の陰イオンの種類等により様々に変化する。本研究では架橋配位子として β -phenylpropionic acid (ppa) を用いて陰イオンの異なる混合原子価 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ 錯体 $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ppa})_2](\text{BF}_4)_2$ (1)、 $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ppa})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)、

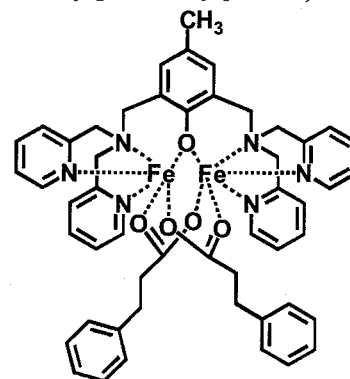


Fig. 1 Structure of $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ppa})_2]^{2+}$

$[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ppa})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)、 $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ppa})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) を合成し、錯体の原子価状態に及ぼす陰イオンの影響についてメスバウアースペクトルにより観測を行った。

【結果と考察】合成した錯体の 80 K でのメスバウアースペクトルには陰イオンが BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- の錯体 1、2、3 では Fe^{II} と Fe^{III} に帰属される 2 組のダブルットピークがそれぞれ 1 : 1 の割合で観測された。温度の上昇に伴いこれら Fe^{II} と Fe^{III} のピークは相互に近づいていくが 295 K でも錯体 1、2、3 ではまだ Fe^{II} と Fe^{III} に帰属される 2 組のダブルットピークが観測された。一方、陰イオンが BPh_4^- の錯体 4 (Fig. 2) では 80 K においても完全に Fe^{II} と Fe^{III} に帰属されるピークは観測されず、また 295 K では 1 組のダブルットピークしか観測されなかった。このピークのアイソマーシフトは 0.66 mm s^{-1} であり、 Fe^{II} と Fe^{III} のアイソマーシフト値の中間値をとっている。このことは 80 K、295 K において錯体 4 の中心鉄原子間の電子移動速度はメスバウアーの観測時間よりも速くなっていることがわかった。

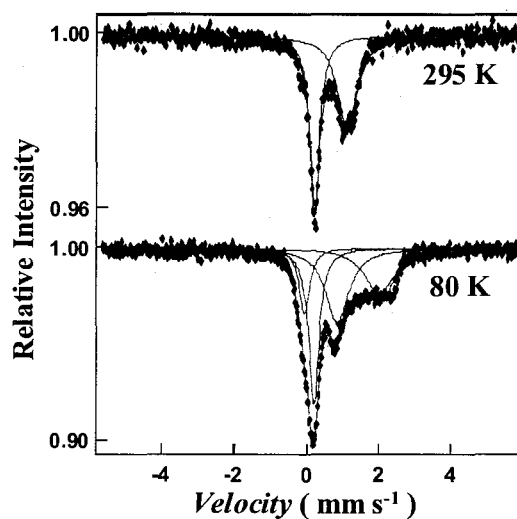


Fig. 2 Mössbauer Spectra of $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ppa})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Influence of counter anions on the rate of electron transfer in mixed-valence complexes $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{ppa})_2]\text{X}_2$

○YAMAMOTO, M., HAYAMI, S., MAEDA, Y.

Mössbauer resonance absorption in FePS₃ single crystal

(FePS₃ 単結晶におけるメスバウア吸収強度)

Hisakazu MURAMATSU and Satoshi TANAKA

Faculty of Education, Shinshu University, Nagano, 380-8544 Japan

Introduction: We have already reported a large deficit in absorption on Mössbauer spectrum taken with a single crystal of siderite, FeCO₃, which shows antiferromagnetic behavior below 38.3 K. When the states $|I=3/2, m=-3/2\rangle$ and $|I=3/2, m=1/2\rangle$ cross and are mixed, and two of the absorption lines, $(m=-1/2 \leftrightarrow m=-3/2)$ and $(m=-1/2 \leftrightarrow m=1/2)$, merge into one single line at 30.5 K, we have observed a large misfit[1]. The deficit in absorption was explained as an interference of the two transition amplitudes corresponding to the two lines that occur at the same energy. Such a coherence effect is known in quantum optics as EIT (Electromagnetically Induced Transparency). As to a large deficit of absorption of 25% in FeCO₃ without any external magnetic field, a possible explanation would be the existence of inhomogeneities or imperfection in the mineral siderite (FeCO₃) inducing a mixing interaction. For the single crystal of FeCO₃ synthesized in a laboratory, however, it seems so hard to make large single crystal enough to be used as an absorber. Then, we tried to seek another absorber possible to use in the same type of experiment. The only candidate we found so far was a single crystal of FePS₃. In this report, we describe the result of our trials using this crystal.

Experimental: We used a single crystal of FePS₃, which was supplied from Prof. H. Sakai of Konan University, as an absorber in the Mössbauer effect measurements. The single crystal of FePS₃ was synthesized by solid phase reaction in the vacuum-shielded quartz tube including the mixture of stoichiometric amounts of high-purity elements at 700 °C for 1 month. The compound FePS₃ is one of a class of lamellar materials with crystal structure of the CdCl₂ type, having the monoclinic crystal structure, space group C2/m. Single crystals of FePS₃ form thin flakes where the larger dimensions defined ab-plane. Since the direction of the hyperfine magnetic field is parallel to the axis defined by EFG, *c* axis, all measurements were made with the gamma-ray parallel to the *c* axis, i.e. the direction perpendicular to the ab-plane. The Fe nuclei in this material experience EFG, which produces a quadrupole splitting of the nuclear excited state levels. Below the Néel temperature of 126 K, the Mössbauer spectrum of FePS₃ consists generally of six absorption lines due to its antiferromagnetic behavior. For the case of the geometry having the gamma ray parallel to *c* axis, however, only four lines will be observed because the $\Delta m=0$ transitions will not occur.

Results and discussion: From a series of measurements using FePS₃ absorber, we found that two of four absorption lines coincide, but being substantially different from the case of FeCO₃; two absorption lines of $(-3/2, -1/2)$ and $(1/2, -1/2)$ coincide in FeCO₃, and $(-3/2, -1/2)$ and $(-1/2, 1/2)$ in FePS₃. No matter how two absorption lines are just colliding closely, as is shown in the energy diagram in FIG.1, two paths in FePS₃ case never interact coherently at all in contrast with those in FeCO₃ case. To observe EIT, we need the two excited states connected to one another in some way. If the levels are not degenerate, as in the case of FePS₃, a small perturbation will not influence them and hence we will not see any EIT. In conclusion, the hyperfine field of FePS₃, which shows a sudden drop to zero in the temperature range of 110-120 K and which is close to its saturation value of about 9T at lower temperature region below 110 K, is not enough to make the absorption lines of $(-3/2, -1/2)$ and $(1/2, -1/2)$ merge into one single line, in order to observe EIT.

References: [1] R. Coussemant *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, No.10, 107601-1~4 (2002).

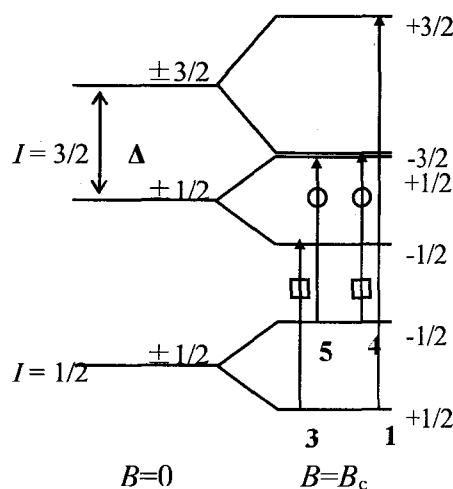


FIG.1. Energy levels of the system as a function of B_{hf}

2次元ポリマー錯体 $\text{Fe}(\text{pz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ の
メスバウアースペクトル

東邦大理○北澤 孝史、松原 融、高橋 正、竹田 満洲雄

現在、温度、圧力、光、磁場等の外部環境の変化により、錯体の中心原子のスピン状態が変化するスピנקロスオーバー挙動について、盛んに研究が行われている。八面体6配位金属イオン Fe^{2+} に平面4配位 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ が架橋配位し、上下に単座配位子のピリジン ($\text{py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) に配位した2次元ポリマー錯体 $\text{Fe}(\text{py})_2\text{N}(\text{CN})_4$ **1** が転移温度 170- 210 K のスピנקロスオーバー錯体であることがメスバウアースペクトル等により明らかにした[1]。さらに、近年、架橋配位子とも成り得るピラジン ($\text{pz} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) を用いることにより、2次元シート間を架橋した3次元構造を持つ錯体 $\text{Fe}(\text{pz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **2** がスピン転移温度が**1**よりも高温側にシフトし、転移温度が室温付近となることが報告されている[2]。今回、文献2とは異なった方法で、 pz を配位子とする錯体について合成を試み、その化合物について同定ならびにメスバウアースペクトルを測定したので報告する。

合成法は、文献1の**1**の化合物の合成法に従い、 py の部分を pz として行った。元素分析およびIRにより、今回合成した化合物は、 pz が架橋配位子となっている3次元ポリマー錯体**2**とは異なり、 pz が Fe^{2+} に単座配位子となった2次元ポリマー錯体 $\text{Fe}(\text{pz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ **3**であることが考えられる。すなわち**3**は $\text{Fe}(\text{py})_2\text{N}(\text{CN})_4$ **1**の py 部位が pz に置き換わった化合物であると考えられる。

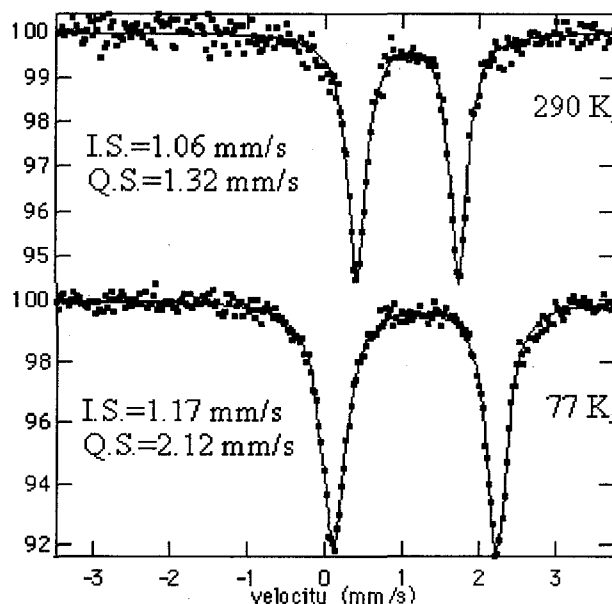


Fig. Mossbauer spectra for $\text{Fe}(\text{pz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

3の ^{57}Fe メスバウアースペクトルをFig.に示す。77 K, 299 K 共に、メスバウアーパラメーターは鉄は+2の高スピン状態であることを示しており、この温度範囲ではスピנקロスオーバー挙動を示さないことがわかる。 pz が単座配位子となることにより、大きくスピנקロスオーバー挙動が変化するものと考えられる。

[1] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki and T. Enoki, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 119.

[2] V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar and J. A. Real, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3838.

^{57}Fe Mossbauer spectra for 2D coordination polymer $\text{Fe}(\text{pz})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$
KITAZAWA, T., MATSUBARA, T., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M

産地を異にする Jarosite とその熱分解生成物の ^{57}Fe メスバウアースペクトル

(東邦大理¹、岡山大名誉教授²、東大院工³) 飯山健史¹、
酒井 均²、野村貴美³、高橋 正¹、竹田満洲雄¹

2004年3月、NASAは火星探査機 Opportunity が Meridiani Planum において火星表面の岩石・土壌の ^{57}Fe メスバウアー分光を行ったところ、鉄の硫酸塩 Jarosite, $\text{MFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (M = K, Na, H₃O) がかなり広い領域に渡って分布していることが明らかになったと報告した。これは火星に水がかつて存在したことを証拠立てるものであり、大きな関心を集めた。しかし、まだその“Jarosite”のメスバウアーパラメーターは未発表である。

このような状況において、地球産の Jarosite のメスバウアーパラメーターを決め、その産地依存性を調べる事は興味深い。また、火星で一度生成した Jarosite が熱変成を受けて他の物質に変化する事も考えられるので、脱水された Jarosite のメスバウアーパラメーターを求める事も重要である。

そこで、阿蘇、茅野、群馬、諏訪、北海道および英国産の Jarosite、 $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを 290 K、193 K (火星温度) および 77 K で測定した。大変興味深い事に、すべての Jarosite において鉄原子に二つのサイトが認められ、ピーク強度の大きい方の存在度は 46~89%であった。存在割合の産地依存性は鉄のサイトに関する情報を与えており今後検討されなければならない。異性体シフトはいずれのサイトも 6 配位の鉄イオンに相当する値を示し、四極分裂は 193 K で、1.28~1.30 mm s⁻¹ (主成分) と 0.89~1.08 mm s⁻¹ (副成分) であった。

空气中 420°Cにおいて脱水した阿蘇産の Jarosite では、異性体シフトは 6 配位の鉄イオンに相当する値を示し、四極分裂の値は 193 K で、0.83 mm s⁻¹ (61%) と 1.44 mm s⁻¹ (39%) であった。これらの値は、単純な $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ や Fe_2O_3 微粒子では説明できない。

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of Jarosites produced in different areas and decomposed thermally

IYAMA, Takeshi; SAKAI, Hitoshi; NOMURA, Kiyoshi; TAKAHASHI, Masashi; TAKEDA, Masuo

二硫化鉄のレーザーアブレーションによって生成した薄膜の
メスバウアー分光法による研究

(東理大理) 横山大輔、並木健太郎、山田康洋

1. はじめに

レーザーアブレーションを用いた蒸着法では、蒸気圧の低い物質でも容易に気化でき、化合物を蒸発試料としてもその組成を保ったまま蒸着できるという特徴がある。また、蒸発試料からの輻射熱の影響がほとんど無いため基板温度を低温に保つことが出来る。一方、レーザーアブレーションによって生成した蒸気には、基底状態の単原子のほかに、大きな並進エネルギーと高い電子励起状態を持った原子やクラスターが含まれているため、その化学反応性も多様性に富むことが考えられる。ここでは、二硫化鉄を蒸発試料として、蒸着に伴う試料の組成変化をメスバウアー分光法によってしらべた。硫化鉄にはいくつかの組成をもった化合物が知られており、メスバウアーパラメーターから容易に生成化学種の帰属を行うことが出来る。

2. 実験

二硫化鉄には天然の黄鉄鉱(パイライト)片を用いた。真空容器中(10^{-5} Pa)に蒸発試料の黄鉄鉱片を保持し、YAGレーザー(NewWave社製TEMPEST 10)の第二高超波(532 nm, 89 mJ/pulse, 5 ns)を凸レンズにより集光して照射し、レーザーアブレーションをおこなった。蒸着基板にはアルミニウムまたはケイ素基板を用い、基板の温度制御は閉サイクルヘリウム冷凍機と抵抗加熱により10~600 Kの範囲で行った。生成した蒸着薄膜は室温で、 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ を線源として透過法によるメスバウアー分光測定を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による薄膜表面の形状観察を行った。

3. 結果と考察

二硫化鉄を蒸発試料としてアルミニウム基板上に蒸着させた試料のメスバウアースペクトルを図1に示す。試料の蒸着量を基板の質量変化から見積もると、 FeS_2 固体に換算して膜厚が $1\mu\text{m}$ に相当する。どちらのスペクトルにも、ダブルット($\delta = 0.27$ mm/s, $\Delta E_q = 0.37$ mm/s)とセクステット($\delta = 0.76$ mm/s, $H = 303$ kG)の2成分の吸収が見られ、それぞれ FeS_2 と FeS と帰属した。蒸着時の基板温度が高温の場合(図1a)には FeS の生成率が大きい、基板温度が低い場合(図1b)には FeS_2 の生成率が大きくなる傾向が見られる。レーザーアブレーションによって FeS_2 をその組成を保ったまま蒸発しても、基板上での凝集過程で蒸気圧の高いイオウの脱離が起き、 FeS が生成しやすくなると思われる。基板温度が高温になるほどこの傾向が強まることが示された。基板温度を更に低温の10 Kにして同様な実験を行ったが、試料生成途中で薄膜の剥離が起こるため統計精度の良いスペクトルを得ることが出来なかった。しかし、10 Kの低温ではより結晶性の高い FeS_2 固体が生成することが示唆される。さらに、シリコンを基板とした測定を行ったが、アルミニウム基板に比べて、 FeS がより生成しやすいことが分かった。

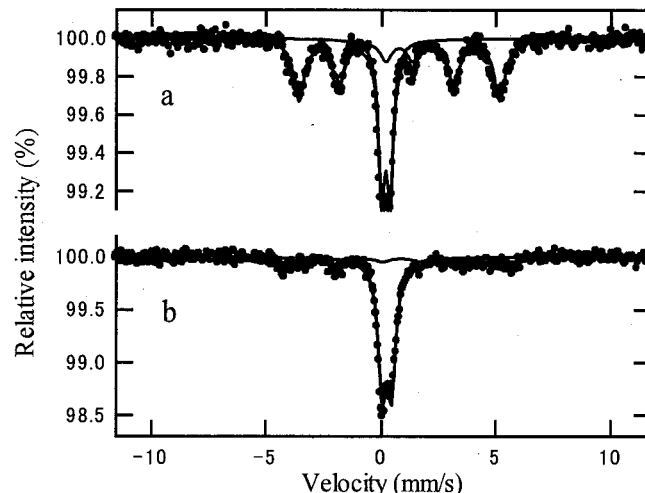


図1 アルミニウム基板上に蒸着した硫化鉄薄膜のメスバウアー分光測定(室温)
蒸着時の基板温度は573 K (a)と298 K (b)

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
(東理大 理) 並木健太郎、横山大輔、山田康洋

[序] レーザーアブレーションで生成する鉄原子を基板上に蒸着することにより、容易に鉄薄膜を生成することができる。通常の抵抗加熱による気化では基底状態の鉄原子が生成するのに対し、レーザーアブレーションでは高いエネルギー（並進エネルギーと電子励起）を持った鉄原子やクラスターが生成するという特色があるため、得られる薄膜にも特異な物性が期待される。これまで、レーザーアブレーションによって生成した薄膜の磁気配向や内部磁場分布に着目して報告してきたが、本研究ではレーザー蒸着時の基板上での化学反応に着目し、Al 基板と Si 基板上に生成した鉄薄膜のメスバウアースペクトルの測定を行った。

[実験] YAG-laser(NewWave, TEMPEST 10, 532 nm, 88.9mJ/pulse, 5 ns)からの光を凸レンズにより集光して、真空容器内 (10^{-5} Pa) に保持した金属鉄片 (^{57}Fe 濃縮) を照射した。レーザー蒸着した鉄原子を Al 基板または Si 基板上に堆積させて薄膜試料を得た。基板の温度は閉サイクル型ヘリウム冷凍機 (Iwatani CryoMini) と抵抗加熱型ヒータを用いて目的とする温度 (10~600 K) に保った。蒸着量はレーザーパルス数で制御し、基板試料の質量変化から見積もり、 $\alpha\text{-Fe}$ 結晶に換算した膜厚みを 5 nm ~ 200 nm の範囲で変化させた。試料のメスバウアースペクトルは室温で、 $^{57}\text{Co/Rh}$ 線源により透過法で測定した。また、薄膜の表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) (HitachiS-5000) を用いて観察した。

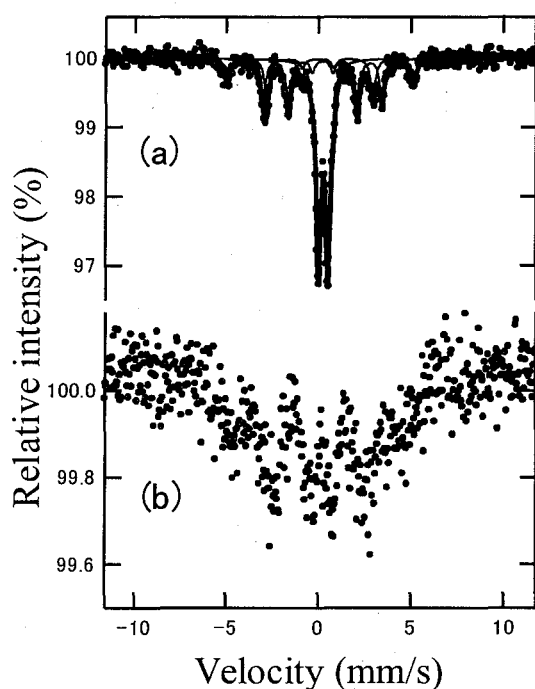


図1 レーザーアブレーションにより、Si基板上に生成した鉄薄膜のメスバウアースペクトル(室温)
(a)基板温度573K (b)基板温度10K

[結果と考察] Al 基板上に 200 nm 程度蒸着した試料では、 $\alpha\text{-Fe}$ による内部磁場 330kG の磁気分裂が見られた。このセクステットの吸収強度比は 3:4:1:1:4:3 となり、鉄核スピンの薄膜面内に配向した。鉄の蒸着量を減少させると小さい内部磁場を持った成分に分布するようになり、 $\alpha\text{-Fe}$ の大きさに分布が見られるようになる。図 1 に Si 基板上に蒸着した試料 (膜厚 30 nm 相当) のメスバウアースペクトルを示す。基板温度が高温(a: 573 K)の試料では、 $\alpha\text{-Fe}$ の成分は全く見られないが、ケイ化鉄による明瞭な吸収が見られる。FeSi はダブルレット、 Fe_3Si は 2 組のセクステットの吸収として観測される。一方、蒸着時の基板温度が低温 (b: 10 K) の場合には吸収強度が減り、統計精度がよくないが、スペクトル上にはケイ化鉄の成分は見られず、小さい内部磁場の分布をもつ $\alpha\text{-Fe}$ と考えられる吸収が観測された。このことから、ケイ化鉄の生成には基板上での熱拡散が重要であることが示された。

Mössbauer Study on Iron films Produced by Laser Ablation

Namiki, K., Yokoyama, D., Yamada, Y.

1,1'-(ビスジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)を骨格とする
多核金錯体の合成と ^{197}Au メスバウアースペクトル
(東邦大・理) ○康 諭基泰、高橋 正、竹田 満洲雄

1,1'-(ビスジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)は二座キレート配位子としても架橋配位子としても働くことが可能である。金錯体としては、これまでに環状構造を持つ金二核錯体 $(\text{dppf})_2\text{Au}^{\text{I}}_2$ や三価の金を中心に持つ $(\text{dppf})_2\text{Au}^{\text{III}}$ などが報告されている。しかし金(I)の多核錯体はあまり知られていない。この研究は dppf を架橋配位子として用いて金(I)錯体の多核化と、 ^{197}Au メスバウアー分光法による電子状態の検討を目的に行った。

$(\text{dppf})\text{AuCl}$ 、 $(\text{dppf})[\text{AuCl}]_2$ をそれぞれ 1,4-ジチアン(dt)、 Na_2S 、 KSCN 、 $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $\text{Ag}(\text{tht})\text{ClO}_4$ 、 $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 、 NaSH と反応させ $[(\text{dppf})\text{Au}]_2(\text{dt})$ 、 $(\text{dppf})\text{Au}_2\text{S}(\text{A})$ 、 $(\text{dppf})[\text{AuSCN}]_2(\text{B})$ 、 $(\text{dppf})[\text{AuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]_2(\text{C})$ 、 $(\text{dppf})[\text{Au}(\text{tht})\text{ClO}_4]_2$ 、 $(\text{dppf})[\text{AuSC}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$ 、 $(\text{dppf})[\text{AuSH}]_2$ を得た。B と $(\text{dppf})[\text{AuCl}]_2$ を反応させ $[(\text{dppf})(\text{AuSCNAu})_2(\text{dppf})]$ を得た。このうち 200 mg Au を含む試料を合成できた A、B、C について ^{197}Au メスバウアースペクトルを測定した。 ^{197}Au メスバウアースペクトルは、原研 JRR-4 の T パイプで中性子放射化して得た $^{197}\text{Pt}/\text{Pt}$ を線源として 12K で測定した。異性体シフト(δ) の値は線源を基準として表した。

得られたスペクトルを図に示す。メスバウアーパラメータを以下の表に示す。 $\delta - \Delta$ の関係からみて、容易にこれらは Au(I)錯体であることが確認できる。また、比較的大きな δ と Δ を持つことはソフトな配位子のリンや硫黄が配位していることにより、共有結合性が比較的大きいことを示している。また A、B は $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{SR}_2)(\text{PPh}_3)]^+$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$) よりも小さいが、C は(P,S)が配位する錯体としては大きな δ と Δ となっている。これらの違いは何によるものか検討しているところである。配位子の影響を考察するため、現在 $[(\text{dppf})\{\text{Au}(\text{tht})\}_2](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[(\text{dppf})\{\text{AuSC}_6\text{H}_4\text{COOH}\}_2]$ の ^{197}Au メスバウアースペクトルの測定の準備をしている。

	δ (mm s^{-1})	Δ (mm s^{-1})
$(\text{dppf})\text{Au}_2\text{S}$	2.98	7.69
$(\text{dppf})[\text{AuSCN}]_2$	3.09	7.86
$(\text{dppf})[\text{AuSC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]_2$	3.62	8.63
$[\text{Au}^{\text{I}}(\text{SMe}_2)\text{PPh}_3]^+$	3.21	8.20
$[\text{Au}^{\text{I}}(\text{SPh}_2)\text{PPh}_3]^+$	3.02	8.02

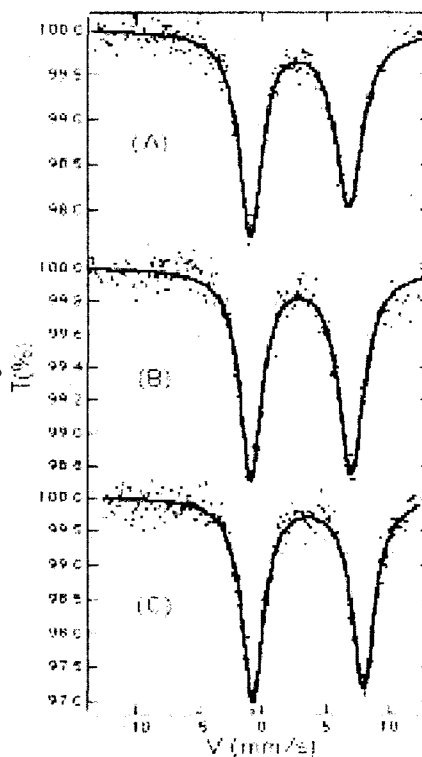


Fig. ^{197}Au Mössbauer Spectra

^{197}Au Mössbauer Spectra for polynuclear gold(I) complexes having
1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene as a bridging ligand
KANG Y., TAKAHASI, M., TAKEDA, M.

ヒ素を含む架橋配位子を用いた環状二核金錯体の合成と電子状態
(東邦大理・RMIT 大・オーストラリア国立大) ○北代邦彦・
高橋正・竹田満洲雄・BHARGAVA, S. K.・PRIVER, Steve・
BENNETT, M.A.

われわれは環状二核有機金錯体の構造と電子状態に興味を持って研究を行なっている。すでにリン原子を含む錯体の電子状態を ^{197}Au メスバウアースペクトルについては報告した。最近ヒ素を含む錯体について研究をはじめた。本討論会では、ヒ素を含む二核金(I)錯体と、その反応生成物ならびに Au_5 クラスターについてのメスバウアースペクトルを報告する。

-78 °Cで Ph_3AsAuBr と2-Br-4-Me- $\text{C}_6\text{H}_3\text{AsPh}_2$ 、または2-Br-3-Me- $\text{C}_6\text{H}_3\text{AsPh}_2$ を反応させて、環状二核金錯体(それぞれMe-up 錯体、Me-down 錯体とする)を得た。Me-down 錯体に Cl_2 、 I_2 を反応させると構造が異なった二核錯体が見られることがわかった。Me-up 錯体を Cl_2 、 Br_2 、 I_2 と反応させると、対応するリン配位子と同じAu(II)二核錯体2a、3a、4aが見られた(Scheme)。2bは対応するリン配位子ではみられない型のAu(I)-Au(III)混合原子価錯体であった。これらの化合物のうち1a、1bについて ^{197}Au メスバウアースペクトルを測定した。

得られたメスバウアーパラメータは1a(Me-up 錯体)では $IS = 4.22 \text{ mm s}^{-1}$, $QS = 8.82 \text{ mm s}^{-1}$ 、1b(Me-down 錯体)では $IS = 4.16 \text{ mm s}^{-1}$, $QS = 8.79 \text{ mm s}^{-1}$ となり、置換されたメチル基の位置による金の電子状態への影響はほとんどみられなかった。一方既に報告されているリンのMe-down 錯体では $IS = 4.67 \text{ mm s}^{-1}$, $QS = 9.81 \text{ mm s}^{-1}$ であり、ヒ素錯体は IS , QS ともにリン錯体よりも小さい値を示した。これは、ヒ素錯体の方がリン錯体よりAu-Pnの結合がイオニックであることを意味しており、P-Au結合と比べAs-Au結合は弱いことがわかった。現在 Au_5 クラスター $[(\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_3\text{AsPh}_2)_4\text{Au}_5](\text{OTf})$ の ^{197}Au メスバウアースペクトル測定を準備しているところである。

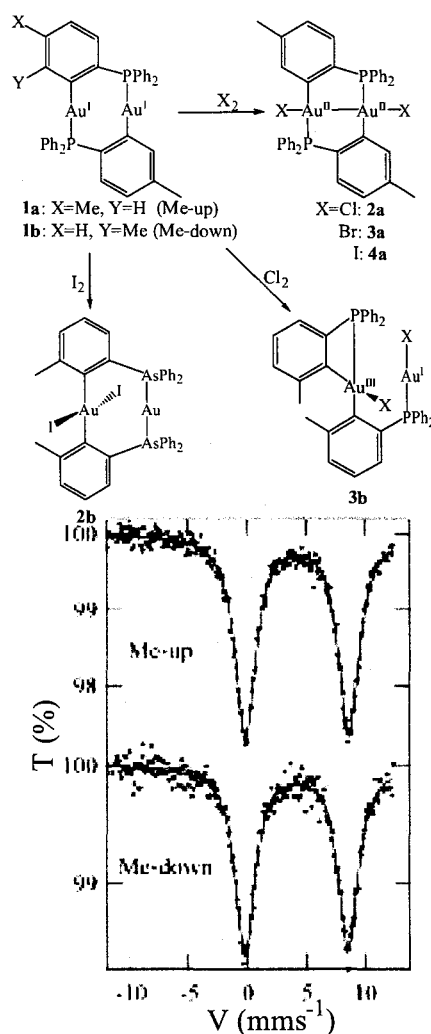


Fig. ^{197}Au Mössbauer spectra for 1a and 1b

Preparation and Electronic States of Dinuclear Cycloaurated Complexes with Arsine-containing Ligand

(Toho Univ., RMIT Univ., Australian National Univ.)KITADAI, K., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M., BHARGAVA, S. K., PREVER, S., BENNETT, M.A.

はじめに

これまでの研究で、ホウバナジン酸塩ガラスではアルカリリッチな低融性ガラスの作成が可能であるとうことを明らかにした。今回の研究では、我々が今まで行った、ホウ素対バナジウムを一定に保ち、リチウムの比を変化させた実験から範囲を広げ、ホウ素、バナジウム、リチウムの3成分すべての比を変化させたV₂O₅-B₂O₃-Li₂O 3成分系ガラスについての実験を行った。この研究は、各成分比を変化させた場合の構造変化を調べることを目的とし、はじめに、XRDを用いたガラス化範囲の特定を行い、その後、IR、メスbauer分光法を用いることによりガラス局所構造について検討した。

実験

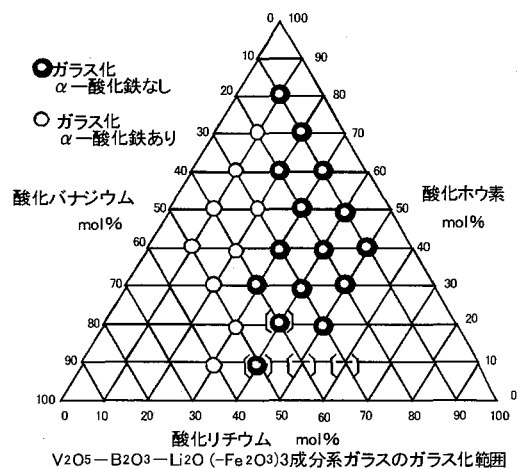
全体で 3g となるように各成分比に合わせ計算した量の、三酸化ホウ素、五酸化バナジウム、炭酸リチウムを、磁性乳鉢を用いてよくすり合わせ混合した。白金るつぼに入れ、1000℃に加熱した電気炉の中で約2時間加熱融解後、アイロンプッシュ急冷法を用い、目的の試料を作成した。得られた試料について、XRDの測定を行った。

作成した試料に対して、全体の10mol%にあたる量のα-酸化鉄を加えたものについて同様に実験を行った。また、これらのα-酸化鉄を加えた試料についてIR、メスbauerスペクトルを測定した。

結果と考察

右図に今回作成したV₂O₅-B₂O₃-Li₂O 3成分系ガラスのXRDを用いて決定したガラス化範囲を示す。酸化リチウムを30mol%~50mol%まで含むような、比較的にリチウム比の高い範囲でのガラスの形成が見られた。さらに、α-酸化鉄10mol%を加えた系ではその範囲に加え、さらに低リチウム側にガラス化範囲が広がった。

現在測定をおこなっているメスbauerスペクトルの結果では、ISについては0.35~0.42mm^s⁻¹の値を、QSについては0.65~1.09mm^s⁻¹の値が得られ、酸化リチウムの組成比のみではなく、酸化ホウ素、酸化バナジウムの組成比にも影響を受けていることが分かった。さらに、IRの結果とも合わせて、比較検討を行っている。



集積型鉄錯体への有機物の包接とメスバウアー分光法による
電子状態の研究

(広島大院理¹、広島大 N-BARD²)

森田高樹¹、○中島 寛²、奥田 勉¹

【はじめに】多孔性集積型錯体はその空孔中に合成溶媒を取り込むことが知られている。特別な場合、配位子そのものを取り込む場合がある。このように集積型錯体は分子ゼオライトとしての応用も期待でき興味深い。本研究では、架橋配位子として、ピピリジン、1,2-ビス(4-ピリジル)エタンを用いて集積型鉄錯体を合成する際、系中に有機物を共存させることによりそれらの包接を試みた。さらに、包接による鉄原子の電子状態の変化をメスバウアー分光法を用いて検討した。

【実験】有機物の包接はビフェニル、2-ニトロビフェニル、ジフェニルメタンを共存させることにより行った。その包接の確認は単結晶 X 線構造解析により行った。構造解析を行った試料についてメスバウアー測定を行った。

【結果と考察】X 線構造解析より Fe-NCS-bpy 錯体では二次元グリッド構造であり、組成式は $\text{Fe}_2(\text{NCS})_4(\text{bpy})_4(\text{biphenyl})_5$ (**1**) であった。Fe-NCS-bpa 錯体でも二次元グリッド構造であり、組成式は $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpa})_2(\text{biphenyl})_2$ (**2**) であった。**1**、**2** とも結晶学的に独立な 2 つの鉄が存在した。Fe-NCSe-bpa 錯体では 1 次元構造であり、組成式は $\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{bpa})_2\text{biphenyl}$ (**3**) であった。この場合、1 種類の鉄が存在した。

これらの錯体の 78K でのメスバウアースペクトルを図に示す。IS 値より全て二価高スピン状態であった。サイト数は構造解析の結果と良く対応していたが、**1** において一番外側のダブルレットが帰属できない。**1**、**2** に関しては多形の可能性も考慮に入れて現在検討中である。**2** では大きな QS 値を持ち、ビフェニルを包接しない二次元グリッド構造の場合の約 2 倍であった。**3** では大変小さな QS 値を持ち、ビフェニルを包接しない $\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{bpa})_2$ の 1 次元構造の値と同程度であった。この結果及び 2-ニトロビフェニル、ジフェニルメタンの結果より、集積型錯体に有機分子を包接することが可能なこと、その結果ホストの鉄原子の電子状態が変わることを示すことができた。

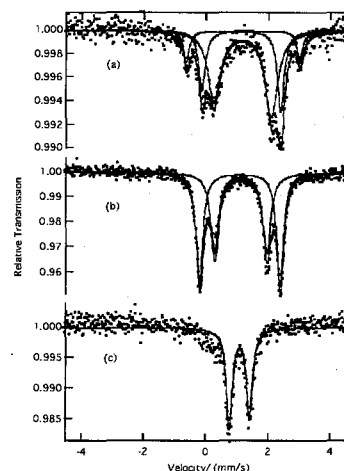


図 (a) $\text{Fe}_2(\text{NCS})_4(\text{bpy})_4(\text{biphenyl})_5$, (b) $\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpa})_2(\text{biphenyl})_2$, and (c) $\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{bpa})_2\text{biphenyl}$ の 78K でのメスバウアースペクトル

Introduction of Organic Compounds to Assembled Complexes and Their Mössbauer Spectroscopic Study

MORITA, T., NAKASHIMA, S., OKUDA, T.

二硫化鉄の中性子インビームメスバウアースペクトル

(国際基督教大¹・理研²・東理大理³・大同工大⁴・都立大⁵・原研東海⁶)
 ○久保謙哉¹、小林義男²、根本祐樹³、山田康洋³、酒井陽一⁴、
 荘司準⁵、米沢伸四郎⁶、松江秀明⁶

1. 粒子ビームを利用して、極端条件(低温、高圧、高荷電状態等)で化学反応を起こさせれば、通常のマクロ量化学操作では生成困難な化学種の生成を期待することができる。さらにインビームメスバウアー分光法によれば、生成した極微量化学種を *in situ* でキャラクタリゼーションすることが可能である。我々は⁵⁷Fe用PPACを使用して、これまでは報告例の少ない中性子捕獲反応によって生成した⁵⁷Feを線源とするメスバウアー分光法を開発し、インビーム分光法のさらなる多様化を試みている。特にこの方法によれば、(n,γ)反応後のhot atom反応生成物を非破壊で観測できる可能性がある。昨年はステンレスと純鉄の金属試料を用いて手法の基礎段階について報告した。今回は半導体である二硫化鉄(FeS₂)をターゲットとして中性子インビームメスバウアースペクトル測定を行ったので報告する。

2. 日本原子力研究所東海研究所の研究用原子炉 JRR-3M の即発γ線放射化分析装置のセットアップを利用して⁵⁶Fe(n,γ)⁵⁷Fe反応(反応断面積 2.6 barn)によって生成した⁵⁷Feの第一励起準位(14.4keV、半減期 98ns)を線源とした。熱中性子強度は $1.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、冷中性子である。検出器はビームに対して横から試料を観測する位置に設置し、照射試料は市販のFeS₂粉末試料を加圧成型し約 0.1 g cm^{-2} 厚とした。ビームと検出器双方に45度対するように配置し、室温で測定した。

3. 二硫化鉄は、Fe²⁺とS₂²⁻がNaCl型の結晶を構成していて、鉄は2価低スピンである。通常の吸収スペクトルには、 $IS=0.303 \pm 0.001 \text{ mms}^{-1}$ 、 $QS=0.618 \pm 0.001 \text{ mms}^{-1}$ というパラメータのダブルレットが観測される(Fig.1a)。これに対して、今回得られた(n,γ)反応後のスペクトルには二成分が観測された(Fig. 1b)。表1に示すように、成分2は親物質と異なるパラメータを示し、(n,γ)反応によって新たに生成された化学種である。ISがほぼ 0 mms^{-1} であることから鉄0価が示唆される。また成分1もISがほぼ 0 mms^{-1} で鉄0価の可能性が示唆されるが、FeS₂のようにイオウが豊富な環境中で鉄0価が主成分になるほど生成するとは断定できない。したがって現在では生成物の同定はできていないが、今後スペクトルの温度依存性を測定するとともに、理論計算を進めて生成物の同定を行う予定である。

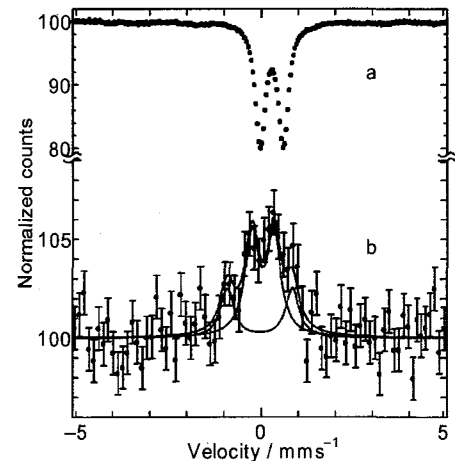


Fig. 1 二硫化鉄の mms^{-1} メスバウアースペクトル。(a)吸収スペクトル。(b)中性子インビームスペクトル(速度軸は符号を反転してある)。

表1. メスバウアーパラメータ

	IS / mms^{-1}	QS / mms^{-1}	相対面積強度
成分1	0.05(4)*	0.59(6)	0.67(9)
成分2	-0.03(7)*	1.75(13)	0.33(8)
吸収法	0.303(1)	0.628(1)	1.0

*符号を反転したものを

A neutron in-beam Mössbauer spectrum of iron disulfide

KUBO, M. K., KOBAYASHI, Y., NEMOTO, Y., YAMADA, Y., SAKAI, Y., SHOJI, H., YONEZAWA, C., MATSUE, H.

^{151}Eu メスバウア分光法および粉末 X 線回折法による蛍石型酸化物の局所構造の研究

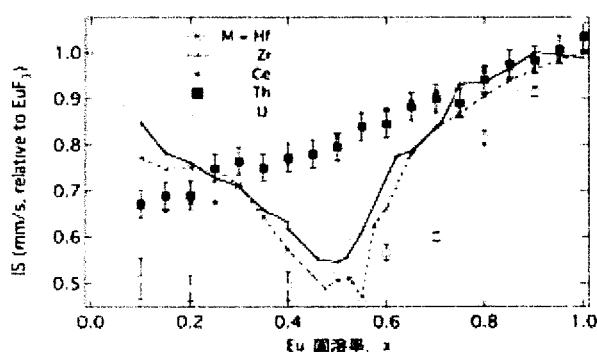
(原研東海) 正木信行、音部治幹、(原研基礎セン) 中村彰夫、
(北大院・理) 土井貴弘、日夏幸雄

序：蛍石型構造酸化物 MO_2 は、金属 M^{4+} の周りに8個のO原子が配位した構造をとり、 M^{4+} を M^{3+} イオンに置換することにより、酸素欠陥型蛍石型構造が生成する。これらの蛍石型酸化物は、 $\text{M}=\text{Ce}, \text{Zr}, \text{Hf}$ のとき、酸素イオン伝導性を示し、酸素センサ、燃料電池などに利用される。また、現在の核分裂燃料である $\text{UO}_2(\text{M}=\text{U})$ の照射後の主な生成相は、主な核分裂生成物である3価ランタノイドにより置換された欠陥蛍石型構造であり、その物性は基礎的、工学的両面から重要である。

本研究で対象とする Eu^{3+} を含む蛍石型酸化物 MO_2 ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}, \text{etc.}$) は、 Eu^{3+} と M^{4+} イオン半径の比により、結晶構造が酸素イオン、金属イオンがランダムに配置した欠陥蛍石型(DF)から、それらが秩序化したパイロクロア構造(P)に変化する。Euを含む酸化物固溶体 $\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}$)を合成し、粉末X線回折によって周期的構造を調べ、さらに ^{151}Eu メスバウア分光法から Eu^{3+} 周囲の局所構造について考察した。

実験：酸化物試料は、一般的な固相反応法により調製した。試料の粉末X線回折パターンのRietveld解析を行い、相の同定、格子定数の決定などを行った。 ^{151}Eu メスバウア分光測定は、 $^{151}\text{SmF}_3$ 線源 (1.85GBq) を使用し室温において行った。

結果： ^{151}Eu メスバウアスペクトルの自然幅は大きいので、得られるスペクトルは幅広の分解能の悪いものであるが、その異性体シフトのEu固溶率(x)に対する変化は、4価金属イオン M^{4+} によって特徴的な挙動を示した。(下図)



IS の値から、 $\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}$ 系では、 $x=0.5$ 近辺で、P 構造を取り、Eu 周りの酸素が8配位であること、また、 $\text{M}=\text{U}$ では、 $x<0.5$ の時、 $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{5+}$ 反応が起きることで、酸素配位数がやはり8であることを明らかにした。

^{151}Eu Mössbauer spectroscopic and powder X-ray diffraction method study on local structure around Eu ions in a variety of fluorite-type structure oxides.

MASAKI, N., OTOBE, H., NAKAMURA, A., DOI, Y., HINATSU, Y.

2,2'-ビピリジルを配位子とするネプツニル(VI)錯体の ^{237}Np メスバウアースペクトルと構造の相関

(東邦大理¹,原研²)○川崎武志¹, 北澤孝史¹, 竹田満洲雄¹,
中田正美², 佐伯正克²

[緒言] ^{237}Np メスバウアー分光法では、異性体シフト δ の分布範囲が自然幅($2\Gamma_{\text{nat}} = 0.07 \text{ mm s}^{-1}$)の千倍以上と大きく、また、線幅が狭いため、四極分裂と磁気分裂を明瞭に観測できる。従って、 ^{237}Np の電子状態に関する情報を得るのに有効であり、原研で、これまで多くの Np 化合物について測定されてきた。しかし、ネプツニルに窒素が配位した錯体については、構造に関する研究が数例報告されているだけで、 ^{237}Np メスバウアースペクトルの測定は、昨年の本発表会で報告した、ネプツニル(VI)に窒素が 1 つ配位した五方両錐形 7 配位錯体 $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2\text{py}]$ (acac = アセチルアセトナト, py = ピリジン)以外にはなかった。本研究では、これまで報告されている窒素配位化合物の中から、既に結晶構造が明らかになっている、窒素が 2 つ配位した六方両錐型 8 配位錯体 $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bpy})]$ ($2,2'\text{-bpy} = 2,2'\text{-ビピリジル}$)¹⁾を合成し、ネプツニルに窒素系配位子が配位した時の Np の電子状態への影響を調べるため、 ^{237}Np メスバウアースペクトルを測定した。

[実験] 合成はグローブボックス中で行った。硝酸ネプツニル(VI) 250 mg を 3 ml のアセトニトリルに溶かした溶液に、2,2'-ビピリジル 0.15 g をアセトニトリル 1 ml に溶かしたものを加え、茶褐色粉末結晶 $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(2,2'\text{-bpy})]$ を得た。粉末 X 線回折で同定した後、 ^{237}Np メスバウアースペクトルを 11, 30, 50 K で測定した。

[結果] スペクトルは四極分裂と磁気分裂によるピークが観測された。また、温度変化によるスペクトルの変化は見られなかった。現在解析中であるが、11 K での異性体シフト δ は $-38.1(2) \text{ mm s}^{-1}$ (NpAl₂ 基準)で、今まで報告された 8 配位のネプツニル(VI)錯体の範囲に収まる。そして、Np に酸素のみが配位したネプツニル(VI)錯体について、ネプツニルの Np=O 距離と δ の間の相関関係が報告されているが、比較すると、前回報告した $[\text{NpO}_2(\text{acac})_2\text{py}]$ と同様で、 δ が僅かに正の方向へ外れた。この原因の一つとして、窒素は酸素よりも電気陰性度が小さいので、ネプツニルに窒素が配位した時の方が酸素のみが配位した時よりも、配位子が Np の 5f 軌道に電子をより多く供与するため、 δ が増加すると考えられる。

1) N. W. Alcock et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1001-1007(1985)

^{237}Np Mössbauer Spectra and Correlation for Neptunyl(VI) Complex Coordinated 2,2'-bipyridyl

KAWASAKI T., KITAZAWA T., TAKEDA M., NAKADA M., SAEKI M.

光応答性酸化鉄微粒子の作製と評価

(慶大理工・KAST*)

○栄長泰明・三上理恵・田口実・山田幸司・鈴木孝治・佐藤治*

【序】 光照射により磁気特性、金属のスピン状態のスイッチングが可能な固体物質の開発が盛んに行われている。このような光スイッチング機能発現のために、これまでにプルシアブルー類似体を基本にした分子設計、分子間相互作用を利用できる配位子を用いる分子設計、などの戦略が用いられてきたが¹、このような光機能をもつ材料開発は限られており、新たな設計指針の提示が必要となっている。このような中、我々は光制御型磁性材料開発の新戦略の一つとして「光応答性分子集合体を利用した光磁性制御」を提示し、そのいくつかの例について報告してきた^{2,3}。本研究では、特に酸化鉄微粒子表面をフォトクロミックなアゾベンゼンで修飾した光応答性磁性微粒子を作製し、その磁性を室温にて可逆に光制御することに成功したので報告する⁴。

【実験】 FeCl_3 を 1,2-propanol 中で加熱還流し、粒系 5nm の酸化鉄微粒子を作製した。この際、n-octylamine, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OAzOOC}_8\text{H}_{16}\text{OH}(\text{Azo})$ をキャッピング分子として用いることで、微粒子 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に光応答性機能を付与した。材料の評価は紫外・可視吸収スペクトル、 ^{57}Fe メスバウアースペクトル、TEM 観察等により行い、磁気特性の評価は SQUID により行った。

【結果と考察】 作製した光応答性微粒子は、平均粒径 5nm であり、低温では強磁性的特性、室温では超常磁性的特性を示すことがわかった。このことはメスバウアースペクトルによっても確認された (図 1)。また、基板にキャストした試料の紫外可視吸収スペクトルにより、アゾ基のトランス-シス光異性化が固体試料においても観測された。はじめに、5K において磁化の光照射による効果を調べたところ、アゾ基の光異性化に伴って、紫外光照射により磁化率が增大し、可視光照射によって減少する磁化の光スイッチングが観測された。この変化は可逆であり、何度もスイッチさせることができる。このことは、光異性化によるアゾベンゼンの双極子モーメントの変化が、微粒子表面におけるスピンの磁気的な相互作用に影響を与えたと考えられる。またこの同様な挙動は、超常磁性である室温においても観測され (図 2)、初めて室温における磁性の光制御に成功した。

【文献】

1. G. Li, T. Akitsu, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12396 (2003).
2. Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3745 (1999).
3. T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato, Y. Einaga, *Chem. Mater.*, **16**, 1195 (2004). など
4. R. Mikami, M. Taguchi, K. Yamada, K. Suzuki, O. Sato, Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2004).

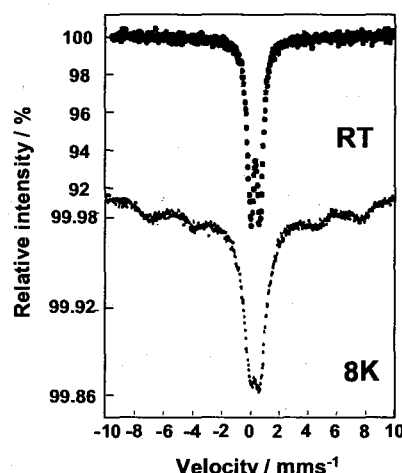


図1 光応答性磁性微粒子のメスバウアースペクトル

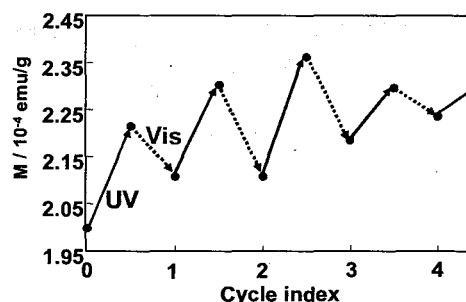


図2 磁化の可逆な光スイッチング (300K)

Photo-controllable Magnetic Iron Oxide Nano-particles

EINAGA, Y., MIKAMI, R., TAGUCHI, M., YAMADA, K., SUZUKI, K., SATO, O.

メスバウア分光及び XAFS による (Y, Zr)-Np-O 系の研究

(原研東海¹、TNS²) ○中田正美¹、音部治幹¹、山下利之¹、
赤堀光雄¹、湊和生¹、本橋治彦²

(はじめに) ホタル石型安定化ジルコニア化合物系は、高い融点や構造の安定性から、原子力分野において核変換ターゲットや廃棄物等に有用であり、また非原子力分野では、酸素センサーなど広い用途を持っている。本研究では、イットリウム安定化ジルコニア中に Np を 5% 及び 20% 加えた化合物を合成し、メスバウア分光及び XAFS 測定を行ったのでその結果を報告する。

(実験) 予め用意した (Y, Zr)O_{2-x} (Y:8%) と 5% 及び 20% 量の NpO₂ をよく混合し、プレス成形した後、約 1500 度、8%H₂/He 気流中で焼成し、(Y, Zr)_{0.95}NpO_{0.05}O_{2-x} 及び (Y, Zr)_{0.8}NpO_{0.2}O_{2-x} を合成した。²³⁷Np メスバウア分光測定は、(Y, Zr)_{0.8}NpO_{0.2}O_{2-x} を測定用試料容器に入れ透過法により、10、50K で測定を行った。XAFS 測定は、試料を樹脂で固化し、高エネルギー加速器研究機構 (PF) で測定した。

(結果) 合成した化合物の粉末 X 線回折測定を行い、単相であることを確認し、さらに 5% 及び 20% Np を加えた化合物の格子定数は、それぞれ約 5.155、5.209 Å であることがわかった。図 1 に、50K で測定した (Y, Zr)_{0.8}NpO_{0.2}O_{2-x} のメスバウアスペクトルを示した。10mm/s 付近に 4 価による吸収が見られ、また、還元雰囲気中で焼成したにもかかわらず、40mm/s 付近に 5 価による吸収が見られた。図 2 に、両化合物の Y、Np、Zr について XANES スペクトルを示した。両化合物間で、スペクトルの形の違いや明確なピークシフトがないことから、それぞれの元素の電子状態には大きな差はないと考えられる。EXAFS スペクトルについては、現在解析中である。

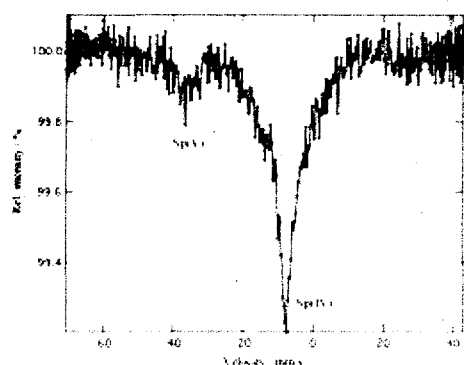


図 1 (Y, Zr)_{0.8}NpO_{0.2}O_{2-x} のメスバウアスペクトル (50K)

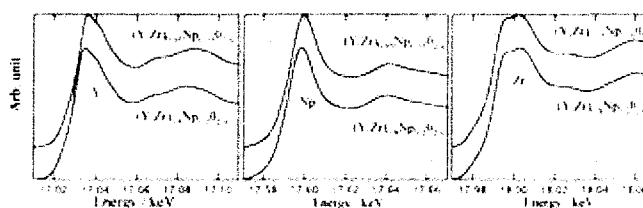


図 2 Y、Np、Zr の XANES スペクトル (室温)

Mössbauer and XAFS spectroscopic studies of (Y,Zr)-Np-O systems

NAKADA, M., OTOBE, H., YAMASHITA, T., AKABORI, M., MINATO, K., MOTOHASHI, H.

原子炉圧気輸送管から放出される放射性核種

(京大原子炉¹、京大院工²、京大工³) 沖雄一¹、尾崎陽²、金藤泰平²、畑祐樹³、高宮幸一¹、柴田誠一¹、山崎敬三¹

【緒言】研究炉においては、排気フィルターに捕集される核種の中に、圧気輸送管(気送管)による照射実験に伴い放出されたものが多くを占めている。この中には、照射カプセルや試料の開封時に発生する放射性ダストなどが含まれるが、その他に、圧気輸送管による圧送の際に放出される放射性エアロゾルが存在する。京大炉においては圧気輸送管より炉内からカプセルを返送する際に複数の放射性核種がエアロゾルまたはガスとしては放出されることが知られている。これらの放射能濃度は小さいが、管理上注意を要すると同時にこれらの核種やエアロゾルの生成起源は非常に興味深い。本報では昨年[1]に引き続き、圧気輸送管より放出される放射性エアロゾルや放射性ガスを捕集し、放射性エアロゾルの粒径などを測定して、放射性核種の起源とその生成に関する考察を行なったので報告する。

【実験】実験は京大炉のホットラボで行なった。京大炉では、カプセルの輸送に圧縮炭酸ガスを用いている。今回の実験では、圧気輸送管 Pn-2 において照射カプセルが管内を返送されホットセル内に放出される際に、メンブランフィルターとチャコールカートリッジなどを用いて放射性のエアロゾル成分とガス成分を分別捕集した。さらにエアロゾルについては迅速な捕集材の交換を意図して設計したジャッキアップ型低圧インパクト(東京ダイレック、LP-2015J)により粒径を分析した。今回さらに正確な粒径測定を行うため、あらかじめラドン娘核種を用いた校正実験を行ってインパクトのノズルと捕集板との間隔を最適化し、捕集板の位置にスペーサを挿入することにより間隔を補正した。また捕集材には、捕集特性が最も良い、グリスを塗布したステンレス薄板を使用した。核種は圧気輸送管の排出口から瞬間的に放出されるため捕集には困難な面があるが、排出口付近に設置した円錐状の捕集器や真空槽等を用いて、効率的な捕集ができるように配慮した。捕集した試料は、Ge 半導体検出器により核種分析を行った。

【結果】図1に捕集された放射性核種の γ スペクトルを示した。放射性エアロゾル、放射性ガスとも多くの核種が検出されたが、いずれもほとんどがFP核種であった。炉心部の圧気輸送管にはAl合金が用いられているため、不純物として含まれるUから圧気輸送管内に反跳によりFP核種が放出されると推定される[1]。フィルター上に捕集された放射性エアロゾルは、FP核種以外に ^{24}Na 、 ^{56}Mn などが認められた。エアロゾルの粒径の傾向は2群に分けられFP核種は $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ に中央径を持ち分散が比較的大きい分布となったのに対し、FP核種以外の ^{24}Na などは、約 $1\mu\text{m}$ に中央径を持つ分布となった。これは2群のエアロゾルの生成機構が異なることを意味している。FP核種以外は、輸送管内のダストの放射化により生成し、FP核種はダストに付着して生成する機構がまず考えられるが、現在のところ明解には説明できない。今回はさらにCPC(Condensation Particle Counter)による放出される CO_2 ガス中のエアロゾル個数の測定もあわせて行っており、これらの結果を含めて総合的に議論する予定である。

【文献】[1] 尾崎 他, 2003 年会・第47回討論会, 2P45.

Radionuclides released from pneumatic tubes in research reactor facilities

OKI, Y., OZAKI, A., KANETO, T., HATA, Y., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S., YAMASAKI, K.

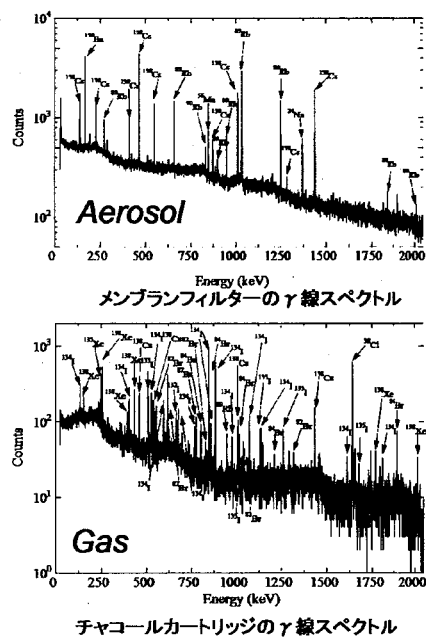


図1 圧気輸送管より放出された核種の γ スペクトル

分級捕集したエアロゾルの放射能

(1熊大院自然、2熊大理) 福田紋子¹、百島則幸²

【はじめに】

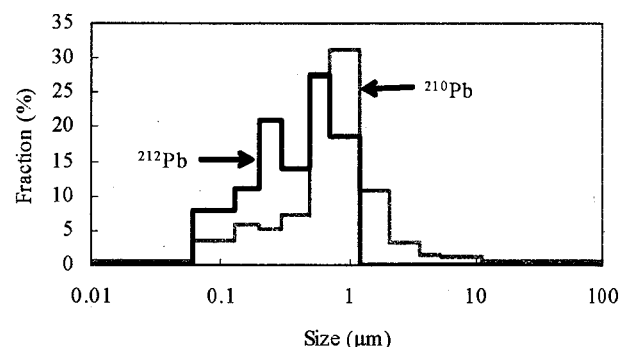
大気エアロゾルの粒径は大気中での挙動を支配する重要な因子である。本研究は、大気エアロゾルを分級捕集し、天然放射性核種の粒径分布および空気力学的放射能中央径を求め、大気エアロゾルにおける放射性核種の挙動を明らかにすることを目的とした。測定した核種は、誘導放射性核種の⁷Be (半減期 53.3 日)、土壌起源核種の²¹⁰Pb (半減期 22.3 年)、²¹⁰Po (半減期 138 日)、²¹²Pb (半減期 10.6 時間) で、同時に SO_4^{2-} の測定もおこなった。

【実験】

熊本大学理学部総合研究実験棟屋上 (地上 35.8 m) にて、テフロンバインダーフィルター (T60A20 直径 80 mm, 東京ダイレック株) を装着した 13 段のアンダーセン型ロープレッシャーインパクター (LP-20, 東京ダイレック株) を用いてエアロゾルを分級捕集した。²¹²Pb、⁷Beは、フィルターをポリ袋で密封して高純度ゲルマニウム半導体検出器 (GAMMA-XTM, EG&G ORTEC) で測定した。その後フィルター上のエアロゾルを湿式分解で溶液にし、²¹⁰Poは銀盤 (直径 25 mm) に電着して、シリコン表面障壁型半導体検出器 (BR-SNA-600,450-100, EG&G ORTEC) で測定した。²¹⁰Po電着後の溶液は約 4 ヶ月間保存しておき、²¹⁰Pbから²¹⁰Poを成長させた。成長した²¹⁰Poを再び銀盤に電着し α 線を測定し、²¹⁰Pbを定量した。 SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ (PIA-1000, SHIMADZU) で定量した。それぞれの粒径分布を対数正規分布と近似することによって空気力学的中央径を求めた。

【結果・考察】

⁷Be、²¹⁰Pb、²¹⁰Poは 1 μm 付近にピークがある分布を示したが、²¹²Pbは粒径が小さい方に広がった分布であった (図 1)。 SO_4^{2-} は⁷Be、²¹⁰Pb、²¹⁰Po、と同様に 1 μm 付近にピークがある分布となった。空気力学的中央径はそれぞれ²¹²Pbが 0.37 μm 、⁷Beが 0.52 μm 、²¹⁰Pbが 0.69 μm 、²¹⁰Poが 0.78 μm 、 SO_4^{2-} が 0.95 μm と求められた。エアロゾルの除去過程には、重力落下、凝集、湿性沈着などがあるが、放射性核種の場合さらに放射壊変が加わる。滞留時間は、これらの除去過程の除去定数の和の逆数と定義される。1 μm 付近のエアロゾルに最も効果的に働く除去過程は湿性沈着であることから、放射壊変定数が湿性沈着の除去定数に比べて小さければ、エアロゾルの滞留時間は湿性沈着が主に支配することになる。⁷Be、²¹⁰Pb、²¹⁰Po、 SO_4^{2-} の粒径分布が似ていることは、これらの放射性核種を含むエアロゾルの滞留時間において放射壊変の寄与が小さいことを意味している。一方、²¹²Pbでは放射壊変の寄与が無視できないため、粒径が小さい方に広がった分布となったと考えられる。

図 1 ²¹²Pbと²¹⁰Pbの粒径分布

Size distribution of radioactivity in aerosol

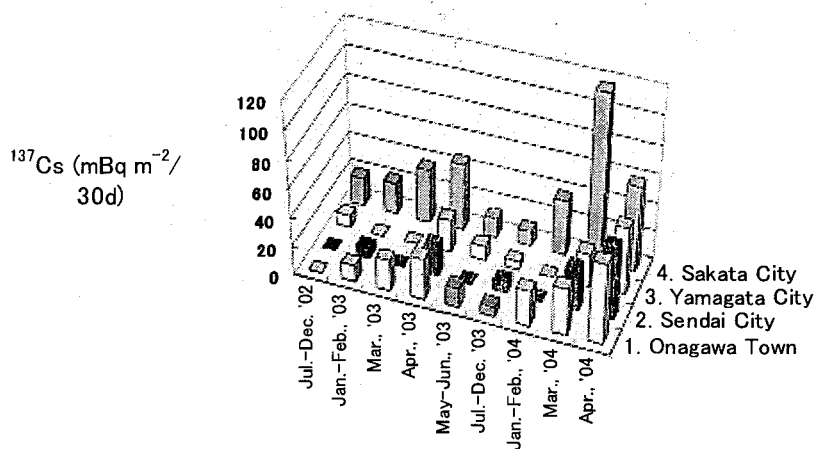
FUKUDA, A., MOMOSHIMA, N.

最近の降下物中 ^{137}Cs と大陸起源エアロゾルとの関連 (3)
 (宮城県原子力セ¹、福岡県保健環境研²、山形大・理³)
 ○石川陽一¹、高橋正弘¹、榎崎幸範²、鈴木利孝³

【はじめに】2000年の春期以降、降下物試料などにアジア大陸からのエアロゾル(黄砂)に伴うと推定される ^{137}Cs が検出されている¹⁾。その起源と発生メカニズムを調べるため、昨年に引き続き我が国の東北地方と福岡県で降下量の地域的分布や大気中濃度の変動を調べた。

【方法】2002年7月以降、宮城県の女川町から山形県の酒田市にかけて、東北地方を東西に横断する位置の4地点にタンクを設置し(1地点当たりの採取面積約 0.35 m^2 前後)、大陸起源エアロゾルの多い時期には頻度を多く(1-2月、3月、4月、5-6月)、また少ない時期(7-12月)には頻度を少なくして降下物(雨水・ちり)を採取した。放射能測定にはGe半導体検出器を用いた。

【結果と考察】図は2002年7月以降の単位面積当たりの ^{137}Cs 降下量を示すが、採取期間の違いを補正するために縦軸を30日間当たりの放射能に換算して示した。 ^{137}Cs 降下量は、太平洋側もしくは内陸部の地点に比べて日本海に面した山形県酒田市では高めの傾向を示し、特に気象庁によって2004年3月11日に酒田市で黄砂が観測されたが、その日を含む採取期間(3/9-4/13)において最大値(約 $120\text{ mBq m}^{-2}/30\text{日}$)を示した。北西季節風が卓越する時期には日本海側の地域は大陸からの大気汚染物質等の影響を受けやすく、以上のことから、大陸において ^{137}Cs を含む土壌粒子が巻き上げられて我が国に到達した可能性が高いといえる。



Deposition of ^{137}Cs in Miyagi & Yamagata Prefs. after July 2002

1) 石川陽一, ほか, 第47回放射化学討論会, 泉佐野市(2003年10月).

^{137}Cs in Recent Fallout Samples in Relation to the Asian Continent Aerosols (3) .
 ISHIKAWA, Y.¹, TAKAHASHI, M.¹, NARAZAKI, Y.², SUZUKI, T.³

つくばにおける大気中 ^{210}Pb , ^{212}Pb , ^7Be 濃度

(国立環境研) 土井妙子 (明治大理工) 佐藤 純

[はじめに]

大気中の ^{210}Pb と ^{212}Pb は、地表から大気中に放出された ^{222}Rn と ^{220}Rn の壊変生成物でエアロゾルに付着して存在している。地表付近の月平均大気中濃度は陸上では各々 $0.1\sim 10\text{ mBq/m}^3$ と $1\sim 200\text{ mBq/m}^3$ の範囲にあり、海上では低い傾向にある。一方、大気中の ^7Be は主に成層圏で大気成分と宇宙線の核破砕反応で生成する。地表付近の大気中の ^7Be 濃度は数 mBq/m^3 程度である。この核種もまたエアロゾル粒子に付着して存在し、圏界面の破れによってできた下降気流により下降し、ジェット気流により対流圏の濃度が増加すると考えられる。本研究では、つくばの大気中の ^{210}Pb 、 ^{212}Pb 、 ^7Be 濃度とその季節変化を観測し気象要因との関係について考察を行った。

[実験方法]

エアロゾル試料は、つくば市の国立環境研究所の建物の地上10mの屋上でハイボリウム・エアサンプラーを使い、 $1\text{ m}^3/\text{min}$ の流速でグラスファイバーフィルター上に吸引し、1987年から1999年まで毎日捕集をおこなった。各フィルターは、39mm径3.2mm厚に加圧成形した。 ^{210}Pb の放射能はLEPSで46.5 keVの γ 線を測定し、 ^{212}Pb と ^7Be はHPGeでそれぞれ238.6 keVと477.6 keVの γ 線を測定した。

[結果および考察]

つくば市における ^7Be と ^{210}Pb の月平均大気中濃度は各々 $1\sim 7\text{ mBq/m}^3$ と $0.2\sim 0.8\text{ mBq/m}^3$ の範囲であった。両核種の大気中濃度は春季と秋季に増加し夏季に低濃度となる「二山型」の変化パターンを示す。両核種の月平均濃度の相関係数は、0.75であり、つくば市における表層大気中の両核種濃度の相関は高い。一方、 ^{212}Pb の月平均大気中濃度は $10\sim 160\text{ mBq/m}^3$ の範囲で、冬季に高濃度となる「一山型」の季節変化を示した。

^{210}Pb 濃度の季節変化パターンは、地表面から発散した ^{222}Rn の一部が大気上層に移送され、低層成層圏に長半減期の ^{210}Pb として滞留し、これが春季に起こる圏界面の破れと春季と秋季にしばしば通過する移動性高気圧による下降気流により対流圏に降下して濃度が上昇すると考えられる。このため、 ^{210}Pb 濃度は ^7Be 濃度と類似した季節変化パターンをとると推定される¹⁾。

一方、 ^{212}Pb 濃度の季節変化パターンは、一般に夜間におこる逆転層の持続時間の季節変化と昼間の混合層の深さによっている。つくばにおける冬季の逆転層持続時間は夏季より長時間続く²⁾。逆転層形成時には地表付近の大気は上層大気と混合が起きないため、冬季は夏季と比較して高濃度になると考えられる。

<参考文献> (1) Sato, J. et al., *Geochem.J.*, **28**, 123-129 (1994) (2) 土井妙子他, 天気, **40**, 827-834 (1993)

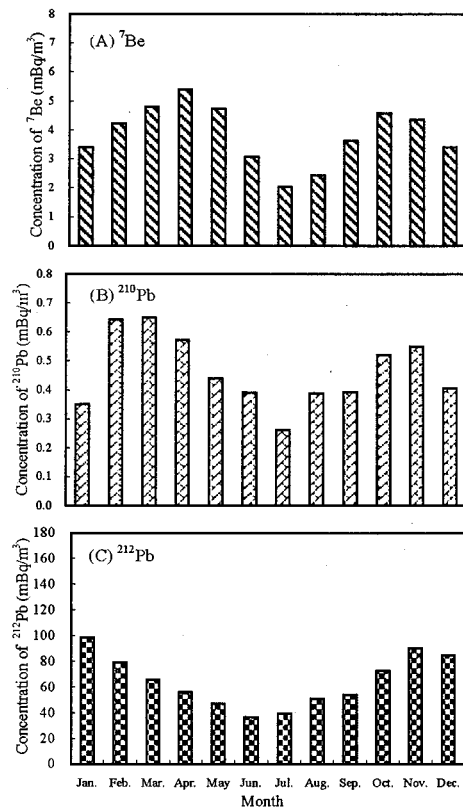


Fig.1 (A) Atmospheric concentration of ^7Be (Monthly averaged values) at Tsukuba from 1987 to 1999, (B) ^{210}Pb from 1987 to 1990 and (C) ^{212}Pb from 1988 to 1999.

Atmospheric concentration of ^{210}Pb , ^{212}Pb and ^7Be at Tsukuba
DOI, T., SATO, J.

水中の環境中性子深度分布

(金沢大学自然計測応用研究センター, LLRL) ○浜島靖典, 小村和久

1. はじめに

環境中性子は、2次宇宙線成分の一つとして1970年代以降よく調べられている。しかし、カウンターを用いた大気中の高度分布は報告されているが、水中深度分布の詳細な報告例は無い。今回金板標的を淡水及び海水中に設置し、生成したAu-198を測定することにより、水中の環境中性子分布を深度分解能、中性子束共に精度よく測定した。この測定は通常しゃへいの測定器では不可能であり、旧尾小屋鉱山トンネル内の地下測定室（水深換算270m）に設置した計10台の高分解能・高効率・極低BGのGe検出器¹⁾を同時に用いる事により、初めて可能となった。

2. 実験

15から27gの金板（0.1mm及び0.7mm厚）10枚を水深0,5,10,15,20,30,50,100,150,200cmに水平に設置した。深度の誤差は、波の影響が無い場合 $\pm 1 \text{ g/cm}^2$ 以下となるようにした。

海水中の照射は能登九十九湾の金沢大学臨海実験所前棧橋（水深約5m）で、淡水中の照射は辰口和気の池中央（水深約6m）で約20日間行った。

照射後試料を1mm厚のCd板で覆い、尾小屋地下測定室に持ち帰り、生成したAu-198の411keVガンマ線を井戸型、同軸型、平板型Ge計10台で約4日間同時に測定した。

金試料中の放射能は全て熱中性子によって生成したと仮定し（反応断面積98.8b）、各深度の中性子束を求めた。検出器の絶対効率の誤差は約10%である。金試料中の熱中性子の自己しゃへい、及び、金の411keVガンマ線の自己吸収も補正した。

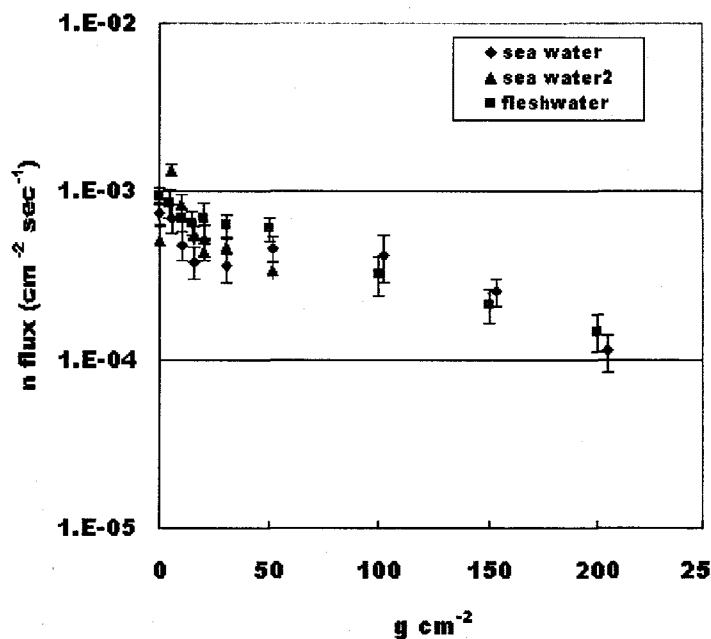
3. 結果と考察

結果を図に示す。図中の誤差はピーク面積の統計誤差のみを示した。絶対値の差は、照射期間中の空気中の環境中性子束強度差に由来する。

淡水と海水を比較すると、0から50g/cm²間が若干異なるが、大きな差は見られなかった。全体的には、水中の環境中性子束は、指数関数的に減少していた。20から30g/cm²付近に不連続があるようにも見られる。複数回実験を行ったところ、深度5g/cm²付近にピークが見られる場合があった。この結果はKastnerらの計算値²⁾とほぼ一致する。水面付近では媒体が空気から水に非連続に変化し、計算では中性子束が、水面で急激に増えた後、水中では減少する。実験では0から10g/cm²付近は波の影響を大きく受けるため、この付近の値にばらつきがあり、0g/cm²の値の相対的な大小により、ピークが現れたり、単調減少したりするように見えるのかもしれない。

[1] HAMAJIMA Y. and KOMURA K., Background components of Ge detectors in Ogoya Underground Laboratory, *J. Appl. Rad. Isotopes*, **61**, (2004)179-183.

[2] KASTNER J, OLTMAN B. G., FEIGE Y., GOLD R., and CONGEL F., Nuclear Radiation Detection for the Natural Environment, *IEEE, Nucl. Sci.* **17**, (1970)144-150.



Depth profiles of thermal neutron flux in water.

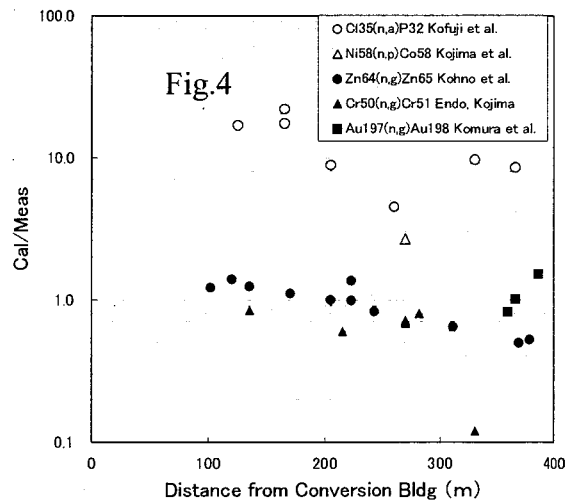
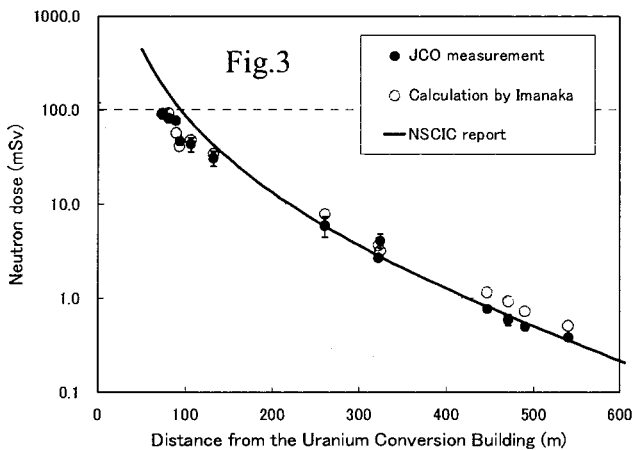
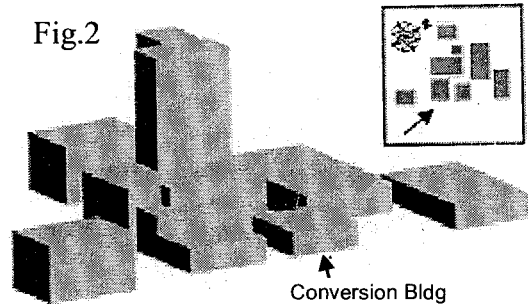
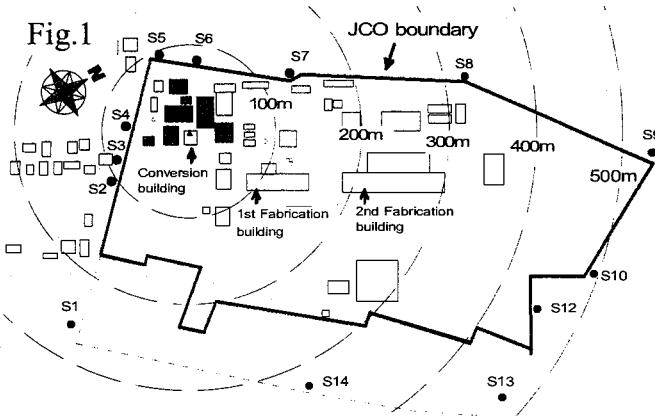
Depth Profiles of Environmental Neutron Flux in Water
HAMAJIMA, Y. and KOMURA, K.

JCO 臨界事故により環境中に漏洩した中性子の挙動再現計算
(京大原子炉) 今中哲二

【目的】東海村 JCO 臨界事故の際に、事故の発生した転換試験棟の壁を透過し環境中に漏洩した中性子について、周辺建物等をモデル化した 3次元輸送計算を行い、JCO 敷地周辺での中性子線量ならびに中性子放射化量を計算した。測定結果と比較しながら計算の妥当性を検証し、最終的には、住宅等ローカルな遮蔽モデルと coupling させる計算を行い、屋内でのエネルギースペクトルと個人被曝量を評価する。

【計算方法】JCO 敷地周辺での中性子線量モニタリング点を Fig.1 に示し、モデル化した転換試験棟周辺建物を Fig.2 に示す。転換試験棟内の沈澱槽の位置に、臨界模擬計算で求めたスペクトルをもつ中性子線源をおき、敷地周辺への漏洩をモンテカルロ計算で追跡した。3次元モンテカルロ計算コードには MORSE-CG と MCNP/4C を用い、断面積ライブラリーには ENDF/B4、ENDF/B6、JENDL3.3 を用いた。

【計算結果】建物外壁材中の水分を 0.1g/cm^3 とし、転換試験棟屋根に 3cm のポリエチレンシートをおいた場合の中性子線量計算結果を Fig.3 に示す。曲線は事故調査委報告 (NSCIC) の値である。Fig.4 には JCO 敷地周辺で得られた放射化量測定値と計算値の比を示す。



Transport calculation of neutrons leaked in the environment by the JCO criticality accident

IMANAKA, T.

バイカル湖の湖底堆積物中ウラン・トリウム同位体

(金沢大・LLRL) 坂口 綾, 富田純平, 山本政儀,

(金沢大・自然) 柏谷健二, (名古屋大・理) 河合崇欣

緒言: ウラン(U)・トリウム(Th)は地球上に広く分布すること、数種の同位体を有し、系列・物理的半減期・起源の違いなどによりその挙動が異なることから、これらの事象を十分に把握することで有用な地球化学的プロキシになると考えられる。特に湖沼堆積物中の化学化石の一つである放射性的ウラン・トリウムは、自生性成分(湖内の溶存体が吸着・沈降した成分)と外来性成分(岩石・土壌由来成分)を有するため、陸域環境変動復元という観点からも、湖沼系におけるこれら元素の堆積挙動解明は重要な意味を持つ。今回は、湖底堆積物中ウランの外来性と自生性成分の識別、逐次抽出法、有機物やBi-SiO₂など他成分との比較から、湖沼におけるウラン・トリウム堆積挙動に関する知見を得ることを試みた。

方法: 研究フィールドは、ウラン濃度・²³⁴U/²³⁸U放射能比が高く、物理・生物データも蓄積しており、基礎検討を行う上で最適であるバイカル湖とした。バイカル湖は世界で最も典型的な内陸性気候を示す地理的条件にあり、堆積物を用いた短期・長期的気候変動解析が注目され日米口などでの共同研究プロジェクトが進められている。2003年8月バイカル湖南盆北部(52°12.035' N, 105°59.045' E, 水深116 m)において、直径5.8 cm長さ約60 cmの堆積物コア、および数地点で湖水(表層、堆積物直上水)採取を行った。堆積物コアは、現場で1 cm間隔に切断し、各試料についてU・Th同位体の化学分離・α線測定、堆積年代解析のためのγ線測定(²¹⁰Pb、¹³⁷Cs法)、粒度測定を行った。更にMortlockの方法(有機物、炭酸塩、Bi-SiO₂、土壌フラクション)とTessierの方法(イオン交換、Fe-Mn酸化物、炭酸塩、有機物、土壌フラクション)の逐次抽出法を用いて、U・Thの堆積物中での存在状態を検討した。湖水試料中のウラン同位体濃度も化学分離・α線測定で定量した。

結果・考察: Fig. 1に、0 - 5cm深さ試料を用いた逐次抽出予備実験の結果を示す。A、BはそれぞれMortlockおよびTessierの方法を用いた結果で、表層ウラン濃度に占める各フラクションの割合と²³⁴U/²³⁸U放射能比(括弧内)を示す。イオン交換的に吸着しているUは検出されなかった。Residueフラクション以外で得た²³⁴U/²³⁸U放射能比(1.8 - 2.0)は、湖水の放射能比(ca. 2.0)とほぼ等しく、湖水中U成分の吸着・沈降成分が約8割占めていることが解った。Thの抽出挙動も考慮し、最終的にはBの手法にBi-SiO₂フラクション抽出を追加した方法を採用することとした。この堆積物コアの体積速度は21.6 mg/cm²/y(excess-²¹⁰Pb法)と推定され、bulk試料の²³⁸U、²³²Th濃度はそれぞれ61.7 - 111.9 Bq/kg、33.7 - 52.2 Bq/kgの範囲で変動している。現在、この堆積物コアの逐次抽出測定結果および他のパラメーターとの検討を進めている。

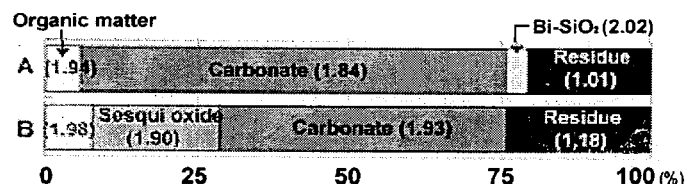


Fig. 1 The result of sequential leaching: uranium contents in surface sediment.

Uranium and thorium isotopes in lake bottom sediment -Lake Baikal-

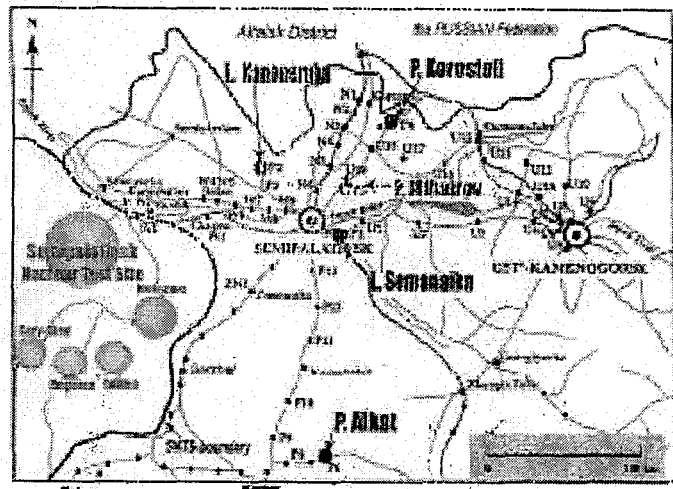
Sakaguchi, A., Yamamoto, M., Tomita, J., Kashiwaya, K., Kawai, T.

異常に高いウラン濃集の湖沼堆積物：
 セミパラチンスク核実験場周辺の幾つかの湖沼

(金沢大・LLRL) 山本政儀, 坂口 綾, (広島大・原医研) 星 正治,
 (札幌医科大) 高田 純, (カザフスタン放医環研) B. I. GUSEV

緒言：旧ソ連のセミパラチンスク核実験場は、カザフスタンのセミパラチンスク市の南西約 100km に位置する旧ソ連最大の核実験場 (面積: $1.85 \times 10^4 \text{ km}^2$; 日本の四国の面積に匹敵) である。1949 年 8 月に最初の核実験が行われて以来 1989 年 10 月に閉鎖されるまで、大気 (87 回)、地上 (26 回)、地下 (346 回) 併せて 450 回以上の実験が実施された。我々は、長期低線量被曝の人体影響評価の観点から、1994 年以降現地を十数回訪れ核実験場内外の環境放射能汚染と周辺住民の放射線被曝線量評価 [レンガを用いた TL 法] を行ってきた。また、その一方で、実験場周辺に点在する湖沼の堆積物コア試料を採取し ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ 濃度の深度分布から降下歴の構築を試みると同時に U 同位体も測定してきた。その結果、U を異常に高く濃集 [250-400Bq/kg] している幾つかの湖沼を見出した。本研究では、周辺土壌、湖沼水の U 同位体組成も含めて、この高い U 蓄積の成因について検討した結果を報告する。

実験方法：右図に示す 5 つの湖沼で内径 5cm、長さ 60cm のアクリル製のパイプを装備した採泥器を用いて 25-40cm 深さの堆積物コア試料を採取し、直ちに 1cm 深さ毎に切断した。乾燥・粉末・均一化後、Ge 検出器で ^{210}Pb , ^{137}Cs を測定した。その後、Pu, U の逐次化学分離を行い、 α 線スペクトロメトリーによりこれら核種の同位体を定量した。また、周辺土壌、及び湖沼水中の U 同位体も同様に測定した。



核実験周辺の堆積物採取の湖及び池

結果：過剰 ^{210}Pb から推定した 5 つの湖沼の堆積速度は 0.038-0.41g/cm²/y であった。L. Kanoneruka と P. Alkat において、特に高い U 蓄積が見出された。湖水の ^{238}U 濃度 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比=A.R) は、それぞれ 9-12mBq/L (A.R:1.43-1.68), 490-580mBq/L (A.R:1.98-2.03) であった。堆積物については、L. Kanoneruka (A.R:1.53-1.90) では、表層 0-1cm で 88Bq/kg, 9-11 cm 及び 17-21cm 深さで 300-400Bq/kg, 一方、P. Alkat (A.R:1.91-2.19) では、表層 (0-2cm) で 160-170Bq/kg, それ以深で 300-350Bq/kg を示した。このような surface で低く subsurface で高い U 集積を示す成因は、主に地下水で供給された U を含む湖沼水の堆積物への浸透、続いての還元境界での U(VI)→U(IV)への還元作用によると考えられる。湖水及び堆積物の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、いずれの湖沼においても 0.046 前後 (天然 U 同位体比) であった。

Anomalously high U accumulation in some pond and lake sediments from areas surrounding the Semipalatinsk nuclear test site

Yamamoto, M., Sakaguchi, A., Hoshi, M., Takada, J., B. I. Gusev

東シナ海産マダコ肝臓から検出される Co-60 について
(水研センター) 森田貴己、藤本賢、西内耕、木元克典
皆川昌幸、吉田勝彦

【緒言】

(独) 水産総合研究センターでは、日本周辺海域(北海道周辺海域、太平洋沿岸海域、東シナ海海域、日本海沿岸海域、北千島・オホーツク海・北海道北部沖合域)に生息する主要海産生物の放射能水準とその経年変化を把握することにより、水産資源の安全性を確認し、不測の事態に備えることを目的として放射能調査を行っている。本調査において昭和 61 年から平成元年の期間中、東シナ海産マダコ肝臓より Co-60 が検出されていた。その後検出されない期間が続いたが、平成 7 年度以降から平成 11 年度を除き、継続して検出されている。本報告では平成 14 年度の調査結果を報告する。また、他海域からもマダコを採集し Co-60 の汚染源に関する考察も行った。

【方法】

東シナ海(2002/9/26, 31.0N, 128.5E 周辺)、愛知沖(2001/9/26)、八代海(2002/7/24)、東京湾(2002/10/15)、有明湾(2003/2/26)においてマダコを採集し筋肉部と肝臓部を分別した後、摂氏 450 度以下で所定の操作により灰化物を調整し分析に供した。核種分析は Ge 半導体検出器を用い、計測時間は、約 32×10^4 秒で行った。

【結果】

東シナ海から採集されたマダコの筋肉から Cs-137(半減期 30.0 年)が、肝臓から Cs-137, Co-60(半減期 5.7 年), Ag-108m(半減期 418 年)が検出された。検出された Cs-137 と Ag-108m の濃度は、我々の過去の調査で得られている結果の変動幅に収まる濃度であった。より短寿命核種の Ag-110m(半減期 250 日)が検出されていないことから、本調査で検出された Ag-108m は、過去の汚染源に由来するものであると考えられる。

愛知沖、東京湾、八代海、有明湾から採集されたマダコの内、愛知沖の試料からのみ低濃度の Co-60 が検出された。これらの測定結果と過去の調査結果を併せた考察から、Co-60 の汚染源は東シナ海方面にあり、日本沿岸にはないと推定された。しかしながら、未だ具体的な汚染源の同定には至っていない。愛知沖産のマダコから検出された Co-60 は、東シナ海から黒潮によって輸送されたと考えられる。本調査において検出された Co-60 の濃度は、食しても人体に全く影響を及ぼす濃度ではない。

Detection of Co-60 in the liver of octopus caught in the East China Sea
MORITA, T., FUJIMOTO, K., NISHIUCHI, K., KIMOTO, K., MINAKAWA, M., YOSHIDA, K.

柏崎刈羽地域の放射性核種分布調査

(新潟県放射線監視セ¹、新潟大理²)

○坂上央存¹、丸田文之¹、藤巻広司¹、殿内重政¹、橋本哲夫²

1. はじめに

新潟県では 1983 年に東京電力(株)柏崎刈羽原子力発電所(1984 年営業運転開始)周辺の環境放射線監視調査を正式に開始した。以来、毎年の調査結果と公衆の被ばく線量の見積りを新潟県原子力発電所周辺環境監視評価会議の評価を得た後、公表してきている。

施設影響の有無を評価する際には、その地域の地質・地形と関連したバックグラウンドレベルの正確な把握が欠かせない。

現在環境試料中に見出される人工放射性核種には ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 Pu 、 ^3H などがあるが、監視調査結果によればこれらの経年変動は(特にチェルノブイル事故以降)横ばいもしくは減少傾向にある。しかし低いレベルながらも個々の試料には特徴的な差異が認められ、それぞれ地域特有の情報を反映している。中でも、柏崎市で採取される陸水中には時折 ^{137}Cs が極微量検出されることがあり、これは河川流域一帯の地質・地形及び気象的影響であると考えられるが、不明な点も多かった。そこでこのことについて、柏崎市の南西部にそびえる米山の地形的特徴に注目して調査した。

2. 実験方法

米山は標高 993m、柏崎平野南西部と高田平野北東部を分けるように位置している。

この米山山麓周辺の地形に注目し、一帯で土壌、河川水、降下物などの環境試料を採取した。土壌試料はコアサンプラーで 5~9 点、河川水は約 50ℓ、降下物は春期に市販のポリタらい(半径 25cm)により 1~3 週間のインターバルで採取した。これらに前処理を施した後、Ge 半導体検出器でガンマ線スペクトロメトリーを行った。採取・前処理・測定の手続きは監視調査と同様、文部科学省マニュアルに準拠した。

3. 結果・考察

米山山麓周辺河川の ^{137}Cs 濃度測定結果を Fig.1 に示す。試料 J が ^{137}Cs 濃度のわずかに高い試料である。この原因として該当河川上流を含む一帯にフォールアウト核種濃度が高い地点が存在する可能性を考え、得られたデータの検討を行ったので報告する。

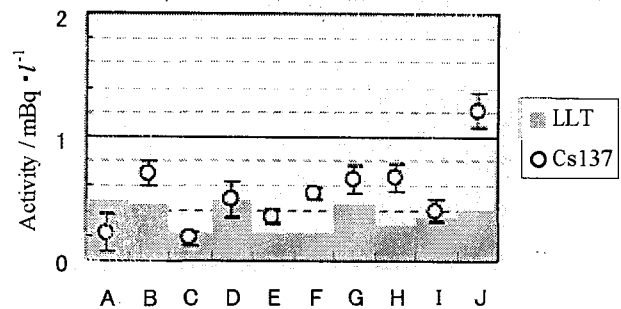


Fig.1 ^{137}Cs activities of ten fresh water samples around Mt. Yoneyama.

Studies on distribution of radionuclides around Kashiwazaki-Kariwa area.

SAKAUE, H.¹, MARUTA, F.¹, FUJIMAKI, H.¹, TONOUCI, S.¹ and HASHIMOTO, T.²

Niigata Prefectural Institute of Environmental Radiation Monitoring¹,

Faculty of Science, Niigata Univ.²

能登半島沿岸海水における $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比

(金沢大学 LLRL)

○ 渡部諭、井上睦夫、小藤久毅、山本政義、小村和久

【はじめに】

^{228}Ra 及び ^{226}Ra は、海水中では化学的性質の違いから親核種の ^{232}Th 及び ^{230}Th と放射非平衡になっており、かなり過剰に存在している。海水中の Ra 同位体の濃度は Ra の供給源と海水の循環混合により外洋水と沿岸水、表面水と中深層水で大幅に異なる場合がみられる。半減期が長い ^{226}Ra ($T_{1/2}=1.6$ ky) は濃度変化が小さいが、 ^{228}Ra ($T_{1/2}=5.75$ y) は半減期が短いため外洋と比べ沿岸で数十倍濃度が高いこともある。このことから、沿岸海水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は海水循環のトレーサーとして重要な知見をもたらすことが期待される。本研究では、極低バックグラウンド γ 線測定を利用し、より少量のサンプル量での海水中の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の正確な測定方法を確立し、それを用いて能登半島沿岸海水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比を分析・比較し海水循環のトレーサーとしての可能性を検討した。

【実験】

海水のサンプリングは Fig.1 に示す 7 地点(安宅, AT; 門前, MZ; 小木, OG; 珠洲, SZ; 能都, NT; 富山, TY; 舳倉島, HG) で 1~2 ヶ月ごとに行いそれぞれ 20L 採水した。

採取した海水は HNO_3 を加えて pH 1 にして保存した。これに Ba^{2+} と Fe^{3+} をキャリアーとして加えて攪拌した後、 Na_2SO_4 と NaOH を加えて Ra を中心とした U 系列核種を共沈捕集した。この沈殿を遠心分離し、乾燥させたものをプレスして、測定試料とした。この試料を尾小屋地下測定室の井戸型 Ge 検出器を使用して、2 日間 γ 線測定を行った。Ba キャリアーには Ra 汚染の非常に少ない BaSO_4 を入手し、 BaCl に変換して用いた。

【結果と考察】

尾小屋地下測定室での低バックグラウンド γ 線測定や、汚染の少ない Ba キャリアー ($^{226}\text{Ra}; 0.09\text{dpm/g-Ba}$) を用いることで、従来より一桁少量の 20 l の海水で正確な測定を行うことができた。今回の測定結果より $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は短期間に 0.4~2.0 と大きく変動しているが、変動は能登半島で共通した季節変動を示した。このことから $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の変動は陸起源の Ra の影響によるものではなく、能登半島に共通した海水の循環混合によって起こるものと推測される。このことから、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は沿岸における海水循環のトレーサーとなりうると考えられる。

現在、塩分濃度や河川の Ra 比などの補足データを収集し、Ra の供給源を中心に検討中である。

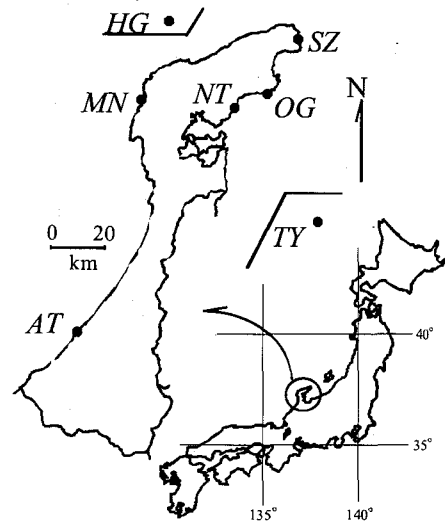


Fig. 1 Location of sampling sites for coastal water

$^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio of coastal water in the Noto Peninsula
Watanabe.S., Inoue.M., Kofuji.H., Yamamoto.M., Komura.K.

核燃料再処理施設稼働前の六ヶ所村における³H濃度
(環境研, 東北ニュークリア*)

柿内秀樹, 五代儀貴, 志野正文*, 久松俊一, 稲葉次郎

六ヶ所村に現在建設が進められている核燃料再処理施設からは、³H、¹⁴C、¹²⁹I等が大気へ放出されると考えられる。本格稼働後の環境影響評価に資するため、再処理施設本格稼働前の六ヶ所村及びその周辺における³Hの調査を行った。

2001年から2003年にかけて、降水中³H濃度は0.2から1.2 Bq L⁻¹の間に分布し、その平均値は0.68 Bq L⁻¹であった。また各年度における平均³H濃度はほとんど同程度であり、1963年の大気中核実験が停止されて以来認められていた、降水中³H濃度の減衰は認められず、定常レベルに落ち着いていることが示唆された。また降水中の³H濃度は春期に高く、夏期に低い濃度を示し、日本における³Hの典型的な季節変動が見られた。

六ヶ所村内の湖沼水の5月、6月と9月における³H濃度を測定した結果、5月の平均値は約0.7 Bq L⁻¹、6月は約0.40 Bq L⁻¹、9月約0.45 Bq L⁻¹であった。1993～95年に調査された六ヶ所村の河川や湖沼の³H濃度に関する文献値を半減期補正した値(0.5～1.0 Bq L⁻¹)と比較して、ほぼ同程度であるが、若干低い傾向にあった。

2002年7月に六ヶ所村内松林の松葉および松林表層ヒューマスを採取した。これらの試料を凍結乾燥し、コールドトラップにより自由水を回収した。乾燥試料を燃焼し、生成した水(燃焼水)をコールドトラップにより採取するとともに、これらの処理により得られた、自由水に含まれる³HをFWT (Free water tritium)、燃焼水に含まれる³HをOBT (Organically bound tritium)とした。自由水、燃焼水200 mLをFe-Ni電極を用いた小型電解セルを用いて電解濃縮を行った後、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターによる測定を行った。六ヶ所村内の松葉及び松林表層ヒューマスのFWT、OBT濃度は0.5から0.8 Bq L⁻¹の間に分布した。FWT濃度は7月の降水中³H濃度0.2 Bq L⁻¹と比べ高い値を示し、OBT濃度はFWTと同じレベルであった。ヒューマスのFWT濃度が降水の³H濃度レベルと比べて高いのは、採取日以前しばらく降水は認められていないため、高い比放射能を有する大気中の分子状水素(H₂)及びメタン(CH₄)の酸化によりFWT濃度が増加している事が考えられる。

本記載事項は青森県からの受託事業により得られた成果である。

Tritium level in the Rokkasho-mura, Japan surrounding areas of the nuclear fuel reprocessing plant during the pre-operational period

KAKIUCHI, H., IYOGI, T., SHINO, M., HISAMATSU, S., INABA, J.

青森県六ヶ所村の未耕地土壤中における $^{239+240}\text{Pu}$, ^{137}Cs 及び ^{210}Pb の分布と
下方移動速度の比較

(財) 環境研 大塚良仁、五代儀貴、柿内秀樹、久松俊一、稲葉次郎

青森県六ヶ所村には、日本初の商業用大型核燃料再処理施設が建設中であり、2007年に稼働が予定されている。当該施設では大量の核燃料物質が十分な管理の下で取り扱われるが、極微量のPu等が環境中に放出されると考えられる。Puには α 線を放出するものが多く、一般に物理的半減期が長いいため、施設本格稼働時には周辺への影響を明らかにする必要がある。このためには施設稼働前のバックグラウンドレベルを把握しておくことが急務である。また、現在土壤中などに存在するプルトニウムの方下への移動速度は、施設由来の放射性核種等の移行・挙動を推測する上で重要なパラメータとなる。本研究では、青森県六ヶ所村の3地点の未耕地土壤中 $^{239+240}\text{Pu}$ 及び ^{137}Cs の鉛直分布について調査するとともに、比較のため天然放射性核種 ^{210}Pb についても調査を行った。これらの3核種の土壤中鉛直分布と大気降下量の経年変動(フォールアウト・パターン)等から、それぞれの土壤中における下方移動速度を計算により求めた。

青森県六ヶ所村の未耕地土壤中 $^{239+240}\text{Pu}$, ^{137}Cs 及び過剰 ^{210}Pb ($^{210}\text{Pbex}$) の蓄積量は、それぞれ $81 \pm 21 \text{ Bq m}^{-2}$ 、 $2.3 \pm 0.8 \text{ kBq m}^{-2}$ 及び $14.5 \pm 1.7 \text{ kBq m}^{-2}$ であった。これらの値は、六ヶ所村の耕地土壤における値の70%程度であり、水田とほぼ同じ値であった。全試料の $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ 比及び $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pbex}$ 比の平均は、それぞれ 0.035 ± 0.003 と 0.26 ± 0.03 であり、降下量観測から予測される値にほぼ等しい。また、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子数比は 0.178 ± 0.015 であり、フォールアウトPuの値に等しかった。

これらの核種の方下への移動速度は、次のようにして計算した。まず、隣接する三沢市における ^{90}Sr 降下量変動パターン(EML, US)と東京一つば(気象研究所)における ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ 及び ^{137}Cs 降下量パターンから1945年以降の六ヶ所村における $^{239+240}\text{Pu}$ 及び ^{137}Cs を再現した。 ^{210}Pb の降下量は、六ヶ所村における2002-2003年の ^{210}Pb 降下量の実測値と降水量から平均降下量を推定した。次に、地表に降下したこれらの核種が、深度毎に異なる移行速度で下方へ移動し、現在観測される深度分布になっていると仮定して、各層毎の移動速度を計算した。この場合、移行速度の経年変化は無いものとした。 ^{210}Pb については、常に平均降下量があるものとして、各層の移動速度を同様に計算した。 $^{239+240}\text{Pu}$, ^{137}Cs 及び ^{210}Pb の鉛直分布は、表層から13 cmまでに90%以上存在しており、これより深層では濃度が著しく減少するため、この層以下での下方への移動速度は計算できなかった。3核種の移行速度は $^{239+240}\text{Pu}$ が $0.1-0.9 \text{ cm y}^{-1}$ 、 ^{137}Cs が $0.3-0.7 \text{ cm y}^{-1}$ 、 ^{210}Pb が $0.1-0.6 \text{ cm y}^{-1}$ であった。 $^{239+240}\text{Pu}$ と ^{137}Cs の移動速度には良い相関があり ($n=35$, $r=0.89$)、 $^{239+240}\text{Pu}$ の移動速度は ^{137}Cs の約88%であった。

本研究は、青森県からの委託調査事業(平成15年度放射性物質等分布調査)で実施した成果の一部である。

Distributions and downward velocities of $^{239+240}\text{Pu}$, ^{137}Cs and ^{210}Pb in un-disturbed fields in Rokkasho, Japan.

Ohtsuka, Y., Iyogi, T., Kakiuchi, H., Hisamatsu, S., Inaba, J.

長崎市表層土壌中の原爆由来プルトニウムの分布

(原研東海¹、近畿大²、大阪市大³)○ 國分陽子¹、間柄正明¹、宮本ユタカ¹、桜井 聡¹、臼田重和¹、
山崎秀夫²、吉川周作³

【はじめに】

プルトニウム型原爆が1945年8月9日長崎市上空で爆発し、長崎周辺に大量の核分裂生成物と未分裂のプルトニウムが飛散した。長崎市の東側の地域から高い濃度の²³⁹⁺²⁴⁰Puが検出されているが、長崎市内の平面的な分布は検討されていない。また被爆後50年以上経った現在、核実験由来のPuも混入していることから、濃度の変化だけでは長崎原爆由来のPuを特定することは出来ない。本研究では放出起源の情報を得ることが出来るPu同位体比に注目し、爆心地を中心に長崎原爆に由来すると見られるPuの平面的な分布について検討を行った。

【実験】

表層土壌の採取は、長崎原爆の爆心地を中心に、約8 kmまでの範囲で行った。表層数cmから十数cmを除去して、その直下の層の土壌を採取し、乾燥後、礫や植物片などを取り除いた。1~2 gの土壌に²⁴²Puスパイクを加えた後、8M硝酸を加える等の化学処理をして、Puを抽出した。陰イオン交換法によりPuを分離後、二重収束型ICP-MS(Thermo Electron, ELEMENT)を用いて、²³⁹⁺²⁴⁰Pu放射能濃度及び²⁴⁰Pu/²³⁹Pu比を求めた。

【結果と考察】

爆心地を円の中心として4分割した方向別に試料を区分して、それぞれの試料に含まれる²³⁹⁺²⁴⁰Pu濃度及び²⁴⁰Pu/²³⁹Pu比を表1に示した。²³⁹⁺²⁴⁰Pu濃度は東側で高く、最も高い濃度は爆心地周辺ではなく、むしろ東側約3 kmの西山貯水池周辺で検出された。この地域は、原爆爆発後、黒い雨が降ったと言われており、今までの報告¹⁾と矛盾しない。今回分析した土壌中の²⁴⁰Pu/²³⁹Pu比は0.033~0.22の範囲であった。北、南及び西側の試料では、グローバルフォールアウト(0.176)と同程度であった。一方、東側では西山貯水池周辺数kmの範囲でグローバルフォールアウトの比より低い値が得られた。特に貯水池付近で原爆級の²⁴⁰Pu/²³⁹Pu比が検出され、長崎原爆由来のPuが現在でも貯水池周辺土壌中に蓄積されていることがわかった。

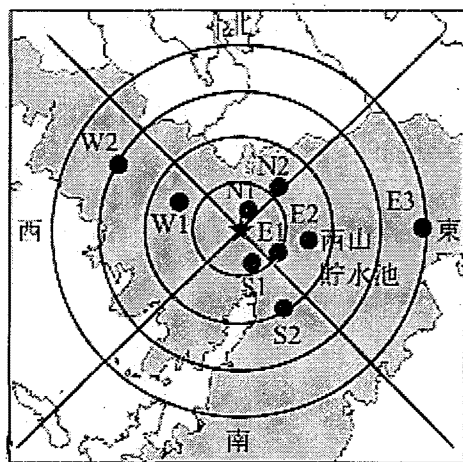


図1 土壌採取場所

★爆心地 ●採取場所

1) Kudo et al., *J. Environ. Radioactivity*, **14**, 305-316 (1991).表1 土壌中の²³⁹⁺²⁴⁰Pu濃度及び²⁴⁰Pu/²³⁹Pu比

方位	爆心地からの距離 (km)	試料番号	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu (Bq/kg)	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu
北	0.9	N1	0.025±0.006	0.18±0.08
	2.4	N2	0.46±0.07	0.14±0.02
東	2.0	E1	1.3±0.2	0.049±0.005
	3.2	E2	23±4	0.033±0.001
	7.9	E3	1.7±0.3	0.13±0.01
南	0.9	S1	0.13±0.03	0.17±0.06
	3.7	S2	0.9±0.1	0.17±0.01
西	3.3	W1	0.13±0.03	0.17±0.05
	6.1	W2	0.12±0.03	0.22±0.07

*誤差は2σとした。

Distribution of atomic-bomb plutonium in surface soil at Nagasaki
KOKUBU, S. Y., MAGARA, M., MIYAMOTO, Y., SAKURAI, S., USUDA, S., YAMAZAKI, H.,
YOSHIKAWA, S.

(広大院理) 児玉紗由梨、○高橋嘉夫

序：原子力関連施設から放出される放射性ヨウ素 (^{129}I , ^{131}I) による環境問題が懸念されている。水圏環境中でのヨウ素の無機化学種の主要な形態は I^- と IO_3^- であり、ヨウ素の挙動は酸化還元条件に敏感である。これまで液相中のヨウ素のスペシエーションに関する研究は多いが、固相中のヨウ素のスペシエーションを直接的な分析法で行った研究は殆どない。XAFS は微量元素のスペシエーションに最も有効な方法である。特に、ヨウ素の主な吸収端のうち軟 X 線領域に近い L 吸収端 (L_{III} 吸収端: 4.59 keV) を一般に存在度の低いヨウ素や水を含んだ試料の分析に用いるのは困難であり、よりエネルギーの高い K 吸収端 (33.17 keV) を用いた XAFS 法が有効である。そこで高エネルギーの XAFS が行える SPring-8 を用い、ヨウ素 K 吸収端の XANES 法によって土壤中のヨウ素のスペシエーションを行う方法を検討し、土壌からのヨウ素の溶出挙動の解明に応用した。

試料・実験：農林水産省農業環境研究所で採取された水田土壌を実験に使用した。20 mg あるいは 2.0 mg のヨウ素を含む KIO_3 水溶液あるいは KI 水溶液を様々な量の水 (1.7–7.4 g) を含んだ土壌 (10 g) に加え、15 日間 25°C で放置した。放置後、固相 (土壌) と液相 (液相) が 1:1 になるように水を加え、pH と Eh を測定した後、採水器を使って土壌水を採水した。採水した土壌水はメンブランフィルター (0.45 μm) でろ過し、土壌水中のヨウ素の化学種の割合を HPLC-ICP-MS で測定した。土壌試料に吸着したヨウ素の XANES は、19 素子半導体検出器を使った蛍光法によって測定した。また土壌水中のヨウ素の全濃度を ICP-MS で測定した。また同様の実験をいくつかの温度条件の土壌 (0°C, 25°C, 45°C) で行った。天然土壌試料中のヨウ素を直接 XAFS で同定する目的で、京都府亀岡市柚原で採取された土壌 (山土) の XAFS を測定した。この土壌では Yamada et al. (1999) により、選択的抽出法を用いてヨウ素のスペシエーションが行われている。

結果・考察：土壌中のヨウ素の K 吸収端の XANES スペクトルは、 KIO_3 と KI の規格化したスペクトルの組み合わせによってほぼ再現できた。 I^-/IO_3^- 比は含水比の増加および温度の上昇とともに大きくなった。これは微生物活動による還元の前進行が、温度・含水比の増大とともに進むという予想と一致した。土壌 (固相) 中の I^-/IO_3^- 比と土壌水 (液相) 中の I^-/IO_3^- 比を比較した。固液両相の I^- と IO_3^- を別々に測定して得た分配比は、 I^- の方が IO_3^- より水 (液相) に分配され易いことが示された。還元状態の前進行とともに I^- の方が IO_3^- より易動性であることが従来から示唆されてきたが、本研究で直接同時に固液両相を調べることで、同様の結果が得られたことの意義は大きい。一方、土壌水中のヨウ素の全濃度の測定結果は、含水比の増加および温度の上昇とともに大きくなった。これは還元が進行するとともに土壌へのヨウ素の吸着が減少していることを示している。還元的環境では溶出しやすい I^- が卓越する結果、液相中の溶存ヨウ素濃度が增大することがわかる。また亀岡市の土壌中のヨウ素の XANES スペクトルによって得られたヨウ素種の割合は選択的溶出法で得られた結果と類似の傾向を示したが、多くの天然土壌では、有機ヨウ素が重要なヨウ素種であり、 $\text{I}^- \cdot \text{IO}_3^-$ も含めた 3 種の成分の割合を XANES スペクトルから正確に求めることは必ずしも容易ではないと予想される。

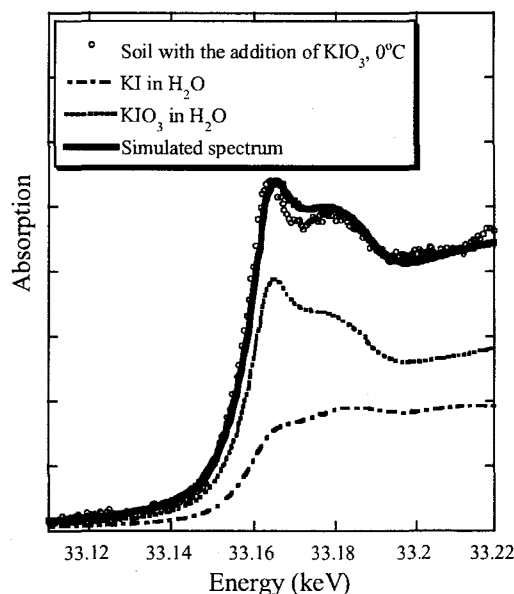


Figure 1. Iodine K-edge XANES spectrum of a soil containing I at 0°C and simulation of the spectrum by the combination of the normalized spectra of I^- and IO_3^- in aqueous solution.

A study on the distribution of iodine between soil and water based on the speciation of iodine both in soil and water

KODAMA, S., TAKAHASHI, Y.

イメージングプレートによる極微量天然ウランの測定

(原研) 安田健一郎、軍司秀穂、桜井 聡、臼田重和

1. はじめに

IAEA は保障措置の強化策のひとつとして、未申告の原子力活動の探知を目的とする環境試料分析法の導入を 1996 年に決定した。原研では、クリーンルームを有する高度環境分析研究棟(CLEAR)を 2001 年に整備し、保障措置環境試料分析技術の開発を開始した。

現在、保障措置環境試料は、主に 10 cm × 10 cm の TexWipe® TX304 により拭き取られたスワイプ試料である。この試料をクリーンルームに搬入可能であるか調べるために、放射線計測により判定するスクリーニング(仕分け)を行う。スワイプ試料上の核物質等の付着位置が明らかになれば、その後に行われる試料分析に活用できる。今回、低バックグラウンド下におけるイメージングプレート(IP)法によって、極低レベルの天然ウランを測定したので、その結果を報告する。

2. 実験

70.0 ppm(24.6 mg/g)の天然ウラン硝酸溶液を分取し、タンタル円盤上に焼き付け、 α 放射能として 10^{-4} Bq から 10^0 Bq の範囲でウラン試料を調製した。測定には、ウランから放出される α 線を検出するため、保護膜の無い IP(富士フィルム製 BAS-TR)を使用した。各ウラン試料を IP に密着し、低バックグラウンド下で曝露したのち、イメージングアナライザ BAS-2000 により読み取りを行った。また、走査電子顕微鏡(SEM)で焼き付けられたウランの分布を観察し、IP 測定の結果と比較した。

3. 結果と考察

IP および SEM の測定で得られた天然ウラン試料(4.4 mBq)のイメージ像を図 1 に示す。 10^{-3} Bq オーダーでも測定可能であり、試料上のウランの分布が、イメージ像の濃淡として表現された。このことから、スワイプ試料上のウラン分布が、計測可能であると示唆される。次に 20 時間測定時の放射能に対する面積あたりの輝尽発光量を図 2 に示す。これまでは 10^{-1} Bq までの相関が得られていたが、 1σ の範囲内で 10^{-3} Bq まで良い相関が得られた。これは天然ウラン量で約 40 ng に相当する。測定対象となる α 核種が変わっても、この相関が変わらないと仮定した場合、 ^{239}Pu 量で約 0.4 pg に相当し、高感度な分布測定が期待できる。また、これまでの低バックグラウンドにおける IP 測定によって、照射線量に無関係なイメージが現れる場合もあることが明らかとなった。低放射能を対象とする測定では、この影響が無視できないため、今後、この原因を追求する。

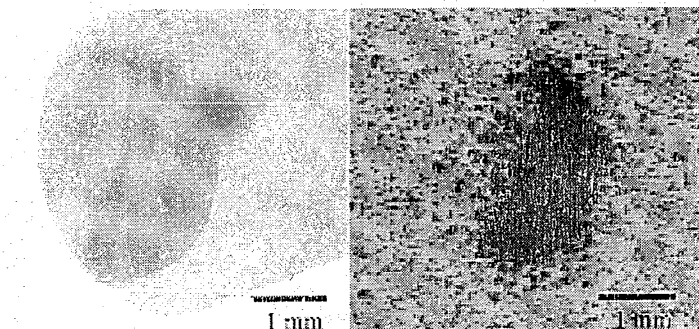


図1 微量天然ウランの測定結果(左:SEM像、右:IP像)
SEM像中央の暗部は反射電子によるバックグラウンド

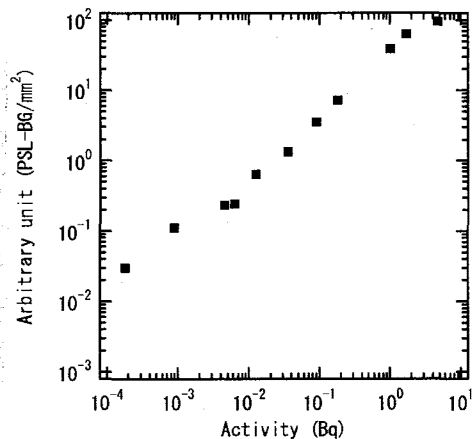


図2 天然ウラン放射能と輝尽発光量の相関

*本報告は、電源開発特別会計予算による文部科学省委託研究「保障措置環境分析開発調査」の成果の一部が含まれる。

Application of imaging plate to the measurement of natural uranium of extremely low-level activity
YASUDA, K., GUNJI, H., SAKURAI, S., USUDA, S.

紙類に含まれる放射能 (Ⅲ)

(東大理) 小橋 浅哉

[はじめに] 今日の文明社会では、紙類は、多量に生産・消費され、廃棄・リサイクルされているため、環境放射線の増減をもたらす原因の一つと考えられる。前報^{1,2)}においては、紙類に含まれる放射性核種の濃度の測定結果から、紙類の種類によって放射性核種の濃度の違いが見られることを報告したが、その違いの原因や放射性核種の源を明確にすることはできなかった。本研究は、それらの点について明らかにすることを目的とする。

[実験] 試料は、1999年または2000年にわが国で発行または販売された雑誌等である。放射性核種 (^{226}Ra 、 ^{228}Ra 、 ^{228}Th 、 ^{40}K および ^{137}Cs) の濃度をガンマ線スペクトロメトリーにより定量した。また、エックス線回折測定により、試料に含まれる無機物質の種類と量について調べた。さらに、電気炉で灰化し、灰分含有量を測定した。

[結果と考察] 図1に、放射性核種濃度およびエックス線回折の測定結果を示す。天然放射性核種 (^{226}Ra 、 ^{228}Ra および ^{40}K) の濃度は、相関していることがわかる。紙類試料は、カオリナイト、滑石、方解石等の鉱物を含んでいる。これらの物質は、填料等として紙に加えられた物質である。図1から、天然放射性核種の濃度のパターンと、カオリナイトのパターンがよく似ていることがわかる。このことは、紙類に含まれている天然放射性核種は、填料または顔料として使用されているカオリナイトにより主ともたらされていることを示している。

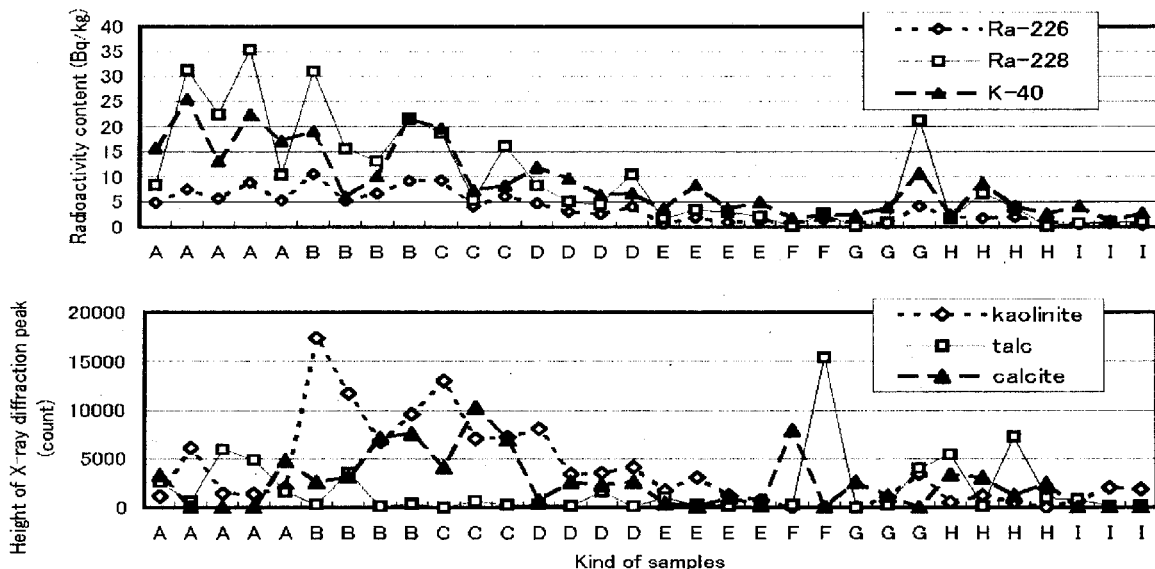


図1 紙類試料に含まれる放射性核種の濃度および含有無機物質のエックス線回折ピークの高さ
試料の種類は、次の通りである。A 文庫本、B 写真週刊誌、C カラー雑誌、D 総合週刊誌、
E 漫画週刊誌、F 印刷用紙、G コピー用紙、H ノートブック、I 新聞

- 1) 小橋浅哉, 第41回放射化学討論会(熊本大)(1997) A.Kobashi, Radioisotopes, 46, 92(1997)
- 2) 小橋浅哉, 第44回放射化学討論会(甲南大)(2000)

Radioactivity content of papers (III)

Kobashi, A.

鉄鉱石及び鉄鋼中のウランとトリウムの定量

(武蔵工大院¹ 東北大学金研²)高野 元志¹, 岡田 往子¹, 平井 昭司¹, 三頭 聡明², 原 光雄²

1. はじめに

近年、原子力施設は各地で老朽化が進み、解体の際、施設からは大量の放射性廃棄物が出てくることが想定される。そのため種々の放射性核種を定量する技術の開発が望まれている。本研究では原子力施設で多く利用されている鉄鋼材料中の天然のウランとトリウムを定量する方法の開発に主眼を置いている。さらに、鉄鉱石から、あるいはリサイクル材からの製錬過程によりこれらウラン及びトリウムが鉄鋼中に混入する挙動を調査し、より低レベルの鉄鋼材を供給するための分析技術の開発を目的としている。以上の目的のため、鉄鋼標準物質あるいは鉄鉱石標準物質を用いて、含有するウラン及びトリウムを開発した分離方法で回収できるかどうかの検討を行った。

2. 実験及び結果と考察

分析に使用した試料は、日本鉄鋼連盟製の鉄鉱石 (JSS803-4, JSS805-1)、ステンレス (JSS655-10) 及び純鉄 (JSS001-3, JSS1-4) 標準物質である。U及びThの回収率の検討は、既知量の標準液を試料に添加したか、あるいは中性子放射化分析の値との比から求めた。放射能の定量にはフッ化サマリウム共沈法を応用した α 線スペクトロメトリーを用いた。検出器は検出面積900mm²、厚さ100 μ mのSi検出器 (Canberra社) を用い、真空状態で測定を行った。実験結果を用いFig. 1に示す。回収率は各試料で高い値が得られ定量可能であることを確認した。定量下限値は数100ppbのオーダーで定量可能である。

Fig. 1 Analytical results

Sample	Nuclide	Run No.	Sample weight (g)	Added activity (mBq)	Determined activity (mBq)	Average recovery (%)
Iron (JSS001-3) (JSS001-4)	²³⁸ U	1	5		134 ± 2.3 [*]	97
		2	5	141	139 ± 2.2	
		3	5		137 ± 2.3	
	²³² Th	4	1	135	129 ± 5.2	96
		5	5	135	122 ± 4.7	91
		6	5		123 ± 5.8	
Stainless Steel (JSS655-10)	²³⁸ U	7	1	141	134 ± 5.8	97
		8	1		140 ± 8.3	
Red iron ore (JSS803-4) (JSS805-1)	²³⁸ U	9	1	42.3 [*]	39.7 ± 2.0	95
		10	1	19.0 [*]	18.2 ± 1.9	
	²³² Th	9	1	10.6 [*]	9.9 ± 1.5	
	11	1	10.6 [*]	10.2 ± 1.7		

* [Not added : Activity calculated from quantitative value by INAA
S. Suzuki, S. Hirai : BUNSEKI KAGAKU Vol. 44, pp. 209 (1995)]

^{*}Counting error (1 σ)

Determination of uranium and thorium in iron ore and iron and steel

TAKANO, M., OKADA, Y., HIRAI, S., MITSUGASHIRA, T., HARA, M.

天然石英を使った光励起ルミネッセンス現象の基礎研究と
その利用における問題点

(新潟大院自、新潟大理*) ○八幡 崇、橋本 哲夫*

1. はじめに

電離放射線を作用させた絶縁性無機物質は、熱刺激により熱ルミネッセンス (Thermoluminescence; TL) 現象が観測される。この現象は、個人被曝線量計である TLD の被曝線量評価の基本原理として応用されている。さらに近年、光刺激により観測される光励起ルミネッセンス (Optically stimulated luminescence; OSL) 現象を応用した新しい個人被曝線量計が開発され、注目を集めている。この新しい線量計は TLD に比べ、取り扱いが容易であることから次第に普及しつつある。しかし、この OSL 現象は近年発見された現象であり、その発光機構には依然不明瞭な点が多くその解明が望まれている。

本研究では、不純物量の少ない天然石英粒子を利用することで、OSL 現象の基礎的な研究を行い、その発光機構について考察を行った。

2. 実験方法

OSL 測定には、当研究室が開発したルミネッセンス自動測定システムを用いた^{1,2)}。OSL シグナルは、この装置に搭載させた 16 個の青色 LED (Nichia Co., Ltd; 470 nm) を励起源として、試料からのルミネッセンスと励起光を光学フィルタにより弁別することで測定した。標準石英粒子試料として、OSL 減衰曲線の特性が異なる三種類の天然石英粒子試料を用いた。

それぞれの試料に対して自動測定装置に同様に搭載された小型 X 線管³⁾にて一定線量の X 線を照射した後、OSL 減衰曲線を記録した。青色 LED の駆動電流を変化させた際の OSL 減衰曲線も同様に記録し、試料に照射される励起光の光量に対する OSL 強度をプロットした。

3. 結果および考察

右図に示すように一定線量を付加した石英粒子から観測される OSL シグナルは、励起光の光量が多くなるにしたがって増加し、ある一定値以上で飽和する傾向を示すことが確認できた。また、OSL シグナルの減衰曲線もこの LED の照射光量に依存して変化することも明らかとなった。

このように、OSL 測定は TL 測定と異なり、個々の試料の特性だけでなく、測定条件によっても大きく左右されることが判明した。これらのことから、対象試料の物理化学的な光学特性も OSL 測定に大きな影響を及ぼすことも考えられ、今後考慮していく必要がある。

1) Hashimoto *et al.*, J. Nucl. Sci. Tech., **39**, 108 (2002), 2) 橋本, 八幡ら, 分析化学, **51**, 625 (2002), 3) 八幡, 橋本, Radioisotopes, **53**, 207 (2004),

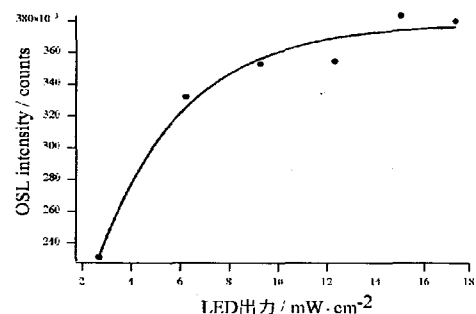


図 励起光の光量に対する OSL 強度*変化

*200 秒間の積算値を強度とした。

sample: 愛島火山灰層から抽出した天然石英粒子 (75-150 μm)

Fundamental studies of optically stimulated luminescence phenomena using natural quartz
YAWATA, T., HASHIMOTO, T.

長石からの熱ルミネッセンス現象の熱処理条件による特性変化
 (新潟大院自*¹、新潟大学理学部*²) ○三田村直樹*¹、橋本哲夫*²

1. はじめに

長石の熱ルミネッセンス (thermoluminescence: TL) 発光波長には、主に 430 nm の青色 TL (BTL) と 730 nm 付近の遠赤色域 TL (Far-red TL) が存在する。長石は自然界に多く存在していることから TL 年代測定への利用が考えられている。ところが、BTL は時間経過に伴うルミネッセンスシグナルの異常減少 (anomalous fading) を生じるために、年代の過小評価を引き起こしてしまう。一方、Far-red TL はそのような現象がないと考えられ、年代測定への今後の利用が期待されている¹⁾。これまで私たちは、fading 実験の結果、7ヶ月間室温下で保持することにより、BTL では約 18% の anomalous fading を観測し、Far-red TL では約 3% と fading の割合が少ないことを見出し、Far-red TL 年代測定法の適用の可能性を見出してきた。長石からの BTL、Far-red TL はそれぞれ、Al-O-Al センター、Fe(III) センターに起因していると考えられている²⁾。

本実験では、焼成考古遺物からの長石粒子を用いた年代測定を考慮し、長石を異なる条件下で熱処理を施し、BTL、Far-red TL の特性変化、および電子スピン共鳴 (ESR) 測定によりそれぞれの発光センターについて調査した。また、熱処理後のルミネッセンス感度変化も調べた。

2. 実験手順

曹長石粒子試料を作成後、酸化、還元雰囲気下にて 600°C、800°C、1000°C で 10 時間熱処理を施した。各試料に対して BTL、Far-red TL 測定を行い、また ESR 測定により Al-O-Al センターおよび Fe(III) センターを調査した。また、熱処理直後と数ヶ月後に TL 測定を行い、熱処理後の時間経過に伴うルミネッセンス感度変化を、また ESR 測定により発光センターのシグナル強度の違いを調査した。

3. 結果および考察

BTL 測定の結果、高温での熱処理により高温側の発光が増加し、1000°Cでの熱処理により最も発光が強くなった。この傾向は酸化、還元雰囲気間で明らかな違いは見られなかった。一方、Far-red TL に関しては酸化雰囲気かつ 800°C 以上で発光の増加が観測された。また、ESR 測定による Fe(III) シグナルの強度に関しても同様の熱処理条件で増加が見られたことから、長石からの Far-red の発光は Fe(III) 由来であることが今回の研究からも示唆された。

1000°Cでの熱処理を施した試料に関して、直後と数ヶ月後のルミネッセンス感度変化を調べた結果を右図に示す。BTL は酸化雰囲気下で熱処理を施した試料で時間経過に伴い感度が減少する傾向が見られ、Far-red TL では感度変化は観測されなかった。このことから、同じ長石試料からの TL でも波長によって発光機構に違いがあることが考えられる。また、以前の fading 実験の結果を含め、焼成考古遺物からの長石を用いた年代測定には Far-red TL が妥当であることが示唆された。

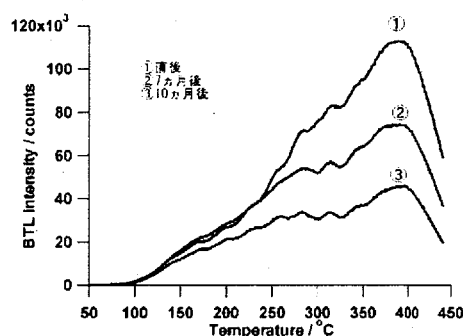


図 熱処理 (酸化雰囲気) 後の時間経過に伴う BTL 感度変化

1) Fattahi et al., *Earth-Science Review*, **18**, 271-278 (1999).

2) Hashimoto et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **225**, 81-85 (2003).

被爆瓦片（広島・長崎）中の石英・長石粒子を用いた
ルミネッセンス測定による被曝線量の比較評価
(新潟大院自*¹、新潟大学理学部*²) ○野村 幸子*¹、橋本 哲夫*²

1. はじめに

石英粒子や長石粒子の放射線誘起ルミネッセンス測定からは、放射線量に関する情報や温度情報が得られる。焼成考古遺物や堆積層においては、過去に受けてきた自然放射線量を測定することによって年代評価が行われている。また、自然放射線量に比べて高線量であれば、人為的放射線量や緊急時の被曝線量も評価可能である。

これまで、広島原爆の被爆瓦片から抽出した石英粒子を用いた TL 測定の結果、理論計算結果にほぼ近い被曝線量が得られたことを報告してきた¹⁾。そこで本実験では、広島および長崎原爆の被爆瓦片から抽出した石英・長石粒子を用いて、TL 測定により原爆由来の放射線量を測定した。測定結果から見積もった被曝放射線量の比較から、原爆後から 59 年経過した現在まで安定に存在するルミネッセンス源について調査した。

2. 実験方法

原爆時の熱線による損傷部位を切除し、粉碎・水洗後、超音波洗浄下で 6M HCl 及び 6M NaOH 処理を行った。さらに、 α 線の影響を除去するために 46% HF でエッチング処理後、重液分離を行い、石英成分(2.63 -2.67 g/cm³)と長石成分(2.55 -2.60g/cm³)に分けた。最後に、粒径を 75-150 μ m に揃え、測定試料とした。これらの試料を用いて予め 1.2kGy の X 線を照射し、TL カラー画像(TLCL)撮影及び三次元 TL スペクトルを測定し、発光特性を確認した。次に、当研究室で開発したルミネッセンス自動測定システムを用いて、小型 X 線による人工照射と TL 測定を繰り返す単分画再現(SAR)法を適用し、TL 測定を行った。石英粒子試料からは赤色 TL(RTL)、青色 TL 測定を、また長石粒子試料については赤色、青色に加え、遠赤色域(Far-red TL)、紫外域、緑色領域などの TL 測定を行い、線量応答曲線を基にそれぞれ被曝線量を見積もった。

3. 結果・考察

長石粒子からの Far-red TL 測定結果を図に示す。この結果から見積もられた放射線量(27Gy)は、長石粒子での他の波長域に比べ最も高線量であったが、同一瓦片の石英粒子からの RTL 線量 (\approx 50Gy)に比べると低線量であった。このことから、原爆後 59 年間安定なルミネッセンス源は石英からの RTL であることがわかった。また、発表では、長崎の原爆瓦片における測定結果についても比較評価する。

1) 橋本ら, 分析化学, **51**, 147-154 (2002)

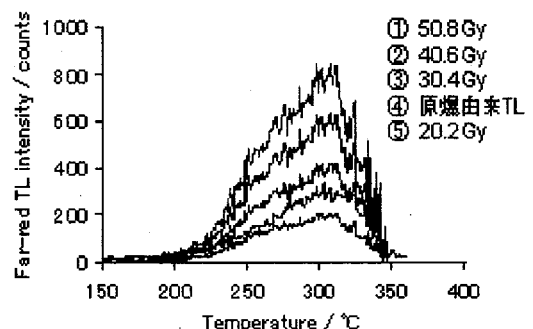


図 長石粒子からの Far-red TL グローカーブ
試料：広島平和記念公園で発掘された被爆瓦片

Comparison of retrospective doses by luminescence measurements using quartz and feldspar grains in the atomic bomb-suffered roof tiles (Hiroshima and Nagasaki)

NOMURA, S., HASHIMOTO, T.

新薬師寺瓦片中の石英・長石粒子を用いたルミネッセンス年代測定
新潟大院自^a新潟大理^b ○中田裕子^a、伊庭毅^b、橋本哲夫^b

1. はじめに

自然放射線の電離作用を受けた石英・長石などの絶縁性白色鉱物は、その後の加熱や光照射などの外部からの刺激により、熱ルミネッセンス (thermoluminescence, TL) や光励起ルミネッセンス (optically stimulated luminescence, OSL) と呼ばれる発光現象を示す。ルミネッセンス強度は、試料が最後の加熱や光曝を受けたゼロセッティング以降の自然放射線由来の蓄積放射線量に依存しているため、この蓄積線量を年間線量で除す事により、その経過年代を見積もることができる¹⁾。

今回、奈良時代の焼成考古遺物の瓦片より抽出した石英粒子からの赤色熱ルミネッセンス (Red-TL, RTL: 検出域 580~700 nm) とともに、近年注目されている長石粒子からの far-red TL (検出域 680~750 nm)、青色熱ルミネッセンス (Blue TL, BTL) と、赤外光励起ルミネッセンス (Infrared-stimulated luminescence, IRSL) 測定から得られた蓄積線量値を比較した。また、瓦の重なり部位に由来する蓄積線量の違いも調査した。

2. 実験操作

試料は、新薬師寺屋根瓦 (奈良市高畑福井町、西暦 747 年建造) を用いた。赤色微弱光下で試料の粉碎・洗浄、酸・アルカリ処理を行い、重液分離により石英・長石成分を抽出し、粒径を整え、測定試料とした。微弱光オンライン分光システム (IPDA) を用いて TL 波長分光測定を行い、その結果を基に測定波長域を決定した。単一分画試料に対し、照射と測定を繰り返し行う単分画再現 (SAR) 法により蓄積線量を見積もった。また、粉碎した瓦片を使い、Ge 半導体検出器を用いて γ 線スペクトルを測定し、放射性核種の含有量から年間線量を求めた。葺かれていた状態での瓦と土の厚さを推定した線量分布をもとに²⁾、瓦中の石英・長石粒子の年間線量を見積もった。

3. 結果および考察

石英粒子の RTL 測定からは、図 1 で示すような線量応答曲線が得られ、天然蓄積線量 (PD) を見積もる事ができ、瓦の部位による違いも観測できた。石英からの RTL に較べて、石英や長石粒子の BTL や IRSL からの PD はいずれも低い値や大きな誤差を示した。年代を評価した結果、石英粒子の RTL からは建築以降の経過年代に近い値が得られた。これらの原因として、長石粒

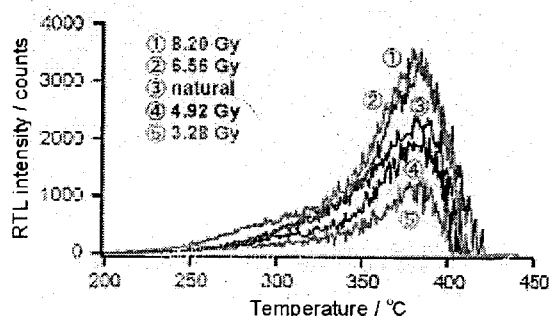


図1 瓦片より抽出した石英粒子からのRTLグローカーブ

子の BTL と IRSL の発光の異常減少 (anomalous fading) が関与していると考えた。また、far-red TL はその検出光量の少なさから、正確な線量評価が困難だった。far-red TL に最適の測定条件の確立が今後の課題となる。

今回の実験から、焼成考古遺物に対する年代測定には、anomalous fading の影響が強く現れる長石よりも、石英からの RTL が有効である事を確認できた。

1) 橋本哲夫、放射線と産業、101、32-37(2004)。

2) Aitken, M.J. "Thermoluminescence Dating" Academic Press (1985)。

**Luminescence dating of quartz and feldspar grains
extracted from pieces of Shin-Yakushiji temple roof-tile**

NAKATA, Y., IBA, T., HASHIMOTO, T.

時間間隔解析法を用いたラドンフリー空気モニタの開発(1)
 -測定システムの設計-

(サイクル機構東海) ○ 眞田 幸尚、野原 尚史、植頭 康裕
 (新潟大学理学部) 橋本 哲夫

1. はじめに

再処理施設等のプルトニウム(以下, Pu)を扱う原子力施設では、空気中放射性物質濃度を常時連続的に監視することが望ましい。しかしながら、現状では作業場において、ろ紙上に空気中の粉塵を一定期間採取し、回収したろ紙を Si 半導体検出器等で α 線を測定するバッチ方式が一般的である。この方法では、リアルタイムに Pu を検知することはできない。また、測定時には天然放射性核種の影響を除く必要があるため、試料回収後さらに 3 日間程度の時間を要する。そこで、時間間隔解析法を用いてラドンの子孫核種の影響を除去あるいは低減させる空気モニタの開発を目的とし、試作機を作成し性能評価を行った。また、評価結果は実用機的设计に反映した。

2. 装置と試験方法

2.1. 時間間隔解析法を用いた Pu と Po-214 の分別

放射性壊変系列の中でウラン系列放射性核種に属する Rn-222 の子孫核種(Po-218, Po-214)は、空気粉塵試料を α 線測定し Pu を同定・定量する上で最も妨害となる。妨害核種のうち Po-214 の半減期は $164\mu\text{s}$ であるため、親核種である Bi-214 との β - α 相関事象を捉えることによってランダム事象であるプルトニウムのパルスと分別することができる。

2.2. 試作機の構成

検出器には Si 半導体検出器(Ortec 社製 空乏層 $100\mu\text{m}$ 及び $2000\mu\text{m}$)を用いた。検出器からの増幅信号を逐次比較型 ADC(アナログデジタル変換器)を介して隣接したパルス間の時間間隔をタイマーにて測定し、パルスの波形値と対応するパルス間の時間間隔を MCA でスペクトル表示させた。得られたデータはテキスト形式で保存し、Hashimoto ら(1992)の方法に従って隣接時間間隔解析法(STA)を適用した。

2.3. 性能評価試験

性能評価試験は以下の項目を行った。

- (1) パルス発生器による不感時間の測定試験
- (2) Th-230 線源を用いた Bi-214-Po-214 相関事象測定試験

3. 結果

上記試験の結果の概要を以下に示す。

- (1) 製作した装置の不感時間は $38\mu\text{s}$ であった。 $164\mu\text{s}$ の半減期で計数率は指数関数的に減少するため不感時間によって数え落とされる計数は全計数の 18%程度となる。

- (2) Fig.1 に Th-230 線源の時間間隔スペクトルを示す。このように $1000\mu\text{s}$ まで Po-214 の計数は指数関数的に減少する。 $0-1000\mu\text{s}$ の計数と検出器がカウントした Bi-214 と Po-214 の相関事象の計数の比は 16%程度であった。検出器の効率 30%を考慮すると本試作機で捉え得る相関事象の効率は 5%程度となることがわかった。

発表当日には本結果を踏まえて設計したラドンフリー空気モニタ測定システムについても紹介を行う予定である。

(参考文献) Hashimoto, T. et al. J. Radioanal. Nucl. Chem. 159 375-387 (1992)

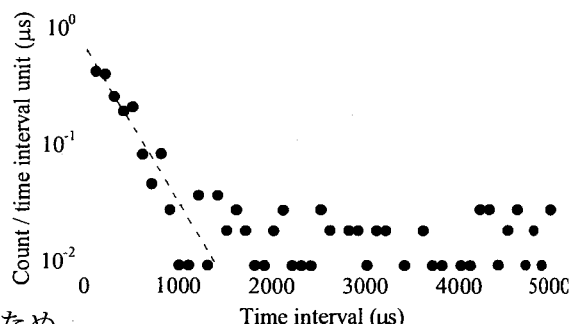


Fig.1 Th-230 線源の時間間隔スペクトル
 (Si 検出器 $2000\mu\text{m}$)

Development of a radon suppression air monitor(s) using time interval analysis (1)

- (Design) Performance test of advanced measurement system -

(JNC Tokai) SANADA, Y., NOHARA, Y. Uezu, N.

(Niigata Uni.) HASHIMOTO, T.

