

研究発表要旨：9月30日（金）

3A01～3A03：口頭発表 A会場

3B01～3B03：口頭発表 B会場

3P01～3P21：口頭発表 A会場
ポスター P会場

3P22～3P43：口頭発表 B会場
ポスター P会場

石英からの熱ルミネッセンス(TL)と光励起ルミネッセンス(OSL)源の関係

(新潟大院自¹, 新潟大理²) ○米澤良治¹, 橋本哲夫²

1. はじめに

堆積層からの石英粒子から観測される熱ルミネッセンス(TL)と光励起ルミネッセンス(OSL)は励起方法が熱と光と異なるものの、325℃付近の青色TL(blue TL; BTL)ピークがOSLに関与していると報告されている¹⁾。

本実験では焼成考古遺物中の石英粒子試料を模擬するため、熱処理を施した天然石英粒子と人工石英粒子を用いてOSL測定前後での高温部のTL変化に着目し、TLとOSLの関連性について調査した。また単分画再現法(SAR法)によるOSL測定後のTL測定(OSL-TL測定と略記)を用いたTLとOSLの同時線量評価の有効性を検討した。

2. 実験方法

赤色TL(red TL; RTL)を示す天然石英とBTLを示す人工石英を粒子試料とし、酸化雰囲気下において1000℃で24時間の熱処理を施した。TL測定は試料に一定線量のX線(25 Gy)を照射後、低温部の発光を除去するプレヒート処理を行い、天然石英からは紫色領域(violet TL; VTL)と赤色領域(RTL)、一方、人工石英からは紫色領域(VTL)と青色領域(BTL)を検出した。OSL測定は前述のTL測定と同一線量照射とプレヒートを行った後、125℃に保持しながら青色LED(最大発光波長470 nm)を照射し、その間の紫色領域の発光を検出した。OSLによるTLシグナルへの影響は、同一分画試料を用いてOSL測定前後のTL測定の結果から評価した。SAR法による線量評価は¹³⁷Cs線源からのγ線を20 Gy照射した試料を用いて、TL測定とOSL-TL測定とを比較した。

3. 結果・考察

Fig.で示すように酸化焼成した天然石英試料からのVTL発光はOSL測定のための光照射により顕著に減少していた。一方、RTLにおいてはVTLのような発光強度の減少は見られなかった。これにより、OSL測定はRTL観測にはほとんど関与せず、OSLはVTLに密接に関与していることが分かった。

また、OSL測定の光照射前後でのRTLを用いて線量評価を行った結果、RTL測定とOSL-RTL測定ではほぼ同じ蓄積線量が見積もられた。従って、OSL測定後の線量評価はRTLのみ可能であると考えられ、焼成考古遺物の年代測定では単一分画でのOSL-RTL測定を用いた線量評価に基づくクロスチェックの可能性が示唆された。

1) Bøtter-Jensen *et al.*, "Optically Stimulated Luminescence Dosimetry", Elsevier, pp.150-155 (2003)

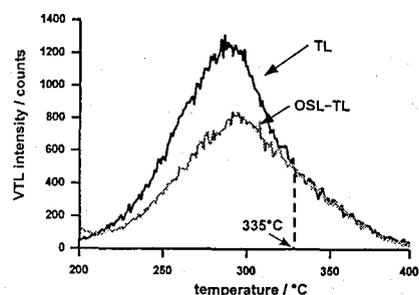


Fig. Changes of VTL glow curves between as-received and pre-OSL measurement from annealed natural quartz.

Influence of pre-OSL measurement on thermoluminescence glow curves

YONEZAWA, Y., HASHIMOTO, T.

天然石英からの光励起ルミネッセンス (OSL) 強度の 人工放射線線量率依存性

(新潟大院自¹, 新潟大理²) ○竹内 友之¹, 橋本 哲夫²,

【はじめに】ルミネッセンス年代測定 of 蓄積放射線線量評価は、天然放射線由来のルミネッセンス (発光) と既知線量の人工放射線由来の発光を比較することで行われている。また、光励起ルミネッセンス (optically stimulated luminescence, OSL) 年代測定法は熱ルミネッセンス (thermoluminescence, TL) 年代測定法に比べ年代が過小評価されるという報告がある¹⁾。これは、① OSL 源の不安定性による OSL 強度の減少、② 天然放射線と人工照射では 10^7 倍程度線量率が異なるため OSL 強度が線量率により変化してしまう、という 2 つの原因が作用していると考えられる。本実験では②の影響を調べるために、石英に異なる線量率で一定線量照射した際の OSL 測定から、OSL 強度の線量率依存性について調べた。また、線量率依存性の原因が、放射線照射中の発光であるラジオルミネッセンス (radioluminescence, RadL) により、OSL 源が消去されると考え、異なる線量率での RadL 測定を行い OSL 測定結果を基に比較検討した。

【実験】今回試料として火山灰起源の愛島石英、熱水起源のブラジル産石英、マダガスカル産石英を用いた。試料は酸処理後、粒径を $75\sim 150\ \mu\text{m}$ に整え、その後 $450\ ^\circ\text{C}$ で 5 分間加熱することで天然放射線による影響を除去した。まず、試料に小型 X 線発生装置を用いて異なる線量率 ($1.5\sim 18\ \text{Gy}/\text{min}$) で、照射時間を変え同一線量 ($30\ \text{Gy}$) 照射した。その後、OSL 測定は当研究室で開発した TL/OSL 自動測定装置を用いて行った²⁾。その際 blue-LED ($470\ \text{nm}$) を照射し、短波長側 ($300\sim 400\ \text{nm}$) に現れる放射線由来の発光を検出した。次に、RadL の OSL への影響を模擬するため X 線照射中に blue・violet-LED 照射を行い、その後 OSL 測定を行った。OSL へ及ぼす RadL の影響を調査するために、OSL 励起光と同様の波長領域 ($300\sim 500\ \text{nm}$) を検出波長域とした。線量率依存を調べるため、X 線線量率を変化させ、一定線量 ($30\ \text{Gy}$) 照射した際の RadL 積算強度測定を行った。

【結果・考察】OSL 測定の結果、図に見られるように線量率増加に伴い発光強度が増加し、 $3\ \text{Gy}/\text{min}$ 以下で一定の値となる傾向が得られた。このことから、OSL 年代測定において $3\ \text{Gy}/\text{min}$ 以上の線量率で年代測定を行うと過小評価されてしまうと予想される。X 線照射中に blue・violet-LED を照射することにより OSL 強度の減少が確認され、また、RadL 測定から、線量率増加により RadL 積算強度

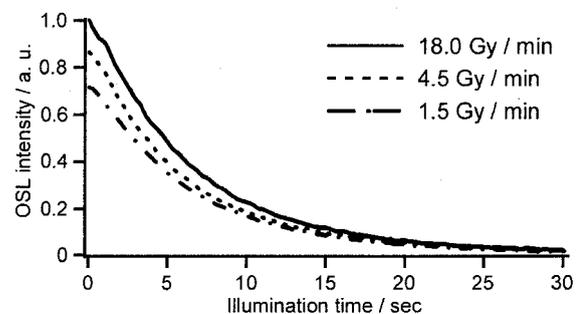


図 ブラジル産石英の OSL 測定結果

が減少する結果が得られた。RadL、OSL 測定結果の比較から RadL 積算強度が高い低線量率側で OSL 強度が低く、高線量率では逆の結果となった。以上の結果から、石英が自身の RadL 発光によって OSL 測定時と同様に捕捉電子を解放しているため線量率依存が起こると考えた。

【参考文献】 1) T. Hashimoto et al., *Geochem. J.*, **39**, 201-212 (2005)

2) T. Hashimoto et al., *Radiat. Meas.*, **27**, 243-250 (1997)

Dependence of optically stimulated luminescence (OSL) signals on dose-rates in natural quartz
Takeuchi, T., Hashimoto, T.

考古遺跡出土の焼石によるルミネッセンス年代測定
(新潟大院自) ○ 伊庭 毅、(新潟大理) 玉城 美津穂、橋本 哲夫

1. はじめに 熱ルミネッセンス (TL), 光励起ルミネッセンス (OSL) が焼成時以降に受けて来た放射線線量に比例した発光強度を示す性質を利用して、ルミネッセンス年代測定行われている¹⁾。これまでに縄文土器片より抽出した石英粒子に赤色 TL (RTL) を用いた年代測定が有効であることを示してきた²⁾。同じ方法が遺跡の炉跡や窯跡から出土した焼石試料にも適用可能と考えられる。焼石は遺跡から数多く出土し、考古学的価値も低いことから、貴重な考古遺物を破壊せずに年代測定できるという利点を有している。

そこで、本研究では焼石試料から石英・長石粒子を抽出し、単分画再現法 (SAR 法) を用い、石英粒子の RTL, OSL, 長石粒子の遠赤色域 TL (far-RTL) 測定によって蓄積放射線線量を求め、線量評価の最適な条件を求めついで年代評価を行った。

2. 実験 試料表面除去、粗砕、水洗、磁性成分除去、酸・塩基溶解処理を行い、重液を使って石英粒子 (比重 2.63~2.67) と長石粒子 (比重 2.55~2.63) に分けた。その後、 α 線の影響除去と粒子表面を整えるためのフッ化水素酸処理を行い、篩分けしたものを測定試料とした。測定は TL・OSL 自動測定装置で行い、単分画に X 線による人工照射とルミネッセンス測定を繰り返し行う SAR 法により線量応答曲線を作成し、焼成以降の蓄積放射線線量を見積った。また、粉碎した試料を Ge 半導体測定装置にかけ、放射性核種濃度から年間線量を求めた。

3. 結果 今回の結果を Table に示す。蓄積放射線線量値ほどの試料でも石英粒子の RTL 測定値が最大値を示した。加熱時以降、OSL, far-RTL 源ともに同じ放射線線量を受けているはずであるので、RTL のシグナル源が最も安定で年代測定に適していると言える。この結果は縄文土器の結果とも一致した。そこで、RTL の蓄積放射線線量値と年間線量値を用い経過年代評価を行ったところ、予想年代(後期旧石器時代; 10,000~35,000 年前)の中に収まる結果が得られ、焼石試料から抽出石英粒子への RTL/SAR 年代測定の有効性が示された。しかし、幾つかの焼石の年代値では予想経過年代より古い年代値が得られたり、同じ遺跡間でも大きく年代値が異なったりする結果が得られた。これは焼成時のゼロセットが不十分であったり、焼成時期が異なったりしたためと考えた。今後は試料状況の考察や十分に加熱を受けゼロセットが確実に行われている部分を用いることでより信頼性の高い結果が得られると判断できた。

Table 埼玉県旧石器遺跡出土の焼石からの蓄積放射線線量と RTL 年代測定結果

試料名	RTL蓄積放射線線量 (石英) (Gy)	OSL蓄積放射線線量 (石英) (Gy)	far-RTL蓄積放射線線量 (長石) (Gy)	年間線量 (mGy / 年)	算出経過年代 (年)
澤北 R1	30.5±4.3	25.0±1.0	22.7±2.1	1.78±0.04	17000±2400
澤北 R3	41.3±1.8	39.8±4.7	30.1±2.9	2.59±0.04	16000±700
嵯峨山R4	50.3±4.6	31.9±4.6	28.5±3.7	2.05±0.04	25000±2300
嵯峨山R7	26.5±3.5			2.17±0.03	12000±1600
新開 R8	50.3±5.1			2.71±0.05	19000±1900
新開 R9	26.8±2.0			1.49±0.03	18000±900

1) T. Hashimoto et al., Radioisotopes, **48**, 661-672, (1999)

2) T. Hashimoto, T. Yawata, M. Takano, Geochem.J, **39**, 201-212 (2005)

Luminescence dating for burnt stones from archaeological site

Iba, T., Tamaki, M., Hashimoto, T.

炭酸塩固相に対する微量元素の共沈反応についての固溶体モデルによる
評価

((株) NESI¹, サイクル機構², 検査開発 (株)³)

○吉田泰¹, 吉川英樹², 佐藤智文³

【はじめに】高レベル放射性廃棄物の地層処分において、ガラス固化体から溶出したRaは、Ra単体固相（例えば $\text{RaCO}_3(\text{s})$ など）に対して未飽和であっても、炭酸塩固相との共沈反応により固相内に取り込まれ、溶解度が制限されると考えられている。方解石は、価数が1価の陽イオンの同型置換によるイオン交換反応や、結晶破断面の表面錯体反応などが卓越して生ずるとは考えられず、また、結晶成長時に、結晶成長面に微量元素を取り込む傾向が確認されている ([1], [2]など) ことから、微量元素の共沈反応は、結晶成長過程における結晶構造内への取り込みの反応であり、固溶体が生成していると考えられる。方解石への微量元素の取り込みを固溶体反応として評価した報告にCaseyら(1996)[3]があげられ、固相内のSr/Ca存在比に対する固相のギブスの自由エネルギー変化は、固溶体の機械的混合式(mechanical mixing)により表現されている。本研究では、Raの方解石への共沈の反応を、固溶体反応であると仮定して、固溶体生成実験を行い、固相のギブスの自由エネルギー変化 ($\Delta_f G_{\text{ss}}^0$) について、固溶体式の導出を行うこととした。実験では、Raと化学的類似性のあるBaを用いた。

【実験】固溶体の生成はフリードリフト法[4]により行った。溶液中の P_{CO_2} を変化させることにより、方解石の溶解度を変化させ、トレーサ元素であるBaを沈殿させるものである。方解石の沈殿速度により、微量元素の取り込みの程度が変化するという報告 ([5], [6]) より、Baの方解石への取り込み割合が一定になる[6]の条件により固溶体の生成を行った。

【結果と考察】溶液 / 固相中Ba/Ca存在量の測定値より、固相中のBa mol存在比に対する固相の $\Delta_f G_{\text{ss}}^0$ 変化の傾向を、理想固溶体からのずれである $\Delta_f G_{\text{excess}}$ で表す (図1)。

$\Delta_f G_{\text{excess}}$ は固相中Ba存在比が多くなるほど、0 から離れる傾向を示す。これは、 Ca^{2+} と Ba^{2+} のイオン半径の違いなどに起因する結晶の変化などの影響であると考えられる。この $\Delta_f G_{\text{excess}}$ 傾向は、Margules model [7]を用いて、Baの端成分を菱面体構造の $\text{BaCO}_3(\text{s})$ の値[8]を用いた計算により表現できる (図1 計算値)。この $\Delta_f G_{\text{excess}}$ 変化を考慮した補正項により、実験で行ったBa混合率における固溶体式の導出を行うことができた。

【参考文献】 [1]Reeder, R.J., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No.9, pp.1543-1552(1996). [2]Paquette, J. and Reeder, J.R., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.59, No.4, pp.735-749(1995). [3]Casey, W.H. et al., *American Journal of Science*, Vol.296, pp.1-22(1996). [4]Meece, D.E. et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.57, pp.1447-1458(1992). [5]Lorens, R.B., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.45, pp.553-561(1981). [6]Tesoriero, A.J. and Pankow, J.F., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.60, No.6, pp.1053-1063(1996). [7]Thompson, J.B.Jr., New York, Wiley and Sons, pp.340-361(1967). [8]Sverjensky, D.A. and Molling, P.A., *Nature*, 356, pp.231-234(1992).

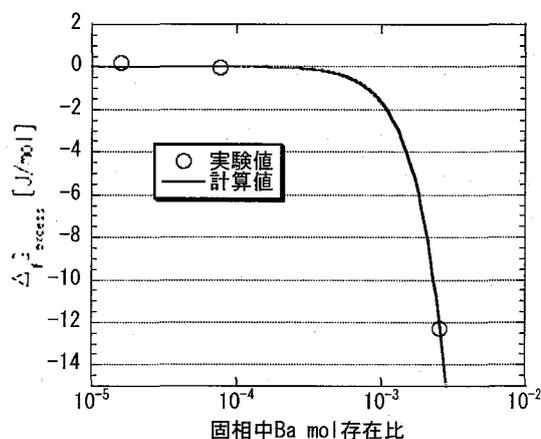


図1. 固溶体中Ba mol存在比と $\Delta_f G_{\text{excess}}$

Evaluation of coprecipitation with trace element on carbonate mineral by solid solution model
YOSHIDA, Y., YOSHIKAWA, H., SATO, T.

埋蔵鉄器の腐食調査に関する放射性廃棄物処分研究
 (サイクル機構東海¹, 日立エンジニアリング(株)²)
 ○吉川英樹¹, 本田卓^{2,3}

【はじめに】高レベル放射性廃棄物の地層処分に用いる人工バリア材料の長期耐久性評価のために、天然における類似現象を研究対象としたナチュラルアナログ研究を実施している。これまでに金属材料(炭素鋼)については、遺跡から出土した鉄遺物を対象としたナチュラルアナログ研究を実施してきた。腐食生成物の一種であるマグネタイト共存下における炭素鋼の腐食機構、とくに腐食寿命への影響などの検討がされているが、約1,000年間にわたる腐食挙動について研究者間で必ずしも見解が一致していない。そこで、オーバーパックの長期腐食挙動に関するナチュラルアナログとして、地中に長期間埋まっていた鉄製品の腐食調査に、遺跡から出土した埋設期間約1,000年規模の鉄遺物を用い、長期の腐食データ取得を行ったので報告する。

【実験】X線CTを用いた非破壊分析で鉄質の母材、錆層の厚さから鉄遺物の腐食量を算出した。

【結果と考察】図1は、約1,500年前の遺跡である宮崎県国富町の六野原台地に位置する地下式横穴墓(5世紀)から出土した短甲片の試料の外観とX線CT撮影結果である。この地下式横穴墓の深さ約1.5mの竪坑と羨道の間は河原石で閉塞され、竪坑は土で埋め戻されていた。埋め戻し初期の埋蔵環境は大気雰囲気だが、その後は低酸素・高湿度雰囲気であったと考えられる。試料は、最大横幅130mm×最大縦幅50mmで厚さは約2mmである。表面は黒褐色をなしている。図の下部、白黒写真がX線CT画像であり、画像中には白色部で示された母材の鉄(白色部)が多く残っていることがわかる。分析の結果、表面はマグネタイト(Fe_3O_4)が主であった。このことから、本試料が長期間弱酸化雰囲気に埋蔵されていたと推

測できる。腐食量(孔食深さ)は、1,500年間で最大0.2mmであった。これまでに調査した40点の鉄遺物の腐食量調査の結果を一部図2に示した。地層処分環境に近い、弱酸化雰囲気と評価される環境に埋蔵されていた鉄器は、本報告の古墳の試料3点を含め計5点があった。これらの腐食量から約1,000年間で2mmを超えないことが分かった。

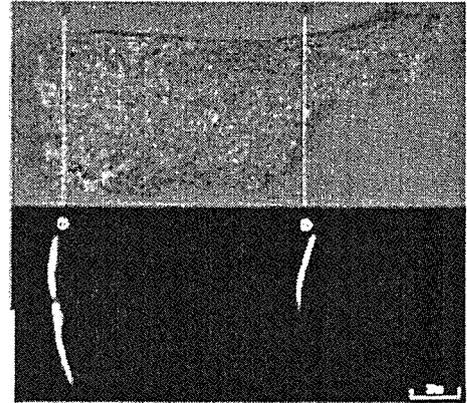


図1 六野原地下式横穴墓から出土した出土した短甲片の写真とX線CT撮影例

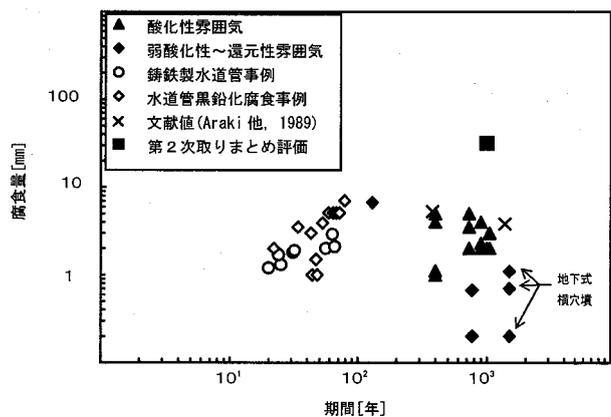


図2 鉄遺物の腐食量

Long-term corrosion data acquisition by Xray-CT of archeological iron for radioactive waste disposal study

YOSHIKAWA, H., HONDA, T.

3:現在 独立行政法人科学技術振興機構所属

パーキンソン病進行に伴う関連部位へのマンガン集積

(金沢大自然¹, 金沢大医², 金沢大理³, 宮崎大医⁴, 理研⁵)○太郎田融¹, 天野良平², 山本政儀³, 石田康⁴, 川井恵一², 榎本秀一⁵,

【はじめに】マンガンは脳の発達と機能において重要な必須微量元素であるが、その欠乏や過剰により神経障害に導かれる。パーキンソン病は黒質細胞層におけるドーパミン作用細胞の進行性損失によって特徴づけられる神経変性疾患であり、マンガンはパーキンソニズムを誘発し、パーキンソン病黒質に集積することが知られている。しかしながら、パーキンソン病黒質でマンガンや他元素の取り込みやメカニズムについては未知のままである。パーキンソン病における外因性のマンガンや他元素の取込みについて、6-OHDA (6-hydroxydopamine) 処理モデルラットを用い、マルチトレーサー法により検討した。

【実験】パーキンソン病モデルラットは6週齢雄ラットを麻酔下にて、0.01%アスコルビン酸入り生食5 μ lに15 μ g 6-OHDAを溶かし左黒質内に投与し作成した。6-OHDA投与後1, 2, 5, 6, 8, 9, 12 および13日後にそれぞれにマルチトレーサー注射溶液を0.2mlずつ断続的に追加投与した。投与後1週間後解剖および2週間後解剖の2グループ(パーキンソン病モデルラット群2グループ、コントロール群2グループ、計4グループ)に分けた。各ラットはエーテル麻酔下にて0.9%NaCl生食で灌流し、脳を摘出した。脳サンプルは黒質の位置するレベルでFig. 1のようなサジタルスライスを取り出し、Fig. 1のようにAからOまでの15の局所を摘出した。試料の測定は核種のガンマ線スペクトルを高純度Ge半導体検出器を用いて行った。各取込挙動は各脳局所への取込み率(脳局所サンプル重量当りの注射量に対する放射能)で評価した。

【結果と考察】Fig. 2に⁵⁴Mnと⁶⁵Znの取込みパターンを示す。6-OHDA処理1週後、黒質(L)、線条体(G)、淡蒼球(A)および視床下部(N)にてコントロール脳の同一部位と比較して⁵⁴Mnの高集積を観測した。6-OHDA処理2週後、他の元素が集積してきた。

パーキンソン病進行過程における黒質において⁵⁴Mnが他元素より先行集積し、その後他の元素が集積するという事実は、パーキンソン病進行においてマンガンが引き金になっている可能性を示唆させる。

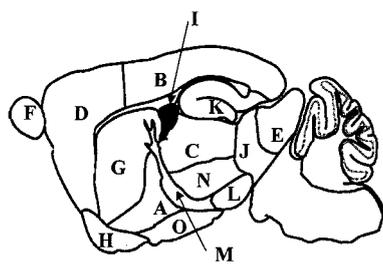
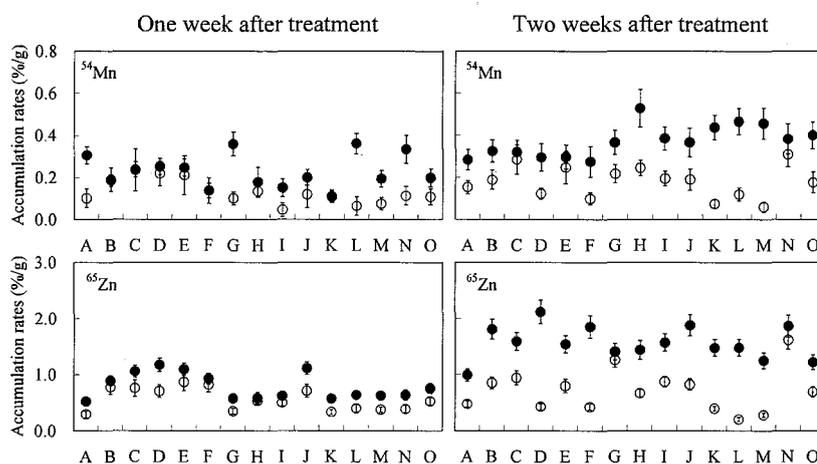


Fig. 1 Sagittal regions (A-O)

Fig. 2 Accumulation patterns of ⁵⁴Mn and ⁶⁵Zn in the 15 regions in the control and 6-OHDA-treated groups.

Brain regional uptake of manganese in the development of 6-hydroxydopamine-induced parkinsonian rats

TAROYDA, T., AMANO, R., YAMAMOTO, M., ISHIDA, Y., KAWAI, K., ENOMOTO, S.

人工石英を用いた放射線誘起ルミネッセンス特性への不純物の研究
(新潟大院自¹, 新潟大理²) ○田近靖博¹, 橋本哲夫^{1,2}

1. はじめに

石英中には基本構造である SiO_4 の Si 部位に Al が置換し、電荷補償として一価の陽イオンがその近傍に存在している Al 同型置換部位が存在する。ここに放射線が照射されると電子が放出され Al ホールセンターが生成し、これが青色熱ルミネッセンス (Blue-thermoluminescence, BTL) の発光センターであると報告されている。自然界に存在する石英には TL 感度が異なるものが混在しており、先に当研究室ではマダガスカル産天然石英薄片を用いて石英中の OH 関連不純物が多く存在する部位ほど BTL 感度が低いことを報告してきた¹⁾。これは OH 関連不純物から生成する水素ラジカルが、BTL 発光センターを消してしまうためであろうと考えている。しかしながら、天然石英には多様な不純物が含まれており、特に石英の周辺部においてはこれらが複雑な作用をするために上記の傾向が必ずしも成り立たない事も分かってきている。

本実験では、不純物の影響をより単純化して研究するために不純物とその含有量を把握、調節することのできる人工石英を用いて、ルミネッセンス特性に影響を与える不純物量やその挙動について、IR 吸収スペクトルや ESR 測定の結果を基に検討した。

2. 実験手順

人工石英を成長させる際のアルカリ溶液に Al をそれぞれ 0, 20, 50, 100 ppm ずつ添加した人工石英 (日本電波工業(株)製) を試料として用いた。薄片を作成した後に γ 線を照射し、TL カラーイメージ (TLCI) 撮影を行った。その後人工石英の各成長領域 (+X, -X, S, Z) ごとに小薄片を切り分け、TL 波長分光、BTL 測定、IR 吸収スペクトル測定、更には細粒試料にして ESR 測定を行った。

3. 結果および考察

BTL 発光強度は、Al 不純物量が 10 ppm 程度で最大となった。特に、+X 部位では Al 不純物量が増加すると BTL 発光強度が減少したが、-X 部位では Al 不純量にほとんど依存せず BTL 発光強度が極度に弱い結果が観測された。一方、IR スペクトルから Al-OH, H_2O の吸収が観測され、各吸光度は +X 部位と比較すると -X 部位の方が強かった。BTL 発光強度と Al 不純物量の相関関係は +X 部位と -X 部位では異なる傾向を示したが、Al-OH 吸光度と BTL 発光強度の間には反比例の関係が得られた。OH 関連不純物の吸収の強かった -X 部位において -196°C で照射した TL 測定では -180°C に BTL ピークを観測した。この温度での ESR 測定から Al ホールセンターと水素ラジカルのシグナルが減少した (図 1)。よって -180°C 付近で Al ホールセンターと水素ラジカルの再結合が起き、BTL ピークとして観測されたのでであろうと考えた。この考えは IR スペクトル測定による Al-OH 吸光度の増加によっても確認できた。

1) Hashimoto, T., Yamaguchi, T., et al., Radiat. Meas., **37**, 479-485 (2003).

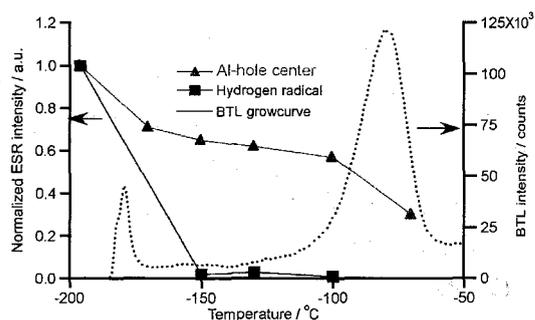


図1 人工石英薄片から得られた BTL グローカーブ (50 ppm Al dopant quartz)

Relationships between radiation-induced luminescence properties and impurities on synthetic quartz
TAJIKI, Y., HASHIMOTO, T.

石英中の Al 不純物量と放射線誘起ルミネッセンスの関係について
(新潟大学院自然¹, 新潟大理²) ○八幡 崇¹, 橋本 哲夫^{1,2}

1. はじめに

天然石英粒子中には放射線誘起ルミネッセンスを全く示さない粒子が存在する。また熱ルミネッセンス(TL)に関しては、青色 TL(BTL)と赤色 TL(RTL)へと大別できる発光色を示す石英粒子も確認されている¹⁾。このように石英粒子間の発光色ならびにルミネッセンス感度の差は石英中に存在する不純物や欠陥によって生じたルミネッセンスセンターの違いに起因することが知られている。しかしながら、不純物量と発光量との間の定量的な取り扱いはいまだあまりなされていない。

本研究では起源の異なる石英粒子毎の不純物(Li, Al および水酸基関連不純物)量と TL や光励起ルミネッセンス(OSL)の発光感度を比較することでルミネッセンスセンターに関する考察を行った。

2. 実験操作

生成起源の異なる天然石英粒子と人工石英を測定に用いた。天然石英については 450°C で 5 分間の熱処理を施すことで過去に蓄積してきた放射線損傷を消去したものを使用した。また、事前に TL カラー写真撮影を行うことで TL 発光特性の確認も行った¹⁾。

これらの石英試料は、当研究室が開発したルミネッセンス自動測定システムに搭載された X 線管²⁾にて 20 Gy 照射後、TL/OSL 測定を行った。また、測定試料の一部については ICP 質量分析ならびに赤外分光測定により、石英中に含まれる不純物ならびに水酸基関連不純物の定量を行った。

3. 結果・考察

Al を 300 ppm 以上含むすべての石英粒子は RTL 特性を示し、Al をあまり含まない熱水起源の石英粒子などは BTL 特性を示すことが分かった。つまり、石英からの TL 発光色は含まれる不純物量と密接な関係があることが確認された。

また、BTL 強度は Al 不純物量や Al-OH 濃度に応じて BTL 発光量が減少する傾向を示したことから、結晶中の Al 不純物や OH 基関連不純物は BTL 感度に負の影響を及ぼすことが分かった。RTL に関しては右図に示すとおり、Al 不純物量の 2 乗に応じて増加することが確認できた。この RTL の発光感度の関係から RTL に関連したルミネッセンスセンターは Si 部位に置換した 2 つの Al 不純物が関連して誘発されたものであることが示唆された。

1) Hashimoto *et al.*, Nucl. Tracks Radiat. Meas., **11**, 229-235 (1986), 2) 八幡ら, Radioisotopes, **53**, 207-212, (2004)

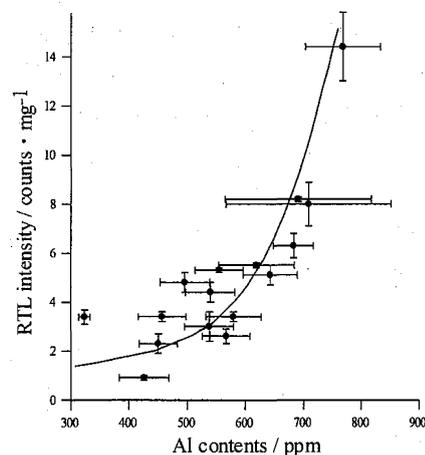


図 RTL 感度と Al 不純物量との関係

Sensitivity changes of radiation-induced luminescence
dependent on Al impurity contents.

YAWATA T., HASHIMOTO T.

石英からの熱ルミネッセンスの摩砕による影響

(新潟大理¹, 新潟大院自², 東北大院理³) ○竹内昭洋¹, 橋本哲夫^{1,2},
長濱裕幸³

【はじめに】放射線を受けた石英は熱せられる際、その蓄積放射線線量に比例した強度の光(熱ルミネッセンス(TL))を発することから、焼成考古遺物や地層の年代測定に応用される。測定に際して、粗砕・摩砕により石英粒子を抽出し、エッチングによって摩砕表面とその付近(およそ数 10 μm)を除去する。これは α 線による不均一な放射線線量や粗砕・摩砕による何かしらの影響を除去するためである。つまり粗砕・摩砕が表面付近の TL 源にどの程度、そしてどの様に影響するのか十分に理解されていないのが現状である。そこで本研究では、摩砕による TL 強度・TL 源の影響を定量的に検討する。

【実験方法】ペグマタイト石英をハンマーで粗砕し($< 500 \mu\text{m}$)、6 M HCl 水溶液と 6 M NaOH 水溶液を用いて不純物を除去した。その後、450 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間加熱し、天然の蓄積放射線線量をリセットした。粗砕粒子に ^{137}Cs の γ 線で 1 kGy 照射した後、摩砕器を用いて摩砕した。摩砕粒子の半分を 24% HF 水溶液でエッチングし、表面層を除去した。こうして出来上がった二種類の粒子を幾つかの大きさに分級し(5–280 μm)、サンプルとした。微弱光オンライン分光システムを用いて、各サンプル(10.5 \pm 0.5 mg)の TL スペクトルを測定した。測定範囲は 370–730 nm 及び 100–450 $^{\circ}\text{C}$ で、昇温速度は 1 $^{\circ}\text{C s}^{-1}$ であった。

【結果・考察】得られた TL スペクトルは幾つかの顕著なピークを有していた(Fig. 1): ピーク A (470 nm、200 $^{\circ}\text{C}$)、ピーク B (615 nm、340 $^{\circ}\text{C}$)、ピーク C (620 nm、205 $^{\circ}\text{C}$)。粗粒子の領域では、エッチングしたものとそうでないものとの TL 強度に違いはなかった(Fig. 2)。粒径が小さくなるに従い、TL 強度は小さくなった。更に、微粒子の領域ではエッチングしていないサンプルからの TL 強度が極端に小さくなった。しかし、ゼロになることはなかった。我々が以前に提唱した摩砕粒子モデルとそれら粒子からの TL 強度関数[1]を用いて実験データにフィッティングさせたところ、以下のことが分かった。粒径の減少に伴う TL 強度のなだらかな減衰は、粒子間を通過する間に起こる TL の拡散によるものである。エッチングされていない微粒子にのみ見られる TL 強度の急激な減少は、粒子表面層での TL 源の減少によるものである。その層厚は約 500 nm と見積もられた。以上のことから、サンプルの粒径が 100 μm 程度である通常の粗粒子法においては、摩砕の影響は殆ど無視することができ、500 nm ほどのエッチングで十分に摩砕影響層を除去できることが示唆された。

【参考文献】 [1] Takeuchi et al., 2004. Phys. Chem. Earth 29, 359–366.

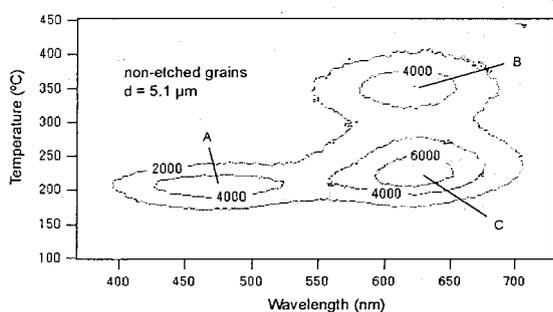


Fig. 1. A contour map of TL spectrum.

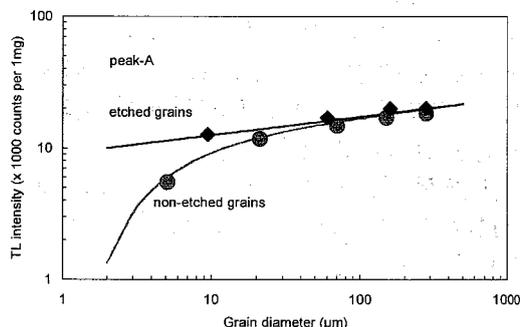


Fig. 2. TL intensity against the grain diameter.

Milling effects on thermoluminescence of quartz

TAKEUCHI, A., HASHIMOTO, T., NAGAHAMA, H.

放射線照射中に石英から観測されるラジオルミネッセンスの発光特性
(新潟大院自然¹, 新潟大学理学部²) ○清水伸浩¹, 橋本哲夫^{1,2}

1. はじめに

石英は電離放射線照射を受けている間、ラジオルミネッセンス(radioluminescence, RadL)を示す。現在当研究室では、焼成考古遺物の年代測定、被曝放射線線量評価の手法として、熱及び光励起ルミネッセンス(それぞれ thermoluminescence, TL, optically stimulated luminescence, OSL と略記)を用いる際、RadL 自身が TL や OSL に関与する捕捉電子や正孔の脱励起作用をも引き起こしているのではないかと考えている。そこで本研究では、石英から観測される RadL の発光特性を様々な観点から調査し、RadL 発光機構モデルを提案する。

2. 実験方法

測定試料に青色 TL(blue-TL, BTL)を示す天然石英(マダガスカル、ブラジル、インド)及び人工石英(日本電波工業社製)と、赤色 TL(red-TL, RTL)を示す天然石英(愛島、田沢湖、湯田)を用いた。以下それぞれ BTL 石英、RTL 石英と呼ぶ。これらを酸処理後、粒径を 75~150 μm に整え、450 $^{\circ}\text{C}$ 、5 分間の加熱により蓄積ルミネッセンス源を除去し、測定に用いた。

まず各サンプルの RadL、TL の発光波長を調査するため RadL / TL 波長分光を行った。測定には当研究室で開発した微弱光オンライン分光システム¹⁾を RadL 測定用に改良し用いた。次に得られた発光波長のデータをもとに、幾つかの波長領域での RadL / TL の高感度測定を行った。測定には RadL / TL 自動測定システムを用い、光学フィルターの組み合わせを変えることで選択した波長域の発光を測定した。

3. 結果と考察

RadL 波長分光の結果、石英から室温で観測される RadL には、400 nm の紫色(violet-RadL, V-RadL)、470 nm の青色(blue-RadL, B-RadL)そして 630 nm の赤色(red-RadL, R-RadL)の 3 種が確認された。BTL 石英からは V-及び B-RadL が強く見られ、RTL 石英からは V-及び強い R-RadL が観測された。さらに TL 波長分光の結果から、BTL 石英は室温以上で 470 nm、室温以下で 420 nm の TL 発光を示し、RTL 石英は室温以上で 630 nm、室温以下で 420 nm、630 nm の TL 発光を示すことが確認された。以上の結果より、V-RadL は室温以下での TL、B-RadL は室温以上での TL、R-RadL は室温以上及び以下での TL と相関性を持つと予想した。また RadL の高感度測定の結果、BTL 石英からの V-及び B-RadL は X 線照射開始と共に発光強度が減衰し、RTL 石英からの V-RadL 及び R-RadL は発光強度の僅かな減衰と増加傾向がそれぞれ見られた(図 1)。V-および R-RadL の挙動については現在検討中である。

今回特に BTL 石英における B-RadL の減衰に注目し、この原因を BTL の線量応答曲線との関連性から理論的に考察した。その結果、B-RadL の減衰と BTL の成長が理論式上で良い相関を示したことから、B-RadL の減衰は、その発光センターそのものが放射線照射と共に BTL の発光センターへと変化していくためであろうと考えた。

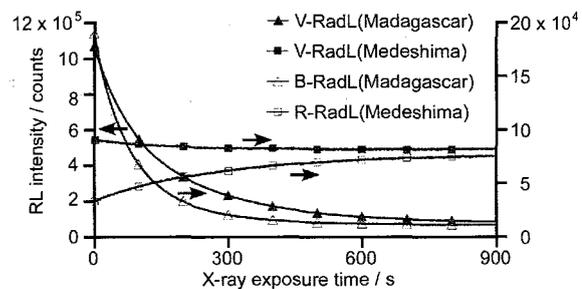


図 1 RTL、BTL 石英からの各波長における RadL の X 線照射時間に対する変化

1) Hashimoto, T., Sugai, N., Sakaue, H., Yasuda, K. and Shirai, N., 1997. Thermoluminescence (TL) spectra from quartz grains using on-line TL spectrometric system. *Geochem. J.*, **31**, 189-201.

弥生時代の焼成考古遺物からの石英粒子を用いた RTL 年代測定

(新潟大院自¹, 新潟大理²) ○中田裕子¹, 橋本哲夫^{1,2}

【はじめに】 焼成考古遺物中には一般的に石英・長石が含まれている。それらは、自然放射線の電離作用を受けた後の抽出鉱物試料の加熱により、熱ルミネッセンス (TL) を生じる。この TL 強度は、焼成考古遺物生成時の加熱によるゼロセット以後の自然放射線由来の蓄積放射線線量 (以後、蓄積線量) に依存する。TL 測定から得られた蓄積線量をその場所ごとの年間線量で除す事により、経過年代を見積もる事ができる (TL 年代測定法)。

当研究室では、世界に先駆けて石英からの赤色熱ルミネッセンス (Red TL, RTL) 現象を見出し、焼成考古遺物試料 (縄文式土器片) より抽出した石英粒子からの RTL 測定に基づいた年代測定法が予想経過年代に近い値を示し、3000~6000 年に亘る年代測定に適用可能である事を報告してきた [1]。近年、縄文晩期と弥生前期の時代の境界問題が注目を浴びている。そこで今回は、縄文式土器より若い経過年代 (2000 年前後) を持つ、弥生時代の吉野ヶ里遺跡の甕棺と土器数片から抽出した石英粒子を用いて、RTL 年代測定法の有効性を検討した。

【実験】 試料から抽出された石英粒子は、TL 波長分光測定と TL カラーイメージ撮影により、RTL を示す事が確認された。その結果から RTL 測定に適した光電子増倍管と光学フィルターを決定し、小型 X 線発生器を搭載した TL / OSL 自動測定システムを用いて測定を行った。同一石英分画試料約 5 mg に対して、単分画再現 (SAR) 法を適用し蓄積線量を見積もった。まず、同一分画に対し、自然放射線由来の TL (natural TL, NTL) を測定し、一連の測定から様々な X 線線量に対する TL (artificial TL, ATL) を測定し、線量増加に伴ういくつかの TL グローカーブを得た (例、Fig. (a))。NTL に対する ATL の発光応答の良好な温度域における TL 強度の積算値を照射線量に対してプロットし、ATL の線量応答曲線を得た。ATL の線量応答曲線に、NTL の積算値を内挿する事で自然蓄積線量を求めた (例、Fig. (b))。次に、Ge 半導体検出器を用いて、 γ 線スペクトルから瓦中の天然放射性核種 U、Th 系列および ^{40}K の定量を行った。放射性核種の含有量を年間線量に換算し、年代を見積もった。

【結果】 実験により求められた経過年代は、甕棺の城の越式で 2220 ± 90 年、桜馬場式で 1940 ± 240 年と、 ^{14}C 年代測定法により見積もられた経過年代 (それぞれ 2285~2385 年、1945~2005 年) とよい一致を示し、これらの結果から RTL 年代測定法の有効性が示された。他の甕棺・土器片からも同様に年代値を見積もり、その値について検討を行ったので報告する。

【参考文献】 [1] T. Hashimoto, T. Yawata, M. Takano, *Geochem. J.*, 39, 01-12, (2005).

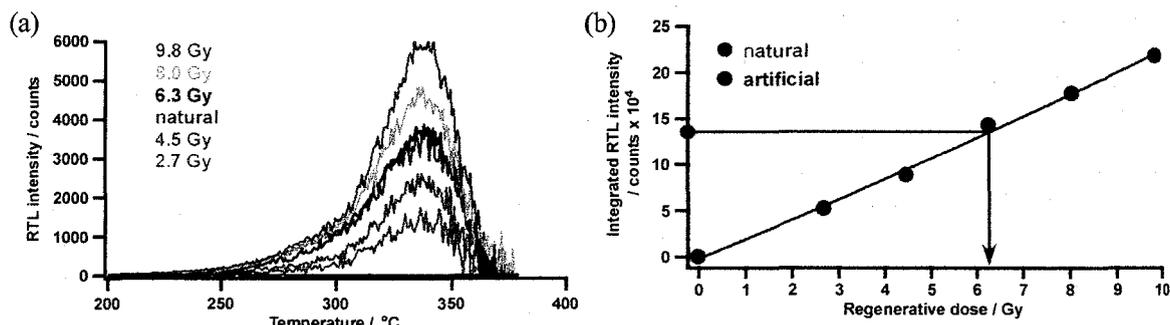


Fig. 甕棺片 (城の越式) より抽出された石英粒子より得られた
(a) TL グローカーブ (b) 線量応答曲線

RTL (red thermoluminescence)-dating using quartz grains extracted from archaeological burnt materials in Yayoi-period

NAKATA, Y., HASHIMOTO, T.

新潟県金丸地区におけるボーリングコア中のウラン系列核種の存在形態

(¹産総研 地質調査総合センター) ○金井 豊¹・上岡 晃¹・渡部芳夫¹

【はじめに】

山形県と新潟県の県境付近に位置する金丸地区は、ウラン鉱探査地域として昭和30年代から調査されてきた。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、ウランの濃集した“H露頭”と呼ばれる箇所堆積岩の試料採取を行い、昨年までの年会でウラン鉱露頭における堆積物およびボーリングで得られたコア中のウラン系列核種についての検討結果を報告してきた。その結果、試料の多くで近年におけるウランの濃集が認められたが、一部ではウランの溶脱を示唆する試料もあった。そこで本年は、ボーリングで得られたコアの代表的な試料について分別溶解法を適用し、ウラン系列核種の存在形態を調査してその動態を検討したので、そ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(Br-1)、30.0m(Br-2)の深度まで行われた。ウランの濃集が見られたコア深度10-12mの部分を観察によって特異的な部分を2cm幅で分割した試料のうち、Br-1のNo.107、No.111、ならびにBr-2のNo.207について、分別溶解法で抽出を行い、各フラクションのウラン系列核種の定量を行った。逐次分別溶解法に使用した試薬は、(a) 1M酢酸ナトリウム/酢酸(pH5)、(b)TAO試薬(シュウ酸アンモニウム/シュウ酸)、(c)CBD試薬(クエン酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム・亜二チオン酸)、(d)過酸化水素水、(e)塩酸、(f)硝酸-過塩素酸-フッ酸の6種類である。各抽出試薬で抽出されたウラン量とウラン系列核種の放射能比をアルファスペクトロメトリーで求めた。

【結果と考察】

No.107とNo.208はバルク分析ではウランの溶脱が、No.111ではウランの濃集が確認された試料であるが、図1に抽出フラクションのウラン含有量を示した。酢酸ナトリウム/酢酸(pH5)で溶出するフラクションはイオン交換態や炭酸塩などで、濃集しているNo.111の試料ではその割合は高かった。U-238-U-234-Th-230分布図でも、ウラン濃集を示す領域にこのフラクションはプロットされている。非晶質の鉄沈殿物や結晶質の鉄鉱物のフラクションと推定されるTAO抽出フラクションやCBD抽出フラクションでは、溶脱を受けている領域にプロットされる傾向があり、特にTAO抽出フラクションではTh-230/U-238放射能比が大きく強く溶脱を受けていることが示唆された。塩酸抽出される粘土鉱物などのフラクションでも溶脱されており、濃集されているのは先にみたイオン交換態や炭酸塩と過酸化水素水で抽出される有機物態となる傾向があった。

酢酸ナトリウム/酢酸(pH5)抽出フラクション・過酸化水素抽出フラクションでの濃集、TAO抽出フラクションの非晶質鉄沈殿物での溶脱、という結果から、弱酸で可溶となる弱い結合状態での濃集と鉄沈殿物の重要性が確認された。

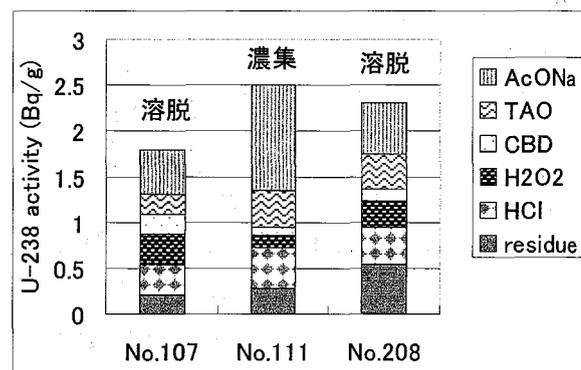


図1 抽出フラクションのウラン含有量

Speciation of uranium series nuclides in core samples at Kanamaru, Niigata Prefecture.

○ KANAI, Y., KAMIOKA, H. and WATANABE, Y. (AIST, Geological Survey of Japan)

富士火山 1707 年 (宝永 4 年) 噴出物中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 放射能強度比

(明治大理工) ○栗原 雄一、高橋 賢臣、佐藤 純

1. 緒言

島弧の火山噴出物は、プレートの沈み込みによるマグマの発生から噴出にいたる過程において、結晶分化などにより核種の分別が起こり放射非平衡になることが想定される。これまでに、日本の島弧火山噴出物中の ^{238}U - ^{234}U 間は放射平衡に達していることが報告されている¹⁾。そこで、伊豆 - マリアナ弧に属する富士火山の 1707 年 (宝永 4 年) 噴出物を対象とし、放射能強度比 ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) の測定を行なった。

2. 試料・実験操作

試料は、宝永火口の東方約 14 km、静岡県御殿場市水士野で採取した。富士火山 1707 年の降下堆積物は、中村ら²⁾の報告を基に全体を 17 層に分け、各構成層について $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ の放射能比の測定を行った。試料は精粉碎した後、 $\text{HF} - \text{HClO}_4 - \text{HNO}_3$ の混酸により分解した。試料中のウランとトリウムは、陰イオン交換樹脂を用いて分離し、TEVA・Spec. resin と UTEVA・Spec. resin によりそれぞれを精製した。ウランとトリウムはステンレス皿に電着してアルファ線スペクトロメトリ用の線源を作製し、同位体希釈分析法により、試料中の ^{230}Th と ^{234}U を定量した。

3. 結果・考察

富士火山 1707 年噴出物中の各構成層における ^{230}Th と ^{234}U の濃度および放射能強度比 ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) を Figs. 1, 2 に示す。Figure 1 に示すように、試料中の ^{230}Th と ^{234}U の濃度は、下層から層序にそって低くなっていく。岩質は、第 1 層がデイサイト質、第 2 層から第 5 層が安山岩質、そして第 6 層から第 17 層が玄武岩質であり、この濃度変化は SiO_2 の濃度変化によく対応している。

一方、放射能強度比 ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) は、Fig. 2 に示すように、0.93 - 0.71 の範囲にあり、 ^{230}Th に比べて ^{234}U が多い放射非平衡であった。これも岩質の変化にそって変化していた。

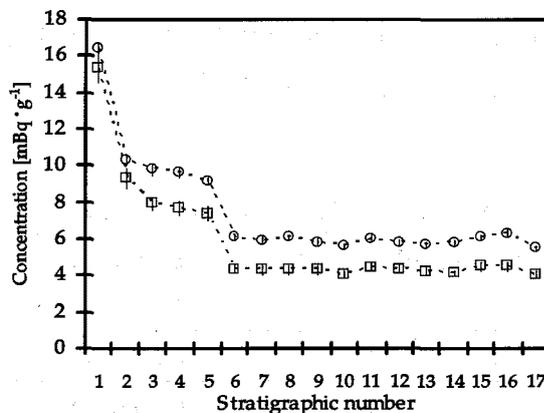


Fig. 1 Stratigraphic variations of ^{230}Th (□) and ^{234}U (○) in the 1707 products from Fuji volcano.

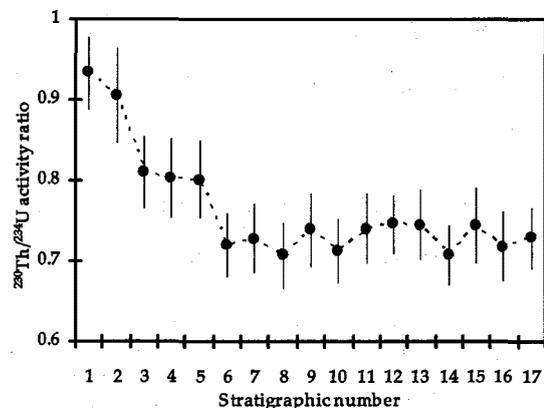


Fig. 2 Stratigraphic variations of $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratio in the 1707 products from Fuji volcano.

参考文献

- 1) Sato, J., and Endo, M., J. Nucl. Radiochem. Sci., 2(1-2), N1-N3 (2001)
- 2) Nakamura, T., Banju, M., Sato, J., and Takahashi, H., Bull. Volcanol. Soc. Japan, 31, 253-264 (1986)

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratio in the 1707 products from Fuji volcano

KURIHARA, Y., TAKAHASHI, M., SATO, J.

神津島・新島からの噴出物中の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 放射能強度比

(明治大理工) ○高橋 賢臣、栗原 雄一、佐藤 純

1. 緒言

マントル上部で発生したマグマが地表に噴出するまでの過程において、平衡が乱れる可能性がある。これまでの結果 ^{238}U - ^{234}U 間では放射平衡になっていることが示されている。そこで、結晶分化の最終段階の流紋岩質に着目し ^{234}U - ^{230}Th 間の放射平衡・非平衡関係を観察した。

2. 試料

神津島産火山岩：838年の噴火による流紋岩質噴出物 (Tj₁-Tj₄)

新島産火山岩：886年の噴火による流紋岩質噴出物 (My₁-My₃)

3. 実験操作

1) 化学分離操作

岩石試料を精粉碎した後、HF-HClO₄-HNO₃の混酸で酸分解を行った。分解後の試料を7M硝酸で溶解させUTEVA・Specを用いてウランとトリウムをそれぞれ単離した。

2) TTAを用いたウラン・トリウムの精製および線源作成

単離したウランとトリウムの溶液をそれぞれ pH2・pH1.5に調整した後、TTA-ベンゼン溶液を用いて溶媒抽出を行い、それぞれを精製した。ウランとトリウムは有機溶媒中に溶け込んでいるため、その溶液をステンレス製の皿に滴下して高温で皿に焼付け、 α 線スペクトロメトリー用の線源とした。

4. 結果

測定結果を Table 1 に示す。神津島・新島の両火山からの噴出物の $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 放射能強度比は 0.85 で、伊豆-マリアナ島弧の流紋岩質溶岩では、 $^{234}\text{U} > ^{230}\text{Th}$ の放射非平衡になっていると考えられる。

Table 1 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratio in the volcanic products from Kozu-shima and Niijima

Sample	Rock type	Concentration (mBq/g, av.)		Activity ratio $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ (av.)
		^{234}U	^{230}Th	
Kozu-shima(Tj ₁ -Tj ₄)	rhyolite	20.45±0.92	17.36±0.83	0.85±0.10
Niijima(My ₁ -My ₃)	rhyolite	15.92±1.03	13.69±0.63	0.86±0.08

参考文献

1) J. Sato and M. Endo, J. Nucl. Radiochem. Sci, 2, N1 (2001)

$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratio in volcanic products from Kozu-shima and Niijima

TAKAHASHI M., KURIBARA Y., SATO J.

白山周辺における温鉱泉の同位体地球化学的研究

(金沢大 LLRL¹, 富山大², 名大年代測定総合研究セ³)○富田純平¹, 坂口 綾¹, 佐竹 洋², 中村俊夫³, 山本政儀¹

緒言：安定同位体を用いた研究により、火山地域に湧出する温鉱泉にはマグマ起源の物質が含まれていることが明らかになってきた。また温鉱泉水の成因及び流動プロセスについては、安定同位体に加えて放射性同位体、希土類元素を用いた研究も行われている。白山は第四紀の活火山で、その火山活動の周期性及び最近の微小地震の多発などから白山の火山活動の活発化が懸念され、その基礎研究が重要視されている。白山周辺には多数の温鉱泉が点在している。溶存成分からの地球化学的考察がなされているが、起源・成因についての同位体地球化学的な研究報告例は少ない。本研究では、白山周辺における温鉱泉について、現時点での温鉱泉水の基礎データを蓄積することを目的に、溶存成分に加えて水素・炭素・酸素・硫黄同位体、およびウラン・ラジウム同位体を測定し、同位体地球化学的な視点から白山周辺における温鉱泉の水および溶存成分の起源とその成因、及び火山活動と関係する温鉱泉の有無を明らかにすることを試みた。

実験方法：白山 20 km 圏内を中心に、さらにその周辺地域も含めた計 30 地点で試料の採取を行った(図 1)。比較のために天水(河川水、沢水)を 4 地点で採取した。採取後直ちに pH、泉温、酸化還元電位、電気伝導度を測定した。 δD 、 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{34}S$ 、 $\delta^{13}C$ 及び ^{14}C 濃度、主要溶存成分濃度、DIC 濃度測定には、同位体比用質量分析計、タンデム型加速器質量分析計、イオンクロマトグラフ、TOC 測定器をそれぞれ用いた。U 及び Ra 同位体は鉄・硫酸バリウム共沈後、 α 線及び γ 線スペクトロメトリーでそれぞれ定量した。

結果：図 2 に δD と $\delta^{18}O$ の関係を示す。ほとんどの温鉱泉水は、Craig の天水線($\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$)と日本海側の冬季降水線($\delta D = 8 \delta^{18}O + 26$)の間にプロットされ、天水起源であることが明らかである。天水線から外れる 6 地点の温鉱泉水についても、 $\delta^{18}O$ のプラス側へのずれは天水が高温の岩体と反応して酸素同位体交換を起こした結果と考えられ、これらの温鉱泉も天水起源であると考えられる。白山近傍には主として食塩泉が存在し、その成因は、Br/Cl 比、Li/Na - K/Na の関係から地下に浸透した天水が海成堆積層中の海塩を溶出した結果であると推論できる。また、これらの食塩泉の $\delta^{13}C$ 及び ^{14}C 濃度はそれぞれ -6 - -2 ‰、 0.24 以下(検出限界以下) - 6.77 pmC であり、 $\delta^{13}C$ 混合モデルを用いた ^{14}C 年代は $12,000$ - $30,000$ 年と見積もられた。 ^{238}U 濃度は、 0.006 - 14.4 mBq/kg の広い範囲で見出され、 $^{234}U/^{238}U$ 放射能比は 0.89 - 38.4 であった。一方、 ^{226}Ra 濃度は 0.42 - 242 mBq/kg、 $^{228}Ra/^{226}Ra$ 放射能比は 0.39 - 9.7 であった。硫黄同位体も含めてさらに検討を進めている。

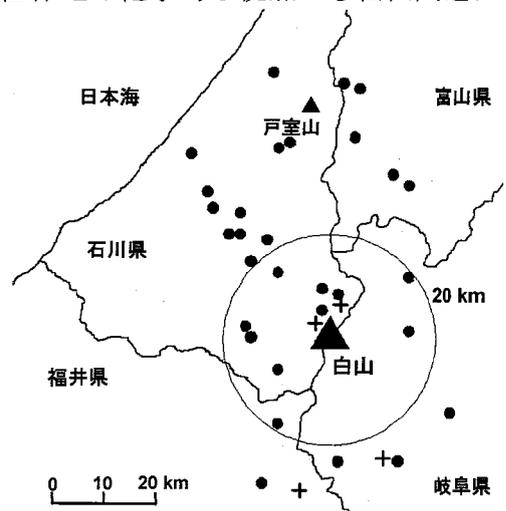
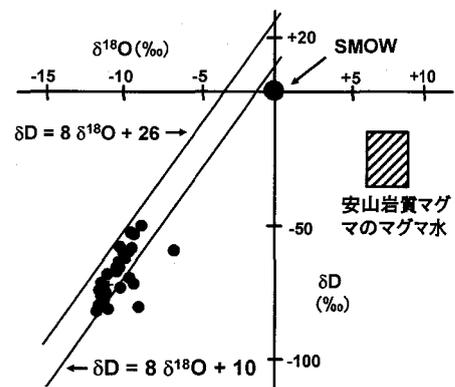


図1 試料採取地点(●:温鉱泉,+:天水)

図2 δD と $\delta^{18}O$ の関係(O:温鉱泉水,+:天水)

モナズ石から溶出する Ra 同位体の放射能比

(明治大理工¹・東大 RIセ²)

○永井 幸太¹、橋本 栄樹¹、野川 憲夫²、佐藤 純¹

1. 緒言

岩石・鉱物から Ra 同位体が地下水や温泉水に溶出される様式には二つ考えられている。表面が溶解することによって溶出が起こる化学的溶出と α 反跳による表面からの放出である。本研究では、放射性鉱物モナズ石を用いて溶出実験を行い、Ra 同位体の溶出挙動について検討した。

2. 実験

粉末にしたモナズ石 (325 mesh) を試薬瓶に入れ、pH を調節した塩酸または硝酸水溶液を満たし、一定期間静置した後、溶出した Ra 同位体の放射能強度と放射能比 ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$, $^{224}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$) を測定した。また、ICP-AES で溶液中に溶出したモナズ石の主要構成元素の定量分析を行い、鉱物表面の溶解による Ra 同位体の化学的溶出量を推定した。

3. 結果と考察

モナズ石に接触している水溶液の pH が大きくなるに従って、溶出する Ra の量は減少した。また、 ^{232}Th から 1 回の壊変で生成される ^{228}Ra と ^{238}U から 5 回の壊変を経て生成される ^{226}Ra の放射能比 ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$) も減少する傾向があった。鉱物表面の溶解によって化学的に溶出したと推定される ^{228}Ra と ^{226}Ra の放射能強度 (A) と溶液中に溶出した ^{228}Ra と ^{226}Ra の放射能強度 (B) の比を Fig. 1 に示すが、 ^{228}Ra と ^{226}Ra の間には溶出挙動に違いがあることが示された。

^{232}Th から 1 回の壊変で生成される ^{228}Ra と 4 回の壊変を経て生成される ^{224}Ra の溶液中への溶出量の比を Fig. 2 に示す。Figs. 1, 2 より、溶出挙動の違いは Ra 同位体が生成されるに至る壊変履歴に左右されるものと考えられた。

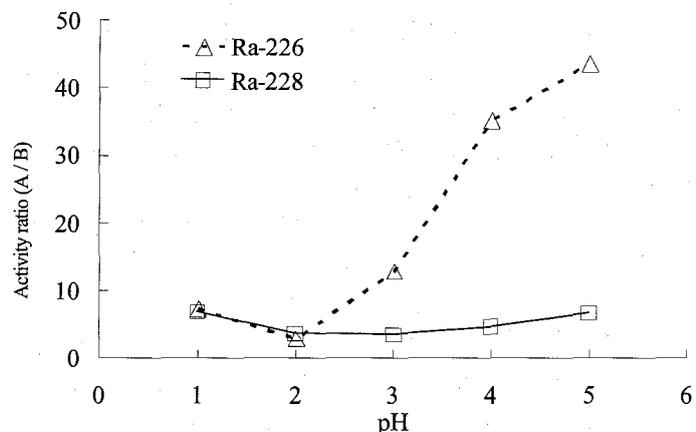


Fig. 1 Activity ratio of Ra isotopes to chemically leached Ra isotopes in leachate from monazite.

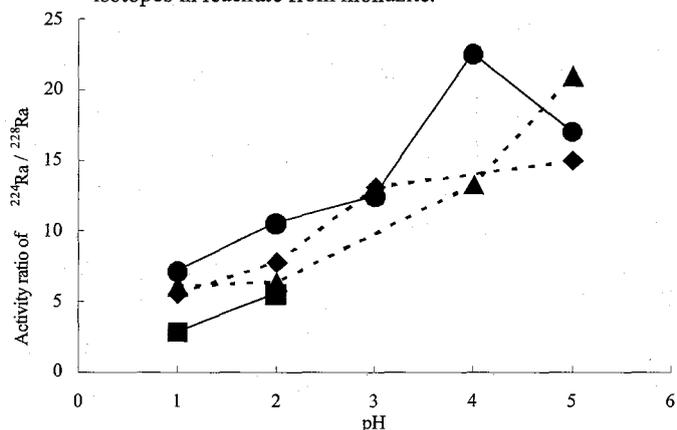


Fig. 2 Activity ratio ($^{224}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$) of Ra isotopes leached into HCl (■ and ●) and HNO₃ (▲ and ◆) solution from monazite.

Activity ratio of Ra isotopes leached from monazite

NAGAI, K., HASHIMOTO, E., NOGAWA, N., SATO, J.

日本海における $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比および ^{137}Cs 濃度の鉛直分布(¹金沢大院自然・²金沢大LLRL)○田中 究¹、井上 睦夫²、小村 和久²

【はじめに】

日本海の深層循環は世界海洋大循環のミニチュア版として考えることができ、海洋大循環の変動を予測する上で極めて重要である。これまで水温や塩分濃度、溶存酸素、放射性核種等のデータを使って、多くの研究が行われている。この問題に対し、半減期 5.75 年の ^{228}Ra は、海水循環の短期間(数年～十数年)の時間軸の評価に有効と考えられる。しかし、深層水中の ^{228}Ra 濃度は表層水と比べて著しく低く測定が困難なため、ほとんど報告例がない。当施設では、化学処理法の改良および尾小屋地下測定室での極低バックグラウンド γ 線測定により、水深 1000 m 以深においても、従来よりも著しく少量(20 L)の海水試料で $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比を高い精度で測定することが可能となった。

本研究では、この手法を日本海海水に適用し、大和堆付近の水深 3500 m 地点および生活に重要な位置を占める沿岸海水における $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比および ^{137}Cs 濃度の鉛直分布を測定し、鉛直循環を議論する。

【試料と実験】

海水試料は、第 12 海工丸で 2004 年 5 月から 6 月にかけてサンプリングした。沿岸試料は北海道 (HK)、新潟 (NI)、石川 (IS)、福井 (FK) および島根 (SM) において表層海水および海底直上水を離合社製の大型大量採水器を用いてそれぞれ 4 地点で採取した。さらに沖合については大和堆付近の 2 地点 (YR 1 and YR 5) で、深度別に各 8 試料を採取した。

海水試料 (20 L) を用い、リンモリブデン酸アンモニウム (AMP) を使用し AMP/Cs の混合物として Cs を、Ra 汚染の少ない Ba キャリア (^{226}Ra ; 15 mBq/g-Ba) を使用して BaSO_4 沈殿として Ra をそれぞれ共沈捕集した。これらを乾燥し、均一に混合した後、油圧機で円筒状に加工したものを γ 線測定用試料とした。 ^{137}Cs 濃度および $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の測定には、尾小屋地下測定室に設置した大形井戸型 Ge 検出器を用いた。

【結果と考察】

大和堆付近 (YR 1) で測定された $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比と ^{137}Cs の鉛直分布を Fig. 1 に示す。層の分類は海水の水温による。 ^{226}Ra 濃度はほぼ一定であることから、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の変動は主に ^{228}Ra 濃度の変動を反映している。 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は表層 (~250m 以浅) から深層 (250-1000 m) にかけて急激に減少し、その後、底層 (1000 m 以深) ではほぼ一定の値を示している。一方、 ^{137}Cs 濃度も $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比と同様に表層から深層にかけて減少がみられ、底層ではほぼ一定の値になっている。これらの結果から、各層ごとに固有の循環様式があることが示唆される。また、底層で $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比及び ^{137}Cs 濃度が減少せず一定の値になっているのは、日本海の底層水がきわめて活発に上下混合していることを示している。

本講演では沿岸海水における鉛直循環についても議論する。

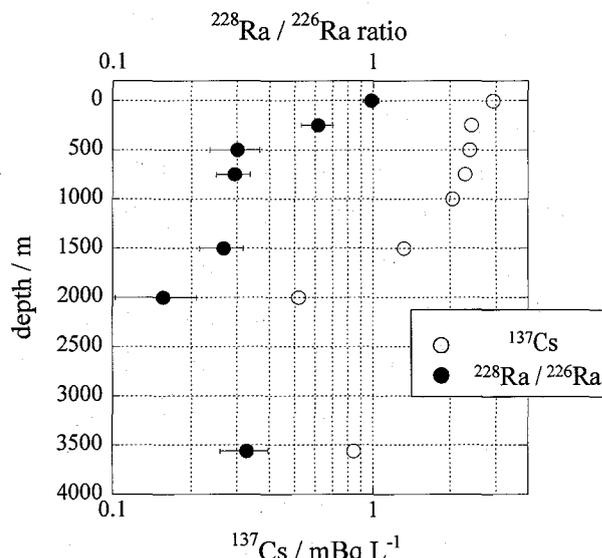


Fig. 1 Vertical profile of ^{228}Ra and ^{226}Ra activities at YRI site

Vertical distribution of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio and ^{137}Cs concentration in the Sea of Japan

TANAKA, K., INOUE, M., KOMURA, K.

日本海沿岸海水における $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動(金沢大院自然¹、金沢大LLRL²、海洋科学振興財団³)○渡部諭¹、井上睦夫²、小藤久毅³、田中究¹、山本政儀²、小村和久²

【はじめに】

沿岸域は面積としては小さいが、海洋での物質循環、生物生産に大きな役割を果たしており、そこで生じる現象の解明は地球環境全体を考える上でも重要である。さらに沿岸海水の循環は、沿岸を取り巻く環境変化や汚染物質などの物質移動に関する重要な情報をもたらす。海水の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は、海水循環の重要なトレーサーとして利用されてきた。昨年度の年会において、我々のグループは、夏季に最小値を示し、秋から冬に高くなる $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動が、能登半島沿岸の沿岸海水に共通して得られたことを報告した。この季節変動の要因に興味をもたれる。本年会では、能登半島沿岸を中心に日本海沿岸の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動を引き起こすメカニズムのさらなる解明を試みる。

【試料と実験】

2003年5月より能登半島沿岸の6地点、さらに輪島沖50 kmに位置する舳倉島において1-2ヶ月間隔で海水試料20 Lを採取した。また、水平方向の海水循環の議論のため、島根県、青森県、さらには静岡県でも2004年夏季より沿岸海水を採取した。20-40 Lの沿岸海水を試料とし、Ra汚染の少ない(^{226}Ra ; 0.09 dpm/g-Ba) Baキャリアを使用し、 BaSO_4 沈殿によりRaを共沈回収した。 γ 線測定には、尾小屋地下測定室に設置した検出効率の高い井戸型Ge検出器を使用した。

【結果と考察】

日本海沿岸海水のRaの供給源としては、主に日本沿岸および東シナ海から対馬海峡にかけての陸棚上の堆積物、地下水、河川水などの陸水があげられる。塩分濃度測定の結果、河口付近に位置する2採取地点では、低い塩分濃度を示したが、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比は能登半島沿岸で共通した傾向がみられた。このことから、陸水の大きな寄与は考えにくく、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比の季節変動は、地域的な要因(近傍の河川寄与)によりもむしろ、能登半島全体を含む大きな海水循環を反映したものであると考えられる。本研究では、日本海を中心に採取した海水試料の $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 比も測定した。これらの結果から、冬期に増加するRaの供給源を調べることにより、総括的に能登半島沿岸を中心とした日本海沿岸海水の季節的な循環の要因を議論する。

Seasonal variation of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ratio of coastal water in Japan Sea

Watanabe, S., Inoue, M., Kofuji, H., Tanaka, K., Yamamoto, M., Komura, K.

固層抽出ディスクを用いた温泉水中のラジウムの分離・測定法の検討

(日本大学文理学部) ○齊藤 敬, 永井尚生

緒言

近年, 環境水中の微量成分分析を行うため固層抽出ディスクを用いた分析法が注目されてきている. この固層抽出ディスクは大量の試料水から高回収率かつ短時間で目的元素を分離することができる. そこで本研究では, 水中にごく微量に含まれているラジウムを分離するため, 固層抽出ディスクである Empore™ Radium Rad Disk を用い温泉水中からラジウムを分離・測定する方法を検討した.

実験操作

温泉水試料 (秋田県:玉川温泉, 山形県:小野川温泉) は硝酸を加え 0.5 - 2M, 2 - 4L の溶液に調整した. その後, あらかじめコンディショニングを行った Radium Rad Disk に試料溶液を 50 mL/min. 以下の速度で通じ, ラジウムを吸着させた. 吸着させたラジウムは 0.2M のクエン酸水素二アンモニウム水溶液 30 ml で分離・回収した.

回収したラジウムフラクションは約 5 ml に濃縮してポリプロピレン製の測定容器に封入し 3 日以上静置した後 EURYSIS 社ウェル型ガンマ線スペクトロメータで ^{228}Ra と放射平衡にある ^{228}Ac (911keV) のガンマ線を測定した.

結果と考察

各温泉水の, 硝酸濃度, 試料水量とラジウムの回収率の結果を Table 1 に掲げる. Table 1 より, 0.5 M の硝酸溶液を用いれば 4 L の温泉水試料からでも定量的にラジウムが回収できることがわかった. Radium Rad Disk のメーカーの推奨条件は, 酸濃度 2M-HNO₃, 試料水 1L であるが, これ以上のサンプル量でも回収できる可能性があることも指摘している. 実際 Smith ら¹⁾ は, 2M-HNO₃ の条件下で 3 L と 10 L の水道水試料から添加・回収したラジウムの回収率がそれぞれ 97 %, 81 %であると報告している. これより, 本研究の条件を用いれば試薬の量を抑え, かつ大量の試料水からラジウムを定量的に分離・回収できることが確認された.

さらに, 試料に用いた玉川温泉は pH1.2 の強酸性泉であり, 共存イオンが多く, 一般の環境水と比較してかなり特殊な条件である. これより, 大部分の温泉水にも本方法が適用できる可能性があることがわかった.

Table 1 Yield for ^{228}Ra in hot-spring waters by Radium Rad Disk

Sample	Volume(L)	[HNO ₃] (M)	^{228}Ra yield (%)
Tamagawa	2	0 (pH1.2, HCl)	77 - 80
	2	2	99 ± 8
	4	0.5	96 ± 6
Onogawa	4	0.5	97 ± 13

参考文献

1) L. L. Smith *et.al.*, *Radioactivity & Radiochem.*, **8(1)**, 30-37 (1997).

Measurement of radium in hot-spring waters using solid-phase extraction membrane
SAITO, T., NAGAI, H.

北部太平洋における海底堆積物中の ^{10}Be ・ ^{230}Th の分布
(日大院総合基礎¹、日大文理²、東大院工学系³)

○吉田忠英¹、南 理絵¹、山形武靖¹、齊藤 敬²、永井尚生²、松崎浩之³

【はじめに】

宇宙線生成核種 ^{10}Be (半減期 150 万年)は、大気上層において宇宙線と大気の構成物質 (^{14}N , ^{16}O)との核反応によって生成し、半減期が大気・海洋中の滞留時間と比べ十分に長いため、大気・海洋を経て海底堆積物に蓄積される。そのため海底堆積物は、長期間の ^{10}Be 生成速度あるいは海洋へのフラックスの情報を保持していると考えられる。本研究は、北部太平洋における海底堆積物表層中の ^{10}Be 濃度の分布を測定し、 ^{10}Be フラックスを推定することを目的としているが、堆積物表層では、 ^{10}Be 濃度はほとんど減衰しないため、海水中の U 起源の ^{230}Th (ex. ^{230}Th :半減期 7 万 5 千年)を利用し堆積速度を推定し、 ^{10}Be フラックスを求めるとともに堆積環境の変動などについても検討を行った。

【試料・実験操作】

東京大学海洋研究所白鳳丸 KH00-3 (BO:2000)、03-1 (HY:2003)航海において、マルチプルコアラーにより採取し、1 cm 間隔に切り分けたものを試料とした。乾燥・粉碎した試料 0.1g 分取し、濃硝酸・フッ化水素酸を加え加圧酸分解した後、Be 担体 1 mg 加えた。アセチルアセトンによる溶媒抽出・陽イオン交換により Be を単離し、東京大学原子力研究総合センタータンデム加速器にて、 ^{10}Be の AMS 測定を行った。また試料 0.5-1g 分取し、濃硝酸・過塩素酸・フッ化水素酸を加え酸分解した後、陰イオン交換、抽出クロマトグラフ物質 UTEVA・Spec. により U・Th を分離し、U・Th の α 線スペクトロメトリーを行った。

【結果・考察】

KH00-3(BO)、03-1(HY)試料の ^{10}Be 濃度と ex. ^{230}Th の深度分布を Fig.1 に示す。ex. ^{230}Th から堆積速度を求めると、0.4 - 3.0 mm/kyr となった。BO-1, 2, 3, 5, 7 の ^{10}Be 濃度はほぼ一定であったが、BO-4, 6 は深部に向かって濃度が減少していた。このうち BO-4 について、蛍光 X 線分析装置を用いて組成分析を行った結果、7 cm 以深で組成に大きな変動が見られた。Be-10 濃度においても、7 cm 以深で濃度が減少しており、 ^{10}Be フラックスに変動が起きた可能性がある。さらに元素組成の変動を考えると、堆積環境に変化があった可能性も考えられる。

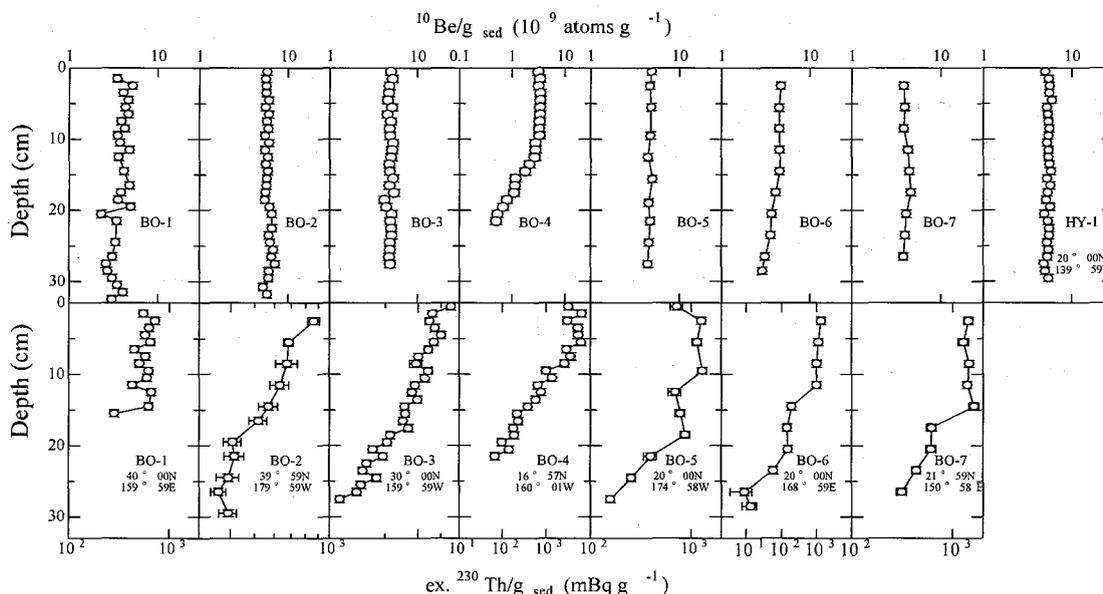


Fig.1 Vertical profile of ^{10}Be and ex. ^{230}Th concentration of marine core sediment.

Distribution of ^{10}Be and ^{230}Th concentration of marine core sediment from North Pacific Ocean.
YOSHIDA, T., MINAMI, R., YAMAGATA, T., SAITO, T., NAGAI, H., MATSUZAKI, H

1964年福岡降下物における微量元素並びにセシウム 137 の分布と挙動

(武蔵工大院¹, 武蔵工大原研², 気象研地化³)○北原照央¹, 本多照幸², 五十嵐康人³, 青山道夫³, 広瀬勝己³

【はじめに】

降下物は、起源として成層圏からのフォールアウトや大陸からの黄砂等が考えられる。本研究では、気象庁が1964年と2000年に採取した福岡降下物試料に中性子放射化分析を適用し、セシウム 137 (¹³⁷Cs) 分析結果と共に微量元素等の起源、時系列変化、及び大気流動現象について考察した。

1964年は、我国において核実験による環境汚染が最も顕著に現れた年であり、この影響が我国の大気環境にどのように反映されたかを解明することは極めて重要な意義を持っている。

【実験】

本研究の試料は、福岡管区气象台に設置した大型水盤 0.5 m²に捕集された月間降下物である。収集された降下物試料は蒸発濃縮して固体状とし、 γ 線放出核種測定後、一部ポリエチレン袋に密閉し照射試料とした。

中性子源には、何れも日本原子力研究所の JRR-4 (T パイプ及び気送管) を利用した。また γ 線の測定には、ORTEC の高純度 Ge 半導体検出器 (GMX-15190-P、相対計数効率:19.6%、半値幅 1.332 MeV において 1.79keV) 並びに SEIKO EG&G の MCA7700 を用いた。

【結果と考察】

2000年に対する1964年福岡降下物の月別降下量の比並びに元素濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) の比は、各々 7 (4月) ~180 (7月)、6 (Cl) ~300 (Al) 以上と非常に高く、近年試料とは異質であることが分かった。

1964年福岡試料において、U質量濃度と¹³⁷Cs放射能は、共に3月~5月にピークを持ち、U/Th比もこの時期に高かった。3月~5月は、成層圏と対流圏大気の交換活動が活発な時期であり、フォールアウトの成層圏での滞留時間(半減期)は約1年ということから、1964年の日本では、1961~62年を中心とした米ソによる大気圏内核実験の影響を強く受けた結果が現れたものと思われる。

近年試料(2000年福岡、2000年長崎)においても3月~5月にU質量濃度(ppm)のピークが観測された。しかし、2000年福岡試料における3月~5月のU質量濃度は1964年試料と比べると(2000年/1964年)、0.29~0.71倍であり、近年試料は低い値を示した。また、1964年福岡試料と近年試料で3月~5月の同時期にピークがあるが、そのメカニズムは異なっている。近年の3月~5月のU質量濃度のピークは、成層圏と対流圏大気の交換活動による影響は少なく、主な要因は、アジア大陸から巻き上げられたダストが偏西風を受け、風送されたものと思われる。

Distribution and behavior of trace elements and ¹³⁷Cs in deposition samples collected at Fukuoka in 1964

KITAHARA, A., HONDA, T., IGARASHI, Y., AOYAMA, M., HIROSE, K.

鉄製錬におけるウラン及びトリウム同位体の分配

(武蔵工大工¹ 東北大学金研²)中原将登¹, 高野元志¹, 平井昭司¹, 鈴木章悟¹, 岡田往子¹,
三頭聰明², 原光雄²

1. はじめに

鉄は主に鉄鉱石と石炭から製錬される。このときのウラン及びトリウム同位体の挙動調査をするため、実際に産業利用されている鉄鉱石、コークス、及びスラグ中のウラン及びトリウム同位体濃度分析を行なった。

2. 実験

実験はINAAと α スペクトロメトリーを用いて行なった。INAAではウランとトリウムの濃度比を α スペクトロメトリーでは系列核種の同位対比を調査した。INAAは日本原子力研究所東海研究所の原子炉を使用した。主な実験条件は熱中性子束 $5.3 \times 10^{17}(\text{m}^{-2}\text{s}^{-1})$,照射時間5日,冷却時間6日,である。次に α スペクトロメトリーは以下の通りの実験を行い、例としてスラグを挙げる。試料は高炉から排出された水滓スラグを用い、電子レンジ試料分解容器に入れ、王水で溶解させた。塩化第2鉄とアンモニアを加え水酸化鉄共沈を用いて共沈した。そして水酸化共沈物を塩酸で溶解した。次にイオン交換樹脂でウランを吸着させ、純水で溶離した。この溶液にアスコルビン酸と亜鉛を入れウランをIV価に還元した。還元後、フッ化サマリウム共沈を用いてウランを共沈した。その後吸引濾過によりフィルター上に回収し、真空乾燥後、 α 線スペクトロメトリーによる測定を行った。陰イオン交換で吸着しなかったトリウムをネオジムとアンモニアを加え水酸化ネオジム共沈をした。その後硝酸で溶解し、ネオジムとの分離のためイオン交換樹脂にトリウムを吸着させた。その後、希塩酸でトリウムを溶離し、フッ化サマリウム共沈をさせた。その後はウランと同じ方法で α 線スペクトロメトリーによる測定をおこなった。 α 線分析に関して、各核種の放射能はその核種と ^{147}Sm とそのピーク面積比から求めた。

3. 結果と考察

分析結果をTable.1に記す。 ^{238}U - ^{234}U と ^{232}Th - ^{228}Th は放射平衡が成り立っていた。それぞれのウラン鉄製錬過程において鉄鉱石中に含まれるウラン・トリウム濃度比はスラグ中に濃縮される際、濃度比が変化し、製錬時に用いられるコークスがこの変化に大きく影響し、スラグ中のトリウムはコークス寄与であると考えられる。

Table 1 Radioactivity of U and Th isotopes

sample	Decay series	Nuclide	Activity (mBq/g)		$(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$
			alpha ray analysis	INAA	
iron ore	Th-series	^{232}Th	1.6±0.2	2.8±0.2	11.1
		^{228}Th	1.4±0.2		
	U-series	^{238}U	17.8±0.6	10.6±1.2	
		^{234}U	17.1±0.6		
		^{230}Th	8.0±0.5		
slag	Th-series	^{232}Th	44±10	43±9	2.6
		^{228}Th	55±9		
	U-series	^{238}U	114±6	97±10	
		^{234}U	117±13		
		^{230}Th	123±7		
coke	Th-series	^{232}Th		10.8±1.8	1.4
		^{228}Th			
	U-series	^{238}U		14.9±1.2	
		^{230}Th			

(± Counting error)

Distribution of uranium and thorium isotope in iron smelting

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

X線吸収微細構造解析による鉄バクテリアの砒素吸着除去機構の検討

(京大炉¹, 大阪産業大人環², 地下水利用技術セ³, 京大院農⁴, 神戸大院自然科学⁵, 高輝度光科学研究セ⁶) ○藤川陽子¹, 米田大輔², 南淳志², 殿界和夫³, 濱崎竜英², 菅原正孝², 八島浩¹, 阿部悠子⁴, 原侑子⁴, 櫻井伸治⁴, ギャネンドラ・プロサイ², 高階義大⁵, 福井正美¹, 本間徹生⁶

研究の背景・目的と概要 世界の淡水資源の中でも地下水は表流水と違って人為的環境汚染の影響を受けにくく、その有効利用は、途上国で深刻な水不足問題解決の鍵である。地下水には天然地層由来の鉄・マンガン・砒素等の成分がしばしば含まれ、バングラデシュでは砒素を含む地下水飲用の結果、多数の砒素中毒患者が発生している。砒素の浄水処理には、吸着法や膜処理法が使えるものの、著しくコスト高である。そこで、本研究では、鉄バクテリア法（鉄およびマンガンを酸化する地下水固有細菌をろ過層上に繁殖させ、水中の溶解性の鉄とマンガン等を酸化して粒子状とし、これらを物理的ろ過により除く方法）を地下水中の3価および5価砒素の除去に適用する研究を行ってきた。鉄バクテリア法を技術的に確立するにはその砒素除去機構の解明が不可欠である。著者らは(1)鉄バクテリアの生物酸化作用による3価砒素の5価砒素への転換、(2)生成した5価砒素の鉄・マンガンへの吸着、の2段階の反応が関与していると考え、実際の浄水処理装置から採取した鉄バクテリアについて、砒素と鉄・マンガンが結合している時の各元素の価数を XANES 測定により検討した。

実験方法 鉄バクテリア法により地下水から鉄・マンガンを除去し浄水をえている自治体(京都府城陽市および奈良県大和郡山市)の鉄バクテリア・フロックについて、採取直後に3価砒素および5価砒素を添加して1時間または24時間吸着させ、フロックをろ別・真空凍結乾燥した。これら鉄バクテリア試料について、元素組成分析(蛍光 X 線・CHNS コーダー・ICP-MS・モリブデン青吸光光度測定等)を行うと共に、SPring8(高輝度光科学研究センター)のBL19B2 ビームラインにおいて砒素、鉄、マンガン K 吸収端における XANES 測定を行った。また、滅菌したバクテリアおよび各種標準鉱物についても XANES 測定を実施した。

実験結果 たとえば城陽市の鉄バクテリアの主要元素組成は、鉄 14%、マンガン 0.4%、リン 5%であり、酸素分は少なくとも 50%程度以上と推定された。このように酸素が多く存在することから、リン酸第二鉄が鉄バクテリア・フロックの相当部分を占めている可能性が示唆された。なお、室内吸着試験で、鉄バクテリアのフロックに5価砒素を1時間、吸着させた時、吸着された砒酸(5価)と脱離されたリン酸のモル数はほぼ等しかった。また、メタノール殺菌・乾燥させた鉄バクテリア試料(大和郡山)では、砒素添加後1時間で3価砒素(亜砒酸)除去率は10%、5価砒素は50%程度で3価砒素の除去率は低かった。一方、城陽市から採取した鉄バクテリア・フロック(新鮮な逆洗排水中)では、数時間の接触時間後の3価砒素除去率は60%に達し、5価砒素の除去率と同等であった。XANES 測定結果では、鉄バクテリアに吸着された状態の砒素は、添加当初の砒素の価数に係らず全て5価、鉄は3価、マンガンは3価および4価であった。バクテリアの生物酸化作用により3価砒素は5価に酸化された後、鉄バクテリアフロック上でリン酸と交換吸着したと考えられた。

Optimization of biological processes for the removal of arsenic from groundwater based on X-ray spectroscopic analyses

FUJIKAWA, Y., YONEDA, D., MINAMI, A., TONOKAI, K., HAMASAKI, T., SUGAHARA, M., YASHIMA, H., ABE, Y., HARA, Y., SAKURAI, S., PRASAI, G., TAKASHINA, Y., FUKUI, M., HONMA, T.

超臨界二酸化炭素中に形成した逆ミセルを利用する
コバルトを含むフェライト層の鉄母材からの除去

(名大) ○清水 亮介, 澤田 佳代, 榎田 洋一, 山本 一良

1.緒言 軽水型原子力発電所の1次系配管内には, Ni, Cr, Co等を含むフェライトが放射性腐食生成物として付着・堆積する。これらをそのまま一括廃棄すると大量の放射性廃棄物となるため, 腐食生成物と配管とを効率よく分離し, 分別廃棄することが考えられる。シュウ酸などの有機酸を用いた化学除染により腐食生成物であるフェライトを溶解し除去することが可能であるが, 溶解に伴い大量の2次廃液が発生するという問題がある。本研究では廃液量を低減するため, 超臨界二酸化炭素中に逆ミセルとして分散させた有機酸による腐食生成物の除染について検討した。

2.実験 試薬として非イオン性界面活性剤 Polyoxyethylene (2) nonylphenyl ether (NP-2, 和光純薬工業株式会社), カルボキシル基を有するフッ素系界面活性剤 Pentadecafluorooctanoic acid (PFOA, 東京化成工業), 15.5 mol/dm^3 (M)に調製した酢酸 (和光純薬工業株式会社)を用いた。ステンレス鋼製の耐圧容器 (60 cm^3) に NP-2 と 1 M クエン酸水溶液, PFOA と H_2O , 15.5 M 酢酸を封入し, 超臨界二酸化炭素を加圧することで混合流体として1相となる温度と圧力を測定し, 除染条件を決定した。除染試料は Fe 製の配管 ($\phi 100$, 長さ 50 mm) を水蒸気雰囲気下で 1273 K, 2 分間加熱処理することで, 表面にフェライトを堆積させたものを用いた。試料はステンレス鋼製の 1/2 inch カラムに封入し, 耐圧容器で混合した流体を送液することで除染を行った。除染実験は温度 323, 353 K, 圧力 25 MPa, 半回分式で行い, 実験中は出力 0.31 W/cm^2 の超音波を印加した。除染実験後の試料に残留したフェライト量は, 母材の Fe を 3 M 硝酸水溶液により溶解後, ろ過することで分離回収し, 重量を測定することで求めた。

3.結果 加熱処理により配管に付着・堆積したフェライトは, $1.5 \pm 0.3 \text{ wt}\%$ であった。表1に除染実験の結果を示す。超臨界二酸化炭素のみでは除染実験前後で配管に付着・堆積したフェライト量に変化はなかった。NP-2 と 1 M クエン酸水溶液, PFOA と H_2O , 15.5 M 酢酸のすべての系において, 温度を 323 K から 353 K に増加させることで, 除染される

表1 除染実験結果

System	Temperature [K]	Ferrite [mg]	
		Before decontamination	After decontamination
NP-2/Citric acid	323 K	15.7 ± 3.1	15.6
	353 K	15.0 ± 3.0	6.6
PFOA/ H_2O	323 K	16.0 ± 3.1	19.4
	353 K	15.6 ± 3.1	1.2
15.5 M acetic acid	323 K	15.1 ± 3.0	5.4
	353 K	16.0 ± 3.2	0.2
Blank (neat CO_2)	323 K	17.4 ± 3.5	16.9
	353 K	16.3 ± 3.3	21.6

フェライト量が増大した。温度 353 K において, NP-2/1M クエン酸水溶液の系では 56%, PFOA/ H_2O の系では 92%, 15.5 M 酢酸の系では 99%のフェライトが配管から除去できた。全ての実験において除染操作により減少した母材の重量は 1 wt%未満であった。

4.結論 超臨界二酸化炭素中に逆ミセルとして分散させた有機酸による腐食生成物の除染において, 温度は除染係数の向上のための重要な因子であることがわかった。本手法により母材の損傷を抑えたフェライトの除染が可能であることがわかった。

Removal of radioactive contaminants from iron pipes utilizing reversed micelle in supercritical CO_2
SHIMIZU, R., SAWADA, K., ENOKIDA, Y., YAMAMOTO, I.

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の3級ピリジン樹脂への吸着特性
(東京工業大学 原子炉研) ○佐藤真由美, 鈴木達也, 藤井靖彦.

1. 緒言 使用済み燃料中に含まれる使用済燃料中に含まれる有用希少元素の回収、長寿命核種の分離・核変換、熱を発生する高 β γ 核種の分離などを行なうことにより高レベル廃棄物の処理処分が大幅に低減される。つまり Cs や Sr はそのまま高レベル廃棄物にするとその発生する熱によりガラス固化体に入れられる廃棄物の量を制限するものになるが、分離することにより放射線源や熱源としての利用も可能となり、廃棄物貯蔵施設の有効利用にもなる。本研究ではこれら核種の分離を3級ピリジン型樹脂を用いて試みた。

2. 実験方法 希土類元素・アルカリ金属元素・アルカリ土類金属元素を約 0.1mmol/dm^3 に調整したものを試料とした。3級ピリジン樹脂はカラム($\Phi 10\text{mm} \times h 500\text{mm}$)に充填し、流速 $100\text{cm}^3/\text{h}$ の条件でコンディショニングを行った後、試料を 5cm^3 又は 10cm^3 通液後、硝酸メタノールまたは塩酸-メタノールを用い溶離した。流出液中の各元素の濃度は ICP 発光分析・蛍光分析・ICP 質量分光分析で測定した。

3. 実験結果 図2に溶離液の硝酸-メタノール比を変化させた際の Cs・Sr の分離結果を示す。

上から 1. 濃硝酸 2. 硝酸:メタノール=7:3

3. 硝酸:メタノール=4:6 の溶媒を用いたものである。ここで示した比は容積比で表してある。メタノールの比率が高くなるにつれ、Cs に比べ Sr の分配係数が特に高くなり硝酸:メタノール=4:6 で Cs と Sr がほぼ分離していることを確認した。塩酸-メタノール系についても同様な試験を行った。図2に硝酸系と塩酸系の分配係数を示す。塩酸系では硝酸系とは違い吸着量にピークを持つことを確認した。また、塩酸系は硝酸系と比べると分離が不十分であった。

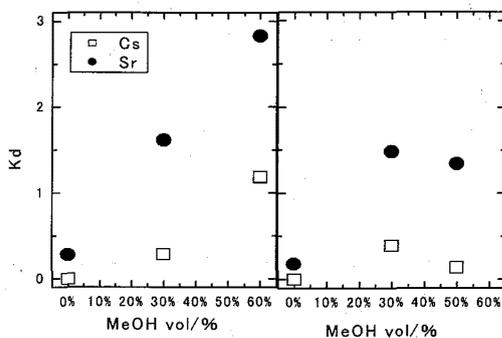


図3.左 硝酸系での Sr・Cs 分配関数
右 塩酸系での Sr・Cs 分配関数

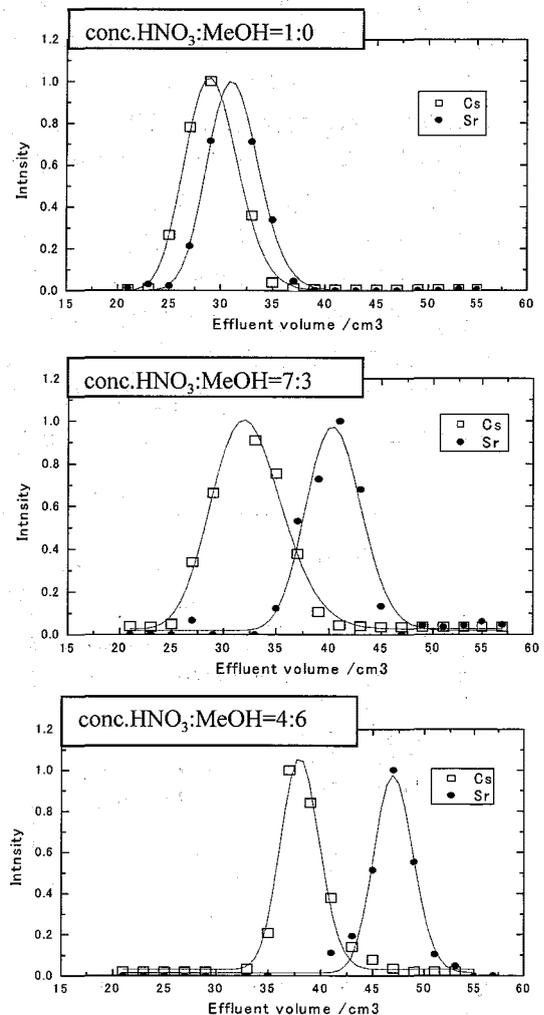


図2. HNO₃-メタノール系での Cs・Sr 溶離クロマトグラム

謝辞 本研究は科学研究費補助金基盤研究 A(2)(16206095)の一部として行なわれた。

Adsorption behavior of Alkali metal ions and alkaline earth metal ions on tertiary pyridine resin
SATO, M., SUZUKI, T., FUJI, Y.

半導体(Ge)検出器同時計数法による固体及び液体中の陽電子消滅
(KEK) ○鈴木健訓、YU Runsheng、Shantarovich Victor、
伊藤泰男、近藤健次郎

陽電子消滅法では、陽電子線源から放出される陽電子と物質中の電子とが相互作用をして消滅する際に放出される消滅 γ 線を測定しており、得られる陽電子寿命やエネルギースペクトルから物質の電子構造、熱力学的状態、物質中の欠陥や空隙、三次元的構造などを研究することができる。エネルギー測定では半導体検出器(Ge)が用いられる。Ge1台で測定するエネルギースペクトルには、線源からの放射線の影響が入り、除けないため、消滅 γ 線のピークとバックグラウンド(BG)の比(SN比)は500程度である。信号の小さい情報はこのBGに隠れて検知できない問題がある。2台の半導体検出器を180度方向に配置し、正反対方向に放出される消滅ガンマ線(511keVのエネルギー)の同時測定を行うと、1台の測定で得られるスペクトルのBGより極端に小さいBGが得られ、SN比を $10^6 \sim 10^7$ に改善することができる。この手法によって同時計数ドップラー広がりスペクトル(coincidence Doppler broadening spectroscopy, CDBS)から、ドップラー広がり的高エネルギー成分に含まれる高エネルギー電子との消滅ガンマ線のスペクトルを分離できるようになった。この応用として軌道電子との消滅から物質中に微量に含まれる元素分析、状態変化が反映して消滅する電子のエネルギー状態が異なった場合の変化の測定が考えられる。

この手法をn-ヘキサン(C_6H_{14})に適用した。n-ヘキサンの融点は $-94^\circ C$ 、沸点 $69^\circ C$ である。液体窒素温度では固体、ドライアイス温度($-78.5^\circ C$)や室温では液体である。固体と液体における陽電子消滅の特徴は、固体中では分子間隙にポジトロニウム(Ps)が入り消滅することが出来るが液体中ではPsが周囲に空隙(バブル)をつくり、その中で消滅する。固体と液体中で得られたPsの寿命と強度を図1に示す。液体窒素温度では固体であり、寿命は

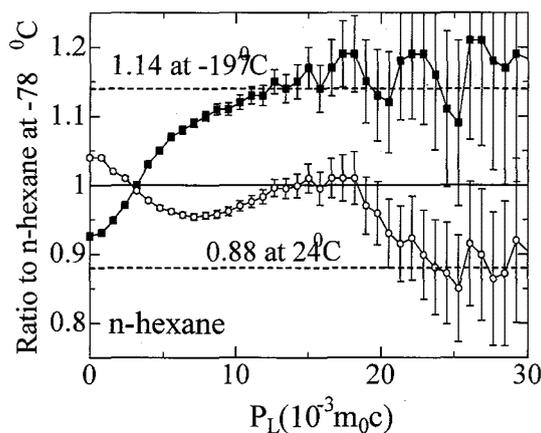
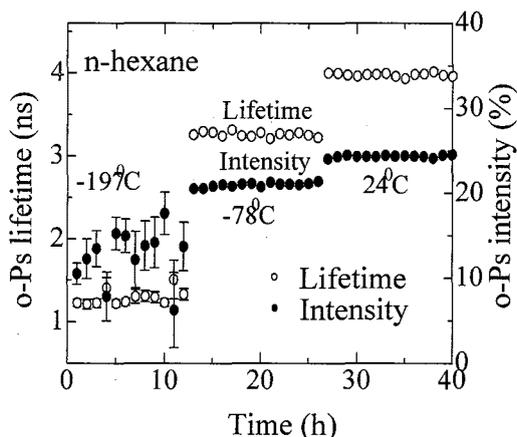


Figure 1, O-Ps Lifetime and Intensity at LN2, (solid) dry ice, and room temperatures(liquid)

Figure 2, Ratio of CDBS at LN2 and room temperature to CDBS at dry ice temperature

1.2ns(球近似で約直径 0.4nm)、ドライアイス温度や室温では液体になっており寿命は3.4、4nsと長くなっている。図2ではドライアイス温度で得られたCDBSを基準として、窒素温度と室温のCDBSとを比較している。窒素温度では、比は1.14と期待される値に近づいているが、室温では期待値の0.88から運動量が $15 \times 10^3 m_0 c$ 付近で上方にシフトしており、これはバブル形成により、バブル表面の価電子よりはバブル内までPsが入り、エネルギーの高い電子と消滅していることを示唆している。

Positron annihilation in solid and liquid with Coincidence Doppler broadening technique
SUZUKI, T., YU, R. S., SHANTAROVICH, V., ITO, Y., KONDOH, K.

多重ガンマ線放射化分析法を用いた宇宙・地球科学研究

(原研) ○初川雄一、宮本ユタカ、藤暢輔、大島真澄、早川岳人

【はじめに】私たちはガンマ線の同時測定と中性子放射化分析を組み合わせた多重ガンマ線放射化分析法により高感度な元素分析法を開発してきた。本法は高い検出感度を有しており特に主要元素からの妨害を強く受けることなく微量成分の分析が可能のため従来複雑な化学分離操作を必要とした分析でも非破壊分析が可能となった。この特性を用いて地学試料中のイリジウムの高感度分析を行った。地球表面のイリジウム含有量は隕石中のそれに比べ著しく少ないためイリジウムの異常濃集は隕石飛来の重要な手がかりとなっているため、簡便で高感度なイリジウムの高感度分析法が求められてきた。本法により50から100ミリグラムの岩石試料中のイリジウムを10 ppt程度の検出限界で測定すること^{1,2)}に成功した。さらに本法は非破壊分析を行っているので、着目している元素以外の多元素の同時定量が可能である。本研究ではこの多重ガンマ線放射化分析法を用いて隕石中に見出されるプレソーラーグレイン中の微量元素分析を試みている。プレソーラーグレイン³⁾とは隕石中に見られSiCやダイヤモンドといった微小の鉱物粒子で太陽系の形成以前の赤色巨星や超新星爆発などでできたものと考えられている。それでプレソーラーグレインの分析は太陽系を形成するいくつかの元素合成過程に関する情報が得られるものと期待される。

【実験】始原的隕石である炭素系コンドライト(C3;アエンデ隕石、C2;マーチソン隕石)を入手した。隕石表面には大気突入時の高温で出来たクラストがあるが、これらは地球内物質によって汚染されているので、アエンデ隕石を洗浄した後、これらを取り除いた。併せてFreeze-Thawに用いる石英ガラス製の器具を作成し表面からクラストを除去した隕石試料を容器に超純水と共に入れ、これを液体窒素と80度の温水に交互に浸して徐々に隕石試料を破壊した。細粒化した試料を粒系、比重などにより分離しそれぞれの試料をAMARIら⁴⁾の方法に基づいて化学分解を行った。フッ化水素酸および塩酸による分解を行ったのちにKOHによりアルカリ分解を行いプレソーラーグレインであるマイクロダイヤモンドを含むコロイド状の試料を得た。今後これらを精製しマイクロダイヤモンドを分離し、これを多重ガンマ線放射化分析により微量元素分析を計画している。

Reference

- 1) Y. HATSUKAWA et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, A138(2003)
- 2) Y. HATSUKAWA et al., *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 255 111-113 (2003)
- 3) E. ANDERS and E. ZINNER *Meteorites* 28 490-514(1993)
- 4) E. AMARI et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 459-70(1994)

Study on presolar grains using multiparameter coincidence method

HATSUKAWA, Y., MIYAMOTO, Y., TOH, Y., OSHIMA, M., HAYAKAWA, T.

放射性画像診断薬の透析による血清蛋白結合率の変動要因

(金沢大院医¹, ノバ・ファーマシー², 宮崎大医³, 福井大高エネ研⁴, 九州保健福祉大薬⁵) ○西尾豊隆^{1, 2}, 西井龍一^{3, 4}, 高村徳人⁵, 吉本光喜¹, 川井恵一^{1, 4}

【はじめに】体内に投与された薬物は、血清アルブミン (HSA) や α_1 -酸性糖蛋白質 (AGP) などの血清蛋白との結合の程度によりその組織移行性が変化する。透析患者では、透析前後でこの血清蛋白結合率が異なると予想されるため、薬剤投与のタイミングによって組織移行性、標的組織への集積性に影響を及ぼすと考えられる。今回、脳・心疾患画像診断薬である¹²³I-N-isopropyl-p-iodoamphetamine (I-IMP)、^{99m}Tc-tetrofosmin (Tc-TF)に着目し、透析の前後に採取した患者血清を用いて、その変化について調べた。

【実験】上記放射性画像診断薬 (I-IMPについては¹²⁵I核種体を使用) 2核種2薬剤を用い、血液透析患者14名の透析前後に採取した血清に一定量添加し、限外ろ過後のろ液をガンマカウンタ (ARC-380, Aloka社)にて放射能を測定して薬物遊離率を求めた⁽¹⁾。血清データは臨床検査値を参照し、AGP、尿毒症物質濃度はそれぞれCOBAS INTEGRA 400 plus[®] (Roche Diagnostics社)、HPLC (LC-6A, 島津製作所:カラム;RP-18, Waters社)にて測定した。尿毒症物質は血清蛋白結合が強いindoxyl sulfate (IS)、indole acetic acid (IA)、hippuric acid (HA)、3-carboxy-4-methyl-5-propyl-2-furanpropionate (CMPF) の4種に関して検討した⁽²⁾。

【結果と考察】透析前の血清中遊離型薬物濃度は、透析後に比べてTc-TFは平均 1.15倍、I-IMPでは平均 1.31倍の大きい増加が認められた。この変動要因として、透析前後のHSA濃度変化率とTc-TFの遊離率の変化率に負の相関があることから、透析による血液濃縮により血清蛋白量は増加するため、透析後に遊離型濃度は低下することが考えられた。また、腎機能低下により血中濃度が増加する尿毒症物質自体が血清蛋白と強く結合するため、同じ結合サイトを有する薬物の蛋白結合を競合阻害すると考えられる。事実、4種類の尿毒症物質濃度は透析前に標準値の2-4倍もの高値を示したが、透析により標準値の1.5倍以下まで回復していた。これらの尿毒症物質濃度による薬物蛋白結合への影響として、CMPF濃度とTc-TF遊離率、および同じ結合サイトを有するIS、IA、HAの合計濃度とI-IMP遊離率の間に正の相関が確認された。したがって、薬物の血清蛋白結合率とHSAなどの結合血清蛋白、および各結合サイトに影響を与える尿毒症物質濃度が測定できれば、薬物遊離率の変化の予測が可能であると考えられた。さらに、臨床検査値として汎用的に測定される尿素窒素とTc-TFまたはI-IMPの遊離率、creatinine濃度とI-IMP遊離率の間に同様に正の相関が見いだされたことから、標準的な血清臨床検査値による結合阻害の予測も可能であり、投与設計モニタリング法への応用の可能性が示された。

【参考文献】(1) Kawai K., Takamura N., Nishii R., Jinnouchi S., Nagamachi S., Tamura S., Arimori K., Otagiri M.: Competitive displacement of serum protein binding to regulate pharmacokinetics. In *Proceedings of International Symposium on Serum Albumin and α_1 -Acid Glycoprotein from Basic Sciences to Clinical Applications*: pp181-192, 2001.

(2) Takamura N., Maruyama T., Otagiri M.: Effects of uremic toxins and fatty acids on serum protein binding of furosemide: possible mechanism of the binding defect in uremia; *Clinical Chemistry* **43**: 2274-2280, 1997.

Factors of variations in serum protein binding rates of radiopharmaceuticals for diagnostic imaging by hemodialysis

NISHIO, T., NISHII, R., TAKAMURA, N., YOSHIMOTO, M., KAWAI, K.

雌雄ラットにおけるセレン欠乏酸化ストレスと微量元素動態の解析

(昭和薬科大¹, NIH²,) ○佐久間泰亘¹, 岡城 彩¹, 松岡圭介¹, 本田
智香子¹, 松本謙一郎², 遠藤和豊¹

【はじめに】 グルタチオンペルオキシダーゼ(GSH-Px)は活性中心にセレン(Se)を含有する酵素で生体内で生成する過酸化水素(H₂O₂)を水に還元する反応を触媒する。また、GSH-Pxにはいくつかのアイソザイムが知られており、そのうち膜結合型のGSH-Pxは脂質ヒドロペルオキシドをアルコールに還元する働きを持っている。そのためSeの抗酸化的な働きは生体膜脂質の保護に特に関わりが深いと考えられる。GSH-Pxは肝臓に多く存在しており、この酵素活性が低下した状態では、肝臓はH₂O₂を介した酸化ストレスに曝されると考えられる。生体内において脂質は雄よりも雌のほうが多いことが知られている。脂質は酸化的障害の標的であるが、これは見方を変えればフリーラジカル及び活性酸素種の捕獲剤であるとも考えられる。このことは雌雄の酸化ストレスの受けやすさに差のあることが予想される。本研究では、酸化ストレスにおける雌雄の差を検討するため、酸化ストレスのモデルとしてSe欠乏ラットを用い、肝臓中のGSH-Px活性、GSH量、SOD様活性を調べるとともに、生体内におけるミネラルバランス、とくに酸化還元に関与する微量元素動態について、肝臓、腎臓、脾臓、脳中のSe、Fe、Zn、Coを中性子放射化分析法により測定し検討した。

【方法】 8週齢雌雄ウィスター正常ラット群(Normal)、セレン欠乏ラット群(SeD)、Seコントロールラット群(SeC)の肝臓、腎臓、脾臓、脳中のSe、Fe、Zn、Coの濃度を中性子放射化分析法により定量した。Se-欠乏群(SeD)は仔ラットを離乳後、Se欠乏餌と超純水を与え8週齢まで飼育した。Se-コントロール群(SeC)はSe-欠乏餌と超純水にセレン酸ナトリウム、亜セレン酸ナトリウム、セレノ-L-メチオニンを1:1:8の割合で添加し、飼育した。また、肝ホモジネート中のSOD様活性はX-バンドESRシグナル強度の減少の度合いから求め、GSH濃度及びGSH-Px活性は吸光度法から求めた。

【結果及び考察】 SeD群では、雌雄のラットで比較的多くのSeが腎臓で検出されたものの、雌雄における臓器ごとの濃度差は少ない。Fe濃度はSeD群、SeC群、正常群の雌雄とも脾臓において最も高く、脳で最も低かった。雄のSeD群ではFe濃度は肝臓、腎臓、脾臓でSeC群に比べ高く、雌のSeD群では脾臓でSeC群に比べて低かった。GSH-Px活性は雄のSeD群では著しく少ない。SOD様活性は雄では正常、SeC、SeD群の順で減少するが、雌では正常、SeC、SeD群とも誤差の範囲内で一致していた。GSH濃度はGSH-Pxに対応して雄のSeD群で正常、SeC群に比べ減少しているが、雌のSeD群では増加していた。すなわち、Se-欠乏による酸化ストレスでは雄よりも雌のほうが酸化ストレスを受けにくいことが示唆される。

Analysis of oxidative stress by selenium deficiency and distribution of trace elements in male and female rats

SAKUMA, Y., OKAJO, A., MATSUOKA, K., HONDA, C., MATSUMOTO, K., ENDO, K.

鉄過剰および高酸素状態における胆汁中 ESR スピンクリアランスへの影響
 (昭和薬大¹, NIH²) 岡城 彩¹, 松本智子¹, 西澤美穂子¹, 松岡圭介¹,
 本田智香子¹, 松本謙一郎², 〇遠藤和豊¹

【はじめに】生体は酸素を呼吸によって体内に取り入れ、ミトコンドリアやミクロソームの電子伝達系などによりエネルギー代謝に利用するが、これらの酸素が還元される過程において活性酸素種 (ROS) の生成が余儀なくされる。また活性酸素種は、酸化還元に係る金属イオンなどの直接あるいは間接的作用を介しても生成される。生成したROSは多くの場合、スーパーオキシドジスムターゼ (SOD)、グルタチオンペルオキシダーゼ (GSH-Px) や、カタラーゼ (CAT) などの抗酸化酵素により適宜に消去される。生体内のSeが欠乏するとGSH-Px活性が低下し、生体内のH₂O₂量が増加する。本実験では、クエン酸鉄 (II) 投与と高酸素状態による酸化ストレスをSe欠乏ラットと正常ラットに負荷して生体内レドックス状態の違いをX-バンドESRを用いて比較検討した。

【実験】動物：日本医科学動物資材研究所 (東京) より 8 週齢のWister系ラットを購入し、Normal (213±37.5 g) 群としてとした。同所より妊娠 15 日目のWister系ラットを購入し、Se欠乏餌と純粋を与えて飼育した。仔ラットを 4 週齢で離乳するまでは親ラットと同様の餌と水を与えた。離乳後、仔ラットに同様の餌と水をあたえて 8 週齢にいたるまで飼育し、SeD群 (239±37.5 g) とした。純水にセレン-L-メチオニン、亜セレン酸ナトリウム、セレン酸ナトリウムを 8:1:1 の割合で添加した飲料水 (セレンとして 2ppm) を与えた以外はSeD群と全く同じに飼育したラットをSeC群 (229±37.5 g) とした。ラットは実験前日より一日絶食した後、実験に使用した。

測定：クエン酸鉄 (II) 水溶液を皮下投与 (0.2mmol/kg b.w.) し、10 分後、carbamoyl-PROXYLを尾静脈投与した。投与直後よりX-バンドESRを用いて、ESRシグナルを 30 秒ごとに約 15 分間繰り返し測定した。酸素吸入群では、カニューレの先から胆汁が流れ出てきた時点より 10 分後に、麻酔媒体ガスを 100%酸素に切り替えた (流量 100mL/min)。酸素吸入開始時から 10 分後に 300mM carbamoyl-PROXYLを尾静脈より投与した。投与直後よりX-バンドESRを用いて、ESRシグナルを 30 秒ごとに約 15 分間繰り返し測定した。また各群のラットに対して胆汁中華酸化水素の測定を別に行った。

【結果】クエン酸鉄 (II) を投与しないすべての群において胆汁中のCarbamoyl-PROXYLのEPRシグナル強度は時間とともに減少したが、クエン酸鉄 (II) を投与したすべての群 (normal群、SeC群、SeD群) においては、はじめに減衰し、次に増加し極大値に達したのち減衰した。Normal群では測定開始から終了時までほとんどH₂O₂は検出されなかった。しかし、Normal群にクエン酸鉄 (II) を投与した場合には、投与直後からH₂O₂が検出され、ほぼ一定の濃度 (0.013±0.0112mM) を示した。Normal群、SeC群と比較して、SeD群の胆汁中には高H₂O₂濃度が示された。胆汁中のH₂O₂濃度は空気吸入下のNormalラットではほとんど検出されなかったが、高酸素状態では明らかに増加した。SeC群では空気吸入条件下でもH₂O₂が検出され、高酸素状態ではその濃度は増加した。SeD群では空気吸入時のH₂O₂レベルは、Normal群やSeC群よりも高濃度であったが、SeD群の高酸素暴露時と空気吸入時のH₂O₂レベルには、著しい差はなかった。SeDおよびSeC群ではH₂O₂の発生が起きているところへ鉄イオンが投与される。投与された鉄の一部は二価の形で肝臓へ移行し、SeDやSeC群では二価鉄がFenton反応やHarber-Weiss機構を介してH₂O₂の消去の働きをするものと思われる。鉄が過剰に皮下投与された場合には、肝臓へ移行した鉄の多くは三価をとると思われるが、一部は二価として存在しており、酸化的ストレスが負荷された状態では・OHやLO・等のフリーラジカルの発生に関与するものと思われる。生体中の酸素濃度とH₂O₂の濃度および二価鉄と三価鉄濃度のバランスによりH₂O₂とそれに引き続く・OHの発生が決まるものと考えられる。

Effect of iron overload and hyperoxia on the ESR spin clearance in bile
 ENDO, K., OKAJO, A., MATSUMOTO, T., NISHIZAWA, M., MATSUOKA, K., HONDA, C., MATSUMOTO, K.

^{227}Th -EDTMP と $^{223}\text{RaCl}_2$ のげっ歯類における最大耐用線量の決定

(金沢大院医¹, 金沢大医², 金沢大学際科学セ³, 東北大金研⁴) ○鷺山幸信¹, 今北有美², 小川数馬³, 三頭聰明⁴, 天野良平¹

核医学領域に於いて放射性核種を治療（特に腫瘍）に適用する場合、腫瘍モデル動物に対する治療効果を検証することは最も重要な項目である。しかし治療モデルを用いた実験を行うためには、対象とする放射性医薬品が1)治療対象に対して特異的に集積することおよび2)正常組織への副作用を誘発しないことを実験的に確認する必要がある。我々のグループはこれまでに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、 ^{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[1]。また ^{223}Ra 以降の娘核種 ^{211}Pb ($T_{1/2}=36.1\text{m}$) の保持に関する検討を行い[2]、 ^{227}Th と ^{223}Ra およびその娘核種が特異的骨集積・保持を有する核種であることを示してきた。

^{227}Th および ^{223}Ra はアクチニウム系列に属する (Fig. 1)。 ^{223}Ra の放射能は娘核種と化学分離をしても直ちに娘核種と永続平衡になる。これに対し ^{227}Th は ^{223}Ra と平衡状態になりにくい。したがって精製後の ^{227}Th および ^{223}Ra の放射能は体内投与後、骨内に於いて Fig. 2 の様な成長と減衰を示す。 ^{223}Ra は単純減衰を示すのに対して ^{227}Th は骨内での成長というきわめて特異的な挙動を示す。したがって ^{227}Th は体内投与後、血液を介して標的組織へ移行するまでに正常組織を被曝する量が軽減し、その結果最大耐用線量が増加すると考えられる。本研究では治療実験を行うための前段階としてマウスやラットに対する ^{227}Th -EDTMP および ^{223}Ra の最適投与量の決定を行う。投与放射能を変化させた際に現れる放射線毒性を抹消血中の血球計測および体重測定により評価し、正常マウス・ラットが放射線障害を起こさない最大放射エネルギーを最大耐用線量 (Maximum tolerated dose: MTD) として決定し、 ^{227}Th と ^{223}Ra の半減期の違いによる放射能の成長減衰の影響を比較する。

^{223}Ra と ^{227}Th は親核種 ^{227}Ac ($T_{1/2}=21.77\text{y}$) から化学分離した。 ^{227}Th は EDTMP と合成し HCl や NaOH を用いて等張溶液とし、 ^{223}Ra は生理的食塩水溶液とした。放射エネルギーを変化させた各溶液を Sprague-Dawley 系 4 週齢雌ラットに尾静脈投与し投与前と投与後 1、2、4、5、7、9、11、13、15 日目以降と経時的に体重測定および尾静脈からの血液採取を行い、赤血球と白血球、血小板数を測定した。討論会では ^{227}Th -EDTMP と ^{223}Ra の平衡状態成立時間の違いが MTD に及ぼす影響を討論する。

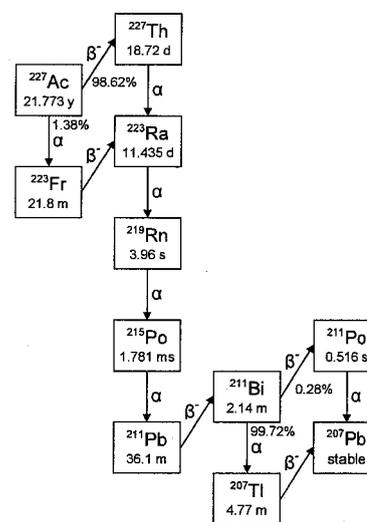


Fig.1 Decay chain of the actinium series

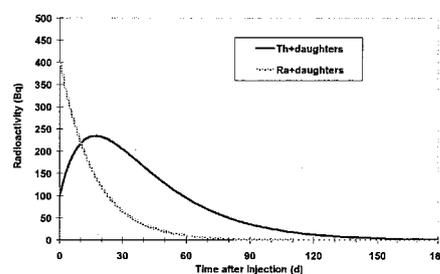


Fig.2 Radioactive decay & growth patterns of ^{227}Th & ^{223}Ra

参考文献 [1] Washiyama *et al.*: Nucl. Med. Biol, 31, 901 (2004). [2] 鷺山ほか, 第 48 回放射化学討論会 2B04, (2004).

The maximum tolerated dose (MTD) of ^{227}Th -EDTMP and $^{223}\text{RaCl}_2$ for rodents.

WASHIYAMA, K., IMAKITA, Y., OGAWA, K., MITSUGASHIRA, T., AMANO, R.

²⁰³Pb トレーサーの製造と核医学応用

(金沢大院医¹, 理研加速器²) ○鷲山幸信¹, 金山洋介^{1,2}, 羽場宏光²,
榎本秀一², 天野良平¹

【はじめに】近年 RI 供給元の RI の国内製造中止および改廃にともない、生体内微量金属元素の挙動や有害金属の毒性評価のために必要なトレーサーは入手困難な状況である。また、治療用核種として注目を集める ⁶⁴Cu、希土類元素の ⁹⁰Y などや α 線放出核種 ²¹³Bi や ²²³Ra の娘核種 ²¹¹Pb はいずれも半減期が短いため、キレート化合物の安定性や動物実験での体内挙動を正確に把握すること、さらに線量評価を行う際の基礎的データを得ることは困難であった。したがってこれらの短半減期 RI よりも長い半減期を有する代替トレーサーを製造、使用することは核医学における治療用核種の評価には不可欠である。本研究では ²¹¹Pb の代替トレーサー候補として ²⁰³Pb に着目した。サイクロトロンで製造できる ²⁰³Pb (T_{1/2}=51.9h) はどの壊変系列にも属さない、同位体であり半減期や γ 線のエネルギーの観点から短半減期 Pb 同位体の挙動を把握するための代替同位体としての可能性を持つ。本実験では理化学研究所 K-70 AVF サイクロトロンの陽子線ビームと ²⁰³Tl (p, n) ²⁰³Pb 核反応を利用した ²⁰³Pb 製造とその無担体分離、さらにマウスを用いた ²⁰³Pb の代謝実験を行い ²⁰³Pb の核医学応用を検討した。

【²⁰³Pb トレーサーの製造】²⁰³Pb は理化学研究所 K-70 AVF サイクロトロンから得られる 14MeV の陽子ビーム (4.5 μA) を純度 99.9% の Tl₂O₃ 粉末 20.3mg (和光純薬工業製) に 2 時間照射して製造した。照射済みの Tl₂O₃ 粉末に 8M HNO₃ を加えて溶かした後、蒸発乾固させ 1M HCl を加えて塩酸系にした。溶液は陰イオン交換樹脂カラムに通し、次いで 15mL の 2M HCl をイオン交換樹脂に通し ²⁰³Pb を溶離した。溶離液は蒸発乾固後、生理的食塩水 5mL を加えて動物実験用溶液とした。また溶液の一部を分取し γ 線スペクトロメトリーを行った。γ 線スペクトロメトリーに基づく照射直後の ²⁰³Pb の生成量は 2.39MBq であった。またサイクロトロンで同時生成した核種には ²⁰²Tl, ²⁰⁵, ²⁰⁶Bi を認めた。

【核医学応用—Pb 標識 DOTMP 錯体の腎クリアランスの評価—】転移性骨腫瘍治療核種としてアクチニウム系列核種 ²²³Ra が知られている。²²³Ra は娘核種 ²¹¹Pb (T_{1/2}=36.1m) と短時間で平衡になるため投与時には ²¹¹Pb の放射能も同量存在する。また Pb は腎臓に集積することが知られているため、高放射能の ²²³Ra を投与した場合 ²¹¹Pb とその娘核種による放射性腎毒性が懸念される。本研究では ²¹¹Pb の代替トレーサーに ²⁰³Pb を用いて DOTMP と共存下での体内動態を調べ腎臓からのクリアランスを検証した。ICR 系 7 週齢雄マウスに ²¹¹Pb と DOTMP 混合溶液を投与し、15、30 分、1、3、6 時間後の血液、大腿骨、腎臓、肝臓、脾臓への取込率を求めた。²¹¹Pb は PbCl₂ 投与のコントロール群に比べて有意に腎臓から排出され、また大腿骨以外の組織での取込率も低く且つ経時的に減少することが示された。本結果を ²²³Ra と DOTMP の混合投与の実験結果と比較したところ、²¹¹Pb は DOTMP と錯形成を行うことにより迅速に尿中に排泄されたことが示された。また ²⁰³PbCl₂ の挙動はこれまでに報告されている Pb 体内動態と類似したものであった。したがって Pb の体内動態はサイクロトロン製造 ²⁰³Pb を利用して調べることが可能であり、壊変系列中の ²¹¹Pb 同位体の腎クリアランス評価に利用できる代替同位体であることが示された。

Production and application of lead-203 (²⁰³Pb) isotope for nuclear medicine.

WASHIYAMA, K., KANAYAMA, Y., HABA, H., ENOMOTO, S., AMANO, R.

PAC 法によるキレート錯体の超微細場測定

(金沢大理¹, 金沢大院自然², 阪大院理³, 京大炉⁴, 阪大 RI セ⁵.)○ 伊原 清¹, 橋本知典², 菊永英寿², 横山明彦², 佐藤 渉³,
村上幸弘⁴, 高宮幸一⁴, 大久保嘉高⁴, 斎藤 直⁵

【序】これまで生体分子をターゲットにした γ 線摂動角相関法の適用について研究を行い、プローブ親核に ^{117}Cd を用いた PAC 法によるマビシヤニン (銅タンパク質) の超微細場測定を行った。しかし、 ^{117}Cd を用いた測定では PAC スペクトルが比較的単純で解析しやすい利点がある一方で、非対称パラメータが得られないという欠点がある。また、壊変に伴う後遺効果の影響も考えられるのでプローブ核を変えて実験することは重要である。今回はその模擬実験としていくつかの配位子から作った錯体に ^{117}Cd の他に $^{111\text{m}}\text{Cd}$ と ^{111}In を導入し、非対称パラメータ η と四極周波数 ω_Q (電場勾配 EFG) を求める実験を行い、プローブ核の種類による影響について調べた。

【実験】京大炉 KUR 施設において、同位体濃縮された $\text{Cd}(^{110}\text{Cd})\text{O}$ 、または $\text{Cd}(^{116}\text{Cd})\text{O}$ を熱中性子照射して $^{111\text{m}}\text{Cd}$ または ^{117}Cd を製造した。 ^{111}In に関しては、日本メジフィジックス社より塩化インジウム製剤を購入し、これを実験に用いた。配位子として、オキシシン、ジチゾン、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン (BPHA)、ジエチルジチオカルバミン (DDC) を用いたキレート錯体を作製し測定試料とした。

【結果】得られた結果を Table 1 に示す。但し、 ^{117}Cd の ω_Q は他の核種による η を使って求めた。 ^{117}Cd は壊変するとき β^- 線放出を伴うのに対し、 ^{111}In は EC 壊変、 $^{111\text{m}}\text{Cd}$ は核異性体遷移であるので、壊変後の原子核の後遺効果は異なると考えられる。 $^{111\text{m}}\text{Cd}$ と ^{111}In が両方とも測定できたオキシシンの場合でこれら2つのプローブ核の違いを見ると、得られた両データは良く一致しており、後遺効果の違いは見られなかった。

また同じ錯体で ^{117}Cd の場合はその他のプローブ核にした場合と比較して ω_Q が大きく与えられる。これは、 ^{117}Cd は他のプローブ核と違い、中間準位元素が In であることが大きく影響していると考えている。

いずれにしる測定された EFG は今までに測定したタンパク質の活性位のデータと比べるといずれも小さい値となっており、タンパク質の結合との違いを示していると考えられる。

Table 1 Aymmetry parameters and EFGs in metal complexes.

Sample	donor atoms	probe	ω_Q /Mrad s ⁻¹	η	EFG /10 ²² V m ⁻²
dithizone	N, N, S, S	$^{111\text{m}}\text{Cd}$	31.1	0.6	1.06
		^{117}Cd	97.2	(0.6)	1.30
oxine	N, N, O, O	^{111}In	24.3	0.9	0.83
		$^{111\text{m}}\text{Cd}$	24.6	0.9	0.84
BPHA	O, O, O, O	^{117}Cd	68.7	(0.9)	0.92
		$^{111\text{m}}\text{Cd}$	9.7	0.6	0.33
DDC	S, S, S, S	^{111}In	21.1	0.5	0.72
		^{117}Cd	78.3	(0.5)	1.05
Mavicyanin (pH 6-8)	N, N, O, S	^{117}Cd	111-156	(0.45)	1.48-2.08

Measurement of hyperfine fields in metal chelate complexes by the PAC method

IHARA, K., HASHIMOTO, T., KIKUNAGA, H., YOKOYAMA, A., SATO, W., MURAKAMI, Y.,
TAKAMIYA, K., OHKUBO, Y., SAITO, T.

低速陽電子消滅法による酸化ケイ素系プラズマ CVD 薄膜のナノ空孔解析

(産総研) ○伊藤賢志, 岡壽崇, 小林慶規, 鈴木良一, 大平俊行

【緒言】次世代半導体の低誘電率層間絶縁膜や高選択性気体分離膜などとしてサブナノメートルスケール空孔を導入した薄膜材料が研究されている. 本研究ではプラズマ化学気相堆積 (PECVD) 法により作製した異なる組成を持つ酸化ケイ素系多孔質薄膜中のサブナノ空孔生成を低速陽電子消滅法により調べ, 製膜条件との関係を検討した.

【実験】試料薄膜は鏡面研磨した 8 インチ P 型シリコン基板上にアルゴン (50 sccm) および酸素 (80 sccm) 雰囲気中, RF 放電出力 200 W (13.56 MHz), 圧力 150 Pa, そして, 基板温度 300 °C の条件下, 平行平板型 PECVD 装置 (SAMCO PD-10SS) により作製した. 膜厚は堆積時間により制御し, 堆積時の原料モノマー (ケイ酸エチル [Tetraethyl orthosilicate: TEOS] およびヘキサメチルジシロキサン [Hexamethyldisiloxane: HMDSiO]) の各流量を変化させて組成および屈折率の異なる薄膜を得た. 膜組成は透過型フーリエ変換赤外吸収分光装置により, また, 波長 630 nm での屈折率および膜厚 (500 nm □ 700 nm) は分光エリプソメーターにより調べた. 陽電子消滅寿命測定は, 産総研高強度低速陽電子ビーム施設にて, $\sim 10^{-6}$ Pa の真空下, 陽電子注入エネルギー $E_{in} = 4.0$ keV で行った. 得られた陽電子消滅寿命データを 3 成分解析して陽電子-電子対であるポジトロニウム (Ps) の平均寿命を求め, この寿命からサブナノ空孔サイズを見積もった.

【結果と考察】 Fig. 1 には堆積時の HMDSiO 流量分率に対する薄膜の屈折率変化を示した. 屈折率は HMDSiO 分率増加とともに減少した. 屈折率は薄膜の組成および空孔の存在から影響されるが, 赤外吸収分光測定の結果から組成とは関係しなかったことから, 空孔量の増加が屈折率減少の主要因と考えられた. Fig. 2 には Ps 寿命およびサブナノ空孔サイズと屈折率の関係を示した. 屈折率と空孔サイズはほぼ直線関係になり, 空孔量が多いほど空孔サイズが大きいことを示している. 以上の結果から HMDSiO を用いた PECVD 法により薄膜試料中にサブナノ空孔が導入でき, その流量分率で空孔サイズおよび空孔率が制御できることがわかった.

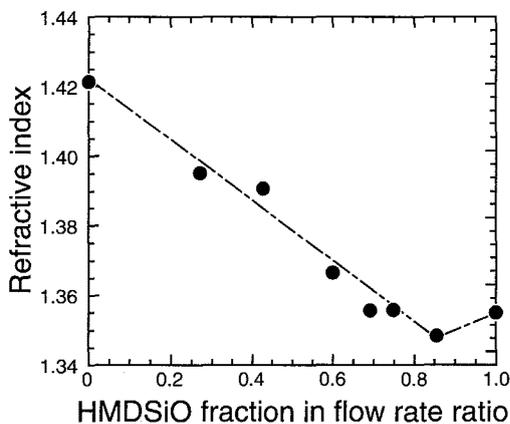


Figure 1. Variation of refractive index as a function of HMDSiO fraction at the film deposition.

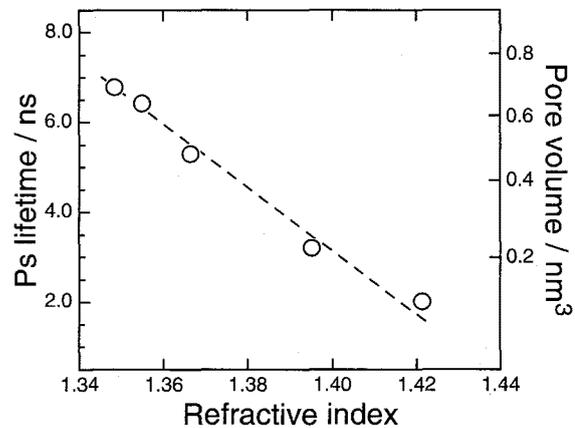


Figure 2. Plot of positronium (Ps) lifetime or pore volume versus refractive index.

Nanoporosity of SiOCH-based plasma enhanced chemical vapor deposition films studied by variable-energy positron annihilation

ITO, K., OKA, T., KOBAYASHI, Y., SUZUKI, R., OHDAIRA, T.

即発ガンマ線ドップラー広がり法による
シリカゲル細孔のキャラクタリゼーション
(大同工大¹、国際基督教大²、原研東海³)

○酒井陽一¹、渡辺裕夫¹、久保謙哉²、松江秀明³

【はじめに】 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 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た [1]。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。ドップラー広がり具合を減速定数 D として数値化することができる。今回この手法を、ホウ素を細孔に担持したシリカゲル試料に応用し、細孔のキャラクタリゼーションの可能性を検討した。

【実験】 シリカゲルは、細孔のサイズの異なる 3 種類 (A、B、ID 型) を用いた。それぞれの、平均細孔径/比表面積は $2.2\text{nm}/650\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、 $7.0\text{nm}/450\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、 $15.5\text{nm}/310\text{m}^2\text{g}^{-1}$ である。細孔中にホウ酸水溶液を担持しそのままのもの、あるいは、担持後 100°C 付近で加熱し水を除いたものについて、即発ガンマ線測定を行なった。測定に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ガンマ線分析装置 [2] を用いた。

【結果と考察】 測定された典型的なホウ酸担持シリカゲル試料 (乾燥試料) のドップラー広がり線形を図 1 に示す。横軸のドップラーエネルギーシフトの 0 は、478keV に対応する。これらの線形は我々の開発した解析法 [3] により処理され、減速定数 D 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。A、B、ID 型、それぞれ、 1.08 ± 0.02 、 0.69 ± 0.02 、 $0.48 \pm 0.01 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ であった。シリカゲルの 2 つの構成要素である細孔とシリカ母体の体積比 pore/SiO_2 が大きくなるにつれて (A→B→ID)、 D 値が減少していく (すなわち、 ^7Li が減速しにくくなる) 傾向が明らかである。シリカゲルの細孔の特性と、ドップラー広がり方から求められた D 値との関連が議論された。

【参考文献】

- [1]. 酒井陽一：ぶんせき、pp.19-24, No.1 (2004).
[2]. 米沢仲四郎：分析化学、51、pp.61-96 (2002).
[3]. M. K. Kubo, Y. Sakai : J. Nucl. Radiochem. Sci., 1, pp.83-85 (2000).

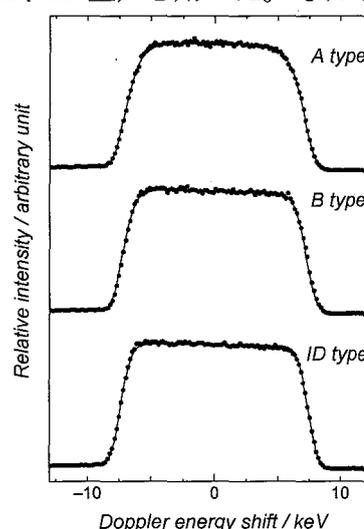


図 1. シリカゲルにホウ酸水溶液を担持し加熱乾燥した試料の即発 γ 線ドップラー広がり線形。

図中の A,B,ID は特性の違うシリカゲルの型 (詳細は本文参照)

高配向熱分解グラファイト中 ^{140}Ce の核四極緩和(¹阪大院理、²理研、³京大炉、⁴東工大院理工)○佐藤渉^{1,2}、上野秀樹²、大久保嘉高³、谷口秋洋³、齋宮芳紀¹、
笠松良崇¹、谷垣実³、旭耕一郎^{2,4}、篠原厚¹

【はじめに】

高配向熱分解グラファイト (HOPG) は炭素の六員環のネットワークが二次元配列した層状構造をしており、*c* 軸が層面に対して垂直に向いている疑似単結晶である。これまでのオンライン γ 線摂動角相関測定の結果から、HOPG 中でフッ素のプロープ核 (^{19}F) は核外に分布する電荷と電気四重極を介した静的な相互作用をしていることが明らかとなった。一方、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属がドーパされたグラファイト層間化合物中では、これらのドーパントの熱活性による拡散が観測されている。本研究では HOPG 中の原子の挙動に着目し、イオンインプランテーション法によって極微量導入した ^{140}Ce をプロープとする γ 線摂動角相関法によって、 ^{140}Ce の HOPG 中での挙動を追跡した。

【実験】

試料へのプロープの植え込みは京大原子炉に設置されているオンライン同位体分離装置 (KUR-ISOL) を用いて行った。核分裂生成物をヘリウムガスジェットで搬送し、イオン化の後 100 kV のエネルギーまで加速し、質量分離によって ^{140}Cs を選別して HOPG 試料 (5 mm ϕ x 1 mm) に照射した。生成放射能強度は β 崩壊生成物の ^{140}Ba 換算で約 100 kBq であった。照射後、試料をアルゴン気流中 600°C で 2 時間焼鈍した。角相関スペクトルの温度依存性を調べるため、10 K ~ 773 K の間で測定を行った。また、0.84 T の磁場中で測定し、スペクトル中の成分分析を試みた。

【結果】

c 軸を検出器面に垂直に配置して測定した室温と 10 K での角相関スペクトルを図 1 に示す。角相関の異方性が徐々に減衰する様子が見られる。この緩和現象は測定温度全域にわたっており、緩和時間に一樣な温度依存性が観測されることから、プロープ核と外場との相対的な熱運動を示唆しているものと考えられる。また、各スペクトルには温度に依存しない core となる成分が混在している。この成分は、磁場中での測定から緩和成分と比べて電場勾配の非常に小さな成分であることが分かった。本発表では、角相関スペクトルの温度依存性について詳細に報告する予定である。

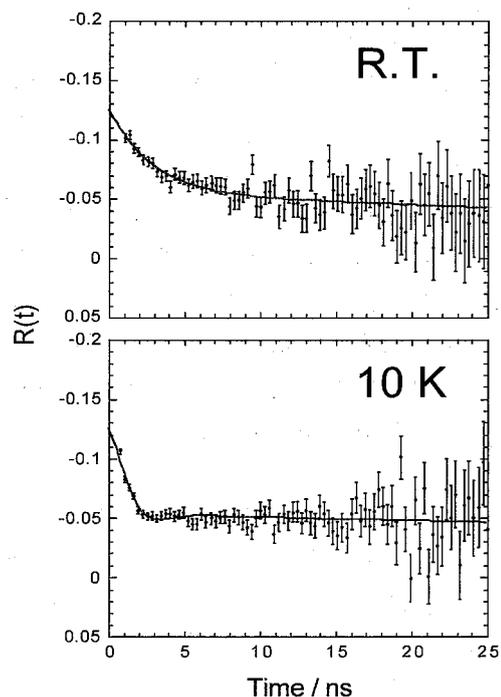


図 1. 室温と 10 K における HOPG 中 ^{140}Ce ($\leftarrow ^{140}\text{La} \leftarrow ^{140}\text{Ba} \leftarrow ^{140}\text{Cs}$) の摂動角相関スペクトル。

Quadrupole relaxation of ^{140}Ce in highly oriented pyrolytic graphite

SATO, W., UENO, H., OHKUBO, Y., TANIGUCHI, A., ITSUKI, Y., KASAMATSU, Y., TANIGAKI, M., ASAHI, K., SHINOHARA, A.

固体酸素中の ^{57}Fe ($\leftarrow ^{57}\text{Mn}$) 原子の化学状態

(理研¹, 東理大理², ICU 教養³, 東工大院理⁴)

小林義男¹, ○宮崎 淳², 野中弘志², 久保謙哉³, 上野秀樹¹,
三好永哲⁴, 亀田大輔¹, 島田健司⁴, 長江大輔⁴, 旭耕一郎^{1,4},
山田康洋¹

【序】高励起状態の金属原子やイオンがもたらす化学反応により、通常の化学反応とは全く異なる化学種が得られることが大いに期待される。我々はこれまでに、 KMnO_4 固体中に短寿命核 ^{57}Mn ($T_{1/2}=1.45$ min) を直接注入することで、 β^- 壊変した ^{57}Fe 原子が 8 価で存在することをインビームメスバウアー分光法により明らかにした。本研究では、鉄の高酸化状態をさらに安定化させる目的で、固体酸素試料に直接 ^{57}Mn を注入し、インビームメスバウアー分光法により ^{57}Fe 原子の化学状態について検討を行った。

【実験】実験は、理化学研究所加速器実験施設で行った。線形加速器とリングサイクロトロンにより加速された ^{58}Fe を Be ターゲットに照射し、入射核破碎反応により ^{57}Mn フラグメントを生成した。RIPS (Riken Projectile-fragment Separator) で分離・最適化後、得られた ^{57}Mn ビームを試料に直接注入した。固体酸素試料は、液体ヘリウム冷凍機の先端に取り付けた Al 基板上 (18 K) に、酸素ガスを 4 時間吹きつける事により生成した。フロー型の平行平板アバランシェ検出器 (PPAC) を用いてメスバウアースペクトルを測定し、固体酸素中の ^{57}Fe の化学状態について検討した。

【結果および考察】Fig.1 は、18 K での固体酸素中の ^{57}Fe ($\leftarrow ^{57}\text{Mn}$) インビーム・メスバウアースペクトルである。得られたスペクトルを、4 成分の常磁性ダブルレットとして解析した。各成分のメスバウアーパラメーターを、レーザー蒸発した鉄と酸素の反応により得られた化合物の低温マトリックス単離法の測定結果と比較したところ、成分 A, B はそれぞれ $\text{Fe}(\text{O}_2)$, FeO と帰属できるが、最も面積強度が大きい成分 C は対応する化学種が無く、本実験で初めて得られた新奇化学種である。分子軌道計算 (Gaussian03) の結果から、成分 C は $\text{Fe}(\text{O}_2)_2$ と考えられ、低温酸素固体中では、Fe がより多くの酸素分子と結合する事が示された。成分 D は、 $\text{O}_2\text{Fe}(\text{O}_2)$ に近いメスバウアーパラメーターを持つが、帰属については検討中である。

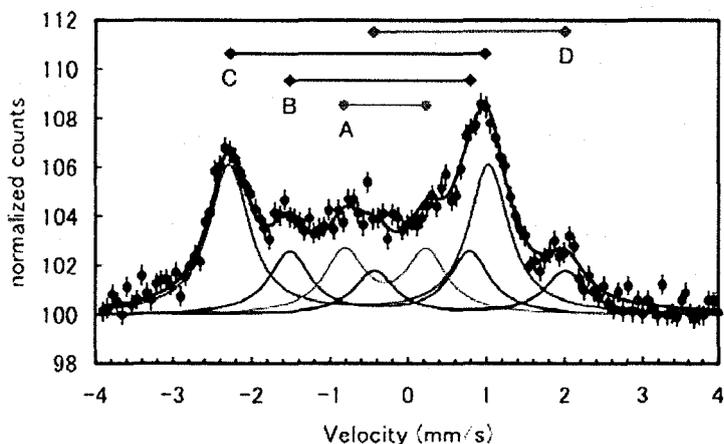


Fig.1 In-beam Mössbauer spectrum of ^{57}Fe decayed from ^{57}Mn after implantation into solid at 18K.

Chemical states of ^{57}Fe decayed from ^{57}Mn after implantation into solid oxygen

Kobayashi, Y., Miyazaki, J., Nonaka, H., Kubo, M. K., Ueno, H., Miyoshi, H., Kameda, D., Shimada, K., Nagae, D., Asahi, K., Yamada, Y.

酸化鉄のレーザー蒸発により生成した薄膜の メスバウアー分光法による研究

(東理大理¹、東大院工²) ○深澤秀樹¹、横山大輔¹、並木健太郎¹、
宮崎 淳¹、野村貴美²、山田康洋¹

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、蒸気圧の低い物質を容易に気化させることができるばかりでなく、蒸発試料の組成を保った蒸気を得ることができる。また、レーザーアブレーションによって生成した蒸気には、基底状態の原子だけでなく大きい並進エネルギーや、高い電子励起状態を持つ原子・クラスターも含まれているため、様々な反応性が期待できる。本研究では、酸化鉄鉱物のレーザー蒸着により生成した薄膜について基板の種類や温度による組成の違いをメスバウアー分光法により調べた。

2.実験

試料として天然の赤鉄鉱（ヘマタイト）と磁鉄鉱（マグネタイト）を用いた。10⁻⁵Pa の真空容器中に試料片を保持し、YAG レーザー（New Wave Research 社製 TEMPEST 10, 532 nm, 85 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。蒸発させた試料は Al 基板、Si 基板、ホウケイ酸ガラス基板に蒸着させた。薄膜生成時の基板温度は閉サイクル型ヘリウム冷凍機と抵抗加熱型ヒーターにより、10K～573K に制御した。生成した酸化鉄薄膜は、室温下で ⁵⁷Co/Rh を線源として透過法と、転換電子法によるメスバウアー分光測定を行った。さらに結晶構造に関する知見を得るために、X 線回折（XRD）による測定を行い、薄膜表面の形状を見るために走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を行った。

3.結果と考察

図 1 に、ヘマタイトを Al 基板上にレーザー蒸着させた酸化鉄薄膜のメスバウアースペクトルを示す。蒸着時の基板温度 573K ではマグネタイトを示す 2 組のセクステット（I.S=0.27mm/s, H=48.4T と I.S=0.65mm/s, H=45.4T）が主成分として観測され、Fe²⁺とみられるダブルットも見られた。297K の基板温度では、マグネタイトの生成比が減少し、ダブルットの成分が増加した。さらに 10K の基板温度で磁気分裂の成分が見られなくなり、Fe²⁺と Fe³⁺と考えられる 2 組のダブルットが現れた。このことから、ヘマタイトは基板上での凝集時に酸素脱離が起こり、573K では基板表面でのマグネタイトの結晶成長が十分に行われるのに対して、10K の基板温度ではマグネタイトの基板上での熱拡散が抑えられて結晶性が低くなると考えられる。一方、マグネタイトを試料としてレーザー蒸着させたものは、組成を保ったマグネタイトの成分と Fe²⁺と見られる成分の薄膜が生成した。基板温度が高い場合には、レーザー蒸発試料にかかわらずマグネタイトが生成するが、低温の場合には結晶成長が抑えられるために結晶構造を持たない成分が見られた。

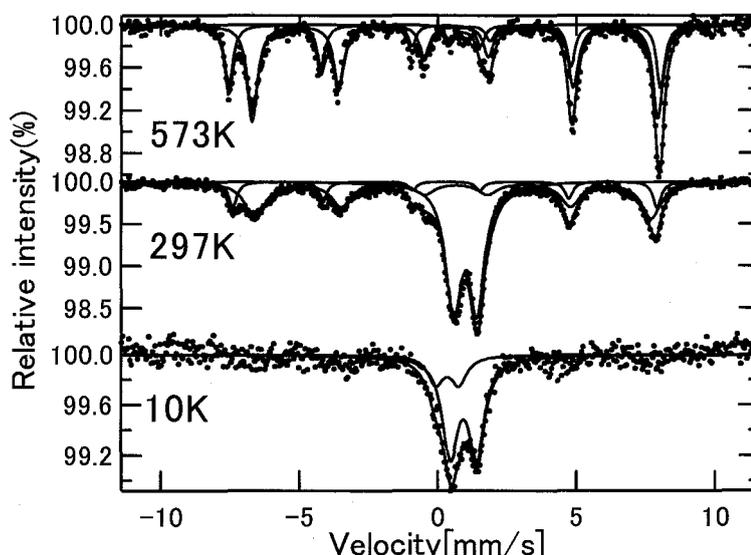


図1 ヘマタイトを Al 基板上にレーザー蒸着させた試料のメスバウアースペクトル（室温）蒸着時の基板温度を図中に示す

Mössbauer study of iron oxide films produced by pulsed laser deposition

Fukasawa, H., Yokoyama, D., Namiki, K., Miyazaki, J., Nomura, K., Yamada, Y.

ヒ素を含む架橋配位子を用いた環状二核金錯体の
 ^{197}Au メスバウアースペクトル

(東邦大理¹, RMIT 大²) ○北代邦彦¹, 高橋正¹, 竹田満洲雄¹,
 Suresh K. Bhargava²

[序論] 環状二核錯体は金属原子間の距離が比較的近いことから反応性が高く、これまで種々の錯体が合成され、その構造や反応性について詳細に研究が行われてきた。我々はヒ素を含む環状二核金(I)錯体 $[\text{Au}_2\{(\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}n\text{-Me})\text{AsPh}_2\}]$ ($n=3$: **A**, 4 : **F**)に注目し、ハロゲンとの酸化付加反応を行なった。得られた錯体の ^{197}Au メスバウアースペクトルを測定し、金の電子状態についてリンの類縁錯体との比較を行なった。

[実験] **A**を室温でハロゲンと反応させ、**B**, **D**, **E**を得た。**B**を加熱すると**C**が得られた。**F**を低温でハロゲンと反応させると金(II)錯体**G**, **H**, **I**が得られ、これを加熱してビフェニル骨格を持つ金(I)錯体**K**, **L**, **M**を得た。**C**, **D**, **E**はリンの類縁錯体では見られない構造を持っていた。**A**-**D**, **F**, **G**, **I**, **J**, **K**, **M**について ^{197}Au メスバウアースペクトルの測定を12 Kで行なった。

[結果と考察] ^{197}Au メスバウアースペクトルには、結晶構造から予想されるように、**A**, **F**, **G**, **I**, **J**, **K**では1サイトの金が観測され、**B**, **C**, **D**では2サイトの金が観測された。メスバウアーパラメータのI.S.とQ.S.をプロットすることにより(右図)、錯体中の金の酸化数を容易に決定することができる。**B**では Au^{I} と Au^{III} の存在を確認できる。同じ Au^{I} でも配位原子によってメスバウアーパラメータに違いがみられ、配位子の電子供与能の違いを反映していることがわかる。このことから**C**, **D**で見られた二つのサイトを容易に帰属することもできた。また、**A**(I.S. = 4.16, Q.S. = 8.79 mm s^{-1})のパラメータを、対応するリン錯体(I.S. = 4.67, Q.S. = 9.81 mm s^{-1})と比較すると、**A**の方がI.S.、Q.S.ともに小さい値となった。これは、ヒ素錯体の方がリン錯体よりAu-Pn結合の共有結合性が低いことを示唆している。また、**A**と**F**(I.S. = 4.22, Q.S. = 8.82 mm s^{-1})間のパラメータに違いが見られないことから、置換されたメチル基の位置による金原子の電子状態への影響はほとんどないことがわかった。

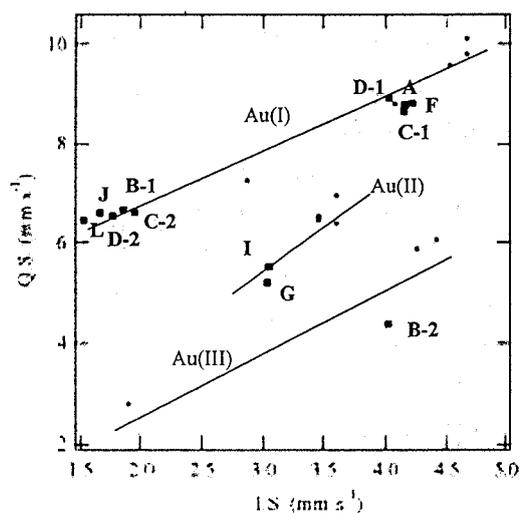
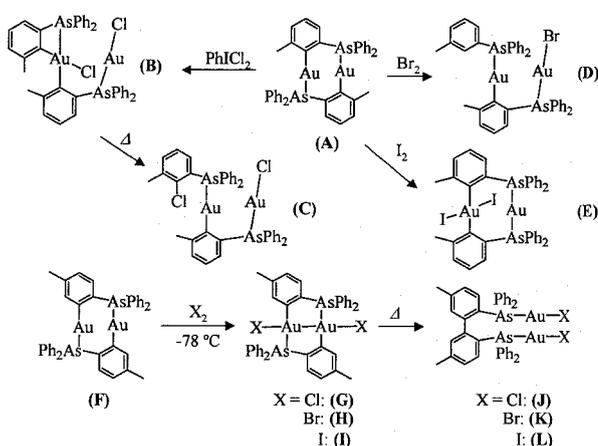


Fig. Plot of QS against IS

^{197}Au Mössbauer spectra of cyclometallated gold complexes having arsenic bridging ligand
 KITADAI, K., TAKAHASHI, M., TAKEDA, M., BHARGAVA, S. K.

たたら製鉄において生成された鍛造剥片の
メスバウアー分光法による研究

滋賀医大物理 ○中西章夫

【はじめに】古代のたたら製鉄を再現した実験が交野市教育委員会を中心に行われた。製鉄炉より得られた鉄塊をハンマーで叩き延べ板にする鍛造過程で、鉄塊表面から剥離した鍛造剥片を分析し、剥片がどのような鉱物から構成しているか、また鍛造の初期から後期にかけて、それらの鉱物の構成比がどのように変化しているかを ^{57}Fe メスバウアー分光法で調べた。なお、鍛造は鍛冶職の方が行った。

【実験結果】鍛造剥片を粉にして篩にかけた後、透過法でメスバウアー分光法を測定した。典型的なスペクトルを Fig. 1 に示す。磁気分裂を示している成分は、内部磁場及びアイソマーシフトの値よりヘマタイト、マグネタイトであることがわかった。また微量ではあるが金属鉄が観測された試料もあった。速度ゼロ近傍にあるダブルレットはウスタイト (Fe_xO , $x < 1$) に起因し、ファイアライト (Fe_2SiO_4) に起因するダブルレットも観測された。

【考察】金属鉄を大気中で加熱すると表面に酸化鉄の層が生成され、外側からヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトの3層構造になることは知られている。本研究では、微量の金属鉄も観測されたが、観測されたのは鍛造初期の試料のみであった。鍛造初期では、鉄塊の強度がそれほど強くないために、剥離しやすかったためではないかと考えられる。また、生成されたウスタイトの量が、鍛造中期から後期にかけて増えていることも分かった。このことは、鍛造後期では、酸化鉄の層が鉄塊表面から剥がれにくくなったために、酸化鉄の層が成長し厚くなった、或いは鍛冶炉の温度が高かったことを示している。観測されたファイアライトは、鍛冶の際に使用した粘土汁に含まれている石英や粘土と鉄塊が反応して生じたと考えられる。

【謝辞】鍛造剥片の試料を提供していただいた交野市教育委員会の真鍋成史氏に感謝します。

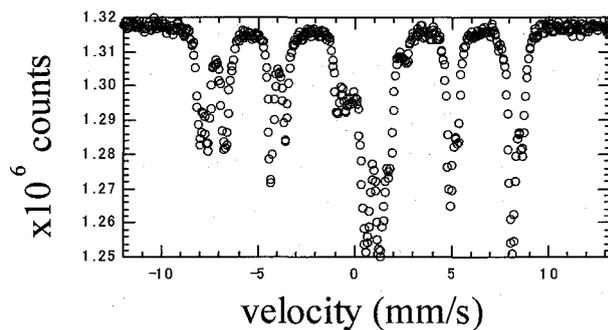


Fig.1 A typical spectrum of sample.

Mössbauer study of forging flake produced at Tataro iron manufacturing process.

NAKANISHI, A.

微量 ^{57}Fe をドープした SnO_2 のメスバウアー分光研究(東邦大理¹, 東大院工²,) ○佐久間絢子¹, 野村貴美², 竹田満州雄¹

【目的】現在の半導体デバイスは、キャリア電子の密度を制御することによりその機能を実現しているが、電子のもう1つの自由度であるスピンを同時に制御できるような半導体の電気特性と磁性とを併せ持つ新しい材料の実現が期待されている。最近、Coドープした TiO_2 薄膜などの室温で強磁性を示す希薄磁性半導体

(DMS)が発見された[1]。Hi Min Leeらは、 ^{57}Fe ドープ量の減少とともに $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ が強磁性を発現する現象を報告している[2]。本研究では、 SnO_2 も透明な半導体なので ^{57}Fe のドープにより、強磁性相が出現するかどうかメスバウアースペクトルの変化より明らかにすることを目的とする。

【実験】ゾルーゲル法により、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ のFe濃度を $x=0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$ と変化させた粉末試料を作製した。ゾルは、アセチルアセトナトスズ(IV)をエチレングリコール、クエン酸、硝酸溶液に約 80°C で溶解し、硝酸に溶解した ^{57}Fe を加えて得た。これを約 200°C で灰化した試料を 500°C 、 600°C 、 650°C と温度を変え空气中で各2時間焼成した。粉末X線回折(XRD)にて結晶性の評価を行った。透過法により室温および10 Kまでの ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定した。振動試料型磁力計(VSM)により磁気特性を室温で測定した。

【結果】粉末X線回折(XRD)により、得られた試料は多結晶 SnO_2 であることを確認した。 500°C で2時間焼成した $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ の室温でのメスバウアースペクトルをFig. 1に示す。 $X=0.005, 0.01, 0.03$ のスペクトルでは、常磁性ダブレットの他に磁気分裂成分がわずかに観測され、磁気分裂成分は、Fe濃度が減少するにつれ強くなる傾向が見られた。しかし、 $X=0.05$ では磁気分裂成分は観測されなかった。 $X=0.01$ での室温および10 KでのメスバウアースペクトルをFig. 2に示す。10 Kにて測定すると磁気分裂ピークはより強くなった。また、 650°C で焼成した試料のメスバウアースペクトルでは、 $X=0.05$ において磁気分裂ピークが見られたが、酸化スズの固溶体から相分離し反強磁性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が析出していることがわかった。

【参考文献】 [1] Y. Mastumoto et al., Science 291, (2001)854. [2] Hi Min Lee et al., TRANSACTION ON MAGNETICS, 39(2003)2788

Mössbauer studies of SnO_2 doped with trace ^{57}Fe
SAKUMA, J., NOMURA, K., TAKEDA, M.

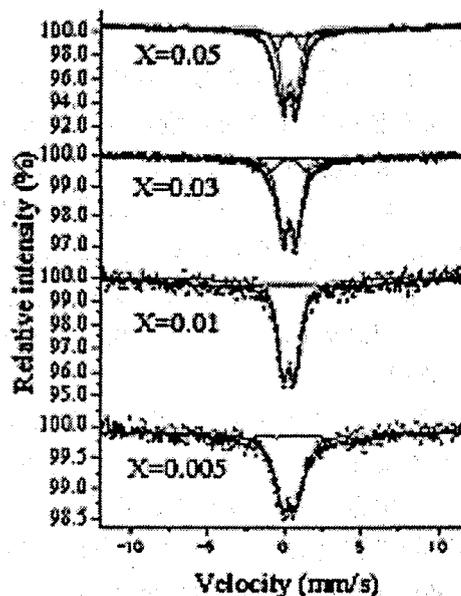


Fig1. 500°C 2 時間で焼成した $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ の室温メスバウアースペクトル

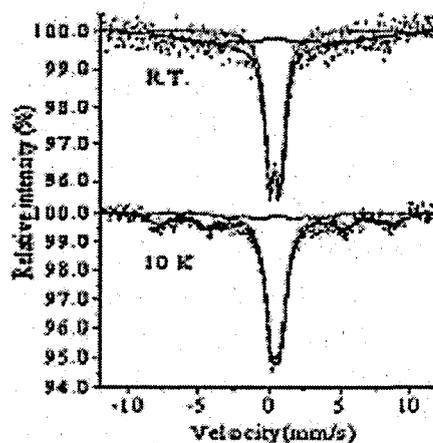


Fig2. 500°C 、2 時間で焼成した $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($X=0.01$) の室温および 10 K メスバウアースペクトル

ミュオン原子形成過程で放出される電子 KX 線エネルギーの測定
 (阪大院理¹, 国際基督教大², 高エネ研³) ○二宮和彦¹, 杉浦啓規¹,
 中塚敏光¹, 佐藤渉¹, 吉村崇¹, 久保謙哉², 松村宏³, 三浦太一³, 西山
 樟生³, 篠原厚¹

【はじめに】

ミュオン原子形成後の電子状態を明らかにするためには、ミュオン原子から放出される電子 X 線の測定が有効な手段となる。過去に海外のグループによってミュオン原子から放出される電子 KX 線の測定が行われているが、これは原子番号 73 番以上の重い元素領域のみである [1]。この領域においてはミュオンの遷移に対して電子再配列の速度が速いために、ミュオン原子の内殻は電子がほぼ完全に充填された状態となっており、電子 X 線の測定によってミュオン遷移により起こる電子配列の変化についての情報を得ることは困難である。本研究では電子再配列の速度が遅い、原子番号のより小さな領域まで電子 KX 線測定の拡張を行った。

【実験】

本実験は、KEK-MSL μ ポートにおいて共同利用実験 (S04-24, S05-13) として行った。供給される負ミュオンパルスビーム (40 MeV/c) をターゲットに照射し、生成したミュオン原子から放出されるエックス線をターゲット周りに配置した低エネルギー用ゲルマニウム半導体検出器で測定した。ターゲット周辺はヘリウムガスで置換を行い、ターゲットには Sn, Ba, Ho, Ta, Pb, Th, および U の金属板もしくは化合物 (0.22 ~ 0.90 g/cm²) を用いた。

【結果】

ミュオン原子から放出される電子 X 線エネルギーは、ターゲット(Z)原子に対し Z-1 原子の電子 X 線のエネルギーに近いものとなるため、ミュオン原子形成後の核反応により生成する Z-1 原子の電子 X 線と重なったピークを形成する。この二つの成分は、ビームパルスとの時間差やエネルギーによって分離して解析することが可能であり、図 1 にミュオンパルスビームと時間的に同期したスペクトルを解析した例を示す。原子番号の小さい領域では比較可能な実験値はないが、原子番号の大きい領域においては、過去の実験値 [1] をほぼ再現している。

【参考文献】

- [1] R. Arlt *et al.*, JETP Lett. 20 (1974) 291 :
 W. D. Fromm *et al.*, Phys. Lett. 55B (1975) 377 :
 H. Schneuwly *et al.*, Phys. Rev. A22 (1980) 2081

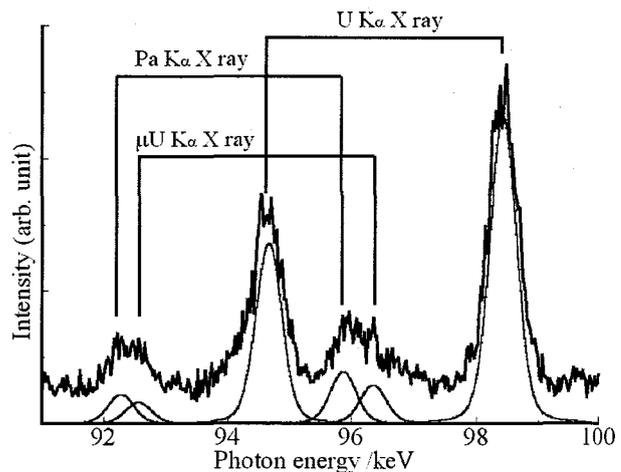


図 1. U ターゲットにおけるミュオンパルスと同期したスペクトルの電子 KX 線領域のフィッティング

Measurements of electronic KX rays emitted in the formation process of muonic atoms.
 Ninomiya, K., Sugiura, H., Nakatsuka, T., Sato, W., Yoshimura, T., Kubo, M. K., Matsumura, H., Miura, T., Nishiyama K., Shinohara, A.

特異な Fe 化学種を含有する南極海堆積物の堆積環境に関する考察
 (1 東大院総合文化・2 国立極地研)
 小豆川勝見¹・松尾基之¹・久野章仁¹・三浦英樹²

〔緒言〕我々は古海洋環境変動の履歴が海洋堆積物中に含まれる元素の化学状態に保存されているという観点から、南極海域の海洋堆積物の化学状態に着目してきた。この堆積物に対して ^{57}Fe Mössbauer 分光法により鉄の状態分析を行った結果、四極分裂が極めて大きい Fe^{3+} のダブルレットピークが存在していることを昨年報告した。本研究ではそのスペクトルに対して詳細な検討を行い、さらに X線吸収端近傍構造(XANES)測定を行って、堆積当時の環境について考察したので報告する。

〔実験〕海洋堆積物試料は石油公団の南極地域石油天然ガス基礎地質調査によって南極半島沖(60°11'08"S, 55°30'27"W)で採取されたコアを使用した。測定には掘削時の状態を保存するため冷暗所で保存されたコアを使用し、 ^{57}Fe Mössbauer 分光法により測定したスペクトルの詳細な検討を行った。XANES 測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設(PF)にて行った。

〔結果と考察〕 ^{57}Fe Mössbauer 分光法によって得られたスペクトル中に見られた特異なピークは堆積年代別に強度の違いがあるもののパラメータとしてはほぼ同じ傾向を示した。このピークが他の化学種に起因するピークでないことを確認するため、以下の検討を行った。(1)温度依存性によるピークシフトの可能性、(2)超常磁性効果によるセクステットピークの緩和によるダブルレットピーク出現の可能性、(3)経年変化による試料変性の可能性。そのそれぞれの可能性に対して検討を行った結果、本コア中には I.S.

0.567-0.590mm/s, Q.S. 1.701-1.827mm/s, H.W. 0.376-0.468mm/s のパラメータを持つ化学種が確かに存在していることを確認した。また堆積年代が現代に近づくにつれてその存在量が増加する傾向が見られた。次に同様の試料の XANES スペクトルを Fig. に示す。ここでは堆積物中に存在する代表的な鉱物を比較対照として同時に測定したが、堆積物コアのスペクトルは Edge 近傍で Olivine および Hematite の間を通る。 ^{57}Fe Mössbauer スペクトルより本コアには Pyrite が存在しないこと、さらに磁気分裂成分は含有しないことから Pyrrhotite, Goethite を除くことができる。その条件の下で解析を行うと、試料のスペクトルには Goethite よりも 1.5 倍程度高エネルギー側にスペクトルを引き寄せる物質が含有していると考えられる。上記の考察および過去の文献値から、この Fe 化学種は貧酸素環境で生成した初生的な Glauconite ($(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) の可能性があると判断された。なお、Pre-edge から Edge にかけて堆積年代別に僅かながら堆積年代当時に発生した海洋循環による海水の酸化還元状態を記録すると思われる挙動が見られた。

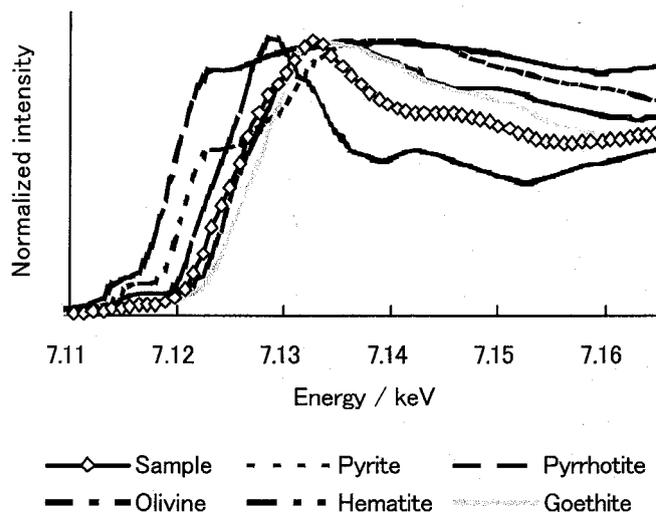


Fig. 南極海堆積物の XANES スペクトル

A study of depositional environment of the Antarctic Ocean sediment containing an extraordinary iron species.

SHOZUGAWA, K., MATSUO, M., KUNO, A., MIURA, H.

即発γ線分析装置における収斂中性子ビーム利用

(原研東海*、理研**) ○松江 秀明*、山田 悟*、鈴木 淳市*、奥 隆之*、笹尾 一*、篠原 武尚*、清水 裕彦**

【はじめに】 現在 JRR-3 即発γ線分析(PGA)装置は、熱中性子ポート(T1-4-1)に設置されている。T1 熱中性子導管は平成 15 年 3 月に Ni/Ti 多層膜型スーパーミラー導管に交換され、平成 16 年 9 月には、PGA 装置上流部の真空チューブもスーパーミラー直導管に交換された。これらのアップグレードにより PGA 装置測定位置における中性子束は、従来に比べ約 12 倍向上した。これにより、熱中性子ビームを利用した PGA においても従来の冷中性子ビームを使用した PGA と同レベルの即発γ線強度が得られるようになった。更に平成 16 年度に原研・中性子光学研究グループにより PGA 装置の上流にスーパーミラー直導管と容易に交換可能な形で中性子集光導管が設置され、平成 17 年度より中性子収斂ビームも利用可能となった。本講演では、同グループと共同で行なった収斂ビームの特性試験結果と収斂ビームを用いた小試料の即発γ線測定結果について報告する。

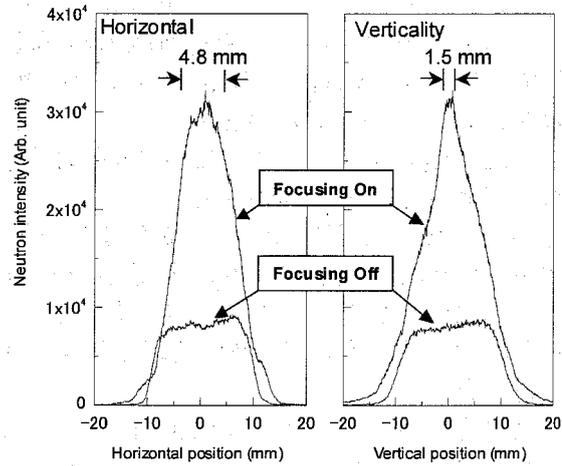


図1 直線導管及び集光導管使用時の PGA 測定位置における中性子分布プロファイル

【収斂ビーム特性】 図 1 にアドサイエンス社製ニュートロンビームモニター (CCD + シンチレータ型) により測定を行なったスーパーミラー直導管及び集光導管使用時のPGA測定位置における中性子分布プロファイルを示す。直導管において 20 x 20 mm の中性子ビームが 1.5 x 4.8 mm²程に収斂されていることが確認された。また、金箔放射化法にて測定した中性子束は、収斂ビームにおける収斂部 (1.0 x 7.0 mm²) において 5.7 x 10⁸ n cm⁻² s⁻¹、直導管 (真空飛行管) では 1.6 x 10⁸ n cm⁻² s⁻¹ (6.9 x 10⁷ n cm⁻² s⁻¹) であり、収斂部位において 3.5 倍 (8.3 倍) の中性子強度の増加が認められた。

【小試料測定】 図 2 に収斂中性子ビーム使用時と未使用時において mm オーダーの小試料 (BCR-680 一粒) を同一の測定時間で測定したスペクトルを示す。収斂ビーム未使用時に比べ図中の Cd のピーク計数は 3 倍、S/N 比は 2 倍向上しており、さらに収斂ビーム使用時において、未使用時に明らかではなかった Cl の 516 keV が明確に検出されている。このように、収斂ビームを用いた即発γ線分析において、小試料測定 of 優位性を確認した。今後は、本収斂ビームを各種試料に応用するとともに、現在開発中の測定試料を二次元に駆動する即発γ線二次元元素分布装置を用いて小試料のバルク分析のみならず元素分布測定にも応用していく予定である。

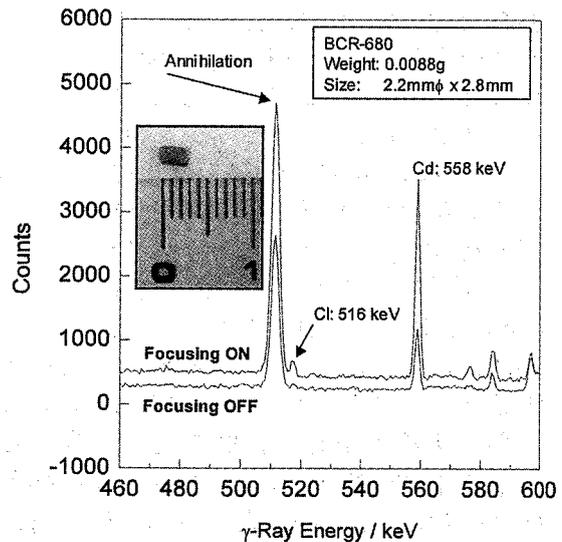


図2 小試料測定における収斂中性子ビームの効果
ポリエチレン中重元素含有標準物質 BCR-680 一粒の即発γ線スペクトル。収斂ビーム使用時(上)と未使用時(下)の Cd 558 keV 即発γ線ピーク周辺領域のスペクトル。写真は FEP フィルムでコーティングした BCR-680 測定試料。

Focused Neutron Beam Induced Prompt Gamma-Ray Analysis at JAERI

MATSUE, H., YAMADA, S., SUZUKI, J., OKU T., SASAO, H., SHINOHARA, T., SHIMIZU, H. M.

リョウブの葉に含まれるコバルト分布の解明

(北大RIセンター¹, 愛県大情報², 北大植物園³) ○笠原茂¹, 前川路子^{1,2},
野矢洋一¹, 小栗宏次², 大野祥子³, 関興一¹

【はじめに】コバルト (Co) が生物界に普遍的に存在することは知られているが、その濃度は低く、陸上植物は通常、乾燥中 0.1ppm のオーダーである。リョウブ科の植物は他の植物に比し、Co を著しく濃集する性質があることが知られている[1]。しかしながら Co の植物体内における分布状態や集積の機序については全く研究されていなかった。今回、我々はリョウブにおける Co の集積機構に関する基礎的研究の一環として放射化分析—溶媒抽出法を組み合わせ、Co の葉中二次元分布をイメージングプレートを用いて解析することとした。

【実験】北大植物園に生育しているリョウブの葉を採取し試料とした。リョウブの葉を放射化すると、そこに含まれる様々な金属が同時に放射化され、そのままでは Co の分布状態を知ることは困難であり、共雑するセシウム (Cs) 等の金属を出来るだけ低減する必要があると考えた。そのために溶媒抽出法を検討した。抽出液にはアセトン、エタノール、蒸留水、炭酸水素ナトリウムを用い、それぞれ室温、30℃、50℃、80℃で抽出した。得られた試料は日本原研の原子炉で放射化し、それをゲルマニウム半導体検出装置を用いて、核種の特異性と定量を行った。また、バイオイメージングアナライザーシステムを用いて、リョウブの葉から放出する⁶⁰Coの放射線 (β線) をIPに露光して二次元的放射線画像を得た。

【結果】抽出処理をしていないリョウブ葉中に含まれる主な核種は、⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ¹³⁴Cs, ⁸⁶Rb, ¹³¹Ba, ⁴⁶Sc, ⁵⁹Fe, ^{115m}Cd, ³²P, ⁴⁵Caであった。一方抽出処理された葉についてはCoが残ることがわかった。ZnはCoと同様の挙動を示し抽出されず葉に残った。しかし、⁶⁵Znは大半γ線を放出することから、IPの効率が低くその画像化への影響は無視できるとみなした。CsとRbは蒸留水と炭酸水素ナトリウムで、ほぼ100%洗い出すことができた。¹³¹Ba, ⁴⁶Sc, ⁵⁹Fe, ^{115m}Cd, (³²P)は葉中に残ったが、これらは半減期が短いことから減衰を待って測定することとした。

⁴⁵Caはβ⁻線のみを放出するので定量が難しく、半減期も長いので、その存在を無視することはできないので、IPに露光する際β線吸収板 (アルミ板 0.12 mmとプラスチック板 0.04mm) を用いることにより、その影響を取り除くことができた。こうしてCoを選択的にIPで画像化できた。得られた画像を図-1に示した。現在その詳細について解析中である。今後は葉脈と葉脈以外のCoの量について検討し、Coの取り込形態について検討する予定である。

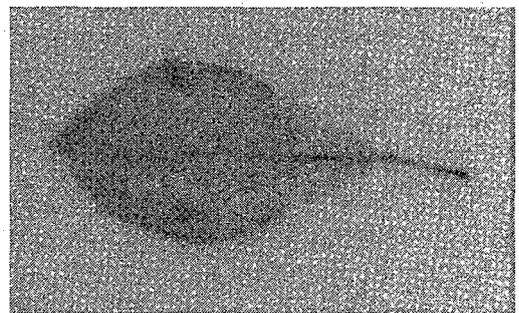


図-1

[1]Noboru Yamagata, Sadao Murata, Koshu Eisei in Kenkyu Hokoku (1964) 13(3) 170-5.

A study on the distribution of cobalt in *Clethradaea* leaves
Kasahara, S., Maekawa, M., Noya, Y., Oguri, K., Ohno, S., Seki, K.

高純度鉄中の不純物 Mn 測定

(京大炉¹、日大文理²) ○関本俊¹、小林貴之²、高宮幸一¹、柴田誠一¹

[1. 緒言]

研究用原子炉における機器中性子放射化分析(INAA)を用いて、高純度鉄中の微量マンガンの定量を行うことは、速中性子による $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 反応の妨害があるため、困難とされている。昨年度、我々は、京大原子炉実験所の照射設備の中で、最も速中性子の効果が少ないとされる、黒鉛設備圧気輸送管(Tc-Pn, $\phi_{\text{th}}: 4\text{E}+11$, $\phi_{\text{epi}}: 6\text{E}+08$, $\phi_f: 8\text{E}+07 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)を用いて INAA を行い、高純度鉄 JSS001-4[1]中の微量マンガンを定量した。その際、立教炉のサーマルカラムを用いた戸村らの方法[2]を参考にして、キャプセル内の照射位置の違いが、マンガンの定量値に影響するか否かの検討、及びそれぞれの照射位置についてカドミ比の測定も行い、これらの結果より、Tc-Pn 内の照射位置の違い、つまり炉心からの距離の違いによる、熱中性子束と、熱外・速中性子束との効果の違いを確認した[3,4]。

そこで本研究では、Tc-Pn における、速中性子による $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 反応の効果を定量的に見積もることを目指し、マンガ含有量の異なる高純度鉄 3 種類について、INAA と、鉄分離を伴う誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いて、微量マンガンの定量を行った。両者の結果を比較・検討し、京大炉の Tc-Pn における、熱外・速中性子束の効果を見積もり、INAA の際の妨害反応となる $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 反応の効果を補正する方法を報告する。

[2. 実験]

(INAA) 3 種類の高純度鉄試料 JSS001-4, JSS003-5, JSS009-2[1]、約 250 mg をポリエチレン袋に封入し、マンガ標準液を濾紙に滴下し乾燥させた比較標準試料とともに、京大炉の Tc-Pn で 60 分間の中性子照射を行った。照射後、 ^{56}Mn (846 keV)の γ 線を測定することによりマンガンの定量を行った。

(ICP-MS) 3 種類の高純度鉄試料について、陰イオン交換カラム(DOWEX 1-X8, 100-200 mesh)により大部分の鉄を除去後、ICP-MS でマンガンの定量を行った。尚、この化学処理におけるマンガンの収率を確認するため、同試料を中性子照射し、生成した ^{56}Mn をトレーサーとして同様の化学処理を行い、化学処理前後の ^{56}Mn の γ 線を測定することにより、収率を算出した。

[3. 結果と考察]

現時点での高純度鉄試料中のマンガンの定量結果を右表に載せた。INAA により得られた定量値は ^{56}Mn がすべて $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)$ 反応で生成したと仮定したもので、京大炉の Tc-Pn における速中性子による $^{56}\text{Fe}(n, p)$ 反応で生成した ^{56}Mn の寄与を考慮したものではない。マンガ含有量が比較的多い JSS003-5, 009-2 については、ICP-MS の結果及び認証値と比較すると、INAA の際、 $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ による影響は非常に小さいと考えられる。INAA による測定値が参考値を上回った JSS001-4 において、 $^{56}\text{Fe}(n, p)$ 反応の影響の程度については現在、検討中である。この定量方法を確立し、今後、同様試料の微量マンガンの定量に利用する予定である。

Table : The result of Mn determination.

	determined by		Certified Value
	INAA	ICP-MS	
JSS003-5	25.5 ± 0.3 ppm	25.2 ± 0.6 ppm	27 ± 1 ppm
JSS009-2	750 ± 15 ppb	883 ± 28 ppb	< 2 ppm *
JSS001-4	39 ± 3 ppb	now in progress	30 ppb *

* Non certified value.

比較的多い JSS003-5, 009-2 については、ICP-MS の結果及び認証値と比較すると、INAA の際、 $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ による影響は非常に小さいと考えられる。INAA による測定値が参考値を上回った JSS001-4 において、 $^{56}\text{Fe}(n, p)$ 反応の影響の程度については現在、検討中である。この定量方法を確立し、今後、同様試料の微量マンガンの定量に利用する予定である。

[1]Commercially supplied by the Japan Iron and Steel Federation. [2]Tomura, K. and Tomuro, H. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 242, No. 1 (1999) 147-153. [3]関本ら、第 48 回放射化学討論会 1P18. [4]関本俊 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー専攻 修士論文 2005.

The determination of trace manganese in high-purity iron.

SEKIMOTO, S., KOBAYASHI, T., TAKAMIYA, K., SHIBATA, S.

亜鉛欠乏マウスの肝細胞成分中における生体微量元素の定量

(静岡大理) ○上島淳慈、小木貴憲、皆吉龍二、衣川信之、
菅沼英夫、野口基子、石川勝利、矢永誠人

【緒言】 我々のこれまでの研究結果より、亜鉛欠乏マウスの肝臓中の微量元素濃度を正常マウスのそれと比較すると、亜鉛および多くの元素間に有意な差は見られないが、コバルト濃度が大きく増加することが分かっている。生体内の多くの微量元素は、タンパク質と結合してその構造を保持するのみではなく、活性中心として酵素反応に関与することが知られている。このことから、上述の濃度変化の原因として、亜鉛欠乏による金属タンパク質の構造変化が考えられる。そこで本研究では、亜鉛欠乏によって、タンパク質の構造がどのように変化するのかを解明することを目的とし、肝細胞成分中における微量元素の定量を行うこととした。

【実験】 ICR 系雄マウス 8 週齢を、2 群に分け、一方に亜鉛欠乏餌を、もう一方に对照餌を与え、3 週間の飼育を行った。それぞれの肝臓を摘出し、細胞分画法により、非破壊細胞、核、ミトコンドリア、リソソーム、ミクロソーム、サイトゾルの 6 つのフラクションに分離した後、機器中性子放射化分析法により各試料中の微量元素を定量した。

また、多くのタンパク質を含むことが知られているサイトゾルについては、細胞分画法による分離の後、SDS-PAGE により、タンパク質の分離を行った。

【結果・考察】 肝細胞成分中の微量元素の分析結果の一例として、サイトゾルについての結果を図に示した。この図から、亜鉛については对照群に比べ、亜鉛欠乏群で濃度が減少していることが分かった。しかし、他のフラクションにおいては亜鉛濃度に有意な差は見られなかった。一方、コバルト濃度は全細胞成分中で对照群に比べ亜鉛欠乏群で増加していることが分かった。サイトゾルには多くのタンパク質が存在することから、サイトゾル中のタンパク質に構造変化のおこる可能性があると考えられた。

次に、サイトゾル中のタンパク質についての SDS-PAGE の結果からは、両群間において、バンド位置の違いは見られなかった。このことから、亜鉛欠乏によるタンパク質の消失や、新たなタンパク質の発現の可能性は低いと考えられた。

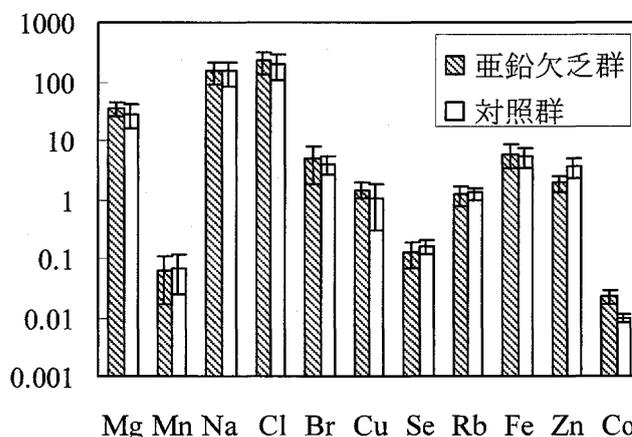


図 機器中性子放射化分析により定量した
サイトゾル中の微量元素濃度

Determination of trace elements in hepatocyte of zinc deficient mice

KAMISHIMA, J., OGI, T., MINAYOSHI, R., KINUGAWA, N., SUGANUMA, H., NOGUCHI, M.,
ISHIKAWA, K., YANAGA, M.

亜鉛欠乏マウスの肝臓内における生体微量元素濃度の変化 (II)

(静岡大理¹、理研²)○皆吉龍二¹、衣川信之¹、上島淳慈¹、大山拓也¹、石川勝利¹、
野口基子¹、菅沼英夫¹、高橋和也²、榎本秀一²、矢永誠人¹

【緒言】 我々のこれまでの研究結果より、亜鉛欠乏状態におけるマウスの肝臓中の亜鉛濃度は、正常マウスのそれとの間に有意な差は見られないが、亜鉛欠乏の肝臓中ではコバルト濃度は増加することがわかっている。生体内において多くの金属はタンパク質と結合していることから、本研究では、亜鉛欠乏マウス肝細胞の可溶性画分中の、各金属元素濃度、タンパク質量、およびそれらの結合の変化について調べた。

【実験】 ICR 系雄マウス 8 週齢を 2 群に分け、一方には亜鉛欠乏餌を、もう一方には対照餌を与え、3 週間飼育した。それぞれのマウスの肝臓 8 頭分を 1 試料として、遠心分離法により可溶性画分を分離した。両群の可溶性画分のタンパク質量を同量とし、ゲルろ過クロマトグラフィーにより 40 フラクシオンに分離した。その後、各フラクシオン中の金属元素濃度を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で、また、タンパク質濃度を BCA protein assay により定量した。得られた結果に基づき、亜鉛欠乏群で亜鉛濃度の低下が顕著であったフラクシオンについて SDS-PAGE を行い、タンパク質の分子サイズ別にさらに分離した。また、亜鉛濃度が著しく低下していたフラクシオンについては、マルチトレーサー溶液を添加し、限外ろ過膜を用いて金属元素とタンパク質の結合について調べた。

【結果・考察】 図 1 は、ICP-MSより得られた亜鉛とコバルトの濃度を示したものである。亜鉛欠乏群で亜鉛濃度が大きく低下するフラクシオンや、コバルト濃度が増加するフラクシオンの存在が確認された。これらのフラクシオンにはタンパク質濃度の低下するものもあった。これらのことより、亜鉛と関与するタンパク質量の低下、もしくは消失が示唆された。しかしながら、SDS-PAGEの結果では、フラクシオン 12 から 21 では、新たなタンパク質の存在や、消失は確認されなかった。また、マルチトレーサー溶液と限外ろ過膜を用いた実験より、亜鉛欠乏群の 30 kDa 付近のタンパク質と⁶⁵Znとの結合が低下すること、⁵⁶Coは 3~10 kDa のタンパク質と強く結合することがわかった。

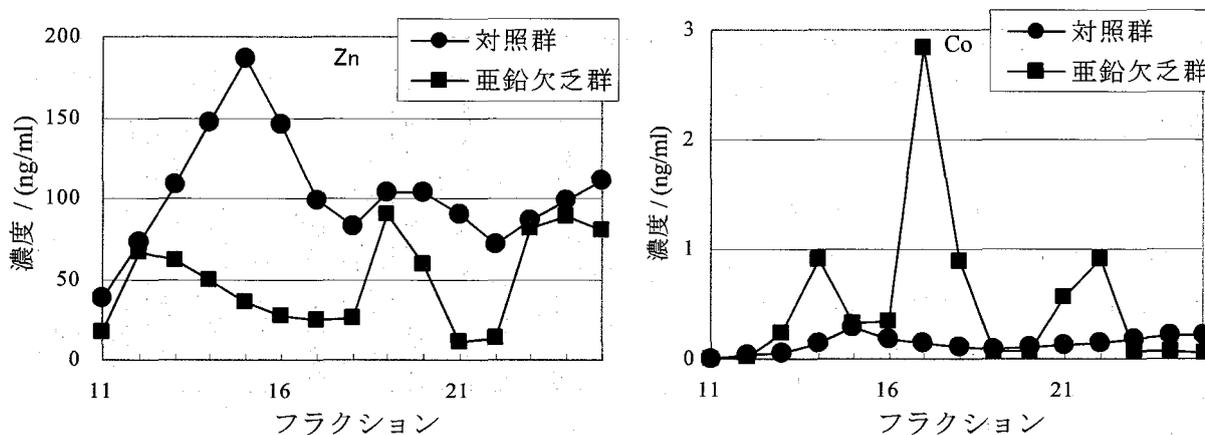


図 1 ゲルろ過クロマトグラフィーにより分離した各フラクシオン中の Zn および Co 濃度

Change of concentrations of trace elements in livers of zinc deficiency mice

MINAYOSHI, R., KINUGAWA, N., OHYAMA, T., OGI, T., ISHIKAWA, K., NOGUCHI, M., SUGANUMA, H., TAKAHASHI, K., ENOMOTO, S., YANAGA, M.

陸棲哺乳動物・ハクビシンより検出される有機態 ハロゲン(EOX)と残留性人工有機ハロゲン化合物

(愛媛大学農学部*¹, 横浜市立大学医学部*²)

○河野公栄*¹、三上朝美*¹、森谷直樹*¹、長谷川 淳*¹、
鹿島勇治*²、松田宗明*¹、脇本忠明*¹

1. はじめに

ダイオキシン類、PCBs、DDTs 等の残留性有機環境汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)は、分析機器としてガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)あるいは高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)により測定されているが、これらの分析機器は、個々の化合物を定性、定量分析するのに優れているが、種々の化合物を総体としてとらえることはできない。その点、中性子放射化分析は試料中のハロゲン元素を総体として分析可能であり、従って本分析法と GC-MS や LC-MS 分析法を同時に用いることによってハロゲン化炭化水素に関する環境汚染研究分野に新たな視点と考察の導入が可能で、環境化学研究の進展が期待される。本報告では、特に陸域のヒトの住環境近くに棲息するハクビシン(*Paguma larvata*)を対象に有機態ハロゲン(EOX)の蓄積レベルとその蓄積傾向を明らかにした。

2. 試料と方法

神奈川県鎌倉市で有害鳥獣駆除されたハクビシン試料の脂肪組織を分析に供した。なお試料は 2002 年～2003 年の間、採取した。EOX 分析は、有機溶媒による抽出後、無機ハロゲンを除去し濃縮の後にポリエチレン管に溶封し日本原子力研究所 JRR-4 原子炉を用い中性子放射化分析を行った。さらに、DDTs、PCBs 等の代表的な人工有機ハロゲン化合物[ヘキサクロロベンゼン(HCB)、ヘキサクロロシクロヘキサン(HCHs)、クロルデン化合物(CHLs)、DDTs]は既報に従って GC-MS 及び GC-ECD により定量した。

3. 結果と考察

本研究で得られた有機態臭素(EOBr)及び有機態ヨウ素(EOI)濃度は、各々0.11-5.1 μ g/g、0.056-0.13 μ g/gであった。オス5検体及びメス5検体について検討したが、いずれのハロゲン濃度も性差は見られなかった。ヒト以外の陸棲哺乳動物に関する有機態ハロゲン濃度の報告は少なく明確でないが、これまで報告されている海生生物に比べ EOBr、EOI 濃度は低い傾向にある。EOI に比べ EOBr 濃度の変動幅が大きく、EOBr/EOI 比について検討したところ 1.4-72 と大きく変動した。EOBr 濃度が大きく変動する理由は今のところ不明であるが、ヨウ素は必須元素であることからホメオスタシスが働き、他方、臭素は必須性が低いところからホメオスタシスが働かずさらに曝露による影響で体内濃度が上昇していることが推定される。EOBr、EOI 濃度と個別有機塩素化合物の濃度関係について検討したところ、EOI と DDTs、CHLs 濃度間に強い正の相関関係が見られた。EOBr と個別化合物間にはいずれも相関関係は見られなかった。

Extractable Organohalogens (EOX) and Man-Made Organochlorine Compounds in Masked Palm Civet (*Paguma larvata*)

KAWANO, M., MIKAMI, A., MORIYA, N., HASEGAWA, J., KASHIMA, Y.,
MATSUDA, M., WAKIMOTO, T.

