2A01 ミュオン特性 X 線による非破壊同位体分析法の開発

（[1]阪大院理, [2]国際基督教大, [3]KEK-MSL）○工藤 拓人 [1], 二宮 和彦 [1], 久保 謙哉 [2], 篠原 厚 [1], 反保 元伸 [3], 三宅 康博 [3]

【緒言】負ミュオンは負の電荷と電子の約 200 倍の質量を持つ粒子であり、原子に捕獲されるとミュオン原子を形成する。捕獲された負ミュオンはオージェ電子または特性 X 線を放出し、高い励起状態から 1S 軌道へと遷移していく。一部の負ミュオンは 1S 軌道から原子核に吸収され、ミュオンの質量エネルギーが与えられ励起した Z−1 原子核が形成される[1]。ミュオン特性 X 線は高エネルギーで透過力が高いため、ミュオン特性 X 線を用いた元素分析法の開発が進められており、これまで隕石や考古学試料の分析が行われてきた[2]。

ミュオン 1S 軌道は原子核の非常に近くに存在するためにミュオン原子軌道は原子核の大きさに影響され、強い同位体効果によりミュオン特性 KX 線のエネルギーは変化する[3]。すなわちミュオン特性 KX 線を用いることで、ミュオンによる非破壊の元素分析法に同位体分析という新たな特性を付加することが可能であると期待される。本研究では、ミュオンによる非破壊同位体分析の実用化のために、地球科学や考古学で重要な鉛に注目し、ミュオン特性 X 線の測定とミュオンが原子核に吸収された後に生成する不安定な原子核から放出される γ線について測定した。得られたミュオン特性 X 線と γ線のピーク強度比から、鉛同位体比を決定した。

【実験】ミュオン照射実験は J-PARC の MLF 棟の D2 ビームラインで行った。試料として天然同位体比の鉛(^{208}Pb : 52.4%, ^{207}Pb : 22.1%, ^{206}Pb : 24.1%, ^{204}Pb: 1.4%)と、^{208}Pb 濃縮同位体鉛(^{208}Pb : 99.57%, ^{207}Pb : 0.35%, ^{206}Pb : 0.01%, ^{204}Pb : 0.07%)を用いた。鉛試料を Al でできた真空チェンバーにセットし、5 台の Ge 半導体検出器を周りにセットし、ミュオンの照射で生じるミュオン特性 X 線と γ線の測定を行った。それぞれの試料について 14−22h 程度ずつ照射を行った。

【結果と考察】それぞれの試料に対して、図 1 に示すように鉛のミュオン特性 X 線が同定された。特に Kα X 線に注目すると、図 2 に示すように、明確な同位体シフトが見られた。得られた Kα X 線ピーク強度より、各鉛同位体のミュオン特性X線強度を求めたところ鉛試料の同位体比を ^{208}Pb : 51.5±5.8%、^{207}Pb : 24.5±5.4%、^{206}Pb : 22.2±4.8%と決定した。これは鉛の天然同位体比に一致している。これとは別に、ミュオンが鉛に捕獲され鉛原子核に吸収されたのちに、生成するタリウム原子核の励起状態に由来する γ線が測定できた。このうち ^{207}Tl の γ線強度に注目し、^{208}Pb の同位体比を 49.9±5.9%と決定することができた。この方法で求めた同位体比も天然同位体比に一致した。

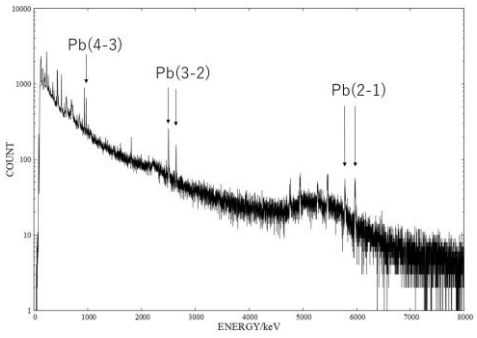


図 1. 鉛試料のミュオン特性 X 線スペクトル

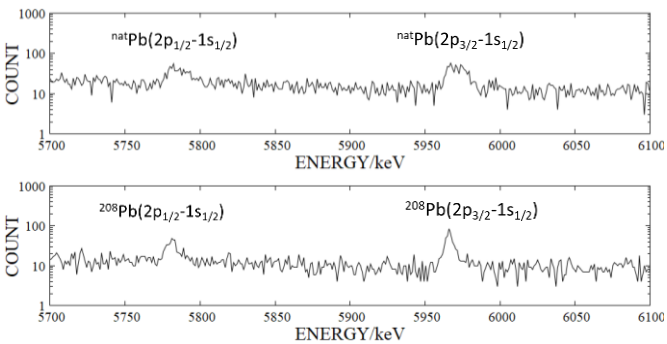


図 2. 鉛試料のミュオン特性 Kα X 線スペクトル (上：天然同位体試料、下：^{208}Pb 濃縮同位体試料)

[1] D.F.Measday:Phys.Rep.,354(2001)243 [2] K. Terada *et al*., Sci.Rep.,4 (2014) 5072
[3] D.Kessler Phys.Rev.C11(1975)1719

Development of non-destructive isotope analysis method using negative muon
KUDO, T., NINOMIYA, K., KUBO, K., SHINOHARA, A., TAMPO, M., MIYAKE, Y.

2A02 荷電粒子放射化分析法の放射性核種分析への適用性検討

（[1]化研、[2]原子力機構、[3]京都大学）○川上 智彦[1]、岡﨑 航大[1]、田仲 睦[1]、浅井 雅人[2]、塚田 和明[2]、関本 俊[3]、大槻 勤[3]

【緒言】

福島原発事故以来、環境中にフォールアウトした放射性物質や食料等の安全性を確認するために多くの放射能分析が行われている。しかし、γ 線を放出しない放射性核種の分析は、分離操作を伴い難測定核種といわれ、分析結果が得られるまでに 1 か月程度の時間を費やすものもあり、この難測定核種分析の迅速化ニーズは高い。一方で小型加速器を用いた荷電粒子放射化分析法（Charged Particle Activation Analysis, CPAA）は、最近の医学・工業利用のニーズにより、加速器の小型化と低価格化が図られ、実施できる施設は増加しつつある。本研究では、CPAA 法を用いて難測定核種分析の迅速化を検討するために、^{129}I や ^{90}Sr を用いて CPAA 法が難測定核種分析に利用できるかを検証した。

【実験】

（1）^{129}I 分析

校正証明書付 ^{129}I 線源 (10,973 Bq/g 拡張不確かさ 2.5%) を校正した電子天秤を用いて採取し、Be ターゲット材（φ20mm×0.5mmt）上にφ5 mm になるように滴下し乾燥した。乾燥後、0.02 mmt の Al 箔で二重に包みサンプルとした。滴下した ^{129}I 線源には 30 μg/g の安定同位体が添加されており、^{127}I も Be ターゲットに担持された。荷電粒子放射化分析は、原子力機構タンデム加速器で実施し、エネルギは 12MeV、照射電流は 1μA の条件で 1 時間陽子線を照射した。照射後、サンプルを Ge 半導体検出器で計測した。

（2）^{90}Sr 分析

Be ターゲット材（φ10mm×0.5mmt）上にφ5mm になるように JCSS 校正証明書付 ^{90}Sr 線源を 0.050 g(1910Bq)、滴下し乾燥した。乾燥後 Al 箔で養生しサンプルとした。担持した ^{90}Sr 線源には 0.05mg/g の安定 Sr と安定 Y が含まれている。CPAA 法は、東北大学サイクロトロンで実施した。照射時間は、2 時間 10 分、エネルギは 14MeV、照射電流は 3μA の条件で照射した。

【結果】

（1）^{129}I 分析

陽子線照射直後は、短半減期の放射化物が多く、^{129m}Xe を確認できなかったが、約 6 時間後、^{129}I およびキャリアの ^{127}I から(p,n)反応により生成した ^{129m}Xe および ^{127}Xe を確認した。^{129}I 添加量に対して ^{129m}Xe の生成量が比例したことから定量分析への適応が期待できる。照射後直ちに計測をするためには、バックグランドの低減や担持材や共存塩の放射化物の妨害が無い条件で実施することが理想である。

（2）^{90}Sr 分析

Be ターゲット上の ^{90m}Y は、ターゲット中の不純物の放射化の影響で BG が上昇したため確認することはできなかった。そこで、Be ターゲットに担持した Sr 添加物を精製水で洗浄し、その洗浄溶液を Ge 半導体検出器で分析した。その結果、^{90}Sr 線源のキャリアである安定 Sr（^{84}Sr、^{86}Sr、^{87}Sr、^{88}Sr）および安定 Y（^{89}Y）の(p,n)反応生成物である ^{84}Y、^{86}Y、^{87}Y、^{88}Y および ^{89}Zr を確認した。^{90}Sr から生成する ^{90m}Y のピーク（202.5 keV, 479.5keV）は、511keV の消滅放射線が BG を上げたため確認できなかった。今後、消滅放射線の影響を除外する計測方法を検討する。

Applicability of Charged Particle Activation Analysis to the Determinations of Hardly Measurable Radioactive Nuclides

KAWAKAMI, T., OKAZAKI, K., TANAKA, A., ASAI, M., TSUKADA, K., SEKIMOTO, S., OHTSUKI, T.

2A03 南極隕石 MIL 07710 および Y-790272 の鉱物組成

（[1] 金大理工, [2] 金大院自然, [3] 首都大院理工, [4] 早大教育）○佐藤 涉 [1,2], 中川 真結 [2], 白井 直樹 [3], 海老原 充 [4]

【はじめに】 コンドライト隕石は、原始太陽系の初期状態を保存している始原的な隕石であると考えられている。従って、コンドライト隕石の変成状態や組成（元素組成、同位体組成、鉱物組成）といった物理的・化学的特徴は、原始太陽系における物質とその進化の過程を探るための重要な手がかりとなる。即ち、隕石をタイプ別に分類することが、その隕石が辿った履歴を知る上で大変重要となる。我々は、コンドライト隕石中に存在する鉱物の存在比を求めることによって、隕石を化学的に分類する手法の確立を目指している。鉱物組成の同定には主成分元素である鉄の化学状態を調べることが有用な手段である。本研究では、手始めに南極隕石の Miller Range 07710 (MIL 07710)および Yamato 790272 (Y-790272)中に含まれる鉄の室温における化学状態を ^{57}Fe のメスバウアー分光法によって解析し、本法による化学的分類の可否を議論した[1]。本研究では、鉱物組成をより詳細に議論することを目的としてスペクトルの温度依存性を調べた。

【実験】 今回研究対象とした２種類の南極隕石は発見隕石であり、飛来後に長期間、南極氷床中に存在していたと推測されるため、コンドライト隕石の表面は風化作用を受けて変質している可能性がある。そこで、両試料の表面成分を除去した後、乳鉢中で粉砕し、測定用の試料とした。約 150 mg の粉末試料をアルミニウム板上に薄く広げ、これをポリイミドテープで固定し、メスバウアー分光器のサンプルホルダー（クライオスタットのコールドフィンガー）に設置した。^{57}Fe メスバウアー分光測定は室温から 6K の間で行い、スペクトルの温度依存性の有無を調べた。速度較正は、α鉄の室温測定でえられたスペクトルによって行った。スペクトルの解析は MossA を用いた[2]。

【結果】 Fig. 1 に得られた結果の一例として、室温における MIL 07710 のメスバウアースペクトルを示す。解析の結果、スペクトルには５種類の四極子分裂成分と２種類の磁気分裂成分が存在していることが分かった。それぞれのメスバウアーパラメーターから対応する鉱物を同定し、図中の凡例に示している。７種の成分のうち６種については、他の隕石試料中でも存在が確認されている鉱物に帰属できたが、３価の鉄については帰属が不可能であった。従って本研究ではメスバウアーパラメータが温度に依存して変化することを期待して室温から 6 K の範囲で測定を行った。発表では両試料のスペクトルの温度依存性について議論する予定である。

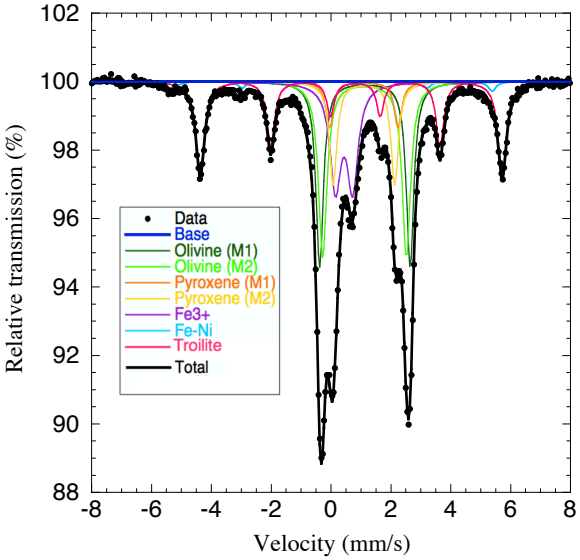


Fig. 1: ^{57}Fe Mössbauer spectrum for MIL 07710 measured at room temperature.

【参考文献】

[1] W. Sato, M. Nakagawa, N. Shirai, and M. Ebihara, Hyperfine Interact. **239**, 13 (2018).
[2] C. Prescher, C. McCammon, and L. Dubrovinsky, J. Appl. Cryst. **45**, 329 (2012).

Composition of Fe-bearing minerals in Antarctic meteorites MIL 07710 and Y-790272
SATO, W., NAKAGAWA, M., SHIRAI, N., EBIHARA, M.

2A04 機器中性子放射化分析と鉄-57 メスバウアー分光法による日本画用赤色黄色系岩絵具のキャラクタリゼーション

（[1] 武蔵大人文，[2] 根津化研，[3] ワシントン州立大化学，[4] 東理大理，[5] 都市大原研，[6] 慶大文）○藥袋佳孝 [1, 2, 3]，ドナルド ウォール [3]，ナタリー ウォール [3]，山田康洋 [4]，岡田往子 [5]，富沢 威 [6]

【はじめに】機器中性子放射化分析 INAA やメスバウアー分光法 MS などのγ線計測を利用した分析法は，蛍光 X 線分析 XRF とともに，考古資料や美術品などの分析に向いた手法とされている．本研究では，日本画顔料のキャラクタリゼーションにγ線・X 線計測をベースとしたこれらの分析法を適用し，顔料原料の産地同定や顔料製作の手法解明などの文理融合テーマへの応用の可能性について検討した．INAA, MS, XRF は，それぞれ微量分析，状態分析，主成分分析に優れた方法なので，これらの方法を組み合わせて利用することで，多様な物質情報が同一検体について得られることが期待される．

【実験】日本画の画材として市販されている赤色または黄色の顔料 20 数試料を対象とした．絵画や建造物に使用されている「実試料」ではなく市販資料を用いたのは，実分析の条件や得られる情報の意味合いの評価に重点を置いたためである．INAA は米国ワシントン州立大学核科学センターにて実施した．TRIGA-III 型原子炉(出力 1 MW)の回転試料棚(熱中性子フルエンス率 3×10^{13} $cm^{-2}s^{-1}$)にて各試料 100 mg を照射した．標準物質には米国地質調査所発行の SDO-1 を用いた．照射時間，冷却時間，測定時間を変えてγ線スペクトルを測定し，Canberra Gennie 2000 にてスペクトルデータを解析した．MS, XRF については，それぞれ，東京理科大学，東京都市大学にて実施した．

【結果と考察】INAA で試料は酸化鉄系, 硫化水銀系, 硫化ヒ素系の 3 グループに分類された．

酸化鉄系顔料については，INAA により主成分元素として Al, Na, K, Fe など，微量元素として As, Co, Cr, La, Sb, Sc などが定量可能であった．主成分元素については XRF データとの整合性について検討している．SDO-1 を対照標準として得た各試料の分析値についてみると，顔料調製の段階で複数の原材料が混合されたとみられる試料については Sc や La の含有量が高い傾向がみられた．

室温で得られた ^{57}Fe-MS スペクトルデータからみると，酸化鉄系顔料はさらに 4 サブグループに分類された．この内 1 グループはヘマタイトα-Fe_2O_3 とゲータイトα-FeOOH がともに含まれていた．これらの鉱物の生成温度は大きく異なっていることから，原料鉱物が単一であることは考えにくい．色相を調整するために複数の鉱物を配合して混合物を形成し，これを磨り潰して顔料製品としたとみられる．他の 3 サブグループの顔料試料については，それぞれ，ほぼ単一の状態で鉄が存在すると推定された．

以上のように，酸化鉄系市販顔料については，INAA による微量元素の多元素同時分析及び ^{57}Fe-MS による鉄のキャラクタリゼーションから，資料調製プロセスについての情報が得られることが示された．原料鉱物の産地も分析結果に反映されている可能性があるので，酸化鉄鉱物中の微量元素に関する先行研究との比較など検討を加えている．

硫化水銀系，硫化ヒ素系顔料の INAA については，主成分元素の Hg あるいは As の放射化生成核からの強いγ線のため，他元素の定量は困難であった．ただし，^{124}Sb には定量の可能性がある．Sb は代表的な親銅元素で，原料鉱物の産地同定の可能性について検討中である．

Use of instrumental neutron activation analysis and Mössbauer spectroscopy to characterize reddish-to-yellowish pigments for Japanese painting arts
MINAI, Y., WALL, D., WALL, N., YAMADA, Y., OKADA, Y., TOMIZAWA, T.

2A05 X線分光分析による多価金属水酸化物沈殿の固相構造の解明

（[1]京大院工, [2]原子力機構, [3]東大院工）○小林大志[1]，中嶋翔梧[1]，元川竜平[2]，松村大樹[2]，斉藤拓巳[3]，佐々木隆之[1]

【緒言】放射性廃棄物の地層処分環境において多価金属イオンとなる放射性核種の地下水中における移行挙動は、難溶性沈殿固相の溶解度によって支配される。多価金属イオンの強い加水分解反応によって生成するアモルファス水酸化物固相は、地下水中での多価金属イオン濃度を決める溶解度制限固相であり、25℃の水溶液中では安定に存在することが知られている。一方、放射性廃棄物の処分場近傍では廃棄体に含まれる放射性核種の崩壊熱により、最大約 90℃までの高温水環境が形成される。高温水環境下では、アモルファス水酸化物固相は、より熱力学的に安定な結晶酸化物へと変化する可能性が考えられるが、固相状態の変化と溶解度の変化を定量的に説明した報告例は少ない。本研究では、多価金属イオンとして 4 価ジルコニウム（Zr）に着目し、25～90℃、pH 2～12 で静置した Zr 水酸化物固相を X 線微細構造分析（EXAFS）、X 線広角散乱（WAXS）および X 線小角散乱（SAXS）により調べ、固相構造を明らかにするとともに溶解度[1]との関係について考察した。

【実験】Zr 過塩素酸溶液（$[Zr(ClO_4)_4]$=0.01 M）に所定量の水酸化ナトリウム水溶液（NaOH）を添加することで pH 2～12 とし、アモルファス水酸化物固相を沈殿させた。また、試料溶液のイオン強度（I）は過塩素酸ナトリウム（$NaClO_4$）を添加することにより I＝0.5 とした。25～90℃の恒温器内にて 1 カ月間静置した後、試料溶液を 25℃に空冷した。上澄み液の pH を測定、遠心沈降により水分を含む固相を分離した。EXAFS 実験は SPring-8 の BL14B1 で行い、Zr の K 吸収端（18.00keV）近傍の吸収スペクトルを測定した。WAXS および SAXS 実験はあいちシンクロトロン光センターの BL8S3 で行い、入射 X 線波長（λ）は 0.92 Å、観測波数領域は $0.006 < q\ [Å^{-1}] < 10$ とした。ここで、$q\ (=4\pi\sin\theta/\lambda)$は散乱ベクトルの絶対値、$2\theta$は散乱角に相当する。

【結果と考察】pH 2.7、25～90℃で静置した試料の WAXS スペクトルでは、90℃の試料のみ ZrO_2(monoclinic)に相当する回折ピークが見られ、固相結晶化の進行が示唆された。EXAFS のフーリエ変換強度には、近接する酸素およびジルコニウム原子に相当するピークが見られ、その距離および配位数から 25～60℃では Zr 水酸化物の 4 量体構造が存在していると考えられた。一方、90℃ではさらに多核化が進んだ構造をとることが分かり、温度上昇と固相結晶化の進行と関連付けられた。また、pH 2.7、25～90℃で静置した試料の SAXS プロファイルでは、いずれの温度で静置した試料においても q の増加とともに散乱強度は $q^{-\alpha}$ に従って低下し、傾き α が変化する点が見られた。傾きが変化する点は、系内に存在する粒子の大きさに対応しており、25～60℃では 3 nm 程度の粒子が存在するのに対して、90℃では 30 nm 程度のより大きな粒子が存在することが分かった。発表では、X 線分光分析により得られた固相構造と溶解度[1]の比較を行い、溶解度制限固相について考察する予定である。

参考文献

[1] Kobayashi, T., et al.: The Solubilities and Solubility Products of Zirconium Hydroxide and Oxide after Aging at 278, 313, and 333 K. Radiochim. Acta, 104, 183‑193 (2016).

Structure of Solubility-limiting Solid Phase in M(IV) Hydroxide System using X-ray Spectroscopy
KOBAYASHI, T., NAKAJIMA, S., MOTOKAWA, R., MATSUMURA, D., SAITO, T., SASAKI, T.

2A06

和周波発生分光法によるウランの溶媒抽出機構の研究

（原子力機構・基礎工センター）○日下良二、渡邉雅之

【緒言】 6 価ウラン（ウラニルイオン、UO_2^{2+}）のトリブチルリン酸（TBP）による溶媒抽出

$$UO_2^{2+}{}_{(aq)} + 2(NO_3^-)_{(aq)} + 2(TBP)_{(org)} \rightarrow UO_2(NO_3)_2(TBP)_{2(org)}$$

は、使用済核燃料の再処理に用いられているウランの分離法である。抽出剤の TBP は、界面活性剤と同様に両親媒性であるため、有機相と水相の界面に集まり、有機相/TBP/水相界面を形成する。このことから、ウラニルイオンは TBP と有機相/TBP/水相界面に於いて錯体を形成し、続いて有機相へ抽出されると考えられている。しかしながら、界面に於ける分子レベルの構造が分かるような実験研究は行われておらず、ウラニルイオンが水相から有機相へ抽出される詳細な機構は定かになっていない。

最近我々は、有機相/抽出剤/水相界面で生成した金属錯体を捉えるために、有機相を除去した、抽出剤/水相界面（抽出剤を溶かした水溶液表面）で形成した金属錯体の構造を、振動和周波発生（Vibrational Sum Frequency Generation, VSFG）分光法という約 1 nm の厚みの界面領域の分子レベルの構造情報が得られるレーザー分光実験法を用いることによって調べた[Kusaka, R., Watanabe, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 2809 (2018)]。本研究では、この手法をウラニルイオンの TBP による溶媒抽出に適応し、界面まで含めた分子レベルの溶媒抽出機構を議論する。

【実験】 TBP（10^{-4} M）、硝酸ウラニル（$UO_2(NO_3)_2$, 0.1 M）、硝酸（３M）を溶解した水溶液を作成した。TBP は界面活性のため水溶液表面で TBP/水溶液界面を形成する。用意した試料水溶液の表面に、可視光(795 nm)と赤外光(~7000 nm)のフェムト秒レーザーパルスを集光し、試料表面から和周波光を発生させ、発生した和周波光を分光器へ導入し、CCD 検出器でマルチチャネル検出した。TBP の P=O 基がドナーとなってウラニルイオンと錯体を形成するため、錯体の状態を敏感に反映する TBP の P=O 伸縮の振動(VSFG)スペクトルを観測した。

【結果】 図 1 に空気/水、TBP/水、 TBP/硝酸ウラニル水溶液、TBP/硝酸ウラニル＋硝酸水溶液の界面の P=O 伸縮振動領域に於ける VSFG スペクトルを示す。TBP を含む試料のスペクトル（上３つのスペクトル）では、1250 cm^{-1} に TBP の P=O 伸縮が観測され、TBP が界面に存在していることを確認できる。この TBP の P=O 伸縮振動のバンドは、水溶液に $UO_2(NO_3)_2$ を加えても、硝酸を加えても、バンドの位置はほとんど変わらない結果となった。この結果は、これら３つ全ての界面に於いて、TBP の P=O 基周りの環境は似ていることを示している。さらに、TBP が $UO_2(NO_3)_2$ と錯形成し、$UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$ を生成した場合、TBP の P=O のバンドは 1187 cm^{-1} にシフトすることが知られている。従って図 1 は、TBP/水溶液界面に於いて、ウラニルは TBP と錯体を形成していないことを示している。講演では、この結果に基づいて、ウラニルイオンの TBP による溶媒抽出機構を議論する。

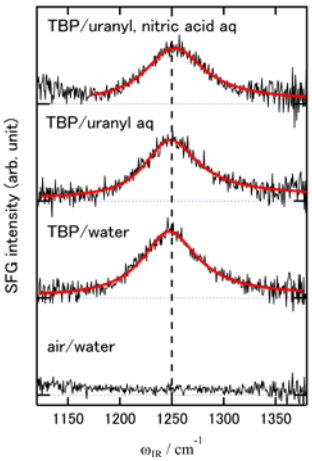


図１．空気/水、TBP/水、TBP/ウラニル水溶液、TBP/ウラニル＋硝酸水溶液界面の P=O 伸縮振動領域における VSFG スペクトル

Solvent extraction mechanism of uranium studied by sum frequency generation spectroscopy
KUSAKA, R., WATANABE, M.

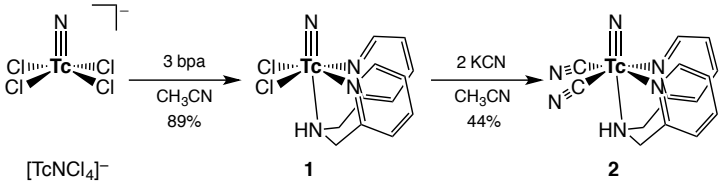
2A07 多座配位子が配位可能な発光性ニトリドテクネチウム錯体の合成、構造と電子状態

（[1] 阪大放射線機構, [2] 阪大院理, [3] 東北大院理, [4] 大同大教養, [5] 東北大高教機構）
○吉村 崇[1], 永田光知郎[1], 城山辰己[2], 木野康志[3], 高山 努[4], 関根 勉[5], 篠原 厚[1,2]

【緒言】テクネチウム錯体は、診断用イメージング試薬として広く使用されている。近年、小分子として利用する方法の他に、受容体に特異的に結合する生体分子やペプチド等（リガンド）にテクネチウム錯体を結合させる方法が研究されている。この場合、リガンドの挙動に影響を与えることが無いよう、テクネチウム錯体ユニットはサイズおよび分子量を小さくする必要がある。最近、より高解像度の画像が得られる可能性があること及び、試薬周囲の環境に応答できる能力をイメージング試薬に付与する目的のために放射線と発光の２つの機能を持つ化合物の開発が求められている。そこで、今回、リガンドと連結するための多座配位子が結合できる部位をもつ非常に小さな発光性テクネチウム錯体ユニットを開発したので報告する。

【実験】 目的の化合物は、スキーム 1 に示す方法で合成した。[^{99}TcNCl$_4$]$^-$に対して、過剰量の bis-2-pyridylmethylamine (bpa)を加えて[^{99}TcNCl$_2$(bpa)] (**1**)を合成した後、(**1**)の Cl$^-$を CN$^-$に置換して、目的の化合物[^{99}TcN(CN)$_2$(bpa)] (**2**)を合成した。**1**, **2** について、各種スペクトルを測定するとともに、DFT 計算を行うことにより電子状態を特定した。

【結果と考察】今回、[TcN(CN)$_2$]ユニットをもつ化合物を初めて合成し、このユニットが発光を示すことを明らかにした。このユニットは Tc の他は、炭素原子 2 ケと、窒素原子 3 ケからなっており、今までに知られているイメージング利用のテクネチウム錯体ユニットと同等のサイズである。リガンドと連結するために、このユニットには、3 座配位子がキレートできる部位をもっている。今回は、その部位にリガンドとの連結配位子としてよく用いられる bpa が配位した化合物を合成した。吸収スペクトルでは、d 軌道間の電子遷移が観測され、そのエネルギーは[TcNCl$_4$]$^{2-}$ < **1** < **2** < [TcN(CN)$_4$(pyridine)]$^{2-}$の順で大きくなることが分かった。これは、エカトリアル位の配位原子における分光化学系列の順（Cl$^-$ < N(pyridine) < CN$^-$）とそれらが配位している数に応じて、d 軌道間のエネルギー差をコントロールできることを示している。**2** は室温、固体中で発光が観測された。その発光極大は、 [TcN(CN)$_4$(pyridine)]$^{2-}$に比べてより低エネルギー側に観測された。**1** は発光を示さなかった。これは d 軌道間のエネルギー差が小さいために、熱的な失活が優勢であるためか、目視できない近赤外部位に発光がシフトしたためと考えられる。これらの結果は、発光スペクトルもエカトリアル部位の配位原子の分光化学系列の順に従うことを示唆している。DFT 計算でもこれらの結果を支持するデータが得られた。発光励起状態での電子配置における DFT 計算を行ったところ、励起状態での構造は基底状態に比べて大きく歪むことが判明した。



スキーム 1.

Synthesis, structure, and electronic configuration of the luminescent nitridotechnetium complex with a tridentate ligand coordination site
YOSHIMURA, T., NAGATA, K., SHIROYAMA, T., KINO, Y., TAKAYAMA, T., SEKINE, T., SHINOHARA, A.

2B01 ^{235}U 中性子核分裂における即発高エネルギーガンマ線の測定

（[1]原子力機構, [2]ILL, [3]JRC, [4]CENBG, [5]CSNSM, [6]Univ. of Manchester, [7]京大複合研）
○牧井 宏之[1], 西尾 勝久[1], 廣瀬 健太郎[1], R. Orlandi[1], R. Léguillon[1], 小川 達彦[1], T. Soldner[2], F.-J. Hambsh[3], M. Aïche[4], A. Astier[5], S. Czajkowski[4], R. Frost[6], S. Guo[4], U. Köster[2], L. Mathier[4], 大槻 勤[7], C.M. Petrache[5], A. Pollitt[2], 関本 俊[7], 高宮 幸一[7], I. Tsekhanovich[5]

【緒言】福島第一原子力発電所では廃止措置に向けて、溶解しデブリとなった核燃料の取り出しが計画されているが、体系が未臨界であることを保証しながら作業を進める必要がある。そのためには作業中に核分裂事象の頻度を計測する必要があるが、使用済み核燃料中に含まれる核分裂生成物のβ崩壊に起因した強いバックグラウンド等により、核分裂事象に伴い発生する即発中性子を観測することは困難であることが予想されている。一方、^{252}Cf 自発核分裂においては、核分裂生成物のβ崩壊で生じるγ線（最大数 MeV）より高いエネルギーのγ線が発生することが知られている[1]。^{235}U 中性子核分裂においても高エネルギーγ線の発生を確認できれば、このような高いエネルギーのγ線に感度を有する未臨界監視検出器の開発につながることから、我々は新たな高効率測定装置[2]を開発し、^{235}U 中性子核分裂に伴い発生するγ線の測定を行った。

【実験・結果】濃縮 ^{235}U 標的を真空槽内に設置し、仏国ラウエ・ランジュバン研究所（ILL）にある高中性子束炉から供給される、大強度冷中性子ビームを照射して測定を行った。標的から50mm離れた位置に80mm×80mmの有感領域をもつ多芯線比例計数管（MWPC）を２台設置し、^{235}U 中性子核分裂により発生した核分裂片を観測した。核分裂に伴い発生する即発ガンマ線は標的から 280mm 離れた位置に設置した直径４インチ・長さ５インチの大型 $LaBr_3$(Ce)シンチレータを用いて観測した。実験ではイベント毎に MWPC と $LaBr_3$(Ce)シンチレータの波高値と測定開始からの経過時間を記録した。測定は 437 時間（約 18 日）に渡って行い、核分裂片を 5.1×10^{10} イベント、ガンマ線を 1.7×10^{9} イベント収集した。得られたデータからγ線スペクトルを導出するために必要な $LaBr_3$(Ce)シンチレータの応答関数は、原子力機構タンデム加速施設において ^{11}B(p,γ)^{12}C 反応からの最大 18MeV のγ線を観測することにより取得した。^{235}U 中性子核分裂においてはこれまで最大 7MeV 程度までのγ線しか観測されていない[3]が、大強度冷中性子ビームと我々が開発した高効率測定装置[2]を組み合わせた感度増大により、おおよそ 20 MeV までの領域でγ線を観測することに成功した。本発表では得られた結果を報告するとともに、γ線の発生機構についても議論する。

【参考文献】

[1] H. Van der Ploeg et al., Phys. Rev. C**52** (1995) 1915.
[2] H. Makii et al., Nucl. Instr. Meth. A **906** (2018) 88.
[3] A. Oberstedt et al., Phys. Rev. **87** (2013) 051602 (R).

Measurement of high-energy prompt fission γ-rays from neutron induced fission of ^{235}U
MAKII,H., NISHIO, K., HIROSE, K., ORLANDI, R., LÉGUILLON, R., OGAWA, T., SOLDNER.T., HAMBSH, F-J., AÏCHE, M., ASTIER, A., CZAJKOWSKI, S., FROST, R., GUO, S., KÖSTER, U., MATHIER, L., OHTSUKI, T., PETRACHE, C.M., POLLITT, A., SEKIMOTO, S., TAKAMIYA, K, TSEKHANOVICH, I.

2B02 山地地形により発生した冬季雷雲からの制動放射について
–雷雲横倒しモデルを用いた解析–

（新潟県放射線監視センター）　黒崎裕人

【はじめに】日本海沿岸域では、冬季雷雲からガンマ線を含む制動放射線が観測されてきた。演者らは「強い季節風により雷雲が傾斜し、それにより制動放射を引き起こす」という仮説で「傾斜サーチライトモデル」を 2011 年に提案[1]した。しかし、今冬 2018 年に海岸から 8km 内陸の標高 207m に設置した NaI 検出器で、南寄りの風の弱い日に 4 回の制動放射を観測した。この解析のため新たに「低山地地形により雷雲が傾斜し制動放射が観測された」という考察を加え、モデル化したので報告する。

【方法】

(1) 検出器：NaI(Tl)シンチレーション（2×2 インチ、エネルギー補償、温度補償、日立製）
MCA:50kV～5MeV（1,000ch、日立製）、電子記録計：20 秒値モード（横河 DX2030）
スペクトル解析：スペクトルエクスプローラ ver.1.30（ﾐﾘｵﾝﾃｸﾉﾛｼﾞｰｽﾞ・ｷｬﾝﾍﾞﾗ製）

(2) 傾斜サーチライトモデル[1]

$$SCA2_{(L,\ H)} = \frac{D_0 \cdot \cos^2\theta_{(L,H)}}{(v^2 \cdot ((t-t_0)^2 + \hat{R}^2))\sqrt{2\pi}\cdot\sigma} exp\ \left(-\frac{v^2\cdot(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right) + BG \qquad ①$$

通過率%＝13.0×（空間放射線量率 nGy/h／全計数率 *SCA2*cpm）×100%　　②

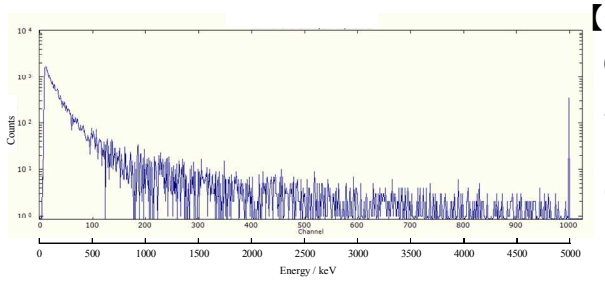


Fig.1 Gamma ray spectrum (background-subtracted) by the NaI(Tl) detector on Jan. 10, 2018 at the Miyamoto monitoring post.

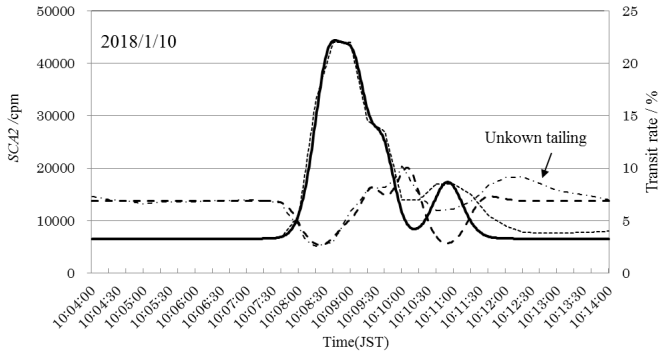


Fig. 2 Comparison between the mesurement count rate(*SCA2*) and transit rate and their calculated data by the titled searchlight radiation model.

SCA 2(Calculated)　SCA 2(Measurement)
Transit rate(Calculated)　Transit rate(Mesurement)
Wind velocity : v=3.8m/s Cloud height : h=147m Standard deviation : σ=60～80m
Radiation angle : θ_L=5～15degrees　θ_H=30～45degrees

【結果と考察】

(1)観測：2018/1/9～1/11、2/7、風向：S～SW
風速：3.3～6.7m/s、雷雲高度：313～371m
山の高さ：351m、山の幾何学的傾斜：35 度
(2)放射角度：θ_L:5～15 度、θ_H：35～50 度
　よって、山の斜面に沿って雷雲が傾き、制動放射線が観測されたと考えられた。

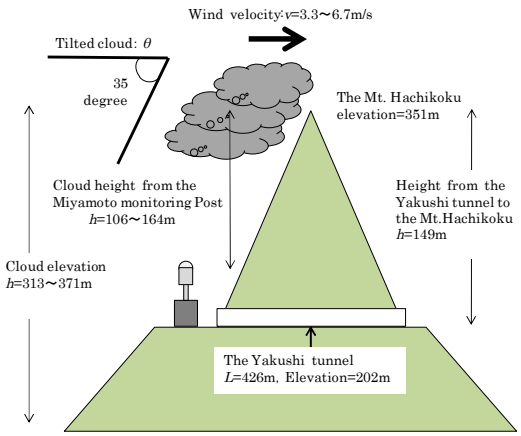


Fig.3　Illustration of tilted cloud along the slope of the Mt.Hachikoku.

Tilted cloud :$\theta = \tan^{-1}\frac{149m}{213m} = 35degree$

1)黒崎裕人、大野峻史他、KEK Proc.36(2011).

Simulation of bremsstrahlung gamma ray from winter thunderclouds which were tilted along the slope of low mountains
KUROSAKI ,H.

2B03 塩化揮発法を用いた土壌および焼却灰からの放射性セシウム濃度低減

（[1]清水建設、[2]中部大学、[3]筑波大学）○木下 哲一[1]、焦 発存[2]、浅田 素之[1]、川口 正人[1]、本多 真紀[3]、末木 啓介[3]、二宮 善彦[2]

福島原発事故に伴い福島県内では除染作業が行われ、発生した除去物の中間貯蔵施設への輸送が始まっている。またそれと平行して、保管場の負担軽減のため、様々な手法を用いた減容技術が検討されている。塩化揮発法はその減容技術のひとつである。塩素を含む添加剤と廃棄物を混ぜ合わせ、溶融炉を用いて加熱し、目的元素を揮発させる。廃棄物の種類に関係なく、一定の濃度低減率を得ることができる。これまで、非放射性セシウムを用いて、揮発するまでの化学反応過程の解明を行ってきた。本研究では、福島県内で採取された土壌試料と稲わらを燃やして得られたクリンカー（焼却灰の一種）に塩化揮発法を適用した。

試料を添加剤と一定の重量比で混ぜ合わせ、電気炉を用いて 900~1200℃の各温度で 30 分間加熱した。空冷したスラグを放射能測定し、また、スラグのイメージングプレート（IP）像を撮った。これにより、^{137}Cs の濃度低減率と ^{137}Cs の分布の変化を明らかにした。添加剤には $CaCl_2$、NaCl、CaO、これらの混合物を用いた。ここでは例として、土壌試料に 5~20 wt%の $CaCl_2$ と 20 wt%の CaO を添加、または 5~20 wt%の NaCl と 20 wt%の CaO を添加し、熱処理したときの ^{137}Cs 濃度低減率を図 1 に示した。20 wt%の $CaCl_2$ と 20 wt%の CaO を添加したクリンカーを熱処理したときの ^{137}Cs 濃度低減率も示した。図 2 には、$CaCl_2$ と CaO を 20 wt%ずつ添加して熱処理した時のスラグの IP 像を示した。

処理温度 1000℃以下では塩素の添加量と増加と共にセシウムの濃度低減率は低下する関係が見られた。1100℃以上では塩素の添加量の増加と共に濃度低減率は高くなった。IP 像より、粒子状に分布したセシウムは熱処理により均一な分布になり、その後に揮発していることが明らかになった。1100℃以上で熱処理すれば、土壌からは 95%以上、クリンカーからは 90%の濃度低減が達成できた。添加剤に CaO を混合する場合は、塩素源として $CaCl_2$ と NaCl のどちらを使用しても濃度低減率に大きな差は見られない。

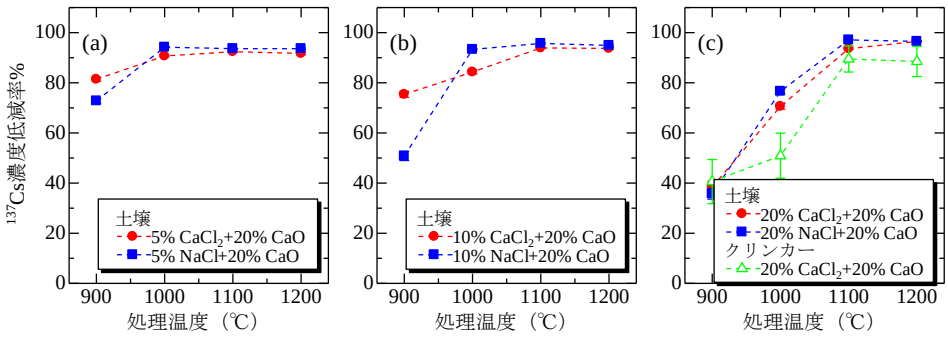


図 1　各種添加剤を用いたときの土壌とクリンカーからの ^{137}Cs 濃度低減率

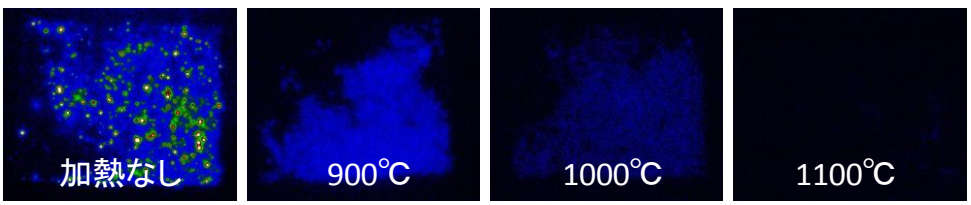


図 2　20 wt%の $CaCl_2$ と 20 wt%の CaO を添加して各温度で熱処理した時のスラグの IP 像

Reduction of radiocesium concentration from soil and ash using chlorination-vaporization process
KINOSHITA, N., JIAO, F., ASADA, M., KAWAGUCHI, M., HONDA, M., SUEKI, K., NINOMIYA, Y.

2B04 バライト（BaS04）を用いた放射性核種の効果的な処理法の開発

（[1]原子力機構・人形峠、[2]原子力機構・先端研、[3]東京大・院理）
○徳永 紘平[1,2]，高橋 嘉夫[3]、香西 直文[2]

【緒言】 高レベル放射性廃液の中に存在する陰イオン核種は、マイナスの表面電荷を帯びている粘土鉱物などでは吸着・固定されにくく地層中を移動しやすいため、地中処分の安全評価上の問題となっている。その中でもセレン(Se)の陰イオン[セレン酸(SeO_4^{2-})、 亜セレン酸(SeO_3^{2-})]は長い半減期と人体に対する高い毒性を持ち、有害元素として多くの研究の対象となる。しかし、その環境中の挙動に関する地球化学的な研究は限られており、有効な処理処分の方法は未だ開発されていない。本研究では、これらセレン酸、亜セレン酸に対する新規の除去方法として、天然に普遍的に存在する極めて安定な鉱物であるバライト($BaSO_4$)による共沈反応を用いた手法の開発を行った。バライトは硫黄のオキシアニオンである SO_4^{2-}をその結晶内に持つことから、同じくオキシアニオンの化学形態を取る SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}の固定媒体として期待できる。本研究では、バライトの沈殿過程におけるセレン酸、亜セレン酸の挙動を室内のシミュレーション実験により詳細に調べ、分配係数（Kd)、格子定数、局所構造などの鉱物学的な解析を行った。これらの結果を基に、バライトによるセレンの取り込みの可能性を検討するとともに、様々な条件下での合成実験を行い、取り込みに最適な条件を見出した。

【実験】 鉱物への元素の分配では、一般的に、①鉱物表面への吸着、②結晶構造内への取り込み、の 2 つのメカニズムが強く働くことが知られている。X 線吸収微細構造(XAFS)法による局所構造解析の結果は，セレン酸，亜セレン酸ともにバライトの結晶内では硫酸イオンと置換し取り込まれていることを示しており、本実験系の場合は結晶内への取り込みが支配的な分配メカニズムであることが分かる。そこでバライトとセレン酸，亜セレン酸の共沈実験の条件として、初期溶液中の共存イオンの影響を調べた。まず、バライトを構成する硫酸イオンについて実験を行ったところ、セレン酸，亜セレン酸ともに硫酸イオン濃度が小さくなるほどバライトに分配されやすくなることが分かった。特にセレン酸は硫酸イオンの競合イオンとして働くために，その傾向が顕著になる。また、バライト結晶構造に歪みを与えることで分配係数の大きさが変化することが分かった。Ba^{2+}サイトへの他の陽イオンの置換量が増加するとバライトの結晶構造に歪みが生じる。こうした結晶構造の歪みは Ca^{2+}イオンを添加した際に特に大きく、Ca^{2+}イオンとともに亜セレン酸を加えると、その分配が大きく上昇した。この傾向は、ヒ素やテルルなどの他の陰イオン(ヒ酸，亜テルル酸,テルル酸)との共沈でも生じることが確認されており、Ca^{2+}イオン濃度が高く結晶の歪みが大きくなるほど、亜ヒ酸や亜テルル酸の三配位構造をとる陰イオンがバライトに分配されやすくなることが明らかになった。その他、pH，過飽和度，イオン強度などを系統的に変化させた実験を行い、セレンがバライトに分配しやすい最適な条件を求めた。その結果、亜セレン酸の場合は、結晶構造に歪みを与える Ca^{2+}の濃度が高く、競合イオンの硫酸イオン濃度が低く、かつ結晶表面での錯生成が安定になる高 pH ほど、バライトに分配しやすいことが分かった。また、セレン酸の場合は、競合イオンである硫酸イオンの濃度調整が重要なことが分かった。以上の結果を考慮し、最適な条件でバライトとセレン酸，亜セレン酸の共沈実験を行ったところ、亜セレン酸の分配係数は、初期の条件に対して約 9600 倍の 9.3×10^4 L/kg、セレン酸の場合は約 7100 倍の 1.1×10^4 L/kg になり、水溶液中の 90%以上のセレン(初期濃度:10 mg/L)が 1 L の水溶液に対してわずか 300 mg のバライトに取り込また。

A new technique for removing radioactive nuclides from aqueous solution by coprecipitation with barite

TOKUNAGA, K., KOZAI, N., and TAKAHASHI, Y. ([1]Ningyo-, [2]ASRC-JAEA, [3]Univ. of Tokyo)

2B04 首都圏に飛来した福島原発事故由来の放射性エアロゾル中の $^{129}I/^{131}I$ 比

（[1] 早大院教育，[2] 首都大院理，[3] 都産技研セ，[4]RIKEN，[5] 東大博物館，[6]RESTEC，[7] 東大院工）
○海老原充 [1]，大浦泰嗣 [2]，白井直樹 [2]，永川栄泰 [3]，櫻井昇 [3]，羽場宏光 [4]，松崎裕之 [5]，鶴田治雄 [6]、森口祐一 [7]

【緒言】 2011 年の東日本大震災によって引き起こされた東京電力福島第一原子力発電所 (FDNPP) 事故によって大量の放射性核種が環境中に放出された。今なおその健康への影響が議論されているが、半減期の短い ^{131}I の影響に関しては、その重要性にも関わらず、半減期が短いことから、十分解明されないまま現在に至っている。本研究では、放射性ヨウ素のうちの長半減期核種 ^{129}I に着目し、その存在量を通して、原発事故による ^{131}I の放出量や環境中での拡散挙動を再現できるかどうか検討した。^{129}I の分析対象とする試料は首都圏で事故直後に捕集された大気浮遊性エアロゾル（以下、airborne particulate matters, APM と略記）で、事故直後に ^{131}I の放射能を測定した試料を用いた。

【実験】 分析した APM 試料は東京都世田谷区、東京都八王子市、埼玉県和光市、神奈川県川崎市で採取された。APM を捕集したろ紙（素材 : ガラス繊維、石英繊維）の一部（0.1~2.8 cm^2）を分取し、^{137}Cs 放射能を測定後、^{129}I の化学分離をおこなった。化学分離操作には、これまで標準岩石試料や隕石試料中のハロゲン 3 元素（塩素、臭素、ヨウ素）の放射化学的中性子放射化分析による定量に繰り返し適用してきた操作手法 [1, 2, 3]を利用した。既知量のヨウ素担体を添加し、アルカリ溶融によって ^{127}I および ^{129}I 間の同位体平衡を実現した。溶融物を水に溶解し、上澄みを分離し、硝酸銀を添加して AMS 測定用のヨウ化銀の沈殿を生成した。AMS 測定は東京大学タンデム加速器研究施設で実施した。

【結果と考察】 エアロゾル試料を捕集したろ紙の小片に含まれる ^{129}I を定量するにあたって、ろ紙、試薬、操作の各ブランク値を求め、^{129}I の検出限界を検討した。その結果、ろ紙小片中の 10^{-8}Bq レベルの ^{129}I 放射能の測定が可能なことを確認した。^{131}I 濃度既知の 43 APM 試料に対して ^{129}I 濃度を求め、2011 年 3 月 11 日の値として $^{129}I/^{131}I=2.18 \times 10^{-8}$ Bq/Bq (相対標準偏差 34%; 1s)を得た。この値は福島で採取された土壌試料の値に比べて 25-30%低く、さらに、今回分析した APM 試料中の放射性核種は FDNPP 2 号炉か 3 号炉から放出されたものと推定されるが、これらの原子炉の核燃料に対しての炉内インベントリの推定値と比べると 40%も低いことが分かった。APM 試料の値と土壌やインベントリの値との差は、APM 試料から ^{129}I が一部揮散したためと思われる。しかし、この揮散の割合は、APM の捕集や保管の条件が異なるにも関わらずほぼ一定であることから、試料間の比の変化から事故直後の ^{131}I の飛散の時系列変化を再現できると考えられる。また、APM と類似の SPM 試料 [4] について、都内の近接する地点で採取した APM と SPM 試料でほぼ等しい ^{129}I, ^{137}Cs 濃度が得られたことから、SPM 試料についても APM と同様の結論を下すことができると考えられる。本研究の手法を SPM 試料に適用することによって、その ^{129}I 濃度から SPM 採取時の大気中エアロゾル中の ^{131}I 濃度が推定でき、^{131}I 吸入による内部被ばく線量推定の足がかりとなることが期待される。

【参考文献】 Ebihara et al., *JRNC.* **108**, 241 (1986); Sekimoto and Ebihara, *Anal. Chem.* **85**, 6336 (2013); Sekimoto and Ebihara, *Geostand. Geoanal. Res.* **41**, 213 (2017); Tsuruta et al., *Sci. Rep.* **4,** 6717 (2014).

本研究は環境省環境研究総合推進費により行われた。

$^{129}I/^{131}I$ ratios for the FDNPP-derived radioactive aerosol materials transported to the Tokyo metropolitan area

EBIHAEA, M., OURA, Y., SHIRAI, N., NAGAKAWA, Y., SAKURAI, N., HABA, H., MATSUZAKI, H., TSURUTA, H., MORIGUCHI, Y.

2B06 ヨウ素 129 を用いた日本海における海洋循環研究

（[1] 金沢大 LLRL, [2] 筑波大 AMS, [3] 水産研究・教育機構, [4] 北大院環境, [5] 長崎大院水産, [6] 国環研）○松中哲也 [1], 長尾誠也 [1], 井上睦夫 [1], 落合伸也 [1], 笹公和 [2], 森田貴己 [3], 三木志津帆 [3], 本多直人 [3], 工藤勲 [4], 滝川哲太郎 [5], 荒巻能史 [6], 本多真紀 [2], 末木啓介 [2]

【緒言】

過去 40 年間にわたる海洋観測により、日本海底層水の水温上昇と貧酸素化が観測され、冬季気温上昇によって日本海の深層循環が弱まりつつあることが示唆されている [1]。日本海において、放射性トレーサーを用いて表層・深層循環の変化を検知することは、気候変動に対する海洋循環の応答性を経時的に明らかにする上で重要である。本研究は、主としてヨーロッパ核燃料再処理施設から大気経由で供給される長寿命の ^{129}I（半減期：1570 万年）を対象に、日本海における動態を広域的に明らかにし、海洋循環トレーサーとしての利用性を検討することを目的とした。特に、日本海盆における水深 3,500 m までの ^{129}I 鉛直分布について、2007 年 [2]と 2017 年（本研究）の結果を比較し、日本海底層水の挙動把握を試みた。

【実験】

2017–2018 年にかけて国内研究機関の調査航海（おしょろ丸 : 2017 年 6 月、うしお丸 : 2017 年 8 月、蒼鷹丸：2017 年 7 月、耕洋丸：2017 年 9 月、天鷹丸：2017 年 9 月、及び鶴洋丸：2018 年 4 月）にて、日本海盆、大和海盆、対馬海盆、及び対馬海峡を中心に採水を実施した。0.45 μm フィルターでろ過した海水 0.5 L に対し、1 mg の ^{127}I を加えて同位体希釈を行った後、ヨウ素を溶媒抽出・逆抽出で精製し、硝酸銀を添加してヨウ化銀ターゲットを作製した。筑波大学の加速器質量分析計でターゲットの ^{129}I/^{127}I 比を測定し、ICP-MS を用いて試料の ^{127}I 濃度を測定した後、^{129}I 濃度を算出した。放射性核種（^{137}Cs・^{226}Ra・^{228}Ra）と水質のデータを併せて、水塊構造を把握しながら海水中 ^{129}I の起源推定と動態解析を行った。

【結果と考察】

日本海の北緯 38–46º から東経 135–141º における表層水中 ^{129}I は、17.8 ± 0.7 nBq L^{-1} から 23.8 ± 1.0 nBq L^{-1} の間で分布し、緯度と正相関（R^2 = 0.72）、及び塩分と負相関（R^2 = 0.82）の関係にあった。また、対馬海峡に流入する黒潮系海水の ^{129}I 濃度は、15.1–16.2 nBq L^{-1} と低かった。従って、上記海域における表層水中 ^{129}I は、主として高緯度からのリマン海流と低緯度からの対馬海流に由来する水塊の混合によって決まっていることを示唆していると考えられる。

鉛直観測を実施した日本海盆において、ポテンシャル密度が 27.35 kg m^{-3} 付近で一定となる層を底層とした結果、日本海底層水は、2007 年で水深 2,350m、及び 2017 年で水深 2,450m 以深に存在していると考えられた。まず、2007 年と 2017 年の表層水中 ^{129}I は 22.8 ± 1.0 nBq L^{-1} と 22.7 ± 0.6 nBq L^{-1} であり、誤差範囲内で一致した。それに対し、2017 年の日本海底層水中 ^{129}I は 4.2 ± 0.6 nBq L^{-1} であり、2007 年（3.0 ± 0.5 nBq L^{-1}）と比べ 1.2 nBq L^{-1} 高かった。調査地点が必ずしも一致していなかったため、現時点でこの差が、底層水中 ^{129}I の増加を示しているか、地点の違いによるものか判断することは難しい。今後、日本海における ^{129}I 鉛直分布の観測を増やし、日本海底層水の広域的な挙動の理解を進める予定である。

[1] T. Gamo, *Trends anal. chem.*, 30, 1308‑1319 (2011), [2] T. Suzuki et al., *Nucl. Instr. Meth. B*, 268, 1229‑1331 (2010), [3] Y. Kumamoto et al., *Geophys. Res. Let.*, 25, 651‑654 (1998)

Study on ocean circulation in the Japan Sea using iodine-129

MATSUNAKA, T., NAGAO, S., INOUE, M., OCHIAI, S., SASA, K., MORITA, T., MIKI, S., HONDA, N., KUDO, I., TAKIKAWA, T., ARAMAKI, T., HONDA, M., SUEKI, K.

2B07 放射性炭素年代と古記録から探る山丹交易の起源について

([1]名大 ISEE, [2]函館高専) ○小田 寛貴[1], 中村 和之[2]

【はじめに】 シルクロードというと中国から西方の地中海地域を結ぶ交易路として有名である．その主要な交易品の一つが絹であったことからシルクロードとよばれている．しかし，中国から東方へ向かうもう一本のシルクロードが存在する．中国からアムール河流域へ，間宮海峡を超えてサハリンへ，さらに北海道を経て本州へ至る「北東アジアのシルクロード」である．このシルクロードで行われていた交易を山丹(サンタン)交易という．中国の清朝，つまり日本では江戸時代に山丹交易が行われていたことは，多くの文献から知られている．しかしながら，その起源については明確ではなかった．そこで，本研究では，山丹交易の主要な交易品として，中国からサハリンおよび日本へともたらされた絹織物「蝦夷錦」の年代測定を行うことで，山丹交易の始まった時代を探求することを目的とした．

【実験】 測定資料 34 点から 6～79mg の蝦夷錦本体の絹片ないし蝦夷錦製官服に充填されていた紙片を採取した．蒸留水中で超音波洗浄を行い，HCl による処理，紙片については NaOH 処理を行い，水洗後乾燥させ，一旦，酸化し CO_2 とした後，H_2 により還元しグラファイトに調製した．これらの ^{14}C 年代を，日本原子力機構(JAEA)青森研究開発センターむつ事業所，名古屋大学旧年代測定総合研究センター，㈱パレオ・ラボの加速器質量分析計によって測定した．

【結果】 結果を表１に示す．暦年代への換算には，IntCal13 較正曲線を用いた．

表１．蝦夷錦の ^{14}C 年代測定

試料 No.	試料の素材	^{14}C 年代 [BP]	試料 No.	試料の素材	^{14}C 年代 [BP]	試料 No.	試料の素材	^{14}C 年代 [BP]
1	絹	130±17	14	紙	211±29	26	絹	214±27
2	絹	133±18	15	絹	191±18	27	絹	138±20
3	絹	116±18	16	絹	130±18	28	絹	202±21
4	絹	117±18	17	絹	200±28	29	絹	146±27
5	絹	79±17	18	絹	194±25	30	絹	207±20
7	絹	246±31	19	絹	92±17	31	絹	246±22
8	紙	210±25	20	絹	210±27	32	絹	153±24
9	紙	219±28	21	絹	76±26	33	絹	218±27
10	絹	234±29	22	絹	166±31	34	絹	266±30
11	紙	249±26	23	絹	224±21	35	絹	539±24
12	絹	216±26	24	絹	208±22			
13	紙	204±27	25	絹	162±20			

【考察】 試料 No. 1～34 の計 33 点については，76～249[BP]という ^{14}C 年代を示している．これらは暦年代に較正すると 1650～1950[cal AD]に相当する．較正曲線が横ばいになっている時期にあたり，17 世紀中から 20 世紀半ばに至る誤差範囲を示している．しかし，1868 年に箱館奉行所が山丹交易を廃止したことを考慮すると，それ以前の資料であると考えられる．すなわち，中国では清代，日本では江戸時代の遺物であることが確認された．これに対し，No. 35 の ^{14}C 年代 539±24[BP]は，1σ の誤差範囲では 1403～1420[cal AD]となり，明代初頭に相当する．また，2σ では 1324～1346 ないし 1393～1432[cal AD]となり，元代末期にまでさかのぼる結果である．山丹交易が元代や明代に行われていたことを示唆する碑文等が数点存在することが知られていたが，本研究では，それを自然科学の面から裏付ける証拠を発見したことになり，山丹交易の起源が従来の通説よりも 200 年以上も遡ることが判明した．

Searching for the origin of the Santan trade from radiocarbon dating and historical study

ODA, H., NAKAMURA, K.