

平成 18 年度  
原子力機構施設利用総合共同研究  
成果報告集

東京大学大学院工学系研究科  
原子力専攻 共同利用管理本部

研究課題	開始年	終了年	研究代表者	
			大学等	氏名
2. 放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成				
イオン照射による新磁性材料の創生に関する研究	17	18	東海大学	松村 義人
高分子材料や放射線測定素子CR39などの放射線損傷に関する研究	16	18	高エネルギー加速器研究機構	鈴木 健訓
断層破砕物質から検出される格子欠陥中心の $\gamma$ 線照射効果と年代測定への応用	16	18	山口大学	福地 龍郎
低温イオン注入を用いた半導体材料の結晶欠陥評価とデバイス作製への応用	16	18	愛知工業大学	岩田 博之
核酸の迅速な化学修飾を目的とする反応性繊維の開発	16	18	熊本大学	城 昭典
先端半導体材料とデバイスの放射線損傷機構	17	18	熊本電波工業高等専門学校	大山 英典
3. 生物に対する放射線効果				
悪性脳腫瘍に対する非開頭硼素中性子補足療法	16	18	東京大学	藤堂 具紀
ホウ素中性子捕捉療法におけるSOF検出器とJCDSシステムとの連携	16	18	東京大学	石川 正純
ホウ素イオンクラスターリポソームの開発とホウ素デリバリーシステム	17	18	学習院大学	中村 浩之
4. 1 中性子利用分析(宇宙地球科学)				
中性子放射化分析による宇宙・地球化学物質の研究	16	18	立正大学	福岡 孝昭
地圏環境における元素分布・循環の研究(Ⅲ)-ヒ素とクロム-	16	18	名古屋大学	田中 剛
造山帯の熱年代学的研究	18	18	岡山理科大学	兵藤 博信
中性子放射化分析法による鉄隕石中の $^{53}\text{Mn}$ の定量	18	18	首都大学東京	大浦 泰嗣
4. 2 中性子利用分析(ライフサイエンス・環境)				
成長過程における葉の生体物質中の特定元素のとり込み	16	18	北海道大学	関 興一
植物・土壌試料の元素分析	16	18	東京大学	中西 友子
地質特性が河川水質に及ぼす影響に関する研究	16	18	鹿児島大学	穴澤 活郎
Ko放射化分析法を用いた河川の水質階級と指標生物の重金属濃度に関する研究	16	18	熊本大学	百島 則幸
大気試料の主成分および海洋試料の放射化分析	16	18	日本大学	永井 尚生
4. 3 中性子利用分析(方法・材料)				
$\alpha$ 線トラックによる各種鉄鋼材料中微量ボロンの観察	16	18	東京大学	小関 敏彦
5. 中性子利用分析・即発ガンマ線				
固体環境試料および地球化学的試料の即発ガンマ線分析(Ⅳ)	16	18	東京大学	松尾 基之
南極隕石試料の即発 $\gamma$ 線分析	16	18	首都大学東京	海老原 充
火山岩、堆積岩試料の即発 $\gamma$ 線分析	16	18	熊本大学	長谷中 利昭
6. 中性子利用分析・中性子ラジオグラフィーによる構造解析				
植物試料における水動態解析～特に根圏の研究について	16	18	東京大学	中西 友子
中性子ラジオグラフィによる機械内部の熱流動現象の定量的計測	16	18	神戸大学	竹中 信幸
$\alpha$ トラック法による硼素薬剤の細胞内局在計測法の開発	18	18	東京大学	中沢 正治
流動層内流動諸特性の中性子ラジオグラフィによる定量評価	17	18	関西大学	小澤 守
改造CNRFを利用する冷中性子ラジオグラフィのための要素技術の開発	17	18	名古屋大学	玉置 昌義
イメージングプレートを用いる定量的中性子ラジオグラフィの開発と応用研究	17	18	名古屋大学	玉置 昌義

## 緒言

これは平成18年度原子力機構施設共同利用報告書であり、当年度に終了した約30の課題についての成果がまとめられています。日本原子力研究開発機構（原子力機構）の施設を利用する共同利用は、大学、原研が協力して原子力の研究開発を進めていくために極めて重要な制度であります。原子力の研究には、研究用原子炉や、加速器、放射性物質取扱施設などが必要であり、これらを有する原子力機構との共同研究はますます重要となってきます。

本共同利用制度の前進である原研施設利用共同研究は昭和36年の開始以来、我が国の原子力研究に多大の貢献を行ってきましたが、2法人統合にあたって、この制度をどのようにするかについて関係者の間で真摯な議論が行われました。その結果、その重要性はさらに増しているとの結論になり、最近の原子力を巡る情勢や、予算の状況に留意しつつ有効な方策を常に求めつつ進めることになりました。

平成18年度については、総数501件、内訳は一般研究495件（東海研利用64件、高崎研利用19件、中性子散乱412件）、連携重点研究6件でありました。一般共同研究で用いる主な施設として、原子力科学研究所のJRR-3、JRR-4号炉、及び高崎量子応用研究所のTIARA、コバルト60照射施設、電子線加速器（1号器）があります。このなかで連携重点研究は、原子力研究における重要課題について複数の大学の研究者、原研、企業でグループを作り、競争資金の獲得なども通してプロジェクト的に研究を展開していくものであり、今後さらに充実して行きたいと思っています。なお、原研機構が出来たことともあわせ平成18年度からこの連携重点研究については、原子力機構と東大原子力専攻が共同で事務を司る「連携重点研究運営委員会」においてより効率的に運営することになります。ますます活動が活発化しています。

本共同利用システムをより有効に進めていくためには次の諸点に留意する必要があると認識しており、様々な場所において議論を行い、実効を挙げたいと思います。

- ・ 原研機構にある施設・設備の維持や発生廃棄物処理処分などにかかる費用の確保
- ・ 共同研究に要する研究費の競争資金等による充実
- ・ 本共同利用制度についての要望を国の委員会等でとりまとめ、全日本的視野で推進
- ・ 原研機構や大学にある研究用原子炉についての役割分担
- ・ 産業界を入れた連携の強化
- ・ 大学、研究開発機関、企業等における人材育成を産官学連携して推進

これらの諸点に留意しつつ本制度をより良いものにしていく努力が必要と認識しています。関係各位のご理解とご支援を引き続きお願いするところであります。

原子力機構施設利用共同研究委員会  
委員長 田中 知

## 平成 18 年度 利用実績

近年の最も大きなトピックスとしては、平成 17 年 10 月に日本原子力研究所と核燃料サイクル開発機構が統合され日本原子力研究開発機構が発足した事である。この大きな原子力二法人が統合する事になると様々な影響が危惧されたが、なんとか利用者の協力の元、大きな影響もなく共同利用は運営されている。

さて、本共同利用は表 1 に示す日本原子力研究開発機構の東海研究開発センター原子力科学研究所及び高崎量子応用研究所内の研究用原子炉やイオン照射研究施設 (TIARA) など大型研究施設を利用する「一般共同研究」を軸に行われ、平成 15 年度からは新たな研究推進の形として「連携重点研究」が行われている。「連携重点研究」は大学と原子力機構及び産業界の連携を重視して活発に行われ、平成 18 年度は 6 つの研究課題が行われている。

中性子散乱研究は、東京大学物性研究所・中性子科学研究施設が公募・採択・成果のとりまとめなどを行う一方、ビーム孔占有料金、講師等旅費などの予算の運用は原子力専攻が行うという二重構造が継続している。

### 1. 平成 18 年度 利用実績

平成 18 年度の研究課題数は総数 501 件となっており、前年度と比べると 80 件の増となる。これは、中性子散乱研究の課題が大きく増加した影響である。内訳を表 2 に示す。

表 1 共同利用研究施設

東海研究開発センター 原子力科学研究所	JRR-3 JRR-4
高崎量子応用研究所  (TIARA)	コバルト 60 照射施設 電子線加速器(1号)  AVF サイクロトロン 3MV タンデム加速器 3MV シングルエンド加速器 400kV 静電加速器
連携重点研究	

表 2 平成 18 年度 研究課題数

研究課題総件数 501			
種 別	一般研究 495	東海研 利用	64
		高崎研 利用	19
		中性子散乱研究	412
	連携重点研究		6

(一般研究の 1 件は東海研・高崎研の重複利用)

図 1 は、昭和 36 年の共同利用開始から平成 18 年度までの来所者の統計である。JRR-3 が改造を終え共同利用を再開した平成 2 年以降、最も利用人数の多いのは中性子散乱である。一般研究は多くの研究課題を含んでいるが、その中で大きな割合を占めているのが機器中性子放射化分析法を用いた共同利用である。更に TIARA 利用に関しては平成 4 年以降漸増している。

また、連携重点研究での来所者数は 175 名で下記グラフには青色四角印で示す。若干、下降気味の状態に見えるが、このグラフには民間企業の研究者や来所の実績報告が曖昧な学生などを考慮していないので、実際には、もっと活発に研究が行われていると思われる。今後は、もっと正確な来所の実態を把握する事も我々の課題の一つである。

年度別来所者数

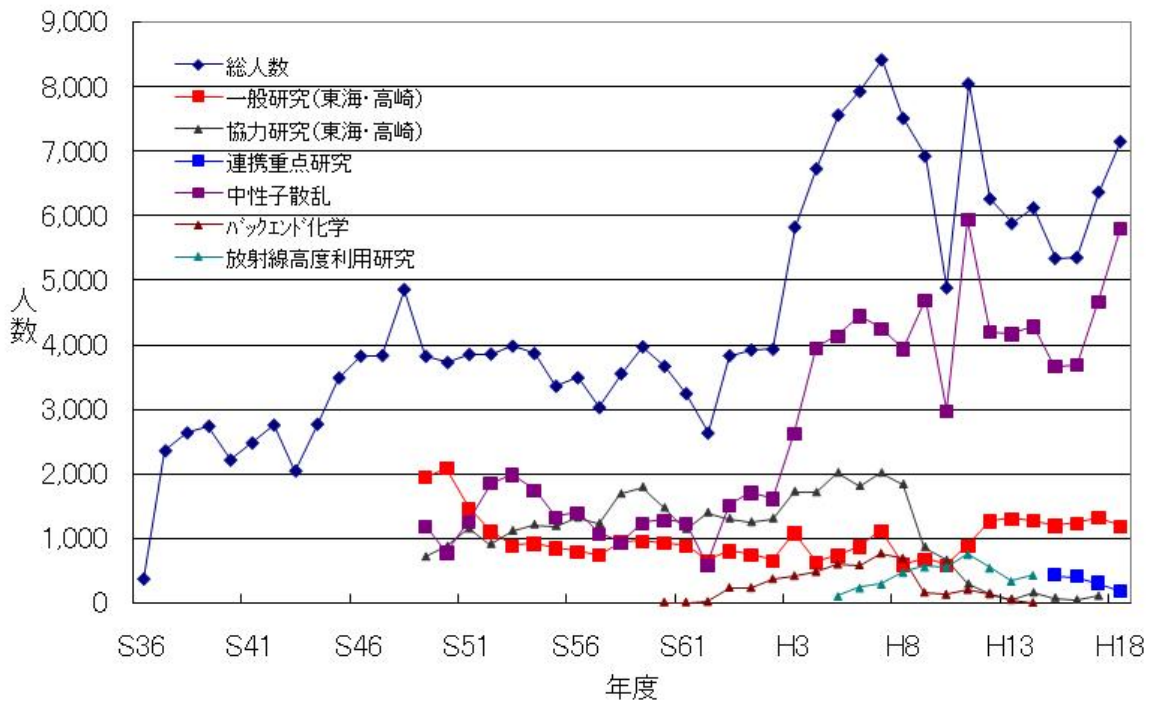


図1 来所者延べ人数の年次変化

表3に平成18年度の月別の来所延べ人数を示す。総数7,147名は前年度比凡そ780人の増加となっている。図2はその推移をグラフにしたものである。また、研究炉の運転日数であるが、例年、JRR-3が7サイクル(約600時間/サイクル)、JRR-4が火曜から金曜日までの4日間を1サイクルとした39サイクル(5時間/日)の共同利用運転を行う事になっている。

共同利用の実績を照射の件数(原子炉利用では照射カプセル数、その他では試料個数)で表すと表4のようになる。委託照射(単純照射)は、来所を伴うことのない照射利用であり、このような利用は表3の延べ人数には現れてこない。

JRR-4中性子ビーム設備(NBF: Neutron beam facility)でのホウ素中性子捕捉療法は6件が実施され、生物照射実験も12回行うなど医療関係の共同利用は急速な増加傾向にある。この他にも鉄鋼などのホウ素の分布を測定するアルファートラックエッチング法やJRR-4の炉心外に設けられた簡易照射設備での利用も活発になっている。

表3 平成18年度 月別来所者のべ人数 (人/日)

種別\月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計	
一般共同研究	東海利用	30	67	73	134	94	152	90	144	66	81	42	6	979
	高崎利用	2	12	34	10	11	21	18	54	10	9	9	11	201
	中性子散乱	666	663	694	675	662	695	784	791	26	1	52	83	5792
連携重点研究	10	8	39		30	17	13	17	30	1		10	175	
合計	708	750	840	819	797	885	905	1006	132	92	103	110	7147	

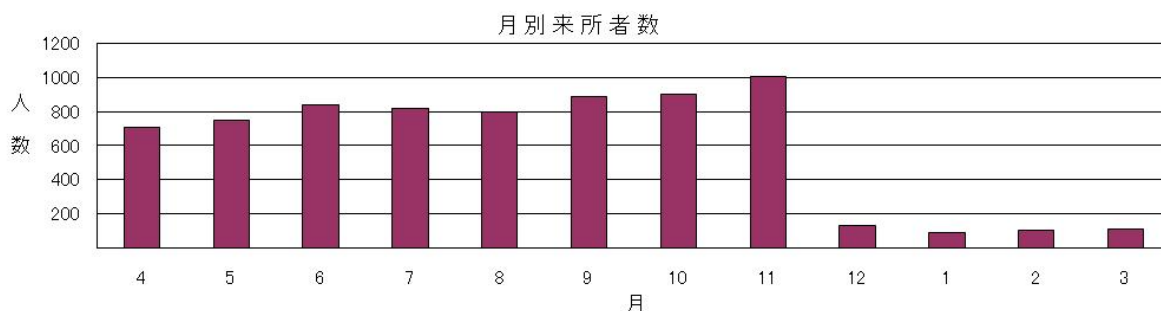


図2 月別来所者数の推移

表4 平成 18 年度 照射利用実績

施設別\月		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計	
原 科 研 利 用	単純照射 (試料個数)	10	17	26	20	17	28	18	24	42	44	54	18	318	
	(郵・輸送件数)	9	19	22	18	18	12	24	18	19	35	27	12	233	
	実験照射 (試料個数)	50	83	173	153	69	108	170	328	89	147	77		1447	
	(日数)	3	3	6	6	5	5	3	9	3	11	3		57	
	PGA	JRR-3 (日数)	5	5	7	6	4	5	10	7					49
		JRR-4 (日数)									1				1
		NRG (日数)	4	4	4	10	5	14	2	6					49
	N B F	医療照射 (日数)		1		1					1	1	2		6
		生物照射 (日数)			1	2	4					4	1		12
		αトラック (日数)			2	2					2	2			8
照射筒 (日数)		1	1				1			1				4	
	JRR-4簡易照射筒(日数)		1									1		2	
高 崎 研 利 用	Co-60 (時間)	37		119		52		105.5	55.0	79	34.7	64.5		546.7	
	1号加速器 (分)			440	585	372	375	221	724	492	272	234		3715	
	T I A R A	AVFサイクロトロン (分)					118	623		1272		122	120		2255
		3MVタンデム加速器 (分)			1155									717	1872
		3MVシングルエント加速器(分)													
		400kVイオン注入装置 (分)		1395	553	566		1091	2214	2799	1206		777		10601

## 2. 大学開放研究室の現状

大学開放研究室は、原子力科学研究所から 27 スパンの部屋を借用している。

- ・ 原子力科学研究所・コバルト照射棟に接続する建屋
  - 大学開放研究室事務室、本部長室、技術職員室、利用者控室、会議室、コールド実験室、工作室
- ・ JRR-3 実験利用棟第2棟
  - ホット実験室
- ・ 研究炉実験管理棟
  - 中性子散乱研究グループ事務室、実験準備室
- ・ JRR-3 建屋
  - 中性子散乱、即発ガンマ線分析、中性子ラジオグラフィ等の実験準備室



大学開放研のホット実験室

ホット実験室には Ge 半導体検出器＋多重波高分析器＋パーソナルコンピュータからなるガンマ線スペクトロメータ 4 器(その内 2 台はオートサンプルチェンジャを付属)、低温メスバウア効果特定装置、陽電子消滅(寿命・ドップラー幅)測定装置などが設置されている。平成 13 年度から運用を開始した ASC-42 (TD-ASC: Two Detector-Auto Sample Changer を One detector に変更し改名)は、依然、好評が続いている。それ以外のガンマ線スペクトロメータや他の実験設備についても活発に利用されており、開放研のホット実験室は高い頻度で利用されている。また、新

たに ASC-75 の開発も進めている。尚、コールド実験室には一般的な理化学機器、純水製造装置などの他、スクラバー付化学実験用フードが設置されている。

また、様々な共同利用をサポートする大学開放研究室の職員は総員 6 名(内 1 名は高崎量子応用研究所駐在)に加えて、定員内職員が 1 名である。これとは別に、中性子散乱研究のために、物性研究所・中性子科学研究施設の職員、および東北大学金属材料研究所の職員が駐在している。

### 3. 連携重点研究

「連携重点研究」は原子力機構の原子炉施設、加速器施設、その他の大型研究施設を利用して行う研究を一層効果的に行うために、これまでの「大学・原研プロジェクト共同研究」の経験を背景に、課題と期間を定め、大学と原研で研究グループを構成して、平成 15 年度秋に課題公募が行われ、現在では 6 件の研究課題が遂行され各グループとも活発に活動している。

### 4. 委員会、研究会等

原子力機構施設共同利用は、原子力専攻の中に置かれ、大学および原研の学識経験者によって構成される「原子力機構施設利用共同研究委員会」の指導のもとに行われている。この委員会の中には、一般共同研究専門委員会という専門委員会がある。また、平成 18 年 2 月には、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻と日本原子力機構との共同で連携重点研究運営委員会が発足し、連携重点研究の課題公募、研究評価などを行っている。最後に平成 18 年度の研究炉運転計画を記載する。

#### 平成 18 年度

平成 18 年 2 月 20 日(月) 第 1 回連携重点研究運営委員会

平成 18 年 7 月 18 日(火) 第 19 回一般共同研究専門委員会

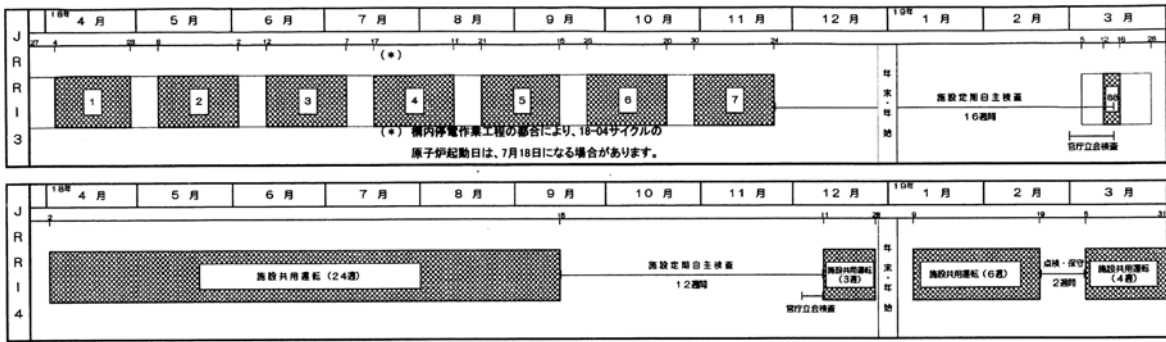
平成 18 年 6 月 29 日(木) 第 2 回連携重点研究運営委員会

平成 18 年 7 月 20 日(木) 第 73 回原子力機構施設利用共同研究委員会

平成 19 年 1 月 18 日(木) 第 20 回一般共同研究専門委員会

平成 19 年 1 月 23 日(火) 第 74 回原子力機構施設利用共同研究委員会

# 平成18年度 研究炉・運転計画





# 平成 18 年度終了課題

放射線とイオンビームによる物質構造の  
研究と改質・合成

# 高分子材料や放射線測定素子 CR39 などの放射線損傷に関する研究

Radiation Damage of CR-39 and Other Polymers

鈴木健訓<sup>1</sup>、平出哲也<sup>2,3</sup>、小室葉<sup>3</sup>、橋洋平<sup>3</sup>、谷地洋也<sup>3</sup>

<sup>1</sup>高エネルギー加速器研究機構・大強度陽子加速器計画推進部、

<sup>2</sup>原子力研究機構・原子力基礎工学研究部門、

<sup>3</sup>茨城大学大学院理工学研究科・応用粒子線科学専攻

T.Suzuki<sup>1</sup>, T.Hirade<sup>2,3</sup>, Y.Komuro<sup>3</sup>, Y.Hashi<sup>3</sup>, H.Yachi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>High-Intensity Proton Accelerator Project Office, High Energy Accelerator Research Organization,

<sup>2</sup>Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency,

<sup>3</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

## 1. はじめに

放射線と物質の相互作用は、放射線の種類や物質によって様相が異なる。本研究では、高分子材料中に陽電子を入射させた場合に観測される陽電子消滅の研究を中心に報告する。

放射線測定器には受動型と能動型があり、目的に応じて使い分けされている。受動型線量計は、放射線作業従事者が長期間にわたり放射線作業を行う場合に、携行して、作業期間に受けた放射線量を求める個人線量計や、環境の放射線量を測定する場合などに使われ、定期的に回収して、積算線量を求めている。この測定器としては、TLD や CR39 などがあるが、本研究では、CR39(アリルジグリコールカーボネート、allyl-diglycol carbonate) の高分子材料について、その特性を陽電子消滅法を用いて測定した。一般的に、高分子材料中に入射した陽電子は原子、分子と相互作用をしてエネルギーを失い、最後には、熱化して高分子中を拡散する。最終のエネルギーを失う段階で、数 100eV のエネルギーを持つことが知られており、エネルギーの凝集状態スパークを形成する。これは Terminal Spur (最終スパーク)と呼ばれる。このスパーク内には遊離電子がいくつか存在し、陽電子はこれらの電子と相互作用をして、陽電子と電子から構成される水素原子に似たポジトロニウム(Ps)を形成する。Ps は高分子材料中を拡散し、高分子内の空隙に捕捉され、空隙壁面の電子と相互作用をして消滅する(Pick-off annihilation)。Ps の寿命は空隙の大きさに関係しているため、実験から求めた寿命を用いて、寿命と空隙の半実験式から、

空隙の大きさを定量的に推定することが可能である。また、Ps の強度は、物質の幾何学的・化学的構造、欠陥、結晶性、温度など多くの因子に影響され、実験の条件を限定することにより、陽電子と物質との相互作用の研究の指標として用いることが出来る。

本研究では、放射線を照射した場合の、CR39 の特性変化を、測定温度条件を変えながら陽電子消滅寿命測定法を用いて測定した結果について報告をする。

また、高分子材料などの陽電子消滅寿命測定を高精度に行うための新しい手法開発も行った。通常、線源はフィルムなどに密封し使用するため、フィルムからの線源成分やランダム同時計測によるバックグラウンド成分が精度を低下させる方向に働くが、これらを解決して実験を行うためにアバランシェ・フォト・ダイオード(APD)を使用し入射陽電子を直接観測することで、線源成分がなく、バックグラウンド成分を低減することが可能になる。その結果についても報告する。

一方、今回の研究課題においても陽電子をプローブとして用いているが、陽電子の物質中での挙動に関しては未解決の部分があり、いろいろな議論が行われながら研究が行われている。ここ、数年、絶縁物質中で、陽電子入射後、ポジトロニウムを形成するまでの時間に関するいろいろな議論があり、従来、ピコ秒程度までにはポジトロニウム形成が完了していると考えられてきたが、それに反する実験結果が多く出されている。そこで、ポジトロニウム形成の効率が極めて高い、熔融石英中で、ポジトロニウム

形成に必要な時間を評価することも試みたので、それについても報告する。

## 2. 実験概要

### 2.1 試料

市販の CR39 (板状) を高崎原研の Co ガンマ線照射施設においてガンマ線照射を行った。CR39 の構造式を図 1 に示す。熱力学測定によれば密度 1.3g/cm<sup>3</sup>、ガラス転移温度は 50~80°C にある。

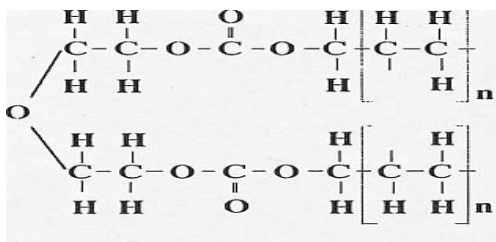


図 1 CR39 構造式

### 2.2 CR39 測定陽電子消滅実験

陽電子消滅法では、寿命測定、半導体検出器(Ge)による消滅ガンマ線のエネルギー測定、角度相関法による測定などあるが、ここでは寿命測定を用いた実験を行った。10mm×10mm、厚さ 1mm の 2 枚の CR39 板で Na-22 の陽電子線源 (カプトン膜で密封) を挟み、プラスチックシンチレータを装着した 2 本の高速対応光電子増倍管 (PMT) の中間に置いた。一方の PMT では Na-22 線源から出る 1.3MeV のガンマ線を測定し、もう一方では 0.511MeV の消滅ガンマ線を測定し、陽電子寿命測定を行った。

### 2.3 APD による陽電子消滅寿命測定実験

透過型 APD (Hamamatsu SPL 3500) を用い、陽電子源には Ge-68 密封微量線源を用いた。陽電子が透過する際の APD からの信号は、帯域 1.8GHz のアンプ (Phillips Scientific MODEL 6954) で 50 倍の増幅し、その信号を帯域 500MHz のデジタルオシロスコープ (LeCroy Wavepro940) に入力し 4GS/s で波形を記録した。APD 前面に試料としてカプトンを配置し、カプトン中で陽電子が消滅した際に反対方向へ放出される 2 つの消滅  $\gamma$  線を 2 つのシンチレーション検出器 (上で説明したものと同一) からの同時計測した信号もデジタルオシロスコープに直接入力し、陽電子が確実に試料中に入射したことを検知した。これによって、APD による陽電子検出の効率を計測し、また、実際にバックグラウンド成分を低減させるプ

ログラム開発を行い、実際にスペクトル上で低減されることを確認した。

### 2.3 ポジトロニウム形成時刻の測定

ポジトロニウムの形成時刻の評価には消滅  $\gamma$  線エネルギー測定と陽電子消滅寿命測定との相関 (Age-Momentum Correlation) を測定し、時間分解した消滅  $\gamma$  線エネルギースペクトルを得ることで行った。絶縁材料中では最も短寿命な成分は 1 重項ポジトロニウム (p-Ps) からの自己消滅であり、自己消滅であるため、p-Ps 内の電子と陽電子の運動量が相殺され、エネルギースペクトル上に現れるピークが鋭くなる。この鋭さは S-パラメータで表され、時間分解した S-パラメータによって、数ピコ秒から数十ピコ秒領域のポジトロニウム形成を観測することができる。全体のポジトロニウム形成の中で比較的遅くなっていると考えられる、初期分布が長い電子、陽電子ペアの効果を見るために、弱い電場をかけた場合とかけない場合での時間分解した S-パラメータの変化からポジトロニウム形成の時間の情報を定性的に評価する。この実験には一部産総研の低速陽電子ビームも用いた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 CR39 の陽電子寿命測定

図 2 と 3 に未照射、ガンマ線 1MGy 照射 CR39 試料の陽電子消滅寿命測定の結果を示す。図 2 では未照射試料を室温から 300°C まで加熱した過程と 300°C から室温まで冷却した過程を示している。加熱過程で寿命が 140°C 付近から減少したことは、熱硬化性 CR39 の硬化反応が起こり高分子間隙の体積が減少し始めたと考えられる。210°C 付近から上昇し始めたことは熱硬化反応が終了し温度とともに間隙の体積が上昇したことに対応している。冷却

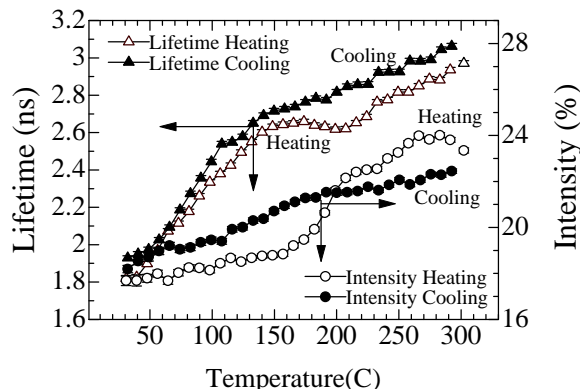


図 2 未照射 CR39 試料の陽電子消滅寿命測定

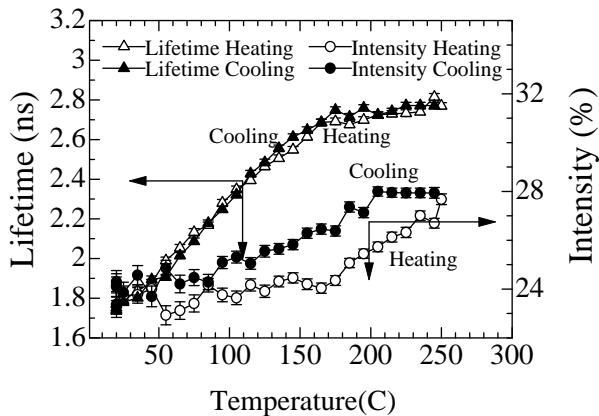


図3 ガンマ線 1MGy 照射 CR39 試料の陽電子消滅寿命測定における強度と寿命変化

過程で 140°C 付近から減少の傾きが大きくなっているが、この温度付近に高分子の軟化点が存在し、この温度を境に、高い温度側ではやわらかく、低い温度側では硬い高分子構造が形成されていると考えられる。また、加熱過程とは違って冷却過程の単純な減少は、硬化反応を起こす未反応基が加熱過程でほとんど反応して、残っていないことを示している。陽電子消滅スペクトルの第 3 成分の強度は、この実験試料では間隙の密度に関係しており、硬化反応が開始した 140°C 付近から高分子間隙の密度が増加したため急激に増加している。冷却過程では、170°C 付近で減少率の変曲点が見られ、寿命から得られる変曲点より 30°C ほど高い。

図 3 には 1MGy 照射した CR39 の寿命と強度の温度依存性を示す。加熱過程の 170°C 付近までの単純な寿命の増加から、未照射試料とは異なり、照射損傷で高分子構造が破壊され未反応基が存在しないため硬化反応の特徴が見られない。照射によりラジカル生成や架橋反応が起こり、高分子材料は硬くなったため、軟化点温度は未照射試料の温度より高い温度になっている。加熱と冷却の両過程で、寿命の値にほとんど違いがないのは、高分子間隙の構造に、加熱により 250°C まで温度上昇させても、変化が起こらなかったことを示している。強度については冷却過程のほうが大きくなっていることから、照射により生じたひずみや欠陥等が 250°C まで加熱したことによってアニールされたため、高分子間隙密度が増加したと考えられる。照射試料では、寿命と強度の変曲点（軟化点）は 170°C 付近に見られ、一致している。200°C 以上では、冷却過程を見る限りこれらの値は一定の値を示しており、液体のようにやわらかい構造になっていることが分かる。

### 3.2 APD による陽電子消滅寿命測定

APD による透過陽電子の検出効率であるが、61%の陽電子の透過を検出可能であった。ランダム同時計数によるバックグラウンド成分とは測定時間レンジ内に 2 つの陽電子が試料中に入射されるために起こる現象であり、APD の信号から 2 つの入射が認められた場合、そのイベントを捨てることでバックグラウンドを低減できることとなる。

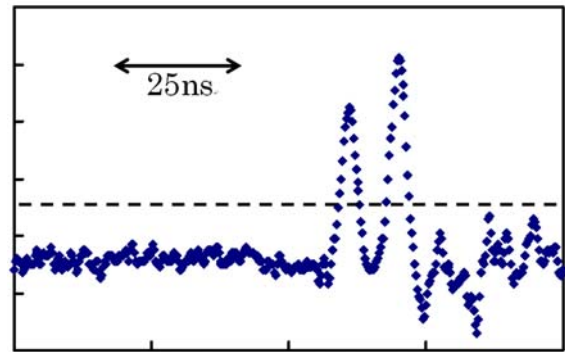


図 4 デジタルオシロスコープで計測された陽電子が 2 つ試料中に入射されたときの波形

図 4 に示すように 2 つの陽電子透過の信号は APD で観測することは可能であり、図中の点線のレベルに達する信号を評価し、実際の陽電子消滅寿命スペクトル上での効果を確認すると、図 5 のようになる。

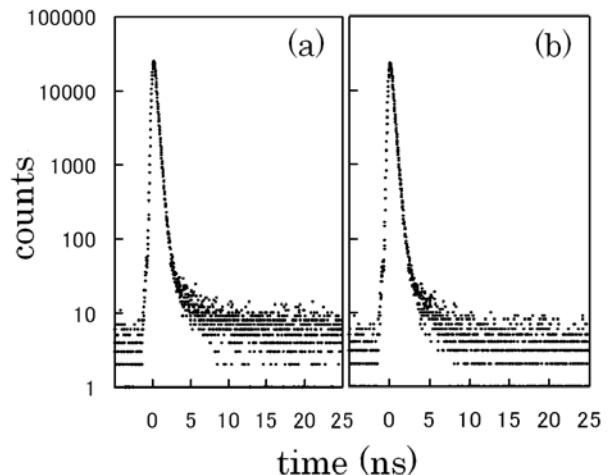


図 5 ランダム同時計数を削除した際のスペクトル上の変化 (a) 削除なし (b) 削除あり

APD による陽電子の検出効率が 61%であり、それ以上のバックグラウンドの低減は不可能であり、ほぼ、検出効率から予想される効果はバックグラウンドの低減として得ることができた。これは従来、避けることが出来なかった、測定時間

の短縮とバックグラウンドの低減の両立を、可能にするものであり、また、低バックグラウンド測定が必要になると予想される、高分子中の自由体積分布評価などへの活用が期待される。

### 3.3 絶縁物中のポジトロニウム形成

高純度熔融石英中の S-パラメータについて陽電子入射後の時間依存性を図 6 に示す。電場が存在する場合は比較的遅れて起こるポジトロニウム形成は抑制されるため、S-パラメータはポジトロニウムが時刻ゼロで形成されたとして計算した結果（図中の実線）と良く一定するが、電場がない状態では、遅いポジトロニウム形成も可能になるため、計算の結果と一致しない。このことから、絶縁材料中では電子や陽電子があまり束縛されていない状態では一部のポジトロニウム形成は遅い時間においても可能であることがわかった。

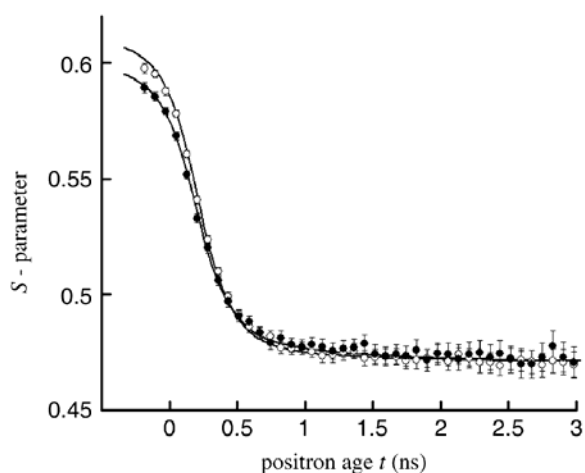


図 6 S-パラメータの陽電子入射後の時間依存性  
○：電場なし、●：48kV/cm

#### 成果の公表

(1)R.S. Yu, T. Suzuki, N. Djourellov, K. Kondo, Yasuo Ito and V. Shantarovich, “Positron annihilation lifetime and coincidence Doppler broadening study of  $\gamma$ -irradiated polyethylene”, *Chemical Physics* 313(2005)63-69

(2) R.S. Yu, T. Suzuki, N. Djourellov, K. Kondo, Yasuo Ito, “Study of irradiation effect on positronium formation in polypropylene”, *Radiation Physics and Chemistry*, 75(2006) 247-252

(3)N. Djourellov, T. Suzuki, V.P. Shantarovich, T. Dobрева, Y. Ito, “Transitions and relaxations in gamma-irradiated polypropylene studied by positron annihilation lifetime spectroscopy”, *Radiation Physics and Chemistry* 72(2005) 13-18

(4)N. Djourellov, T. Suzuki, Y. Ito, V. Shantarovich and K. Kondo, “Gamma and positron irradiation effects on polypropylene studied by coincidence Doppler broadening spectroscopy”, *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 72(2005) 687-694

(5)橋洋平、平出哲也、鈴木健訓, “ $\beta$ - $\gamma$ 陽電子消滅寿命測定法へのデジタルオシロスコープ利用における改善の試み”, 京都大学原子炉実験所専門研究会 (平成 17 年 11 月 21-22 日、2005、京大原子炉), 「陽電子科学とその理工学への応用」

(6)小室葉、平出哲也、鈴木良一、大平俊行、村松誠、鈴木健訓, “熔融石英中の遅延ポジトロニウム形成の検証”, 京都大学原子炉実験所専門研究会 (平成 17 年 11 月 21-22 日、2005、京大原子炉) 「陽電子科学とその理工学への応用」

(7)小室葉、平出哲也、鈴木良一、大平俊行、村松誠、鈴木健訓, “陽電子ターミナルスパーにおけるポジトロニウム形成機構 - 熔融石英中の遅延ポジトロニウム形成 -”, (2006 年 2 月 21 日東京大学工学部 12 号館) 平成 17 年度弥生研究会「放射線化学とその周辺から」

# 低温イオン注入を用いた半導体材料の結晶欠陥評価とデバイス作製への応用

## Analysis of Defects Caused by Low Temperature Ion Implantation and Application for device fabrication

H. Iwata, M. Takagi and Y. Tokuda  
Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology,

愛知工業大学工学部  
岩田博之、高木誠、徳田豊

### 1. 研究の目的と意義

シリコンへの水素イオン注入が、そのデバイス作成への広範囲な応用の可能性により、注目を集めてきている。その応用は、イオン注入量により低ドーズ側から、局所的ライフタイム制御「1」、イオン注入燐の活性化「2」、イオン注入欠陥の低減化「3」、また最近ではSOIウエーハの作製「4」と多岐にわたっている。特にSOIウエーハ作成では、 $10^{17}\text{cm}^{-2}$ という高ドーズのイオン注入量を用いられるので、応用のみならず、物性的な観点からも興味深い。

水素は、注入により導入される空孔、格子間原子と複合体を形成し、その後の安定欠陥生成に大きな影響を及ぼすことが予想される。空孔と格子間原子との相互作用は、水素を含め拡散係数に温度依存性があることから、水素注入温度により大きく異なると考えられる。

本研究では、上記のような広範囲にわたるドーズ量による欠陥の進展機構を調べることを目的としている。この種の従来研究の多くは、室温で水素イオンを注入することにより行われている。室温では空孔、格子間シリコンまた水素原子とも拡散係数が十分高く、室温注入後に観測される現象は、それらの相互作用が起きた後の結果である。本研究では水素イオン注入を低温 $\sim 100\text{K}$ で行うことにより特に空孔の拡散係数を抑え、その後の室温までの欠陥の集合過程、また

その時の、水素の関与を調べることを目的としている。さらにイオン注入温度が形成される欠陥種に与える影響についても検討を加える。欠陥の評価は、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)法、透過型電子顕微鏡を用いた高分解能断面観察(XTEM)およびチャネリング・ラザフォード後方散乱法により行った。

これまでの研究から低ドーズの109K注入で、室温注入では観測されない準安定欠陥が形成されていることが明らかとなっている。また、SOI層を形成するための低温高ドーズ注入では欠陥集合体の分布や、アニール処理後の剥離現象にも相違点が見出されている。

これらの結果を発展させるために、イオン注入温度を110K前後から連続的に変化させ、特に室温までの欠陥の集合過程、またその時の水素の関与を調べることを目的としている。さらにフッ素、燐、ホウ素などのイオン注入との相互作用についての影響も検討を加え、導入される欠陥分布と剥離現象の注入温度依存性などを詳細に評価する。

### 2. DLTS法による評価(低ドーズ)

#### 2.1 実験方法

抵抗率 $1-2\Omega\cdot\text{cm}$ 、n型(100)CZウエーハを用いた。水素イオン注入は、低温109Kで行った。注入エネルギーは80keV、注入量は $2\times 10^{10}\text{cm}^{-2}$ である。

注入後、試料温度を室温まで上昇させた。

水素イオン注入試料に金を真空蒸着して、ショットキダイオードを作成し、DLTS法によりトラップの評価を行った。測定温度範囲は80Kより室温である。本報告では、時定数19.1msで測定したDLTS信号を示す。バイアス電圧は、キャリア埋め込み時0V、放出時4Vである。このバイアス条件は、水素イオン注入欠陥全体をDLTS測定観測領域に含めるように決定させている。

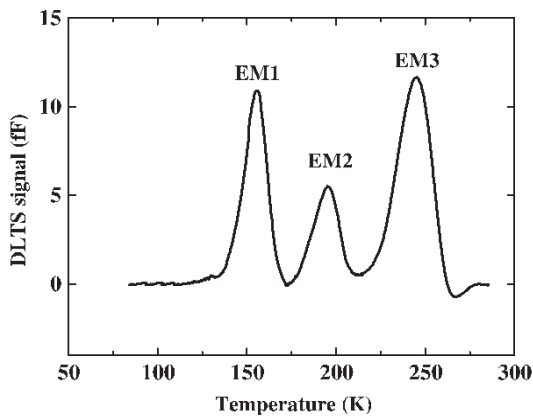


Fig. 1. DLTS spectrum resulting from subtraction of two spectra with zero- and reverse-bias coolings in n-type silicon implanted with 90 keV hydrogen ions at 88K and subsequently heated to room temperature. These spectra were taken with a DLTS time constant of 19.1 ms using a filling pulse duration time of 10 ms.

## 2.2 実験結果および検討

図1に、水素イオン注入後n型シリコンのDLTS測定信号を示す。観測されるスペクトルのピークは室温安定で水素関連準安定欠陥EM1 ( $E_c = -0.29\text{eV}$ ), EM2 ( $E_c = -0.41\text{eV}$ ) そしてEM3 ( $E_c = 0.55\text{eV}$ )と名付けている。EM1はの特徴は以下のようにまとめられる。1)逆バイアス条件で安定であり、逆バイアス下の270Kにおける10分間のアニーリングにより再生する。2)ゼロバイアス下の10分間220Kアニーリングによりゼロバイアス下の安定状態に移動する。3)ゼロバイアス下の安定状態は290K以上ではDLTSでは観測されなかった。この2つの状態間の変換について調査した。

EM1のDLTSピークの高さはゼロバイアスにおいて捕獲パルス幅に応じて減少する。EM1のピーク温度156Kにおいて、EM1の再結合と分離の時定数は $4 \times 10^{15}$ と $1 \times 10^{10}$ 秒とそれぞれ計算され、ふたつの状態間の遷移はDLTS測定中の連続パルスによっては発生しないことがわかった。捕獲パ

ルスによってDLTSのピーク高さにおけるEM1は指数関数的に減少し、これは電子捕獲によってEM1から別の過程へ放出されることを示唆する。これらの状態間の変換過程における電子放出と捕獲の様子について議論を行った。

今後の課題として、両安定性欠陥導入の温度依存性、また両安定性欠陥が水素特有な現象であるかを調べるために他のイオン種の注入が挙げられる。さらに、低温高注入時の両安定性欠陥の進展についても興味あるところである。

## 3. XTEM による評価 (高ドーズ)

### 3.1 実験方法

p型とn型それぞれに抵抗率の異なる3種の(100) CZSi ウェーハを準備した。水素イオン注入は、低温(107~123K)、中低温(213K)、室温、高温(373~423K)の4条件で行った。注入エネルギーは80keV、注入量は $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ である。注入後、試料温度を室温まで上昇させ、切断・研磨等の過程を経て試料とする。なお、低温で注入を行った試料は、液体窒素ステージを用いてイオンミリングを行うなど、室温以上に温度が上昇しないよう留意している。

アニーリングによる表面ブリストおよびフレーキングの形成の有無を確認するため、切断したイオン注入試料を窒素雰囲気中で電気炉加熱し走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察を行った。

イオン注入により導入される欠陥の種類・分布の分析のため透過型電子顕微鏡を用いてイオン注入により生じた欠陥層を断面観察した(XTEM)。また加熱時の動的変化を観察するため加熱ステージを装荷した光学顕微鏡を用いて加熱その場観察を行った。

### 3.2 実験結果および検討

これらのシリコンを窒素雰囲気中でアニール処理すると表面にブリストあるいはフレーキング(表面剥離)が形成される。XTEMにより求めた欠陥層の上端と下端の深さとフレーキングの発生深さをAFMを用いて測定した。P++型とp型では欠陥層の上端から1/3程度の深さでフレーキングが発生している。フレーキングの平均サイズはp++型で最小、n型で最大であった。これは剥離発生深さに反比例する結果である。すなわち{011}のへき開面を主体に剥離が進行するならば、深いフレーキングほど面積が大きくなると考えるのが

自然であるが、ここでは深いフレーキングほど小さい面積となった。おそらく p++型等では欠陥量が豊富ゆえ大面積の剥離を起すに十分な強度がシリコン結晶になかったと考えられる。発生頻度は剥離深さにおける欠陥量に比例するようである。また、フレーキングの発生量はドーパ量に比例することがわかる。またアンチモンの場合フレーキング発現が特に増加しているのはドーパされた原子サイズの違い等特別な理由が存在する可能性がある。

低温注入(液体窒素温度:123K、p 型シリコン)にて注入を行った試料では十分なドーパ量がありながらもアニール後ブリスタ等の現象が発生しない例があった。室温注入と低温注入のそれぞれについて、SIMSによる水素濃度分布に顕著な差は見出せなかった。また、XTEM による欠陥層の深さ・厚さについても大きな違いは見られなかった。しかし欠陥層の高分解能観察を行ったところ、室温では Rp 近傍に欠陥量のピークを持つが低温注入では欠陥量のピークの形状はなだらかで浅い領域にも多くの欠陥量が発生している。この傾向は前述の p 型と n 型の違いと似ている。p型とn型のアニール後の様子を比較すると p 型は n 型に比べ低温あるいは短時間のアニールによりフレーキングが形成される傾向がある。これは n 型および低温注入では欠陥量ピークがなだらかで浅い位置にも欠陥量が多く、剥離に十分なガス圧が得られにくい。一方 p 型、室温注入では Rp 近傍に欠陥が集中しているので、アニール時に水素ガスは Rp 近傍で局所的に高い圧力を持ち容易に剥離を発現すると考えられる。p++型(ボロン高ドーパ)とp型(ボロンドープ)を比較すると欠陥量はドーパ量に関連を持つことがわかる。欠陥量ピークの深さは水素濃度ピーク位置 (Rp) である欠陥層厚さの 2/3 程度の深さに位置する。一方 n 型(リンドーパ)は p 型と比較すると、欠陥層全体での欠陥量は少ない(欠陥層厚さが薄い)が欠陥のピーク域は厚く、浅い側にも小さなピークを形成している。この浅い側のピーク位置は欠陥濃度ピーク位置に相当すると考えられる。これら p 型と n 型の違いは B-H 対と P-H 複合体の生成効率の違いなどドーパ種により形成される欠陥種の違いが関与していると考えられる。

RBS/C を用いたこれら試料の結晶欠陥の欠陥層

の深さ、厚さの測定結果からは深さはそれぞれ 10nm 程度、厚さは 20nm 程度の差となり大きな差は現れなかった。

欠陥層部分に相当するチャネリングデータのピークの部分に着目し、ピークの高さ、深さの点から 3 種の試料を比較した結果ピーク深さについては若干ながら N、P、P++の順に深くなっていることがわかったが、また、RBS 測定結果のピーク深さ比較において N より P のほうが浅くなるという結果が出たが、これは P のド

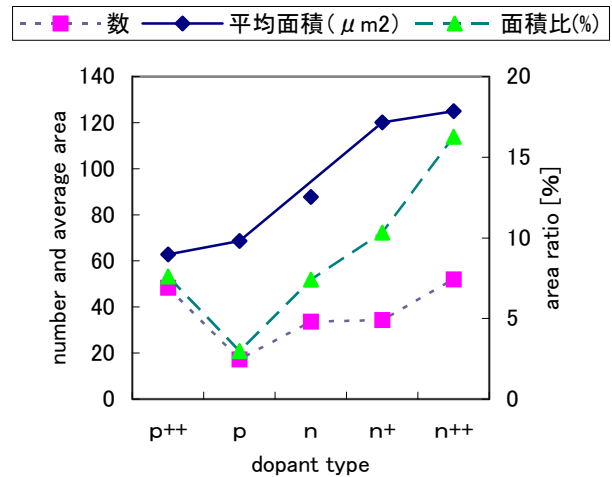


Fig2.characteristic of exfoliation area – dopant type

ーパートであるボロンの質量が N のリンの質量より小さく、核阻止能が低いため若干深い位置に水素が分布したと考えられる。

RBS 測定結果のピーク高さ比較において N 型より若干 P 型のほうが高くなったが、これはボロン-水素複合体の形成

効率がリン-水素複合体の形成効率よりも高いため、格子間位置を占める水素量が多くなることが影響したと考えられる。P++が他の 2 種類の試料に比べて約半数の後方散乱量になったことについて、RBS における後方散乱数の減少は欠陥量の減少や散乱する時の試料組成原子の質量の小ささを表すことから、欠陥量が減少したことも考えられるが全格子間原子量中の格子間ボロン量の割合が増加したことが主な原因であると考えられる。

RBS ではほぼ非破壊測定と言え、容易に定量的な比較が出来、TEM による高分解能観察の弱点を補うことができた。また試料内の水素分布を ERDA に



より精度良く観測できることも確かめることができた。結晶欠陥を評価するためには、欠陥量の深さ分布だけでなくその他様々な情報を多角的に収集することが重要であり、RBS のみでは結晶方位など解らない情報もあるため、TEM 観察と RBS を組み合わせて考えることが重要である。

ドーズ量および注入エネルギーが同一な条件で、注入温度を変化させ結晶欠陥層の欠陥分布の違いを XTEM により詳細に調べた。その結果、低温での水素イオン注入により形成された欠陥層は欠陥濃度が広く浅い傾向が見られた。この違いがあり位置にも小さいピークを持つ。欠陥濃度が広く浅い試料では、アニール後に表面に発生するブリスタやフレーキングの頻度が少ない傾向が現れた。また、これらの試料の剥離深さは浅いことが示された。注入温度の違いはアニールによる結晶欠陥の回復温度に影響を与えることがわかった。

#### 4. ブリスタリングのその場加熱観察時の動的挙動

##### 4. 1 実験方法

水素イオンが注入( $80\text{keV}$ ,  $5\sim 10\times 10^{16}[\text{H}/\text{cm}^2]$ )されたウエハ小片表面を熱ステージを装備した光学顕微鏡で観察した。窒素雰囲気の中  $1000^\circ\text{C}$  までその場加熱観察を行い、ブリスタリングおよび剥離の開始温度を測定した。ブリスタリング・剥離の頻度・面積は SEM、剥離の深さは AFM を用いた、

##### 4. 2 実験結果および検討

Si ウェハに対する実験からは以下のことがわかった。注入量の違いは大きな影響を持ち、注入量が多いほど低い温度でブリスタリングが始まった。ブリスタリング発生から剥離に至るまでの温度差は、注入量が多くなるに従って広がる。加熱により生じた剥離箇所数は注入量が多いほど多く、1箇所あたりの剥離平均面積は逆に小さくなった。これは剥離深さが高注入量の試料ほど深い位置で剥離していることと関連付けられる。一方、その場観察から、すべてのブリスタリングが最終的に剥離へ進行するわけではないこと。ブリスタリングおよび剥離現象は、 $700^\circ\text{C}$  でその進行は終了しそれ以上進展はないこと。また、一部のブリスタリングは剥離への移行時に表面に平行な往復移動運動を繰り返すことなどの知見を得た。

SiC では透過可視光による光学顕微鏡その場加

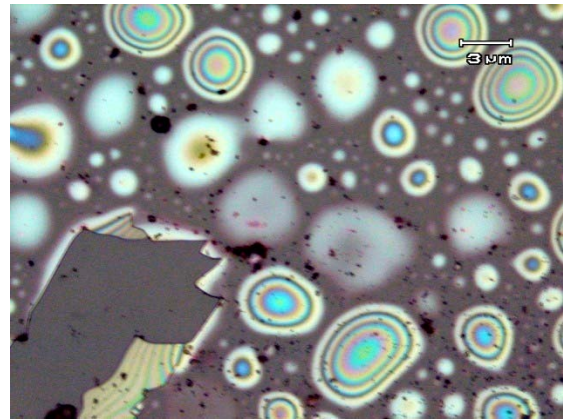


Fig.3 Blistering and exfoliation on 4H-SiC wafer surface taken from in-situ optical microscopy observation.

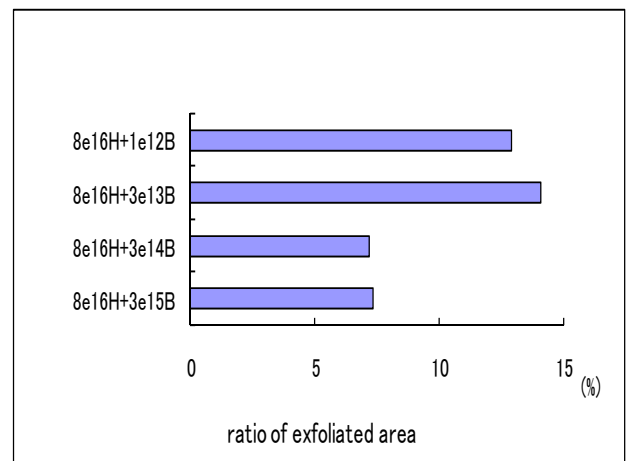


Fig.4 Effect of boron co-implantation on exfoliated area on the Si wafer surface.

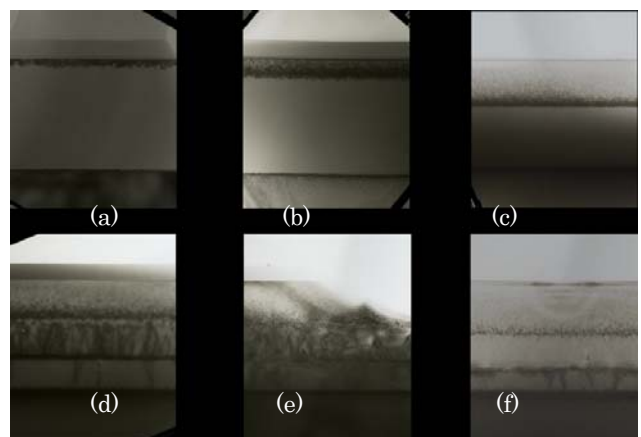


Fig.5 Damage layers obtained by cross-sectional TEM. (a):  $(\text{H } 1\times 10^{16} + \text{F } 1\times 10^{16}) / \text{cm}^2$  as implanted. (b):  $(\text{H } 3\times 10^{16} + \text{F } 1\times 10^{16}) / \text{cm}^2$  as implanted. (c):  $(\text{H } 8\times 10^{16} + \text{F } 1\times 10^{16}) / \text{cm}^2$  as implanted. (d):  $(\text{H } 1\times 10^{16} + \text{F } 1\times 10^{16}) / \text{cm}^2$  as annealed. (e):  $(\text{H } 3\times 10^{16} + \text{F } 1\times 10^{16}) / \text{cm}^2$  as annealed. (f):  $(\text{H } 8\times 10^{16} + \text{F } 1\times 10^{16}) / \text{cm}^2$  as annealed.

熱実験を行った。これによりウェハ内のボイド、の成長、プリスタリング発生及び、剥離発現時の動的挙動が明らかになった。Si と異なる大きな特徴は、反応開始温度が高い(930℃以上)ことのほか、プリスタリング、剥離の大きさにばらつきが大きく、剥離個数が少ない。残留応力によるひずみと思われる白く丸いシミが散見する。プリスタリングに膜厚差による干渉縞が見えることである。成長中のプリスタリングが、別のプリスタリングと接触した瞬間に剥離に転じるなどの知見を新たに得た。

Si に対しては注入温度、ドーピング種・ドーピング量、結晶成長法による差異を調べるため多種多様の試料を作製が終わり、今後結果を明らかにしていく段階である。多種の試料を作製するためイオン注入面積を過度に小さくしたため、注入ドーズ量の正確さに欠ける試料が複数見られ結果のとりまとめに困難を生じている。

そのほか、水素イオン注入後にフッ素、ホウ素を注入し剥離の促進効果の有無を調べたところ。ある一定のドーズ量の注入により剥離効率が高まること、または高温加熱前に剥離が発現するなどの効果を得ることができている、詳細については現在も検討中である。

## 5. 成果の公表

H.Iwata, M. Takagi, Y. Tokuda, T.Imura, Dose dependence of Hydrogen induced exfoliation on the silicon surface, Proceedings of the 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy (8APEM), pp.485-486 (2004)

岩田博之、遠藤彰、徳田豊、高木誠、井村徹、「フッ素注入を併用した高ドーズ水素イオン注入欠陥の評価」、第 65 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, No. 2, p. 744(2004)

岩田博之、高木誠、徳田豊、井村徹、” ボロン注入による水素イオン注入剥離の促進効果 “, 2003 年春季 第 50 回応用物理学関係連合講演会 31 p -ZG-3, (2004, 3)

岩田博之、徳田豊、高木誠、井村徹、” 水素プリスタリングにおけるフッ素注入援用効果 “, 日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会講演要旨集, 顕微鏡 Vol.40 Supplement 1 p.462 (2004)

Y. Tokuda, W. Wakana, K. Nakashima and H. Iwata, ”Deep-level transient spectroscopy studies of filling behavior of a a hydrogen-related metastable defect in n-type silicon”, Jpn, J. Appl.Phys. Vol.44, No.6A, pp3789-3792 (2005)

W. Nakamura, Y. Tokuda, K. Nakashima and H. Terashima, ”Isothermal Deep-level transient spectroscopy study of metastable defect in Hydrogen-Implanted n-type silicon”, The 11<sup>th</sup> International Conference on defects –recognition, imaging, and physics in semiconductor (DRIP-IX), (2005)

岩田博之、清水孝延、横井久人、石神龍哉、伊藤慶文、徳田豊、高木誠；RBS/C を用いた水素イオン注入欠陥の評価、総合技術研究所総合報告、第 8 号、pp. 77-80. 2006

H.Iwata, Y.Tokuda, M.Takagi, T.Imura ; Effect of Boron Co-implantation on Hydrogen induced Exfoliation; Proceedings of 16th International Microscopy Congress, Vol.3, p.1352. 2006

岩田博之、高木誠、徳田豊；その場加熱観察による水素プリスタリングの動的挙動、第 54 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No. 2, 27a-p7, (2007)

岩田博之、高木誠、徳田豊；SiC の光透過性を用いた水素ボイド成長の加熱その場観察、第 68 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, No. 2, p. 688 5 p Zc-19, 2007

# Development of Reactive Fibers for Rapid Modification of Nucleic Acid

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

Akinori Jyo, Kazumi Nagata, Shota Kato, Hirotaka Matsuura

## 核酸の迅速な化学修飾を目的とする反応性繊維の開発

熊本大学 大学院自然科学研究科

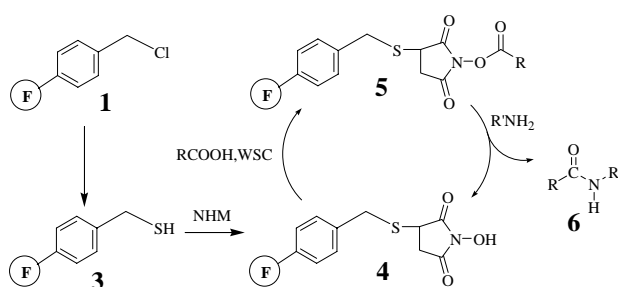
城 昭典、永田和美、加藤翔太、松浦博孝

### 1. Introduction

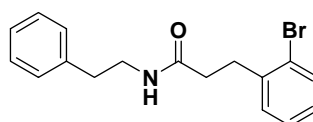
Active esters, such as esters of *N*-hydroxysuccinimide with carboxylic acids, have been widely used for conjugation of functional carboxylic acids with functional primary amines, e.g., conjugation of oligo deoxyribonucleic acids having primary amino groups with carboxylic acids having various functional groups, by conventional liquid phase synthesis [1,2]. In this method, however, isolation of conjugated products was achieved with a combination of time consuming two different chromatographic separations: gel permeation chromatography (GPC) and subsequent reversed phase high-performance liquid chromatography (HPLC). In addition, isolation of pure active esters is not always easy because of their high reactivity. Therefore, active ester fixed granular crosslinked resins were proposed [3]. Prior to the present study, we also developed novel spacer-modified crosslinked copolymer resins for the solid phase synthesis of amides [4].

Electron irradiation induced liquid phase graft polymerization technique is one of excellent methods for preparation of reactive and functional polymers [5]. Therefore, we aim for development of active ester fixed fibers from chloromethylstyrene grafted polyethylene-coated polypropylene fibers (PPPE) and also their use in synthesis of amides. Scheme 1 shows a proposed reaction route for preparation of active

ester fixed fibers as well as their use in solid phase synthesis of amides. In this work, the model amide shown in Scheme 2 was prepared.



**Scheme 1** Preparation of active ester fixed fibers and their use in synthesis of amides. NHM: *N*-hydroxymaleimide. WSC: water soluble carbodiimide. For **2**, refer to experimental section.



**Scheme 2** Structure of amide **6** prepared in this work.

### Experimental

#### 2.1 Materials.

Chloromethylstyrene (CMS) was provided by Seimi Chemical Co. (Chigasaki, Japan). Two types of PPPE were used; one was staple (PPPEf) and the other non-woven cloth (PPPEc). They were provided by Kurashiki Textile Manufacturing Co. (Osaka, Japan). Other reagents were reagent or higher grade unless otherwise specified. Electron irradiation to PPPEf and PPPEc was conducted as reported [6]. Liquid phase graft polymerization of CMS onto PPPEc was carried

out by immersing electron irradiated PPPEc in a dimethyl sulfoxide (DMSO) solution of CMS (50 wt%) at 40 °C for 6.5 h. In case of electron irradiated PPPEf, the graft polymerization was conducted by nearly the same method using a 50 wt% DMSO solution of styrene (ST) and CMS mixture of ST to CMS molar ratio of 1/4. Hereafter, grafted fibers obtained from PPPEc and PPPEf are denoted by symbols PPPEc-g-CMS and PPPEf-g-CMS/ST, respectively. Weight increase by the graft polymerization was 1.00 g/g-trunk fiber for PPPEc-g-CMS and 1.08 g/g-trunk fiber for PPPEf-g-CMS-ST. Chlorine contents of PPPEc-g-CMS and PPPEf-g-CMS/ST were 3.17 and 2.73 mmol/g, respectively. Experimental methods of functionalization of the grafted fibers are described for case of PPPEf-g-CMS/ST as examples, because the functionalization of both types of fibers were carried out by nearly the same methods and conditions.

### 2.2 Replacement of chlorine in grafted polymer to mercapto groups.

PPPEf-g-CMS/ST (6.85 g) was treated with an ethanol solution of thiourea (12.02 g/120 mL) at 60 °C for 4 h. Then, the resulting isothioronium immobilized fiber **2** was washed with ethanol and water. After drying **2** in vacuum, it (7.88 g) was treated with an ethanol solution of sodium hydroxide (11.02 g/120 mL) at 60 °C for 5 h. After neutralization of the reaction solution with acetic acid, the resulting fiber **3** was washed with ethanol and water. After air-drying, it was dried in vacuum.

### 2.3 Michael addition of *N*-hydroxymaleimide to the fiber **3**.

The fiber **3** (0.52 g) was reacted with a tetrahydrofuran (THF) solution of *N*-hydroxymaleimide (0.20 g/5.0 mL) in the presence of triethylamine at room temperature for 16 h. This treated fiber **4** was washed successively with DMSO

and THF. After air-drying, **4** was dried in vacuum.

### 2.4 Preparation of active ester fixed fiber **5**.

Active ester fixed fibers **5** were prepared by two methods: (a) batchwise and (b) columnar methods.

#### (a) Batchwise method.

The fiber **4** (0.66 g) was placed in a 50 mL recovery flask. Then, a carboxylic acid to be condensed (3-(2-bromophenyl)propionic acid, 0.62 g), 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (0.65g), and acetonitrile (10 mL) were added to the flask. Then the flask was allowed to stand in an oil bath at 60 °C for 5 h. The resulting active ester fixed fiber **5** was washed with acetonitrile. After air-drying, **5** was dried in vacuum.

#### (b) Columnar method.

A glass column (i.d. 0.72 cm, length 10.5 cm) was used as reaction vessel. Here, Teflon tube and cock were used to avoid contamination with organic compounds from the column system. Procedures were nearly the same as those in batchwise method. Detailed reaction conditions are given in Table 3.

### 2.5 Solid phase synthesis of the amide **6**.

Solid phase synthesis of an amide was also conducted by (a) batchwise and (b) columnar methods.

#### (a) Batchwise method.

Into an Erlenmeyer flask (50 mL), the active ester fixed fiber **5** (0.55 g) was placed. Then, a solution of 2-phenylethylamine (0.029g/15 mL of acetonitrile) was added. The mixture was allowed to stand in a water bath at 25 °C for 40 min. Then, the reaction solution in the Erlenmeyer flask was transferred into a 50 mL recovery flask. The contents in the Erlenmeyer flask were washed with acetone, and washings were added to the recovery flask. After evaporating off acetonitrile and acetone, the recovery flask was allowed to stand until crystals of the amine deposited.

#### (b) Columnar method.

A glass column mentioned in the preceding section was used as reaction vessel. Procedures were nearly the same as those in batchwise method. Detailed reaction conditions are given in Table 4.

### 2.6 Measurements.

Infrared (IR) spectra of fibers for each reaction step were recorded with a Spectrum One Fourier Transform (FT)-IR spectrophotometer (PerkinElmer Instrument Ltd., Norwalk, CT., USA) using KBr pellet samples.  $^1\text{H}$  NMR spectra of resulting amide samples dissolved in  $\text{CDCl}_3$  were recorded with a JNM-EX400 spectrometer (Jeol Ltd., Tokyo, Japan). Chlorine, bromine and/or sulfur contents in fiber samples were measured using flask combustion methods. A Jasco ion chromatography system (Jasco Co., Tokyo, Japan) was used to analyze chloride, bromide, and/or sulfate resulting from the combustion of resin samples. CHN analyses of fiber and amide samples were conducted by Engineering Research Equipment Center, Kumamoto University.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Synthesis of active ester fixed fiber.

#### 3.1.1. Preparation of 3.

Chloromethyl groups ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) in **1** were easily changed into  $-\text{CH}_2\text{-SH}$  via. isothioronium salts **2**. FT-IR spectra of **2** showed absorption bands from 3000 to 3500  $\text{cm}^{-1}$ , characteristic to isothioronium groups. Hydrolysis of **2** with ethanolic NaOH gave **3**. FT-IR spectra of **3** showed weak a  $-\text{SH}$  band at ca. 2600  $\text{cm}^{-1}$  and did not show strong bands from 3000 to 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Results of elemental analysis of **3** are given in Table 1. Observed sulfur contents were ca.

**Table 1** Elemental Analysis of **3**

Precursor	S Content <sup>a)</sup> (mmol/)	N Content (mmol/g)
PPPEf-g-CMS/ST	2.18 (79%)	0.29
PPPEc-g-CMS	2.54 (80%)	0.21

<sup>a)</sup>Figures in parentheses are yields in % based on chlorine contents of respective precursors.

80% of the ideal values estimated from chloride contents of respective precursors.

#### 3.1.2. Preparation of 4.

Reaction of **3** with *N*-hydroxymaleimide gives the fibers **4** to which *N*-hydroxysuccinimide moieties are chemically fixed. FT-IR spectra of **4** shows strong absorption bands around ca. 1720  $\text{cm}^{-1}$  and medium band at 1790  $\text{cm}^{-1}$ , indicating completion of Michael addition of *N*-hydroxymaleimide to the fiber **3**. Table 2 shows nitrogen contents of the resulting **4**.

**Table 2** Nitrogen contents of **4**

Starting fiber	N Content <sup>a)</sup> (mmol/g)
PPPEf-g-CMS/ST	2.09 (119%)
PPPEc-g-CMS	1.83 (93%)

FT-IR spectral data and nitrogen contents of **4** suggest that Michael addition proceeded smoothly. However, nitrogen content of **4** derived from PPPEf-g-CMS/ST was slightly higher than the ideal value. This probably means that some amount of unreacted *N*-hydroxymaleimide remained. However, it is expected that unreacted *N*-hydroxymaleimide will be able to remove by washing in later steps. Then, further washing was not carried out here.

#### 3.1.3 Preparation of 5.

In traditional liquid phase synthesis of active esters of *N*-hydroxysuccinimide and carboxylic acids, condensing agents, such as water soluble carbodiimide, e.g. 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (WSC), were used. Because WSC contains nitrogen and chlorine atoms, we have selected 3-(2-bromophenyl)propionic acid as carboxylic acid to be condensed with *N*-hydroxysuccinimide moieties on the fiber **4**. Bromine atom attached to phenyl group acts as marker of acyl group of 3-(2-bromophenyl)propionic acid. As marker of acyl group, bromine atom is more adequate than chloride, since bromine atom is not contained in

**4** and WSC. Bromine can be analyzed by a combination of flask combustion method and ion chromatography. Because FT-IR spectra of **5** were similar to those of **4**, characterization of **5** by FT-IR method only is difficult. Then, amounts of bromine in **5** were determined. The preparation of **5** was repeated three times by changing reaction conditions. Table 3 shows reaction conditions for conversion of **4** to **5**.

**Table 3** Reaction conditions for preparation of **5**

Run	Method	<b>4</b> (g)	CA <sup>a)</sup> (g)	WSC (g)	Temp. and time
1	Batch	0.69	0.38	0.32	RT, 5 h
2	Column	0.65	0.76	0.65	RT, 5 h
3	Batch	0.66	0.62	0.65	60°C, 5h

<sup>a)</sup>CA means 3-(2-bromophenyl)propionic acid.

Contents of bromine in **5** prepared by runs 1, 2, and 3 were 0.35, 0.10, and 0.86 mmol/g, respectively. Thus, the formation of active ester fixed fibers **5** was identified.

### 3.2 Solid phase synthesis of the amide **6**.

The goal of this research was to synthesize functional amides using active ester supported fibers; for instance, preparation of conjugates of oligo deoxyribonucleic acid with functional carboxylic acids. In this work, however, the most important purpose is establishment of a synthetic route of reactive fibers on which active esters were fixed. Since amides having aromatic rings tend to crystallize, we tested reaction of 2-phenylethylamine with active ester fixed fibers **5**. This reaction gives N-(2-phenylethyl)-3-(2-bromophenyl)propionamide **6**.

Prior to synthesis of **6**, we have prepared active ester fixed fibers by reaction of 4-chlorophenylacetic acid with **4** which was derived from the starting fiber PPPEc-g-CMS in the presence of WSC. Although this active ester fixed fiber was reacted with 2-phenylethylamine, an NMR spectrum of the resulting amide showed several unknown peaks. This

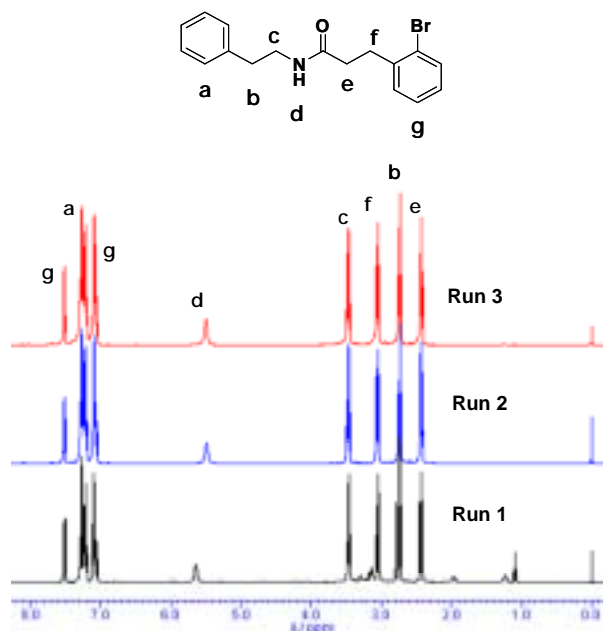
indicates unknown side reactions occur in functionalization steps of PPPEc-g-CMS. With progress in functionalization steps of PPPEc-g-CMS, yellow and/or brown color of the clothes deepened. Then, further study using **4** derived from PPPEc-g-CMS was not conducted. On the other hand, such undesirable phenomena were not observed in case of **4** derived from PPPEf-g-CMS/ST. Table 4 lists conditions of the amide **6** syntheses by reaction of **5** with 2-phenylethylamine in acetonitrile.

**Table 4** Conditions of amide synthesis

Run <sup>a)</sup>	<b>5</b> (g)	PA <sup>b)</sup> (g)	AC <sup>c)</sup> (mL)	Temp. and time
1	0.70	0.020	20	60°C, 0.67 h
2	0.65	0.049	3	RT, 3h
3	0.55	0.029	15	25°C, 0.67h

<sup>a)</sup>Run number corresponds to that in Table 3. Runs 1 and 3 are batchwise method, and run 2 is columnar method. <sup>b)</sup>PA means 2-phenylethylamine. <sup>c)</sup>AC means acetonitrile.

Percentage yields of the amide **6** in runs 1, 2, and 3, were 96, 56 and 71%, respectively. Figure 1 shows

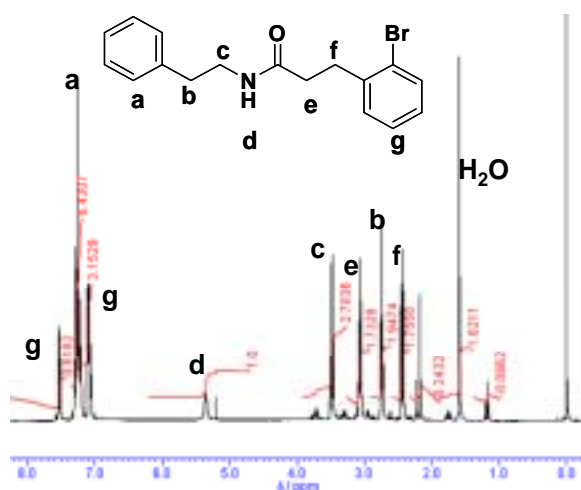


**Figure 1** NMR spectra of amides **6** prepared by reaction of active ester fixed fiber **5** with 2-phenylethylamine. Run number corresponds to that in Table 4. Solvent: CDCl<sub>3</sub>.

NMR spectra of products of three runs. These spectra were measured using products as deposited at bottom of recovery flasks without recrystallization. Although percentage yield of **6** in run 1 was higher than those in runs 1 and 2, but unknown peaks are observed in the region from 1 – 2 ppm. On the other hand, in particular the amide prepared by the column method (run 2), no unknown peak was observed, indicating the high purity of the resulting amide. Figure 2 shows an NMR spectrum of the amide prepared by conventional liquid phase synthesis. Although the product was recrystallized, several unknown peaks were observed. Thus, the proposed active ester fixed fibers gave the much purer amide than traditional liquid phase synthesis.

#### 4. Conclusion

In order to synthesize pure conjugates from functional carboxylic acids and functional primary amines, reactive fibers bearing active esters were prepared from chloromethylstyrene grafted polyethylene-coated polypropylene staple fibers, which were obtained by electron pre-irradiation induced liquid phase graft polymerization. Reaction of



**Figure 2** NMR spectrum of the amide **6** prepared by conventional liquid phase synthesis. Solvent:  $\text{CDCl}_3$ .

the resulting active ester fixed fiber with a primary amine gave a highly pure amide without purification procedure. Thus, it is expected that the proposed reactive fibers will be applicable to synthesis of various conjugates, such as chemically modified oligo deoxyribonucleic acids.

#### References

- 1) T. Ihara, T. Fujii, M. Mukae, Y. Kitamura, and A. Jyo, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8880 (2004).
- 2) Y. Kitamura, T. Ihara, Y. Tsujimura, Y. Osawa, M. Tazaki, and A. Jyo, *Anal. Biochem.*, **359**, 259 (2006).
- 3) M. Kato and M. Sodeoka, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **9**, 881(1999).
- 4) K. Nagata, T. Fukunaga, S. Kato, and A. Jyo, *React. Funct. Polym.*, in press.
- 5) Md. R. Awual, S. Urata, A. Jyo, M. Tamda, and A. Katakai, *Water Res.*, **42**, 689(2008).
- 6) A. Jyo, J. Kugara, H. Trobradovic, K. Yamabe, T. Sugo, M. Tamada, and T. Kume, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1599(2004).

#### Publications

(A) International Journal

“Spacer-modified crosslinked copolymer beads for the solid phase synthesis of an amide”, K. Nagata, T. Fukunaga, S. Kato, and A. Jyo, *React. Funct. Polym.*, in press (2008).

(B) International Conference

“Polymer supported active esters for preparation of functional amides”, K. Nagata, T. Fukunaga, K. Okada, A. Jyo, M. Tamada, and T. Ihara, *Abstract Book of 12<sup>th</sup> International Conference on Polymers and Organic Chemistry 2006*, P-03-a, Okazaki Conference Center, July 02-07, 2006.

# 先端半導体デバイスの放射線損傷機構

## Radiation degradation mechanism for advanced semiconductor devices

大山英典、葉山清輝、工藤友裕、博多哲也、紫垣一貞、高倉健一郎、米岡将士（熊本電波工業高等専門学校）

H. Ohyama, K. Hayama, T. Kudou, T. Hakata, K. Shigaki, K. Takakura, M. Yoneoka

(Kumamoto National College of Technology)

上床美也（東京大学物性研究所）

Y. Uwatoko (The University of Tokyo, The Institute for Solid State Physics)

### (1) 研究目的と意義

IT 革命の進展は超々大規模集積回路 (ULSI) を中心とするナノエレクトロニクスによって支えられ、それに伴って宇宙通信用先端デバイスの耐放射線強化に対する要求も高まっている。MOSFET (Metal oxide semiconductor field effect transistor) は現在の半導体産業の最も基本的な素子の一つであり、放射線照射による素子の特性劣化や熱処理による回復機構を調べることは学術的、産業的にも重要である。一方、SiC 系半導体デバイスはワイドギャップ半導体で構成原子間の結合エネルギーも強いことから、耐熱、耐放射線性が期待されている。更に、化合物デバイスは受発光特性を有しており、この材料を用いたデバイスはフォトダイオードやレーザダイオード等の光通信素子として広く活用されている。

これまでこうした優れた特性を有する Si や化合物半導体デバイスの放射線損傷に関する研究は行われているが、特性の劣化過程と導入された格子欠陥との関連性やデバイスの特性の劣化挙動、更には特性劣化の照射温度効果や劣化した特性の熱処理による回復過程に関する詳しい報告はなされていなかった。こうした状況から、長年、半導体デバイスの照射損傷を、材料・構造・線源・照射条件（温度、照射量、照射線率等）の観点から研究してきた。本稿では平成17、18年度に得られた研究成果の中で、4H-SiC MESFET (Metal Schottky Field Effect Transistor) の放射線損傷について、基板の導入格子欠陥やゲート界面の特性劣化との関連性について主に報告する。併せて、PD-SOI (Silicon On Insulator) 型 Si-MOSFET の損傷機構についても考察する。

### (2) 実験

使用した 4H-SiC MESFET は、新日本無線 (株) により作製されている。図 1 にトランジスタの断面図を示す。

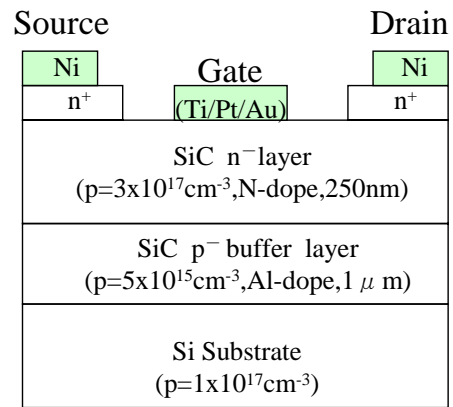


図 1 4H-SiC MESFET の断面図

トランジスタのゲート長と幅は各々 50 と 100 μm である。

また、PD (Partly Depleted) -SOI (Silicon On Insulator) MOSFET は IMEC (Interuniversity Micro Electron Center) で作製され、STI (Shallow Trench Isolation) SOI 層の絶縁し、0.1 μm SOI プロセスに基づいている。

デバイスには陽子線 (20 MeV) を日本原子力研究開発機構・高崎量子研究所の AVF サイクロトロンにて室温、無バイアスの条件で照射した。照射量は  $1 \cdot 10^{13}$  p/cm<sup>2</sup> 程度とした。また、2-MeV 電子線を電子加速器 (ダイナミトロン) で  $1 \cdot 10^{17}$  e/cm<sup>2</sup> 程度照射した。照射前後に電流-電圧、容量-電圧特性と DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 測定を行った。



### (3) 実験結果と考察

放射線照射によって、SiC-MESFETの電気的特性は劣化する。図2は、電子線照射前後入力特性（ドレイン電流ーゲート・ソース電圧）である。

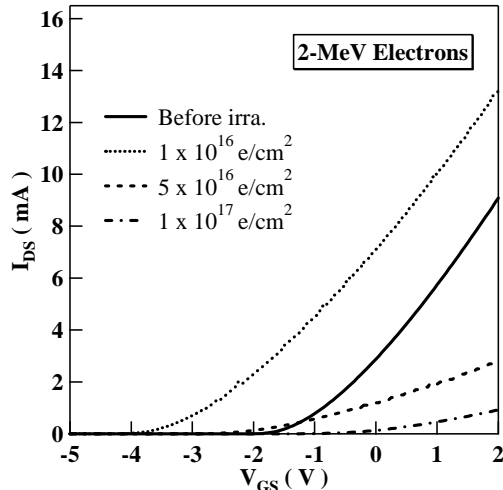


図2：入力特性への損傷効果

図から分かるように、ドレイン電流は、低照射量では一旦増加し、その後、照射量の増加と共に、減少する。この現象は、後に述べるように、損傷機構が照射量によって異なっていることを示唆している。同様の特性劣化は陽子線照射後にも観測される。しかし、損傷の程度は、線源によって大きく異なる。損傷係数は、電子線に比べて、陽子線では約3桁程大きい。これは、線種の質量と、基板原子との衝突確率の違いに起因する。

図3は、照射後のゲート領域での容量ー電圧特性と示したものである。

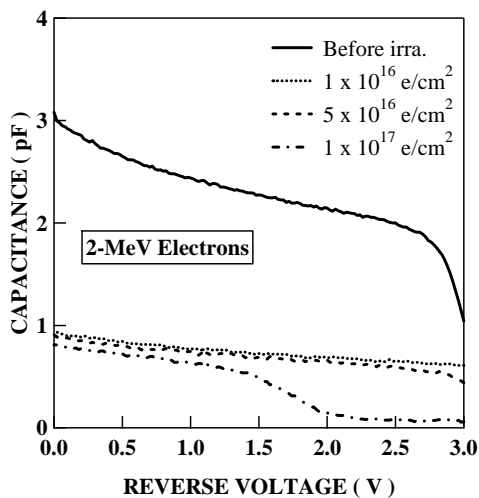


図3 ゲート容量の照射による影響

図のように、照射により容量が減少し、キャリア密度も低下していることが分かる。

図4は、照射後のDLTS信号を示す。照射により、シリコンの空孔に関連する複合欠陥（Level  $E_2$ ,  $E_3$ ）が導入され、これらの格子欠陥によるキャリア捕獲によって図3に示すようなゲート領域での容量の低下が起こるのである。

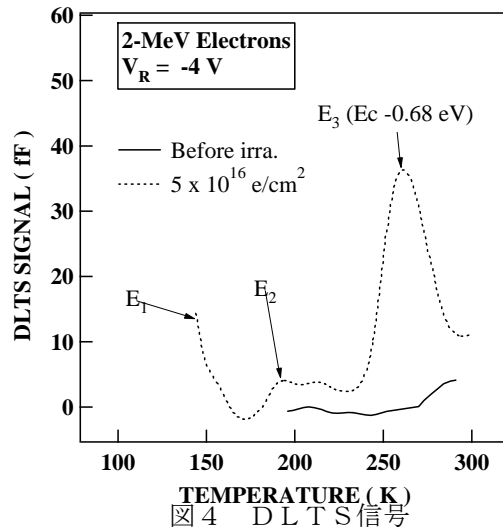


図4 DLTS信号

図5は、入力特性の熱処理による回復特性はアレニウスプロットしたもので、回復の活性化エネルギーは0.27 eVと計算され、特性劣化が主にゲート領域の界面で発生していることが推測される。

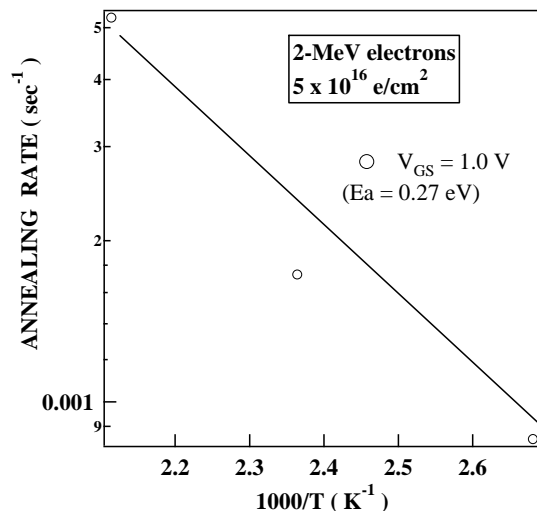


図5 熱処理による回復特性

また、PD-MOSFETの損傷は先に報告したFD-MOSFETと同様に、ゲートの両面領域の損傷が大きく影響する。

#### (4) 成果の公表

1. H. Ohyama, K. Takakura, T. Watanabe, M. Nakabayashi, S. Kuboyama, S. Matsuda, E. Simoen, C. Claeys, "Radiation-induced defects in SiC-MESFETs after 2-MeV electron irradiation", *Physica B*, **376-377**, pp. 382-384 (2006).
2. K. Takakura, H. Ohyama, D. watanabe, S. Kuboyama, S. Matsuda, E. Simoen, C. Claeys, "Radiation defects and degradation of Si photodiodes irradiated by neutrons at low temperature", *Physica B*, **376-377**, pp. 403-406 (2006).
3. K. Hayama, H. Ohyama, J. M. Rafi, A. Mercha, E. Simoen, C. Claeys, "Investigation of back gate interface states by drain current hysteresis in PD-SOI-n-MOSFETs", *Physica B*, **376-377**, pp. 416-419 (2006).
4. M. Nakabayashi, H. Ohyama, K. Takakura, H. Shitogiden, R. Ueno, E. Simoen, C. Claeys, "Effect of deep levels and interface states on the lifetime control of trench-IGBTs by electron irradiation", *Physica B*, **376-377**, pp. 395-398 (2006).
5. C. Kamezawa, H. Shindou, H. Hirao, H. Ohyama, S. Kuboyama, "Heavy ion induced damage in SiC schottky diodes", *Physica B*, **376-377**, pp. 362-366 (2006).
6. K. Takakura, H. Ohyama, K. Uemura, M. Arai, S. Kuboyama, S. Matsuda, C. Kamezawa, E. Simoen and C. Claeys, "Effects of radiation-induced defects on devices performance in electron-irradiated SiC-MESFETs", *Materials Science in Semiconductor Processing*, **9**, pp. 327-330 (2006).
7. K. Takakura, H. Ohyama, K. Uemura, T. Kudou, K. Shigaki, E. Simoen and C. Claeys, "Radiation defects and degradation of C-doped SiGe diodes irradiated by electrons", *Materials Science in Semiconductor Processing*, **9**, pp. 292-295 (2006).
8. K. Takakura, H. Ohyama, K. Hayama, Y. Aoki, G. Eneman, P. Verbeyen, R. Loo, E. Simoen and C. Claeys, "Radiation damage in electron-irradiated strained Si n-MOSFETs", *Materials Science in Semiconductor Processing*, **9**, pp. 732-736 (2006).
9. K. Hayama, H. Ohyama, K. Takakura, J. M. Rafi, A. Mercha, E. Simoen, C. Claeys, "Analysis of 2-MeV electron-irradiation induced degradation in FD-SOI MOSFETs fabricated on ELTRAN and UNIBOND wafer", *IEEE Trans. on Nucl. and Sci*, **53**, pp.1939-1944 (2006).
10. K. Hayama, H. Ohyama, K. Takakura, S. Kuboyama, S. Matsuda, J. M. Rafi, A. Mercha, E. Simoen, C. Claeys, "Impact on the back gate degradation in partially depleted SOI n-MOSFETs by 2-MeV electron irradiation", *Microelectron. Reliab.*, **46**, pp. 1731-1735 (2006).
11. J. M. Rafi, E. Simoen, K. Hayama, H. Ohyama, F. Campabadal, A. Mercha, E. Simoen, C. Claeys, "Hot-carrier-induced degradation of drain current hysteresis and transients in the thin gate oxide floating body partially depleted SOI nMOSFETs", *Microelectron. Reliab.*, **46**, pp. 1657-1663 (2006).
12. H. Ohyama, K. Takakura, K. Shigaki, T. kudou, M. Arai, S. Kuboyama, C. Kamezawa, E. Simoen, C. Claeys, "Radiation source dependence of device performance degradation for 4H-SiC MESFETs", *Superlattice and Microstructure* **40**, pp. 623-637 (2006).
13. K. Hayama, K. Takakura, H. Ohyama, J. M. Rafi, A. Mercha, E. Simoen, C. Claeys, "Temperature dependence of drain current hysteresis in FD and PD-SOI n-MOSFETs", *Nucl. Instrum. Methods B*, **253**, pp. 246-249 (2006).

平成 18 年度終了課題

生物に対する放射線効果

## 課題番号 6123 「悪性脳腫瘍に対する非開頭硼素中性子捕捉療法」

Boron neutron capture therapy without craniotomy for malignant brain tumors

東京大学 医学部 脳神経外科 藤堂 具紀

稲生 靖

田中 実

大阪医科大学 脳神経外科 宮武 伸一

筑波大学臨床医学系脳神経外科 松村 明

Department of Neurosurgery, Department of Neuro-oncology and Molecular therapeutics  
University of Tokyo, Tokyo Japan, Department of Neurosurgery Osaka medical college,  
Osaka, Japan, Department of Neurosurgery, Institute of Clinical Medicine, University of  
Tsukuba, Tsukuba city, Japan

### (1) 研究の目的と意義

目的：悪性脳腫瘍患者に対し、BSH(Borocaptate)とBPA(Boronophenylalanin)の同時併用投与下に熱外中性子を非開頭で照射する「硼素中性子捕捉療法」(Boron Neutron Capture Therapy; BNCT)を行い、頭部皮膚および正常脳組織に対する安全性を確認するとともに腫瘍制御と生存期間の改善を目指す。

意義：悪性脳腫瘍は、腫瘍細胞のX線感受性が低いことや周囲脳組織への広範な腫瘍細胞浸潤などから難治疾患であり、この数十年間治療成績の改善がほとんど見られていない。BNCTは、腫瘍細胞を選択的かつ生物学的効果の高い粒子線にて治療するため、通常のX線分割照射に比べ高い治療効果が期待できる。BPA投与量の増加や、BNCT後にX線分割照射を追加することにより、腫瘍縮小後の再増大の抑制の面で更なる改善が見られている。生存期間の延長については今後の追跡調査が待たれるが、少なくとも腫瘍縮小効果に関しては従来のX線分割照射よりも反応率が高く、非開頭にもかかわらず頭皮への影響

が少ない。BNCT後の摘出組織の検討では、BNCTの治療域に一致したnecrosisを認めた。共同研究者の松村は原研東海研究所において、悪性脳腫瘍に対する開頭下でのBSHを用いたBNCTを多くの症例に行った経験を有し、最近非開頭によるBNCTを開始した。本研究は、熱外中性子を利用することにより、非開頭で深在性腫瘍に対する治療を可能とし、さらにBSHの高い腫瘍選択性とBPAの高い腫瘍細胞集積性を合わせて利用することにより抗腫瘍効果と安全性の向上を図る。悪性脳腫瘍に対する効果的かつ実用的な新しい治療法となりうる。

方法：悪性脳腫瘍患者に対し、医学部研究倫理委員会で承認されたプロトコールにより症例を登録し、非開頭で硼素中性子捕捉療法を行う。

京都大学研究用原子炉(KUR)で施行されていた臨床研究プロトコール(2001年6月12日KUR原子炉医療委員会承認)を基に、プロトコールを作成し東京大学医学部附属病院の倫理委員会にて承認を得た。KURでは、臨床研究プロトコール「“熱外中性子”ビー

ムを用いた悪性神経腫瘍に対する非開頭硼素中性子捕捉療法」が承認施行された。ただし、KURは平成18年2月以降点検のため約2年間操業を停止しており現在では東海村が唯一の治療原子炉となっている。腫瘍摘出術施行後の病理診断の確定した悪性脳腫瘍患者を対象に、多施設共同研究として、非開頭のBNCTの開発研究を行う。平成16年度からBNCTの臨床研究プロトコルを東京大学医学部附属病院の倫理委員会に申請し、規定様式の同意書を作成した。平成18年2月21日に倫理委員会にて承認を得た(研究課題名：脳腫瘍に対する非開頭硼素中性子捕捉療法、受付番号1312)。

本研究では、KURでの経験に基づいた臨床研究プロトコルを用い、腫瘍摘出術施行後の病理診断の確定した悪性脳腫瘍患者を対象に、BSHとBPAの2種の硼素化合物投与を行った上、熱外中性子モードによる非開頭での硼素中性子捕捉療法を施行する。

腫瘍は最新のナビゲーションシステム(ステルス)および神経生理学的術中モニタリングを駆使し、新たな神経障害を生じない範囲で可及的に大きく摘出する。腫瘍摘出後の病理診断において膠芽腫と診断され、かつ年齢が10歳から80歳までの症例で、術後残存腫瘍が確認され、脳表より比較的浅部にある症例で、本人および家族に対して本治療法の説明を倫理委員会により承認された説明文により行い、同意を得られた場合に、研究協力を依頼している筑波大学医学部附属病院へ転院し、必要な検査およびBSHおよびBPAの点滴を行う。JRR-4において熱外中性子ビーム照射時の腫瘍内推定硼素—10濃度は50ppm以上を目標とし、血中濃度を即発ガンマ線分析によって測定する。照射後線量分析に応じて、東京大学医学部附属病院にて放射線分割照射を追加す

る。神経学的所見と画像の経時的観察により、抗腫瘍効果と生存期間に対する評価を行い、一方で照射野内に皮膚および脳組織への影響を調査して安全性の評価を行う。適応の判断を迷うような症例に対しては都立老人医療センターにてBPAのPET検査を追加し、L/N比2以上をもって適応と考えることとする。

## (2) 研究成果

平成17年度～19年度文部科学省科学研究費補助金(基盤B)「熱外中性子を用いた悪性脳腫瘍に対する次世代BNCT」(研究代表者：松村明、研究分担者：藤堂具紀、森田明夫ほか)が採択された。平成18年度に倫理委員会を通過した後に適応症例が3例あったが、1例はBPA-PETでT/N比が2以下であった為BNCTは行わなかった。またもう1例はちょうど9月半ば頃の症例で原研が点検で使用できず断念した。平成18年12月19日、膠芽腫再発例の患者に本プロトコルによる硼素中性子捕捉療法を東海村のJRR-4で行った。東大脳神経外科の4症例を含めて、既に多数例の悪性脳腫瘍患者に対し非開頭での治療を行っており、大多数の症例で2日～7日後までに腫瘍の縮小を認めている。今回の症例も硼素中性子捕捉療法後翌日、2日後、6日後に行った頭部MRIでは腫瘍の縮小を認めた。この間に症状の一時的な改善を認めた。しかし、本症例はその後髄腔内播種を合併し1ヵ月後に死亡している。

## (3) 成果の公表

### I. Publications

1. Tanaka M, Ino Y, Nakagawa K, Tago M, Todo T: High-dose conformal radiotherapy for

supratentorial malignant glioma: a  
historical comparison. *Lancet Oncology*  
6(12): 953-960, 2005.

オーマに対する高線量局所照射の治療成績  
—60G 照射と比較した 184 例の解析—。第 64 回  
日本脳神経外科学会総会（横浜）、2005 年 10 月  
5-7 日

## II. 学会発表

1. 藤堂具紀、田中実、稲生靖、高橋雅道、斎藤延  
人：星細胞腫の長期治療成績からみた治療スタ  
ンダードの検討：130 例の解析。第 66 回日本脳  
神経外科学会総会（東京）、2007 年 10 月 3-5 日

7. 田中実、稲生靖、藤堂具紀：Low-grade  
astrocytoma の放射線治療の意義 119 例の検  
討。第 63 回日本脳神経外科学会総会（名古屋）、  
2004 年 10 月 6-8 日

2. 藤堂具紀、稲生靖、田中実、丸山啓介、鎌田  
恭輔、斎藤延人：悪性神経膠腫に対する多角的  
先端医療の実践。第 65 回日本脳神経外科学会  
総会（京都）、2006 年 10 月 18-20 日

3. 田中実、稲生靖、斎藤延人、藤堂具紀：Recursive  
partitioning analysis を用いた悪性グリオ  
ーマ高線量局所照射の治療解析。第 24 回日本脳  
腫瘍学会（阿寒湖）、2006 年 10 月 1-3 日

4. 田中実、稲生靖、藤堂具紀：テント上悪性グリオ  
ーマに対する高線量局所照射の治療成績  
—60G 照射と比較した 184 例の解析—。第 23 回  
日本脳腫瘍学会（鹿児島）2005 年 10 月 30 日-11  
月 1 日

5. 田中実、稲生靖、藤堂具紀：Low-grade  
astrocytoma の放射線治療の意義 119 例の検  
討。第 22 回日本脳腫瘍学会（松島）、2004 年  
10 月 17-19 日

6. 田中実、稲生靖、藤堂具紀：テント上悪性グリオ

### (1) 研究の目的と意義

目的：本研究の目的は、JCDS 治療計画システムによってあらかじめ評価された線量分布に、SOF 検出器によるリアルタイム熱中性子束測定情報を加えることによって、リアルタイムで線量評価が行えるシステムを完成させることである。

意義：リアルタイムで線量評価を行うことにより、従来のような照射終了後に線量の評価を行うのではなく、治療中に必要線量が投与されたかどうかを確認できることは、治療成績に大きく貢献すると考えられる。

### (2) 方法

現在、日本原子力研究開発機構（原研）にて行われているホウ素中性子捕捉療法（BNCT; Boron Neutron Capture Therapy）では、原研にて開発されたJCDS 治療計画システム（JAERI Computational Dosimetry System）を用いて照射の治療計画を作成されている。

一方、治療で実際に照射された中性子量は、従来、金線の放射化法を用いて評価が行われていたが、当研究グループによって開発された SOF 検出器（Scintillator with Optical Fiber detector）により、リアルタイムでの熱中性子束評価が可能となった。

JCDS による治療計画によって計算された詳細な患者体内における吸収線量分布（高速中性子線量、ホウ素線量分布、 $\gamma$  線線量分布）と熱中性子束分布

を用い、SOF 検出器をリファレンス検出器として、リアルタイムで線量分布を計算するソフトウェアを作成する。

また、水ファントムを用いた検証を行い、測定の妥当性について検証を行う。

## 1. はじめに

放射線療法の一つである中性子捕捉療法 (Neutron Capture Therapy) は、腫瘍を細胞選択的に破壊できるため、術後の生活の質 (Quality of Life) の優れた治療法として近年注目されている<sup>(a-d)</sup>。中性子捕捉療法は、中性子捕獲断面積の大きい核種を含み、かつ、腫瘍に特異的に集まる性質のある薬剤を患者に投与し、エネルギーの低い熱中性子または熱外中性子を照射することによって核反応を誘起し、腫瘍細胞を死滅させる放射線治療法である (図 1 参照)。腫瘍細胞に選択的に取り込まれる化合物を用いることにより、細胞選択的に腫瘍を死滅させることができるため、脳腫瘍や悪性黒色腫など、正常組織内に侵潤した場合に切除が困難な腫瘍に特に有効である。

ホウ素中性子捕捉療法における治療照射場では中性子線と  $\gamma$  線が混在しているので、患部及び正常組織での吸収線量を正確に評価するために、それぞれの線量を分離して測定する必要がある。特に熱外中性子照射では、熱外中性子および高速中性子による

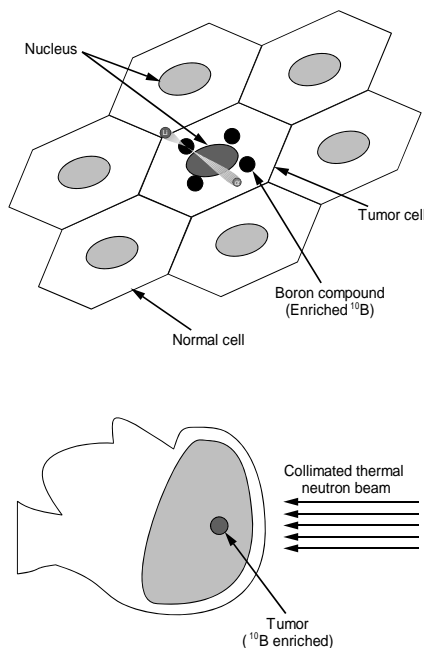


図 1 ホウ素中性子捕捉療法の概念図

Fig.1 Schematic illustration of BNCT.

線量も考慮する必要がある。

熱中性子はホウ素( $^{10}\text{B}$ )および生体中の窒素( $^{14}\text{N}$ )と核反応を起こして高 LET の重荷電粒子を発生し、狭い範囲に大きなダメージを与え、熱中性子よりもエネルギーの高い熱外中性子及び高速中性子は、生体中の水素原子と作用して反跳陽子を生成し、その周辺にダメージを与える。 $\gamma$  線は低 LET 放射線であり、広い範囲にわたってダメージを与える。したがって、現在、ホウ素中性子捕捉療法における中性子線と  $\gamma$  線の混在場における生体の吸収線量は、大きく分けて 3 つの成分に分け、以下の計算式で求めた RBE 吸収線量(RBE  $\cdot$  Gy)で評価している。

$$D_{\text{total}} = D_{\text{gamma}} + D_{\text{fast}} + (N \cdot R_N + B \cdot R_B) \cdot \phi_{\text{th}}$$

$D_{\text{fast}}$  : 高速中性子線量、  $D_{\text{gamma}}$  :  $\gamma$  線量

$R_N$  :  $^{14}\text{N}(n, p)$  反応の RBE、  $N$  : 窒素濃度

$R_B$  :  $^{10}\text{B}(n, \alpha)$  反応の RBE、  $B$  :  $^{10}\text{B}$  濃度

$\phi_{\text{th}}$  : 熱中性子フルエンス

線量評価に必要な中性子フルエンスの分布は、ファントムを用いた模擬実験と X 線 CT や MRI 画像を考慮した計算で事前に評価し、患部近辺に埋め込まれた金線を用いて測定しているのが現状である。熱中性子束の測定には直径 0.25mm の金線が用いられているが、その理由は、①生体と接しても安定である、②小型であるので位置の測定精度が高い、③適度な放射化断面積と半減期を持っている、④崩壊形式が単純で崩壊  $\gamma$  線が測定しやすい、などの有利な点が多いためである。しかしながら、金線の放射化法では、①リアルタイム測定ができない、②熱外中性子に大きな感度を有するなどの問題点がある。特に、近年はより深部の腫瘍を治療するために、熱外中性



子による照射が大半を占めており、金線による測定は計算との比較に使われるのみとなっている。

ホウ素中性子捕捉療法における熱中性子束モニタとして、これまでもガスカウンターや半導体検出器等の検出器を用いた熱中性子束評価が試みられてきた。しかしながら、照射室内は高強度の熱中性子束および $\gamma$ 線が存在することから、検出器の中性子耐性が大きな問題となっていた。また、照射室に配置した検出器からの信号は、遮蔽の関係上 10 m 以上離れた位置で処理する必要があることから、電気ノイズの混入を避けることができないという問題もあり、安定した測定を実現することが困難であった。そこで、名古屋大学の森千鶴雄先生が考案された光ファイバーを用いた検出器システムに着目し<sup>(6)</sup>、中性子捕捉療法のための熱中性子束モニタとなる SOF 検出器 (Scintillator with Optical Fiber Detector) の開発に至った<sup>(6)</sup>。

本研究課題では、この SOF 検出器を利用した高度な吸収線量評価を目的として、リアルタイム線量評価システムの構築を目指す。

## 2. 装置および方法

### (1) SOF 検出器の概要

図 2 は、SOF 検出器の構成図を示している。熱中性子検出素子として、バイクロン社製プラスチックシンチレータ BC-490 に  ${}^6\text{LiF}$  ( ${}^6\text{Li}$ : 95% enriched) を塗布したものを、三菱レイヨン社製光ファイバー PM-3241-HD (1 mm $\phi$  × 15 m) に光学的に接続している。光ファイバーにより伝達された光信号は、光電子増倍管により電気信号に変換され、電気信号は波形整形アンプ回路を用いて増幅した後、ディスクリミネータでノイズを弁別し、カウンタを用いて有

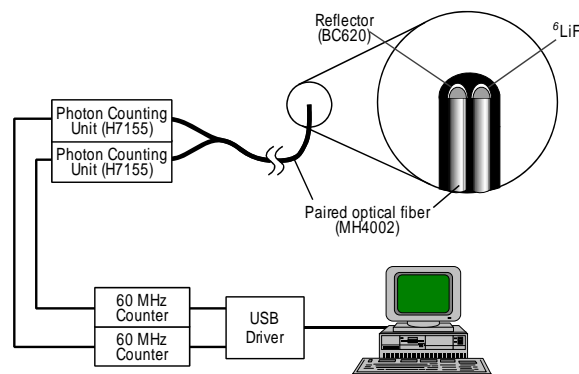


図 2 SOF 検出器システムの概要

Fig. 2 Schematic illustration of SOF detector system.

効シグナルだけを計数する。

本検出器では、バックグラウンドとして存在する高速中性子および $\gamma$ 線によるシグナルが主なノイズの原因となる。そこで、熱中性子増刊剤 ( ${}^6\text{LiF}$ ) を含むシンチレータを用いた検出器と含まないシンチレータを用いた検出器をペアで用いることにより、高速中性子線および $\gamma$ 線を補償し、熱中性子束のみを正確に評価している<sup>(6)</sup>。

熱中性子増刊剤を含むシンチレータの計数値を  $C_+$ 、含まないシンチレータの計数値を  $C_-$  とすると、熱中性子フルエンス  $F_n$ 、高速中性子フルエンス  $F_f$ 、 $\gamma$  線フルエンス  $F_g$  を用いて、それぞれの計数値は、

$$C_+ = R_{n+} \cdot F_n + R_{f+} \cdot F_f + R_{g+} \cdot F_g \quad (1)$$

$$C_- = R_{f-} \cdot F_f + R_{g-} \cdot F_g \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、 $R_n$ 、 $R_g$ 、 $R_f$  は、熱中性子、高速中性子、 $\gamma$  線に対するレスポンス係数である。

一方、純粋な $\gamma$ 線場では、 $\gamma$ 線フルエンス  $F'_g$  を用いて、

$$C'_+ = R_{g+} \cdot F'_g \quad (3)$$

$$C'_- = R_{g-} \cdot F'_g \quad (4)$$

と表現することができる。(3)式と(4)式から、 $\gamma$ 線レスポンス係数の比  $R_{g+}/R_{g-}$  を求めることができる。ここで、 $\gamma$ 線レスポンス係数の比および高速中性子レスポンス係数の比は、シンチレータの体積のみに依

存することから、 $R_{f+}/R_{f-} = R_{g+}/R_{g-}$ となる。したがって、(1)式は、(2)~(4)式を用いて、

$$C_+ = R_{n+}F_n + \frac{R_{g+}}{R_{g-}}C_- = R_{n+}F_n + \frac{C'_+}{C_-}C_- \quad (5)$$

と表せる。(5)式を  $F_n$  について解くことにより、熱中性子束を評価することができる。

$$F_n = \frac{C_+ - \frac{C'_+}{C_-}C_-}{R_{n+}} \quad (6)$$

(6)式を用いて熱中性子束（または熱中性子フルエンス）を測定するためには、純粋 $\gamma$ 線源による計数値の比および熱中性子に対するレスポンス係数が必要であるが、これらは容易に求めることができる。

### (2) SOF 検出器の基本性能

図3に原研 JRR-4 研究炉を用いて、炉出力を 20 W から 3.5 MW まで変化させたときの SOF 検出器の熱中性子束評価値を示す。この図からも分かるように、SOF 検出器は、熱中性子束  $10^5$  n/cm<sup>2</sup>/s から  $10^9$  n/cm<sup>2</sup>/s にわたって、広い範囲でのリニアリティを有している。ただし、 $10^9$  n/cm<sup>2</sup>/s 以上では、高計数率に依存する数え落としが原因で、リニアリティが失われているが、非まひ型モデルを用いて、数え落としの補正を施すことにより、 $3 \times 10^9$  n/cm<sup>2</sup>/s では 14% あった数え落としを、0.1% にまで補正している。

### (3) 治療計画システム JCDS

JCDS は患者の CT 画像から頭部などの計算体型モデルを作成し、治療計画を行うための総合ツールである<sup>(b)</sup>。患者体内での線量分布計算には、モンテカルロ輸送計算コード MCNP を用いているため、CT 画像によるモデルの計算体型や、あらかじめ計算された炉心からの中性子場条件などを含んだ MCNP

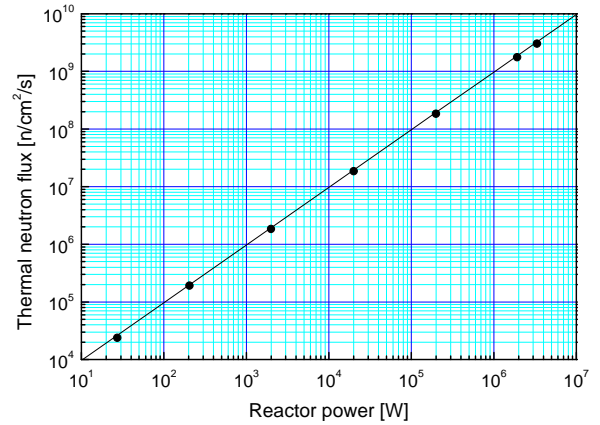


図3 リニアリティ試験の結果

Fig. 3 The result of linearity performance test with paired SOF detector.

の入力ファイルを自動で作成する機能を持っている。また、MCNP で計算した結果を再び JCDS に読み込み、頭部モデル上に線量分布を重ねて表示させることができる。図4に JCDS による治療計画の流れを示す。JCDS では、①医療画像である CT と MRI の両データを使用することによって、正確な患者頭部の3次元モデルを簡便に作成することができる、②開頭術を伴った BNCT にも対応することができる、③患者セッティングシステムと連携し、患者を迅速かつ正確にセッティングすることができる、などの特徴を有している。

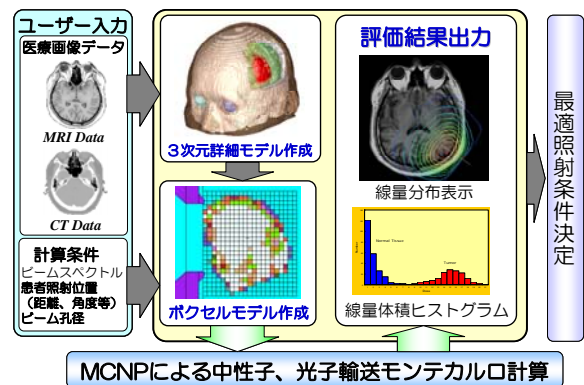


図4 JCDS による治療計画の流れ

Fig. 4 Flowchart of JCDS treatment planning

#### (4) リアルタイム3次元線量評価システム

リアルタイムで患者体内の線量評価を行うためには、患者体内での熱中性子束分布や各種線量分布などを得る必要がある。しかしながら、これらの実測情報を得ることは事実上不可能である。そこで、JCDSによって計算されている患者体内での吸収線量分布（高速中性子線量、ホウ素線量分布、 $\gamma$ 線線量分布）と熱中性子束分布があらかじめ計算されているので、図5に示すように患者の体表面に基準となるSOF検出器を配置し、SOF検出器によるリアルタイム熱中性子束をリファレンスとして、リアルタイムでCT画像上に治療中の線量分布を表示できるソフトウェアを作成した（図6）。

任意の点における線量等は次式によって計算される。

$$[Dose @ POI] = [D_{JCDS} @ POI] \times \frac{[Fluence_{SOF} @ SOF]}{[Fluence_{JCDS} @ SOF]}$$

JCDSで計算した
JCDSで計算した
SOFプロブで

JCDSで計算した
SOFプロブ位置
測定したFluence

JCDSで計算した
SOFプロブ位置
測定したFluence

#### (5) ファントム実験による検証

JRR-4で使用している直径18cmの水ファントム（アクリル製、肉厚5mm）を用いて、リアルタイム線量評価システムの検証を行った。水ファントム内の線量分布をリアルタイムで測定することは困難で

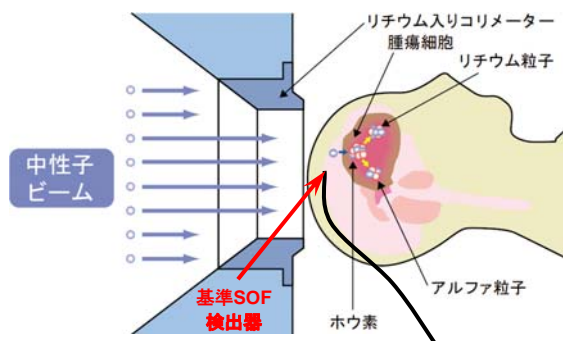


図5 基準SOF検出器の配置  
Fig. 5 Arrangement of reference SOF detector

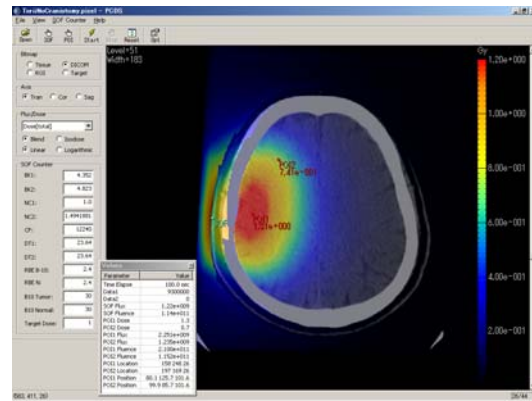


図6 リアルタイム線量分布表示システム  
Fig. 6 Real-time dose distribution display system

あることから、SOF検出器を水ファントム内でスキャンすることにより熱中性子束分布を測定し、リアルタイム熱中性子束分布評価結果との比較を行うことによって検証した。

水ファントムのビーム中心軸および中心軸から30mm、60mm離れた位置となるように設定されたアクリル板にSOF検出器プローブを配置し、沿革ポジショニング装置を用いて照射中にビーム軸方向にスキャンした（図7, 8参照）。

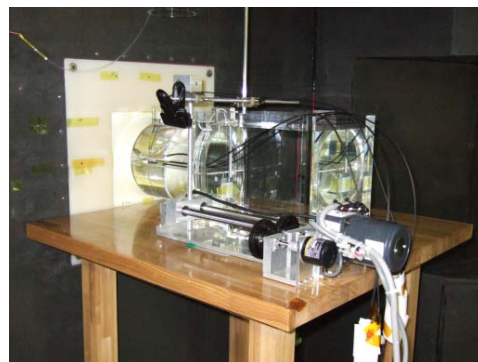


図7 水ファントムをビーム中心軸上に配置  
Fig. 7 Water phantom was set at beam axis

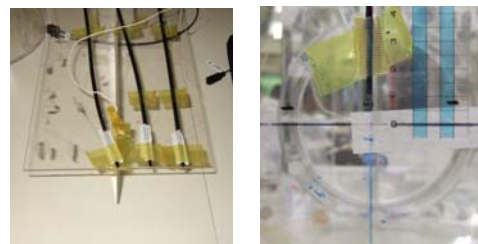


図8 SOFプローブの配置  
Fig. 8 Arrangement of SOF probes

リファレンス用の SOF 検出器プローブは、ファントムの内側表面中央に配置した。

### 3. 結果および考察

図9に SOF 検出器による水ファントム中の熱中性子束分布測定結果とリアルタイム線量評価システムによる熱中性子束分布の評価結果を示す。中心軸上、60mm 離れた場所のいずれの場所においても測定と評価結果はよく一致した結果が得られた。

ただし、リファレンスに使用する SOF 検出器の設定位置が変化すると、計算値が相対的に変化するため、注意が必要である。特に、水ファントム表面付近では、急激に熱中性子が変化する場所でもあるので、リファレンス検出器の配置場所には適さないとと思われる。

### 4. 結果に対する評価

本研究の成果により、BNCT 治療中におけるリアルタイムでの線量評価が可能となるため、より正確な線量制御が可能となると考えられる。

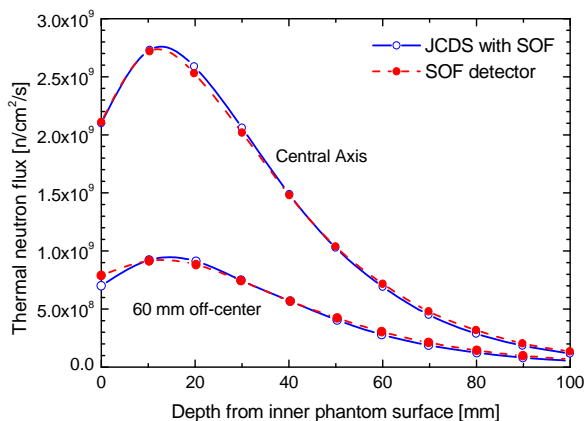


図9 水ファントム中熱中性子束分布測定の結果  
Fig. 9 Result of thermal neutron flux distribution in a water phantom

### 5. 今後の課題

今後は、実際の症例についてリアルタイム線量評価システムを用いた評価を行い、治療中の評価結果と事後評価結果の比較から、このシステムの有効性を検証していきたいと考えている。

### 6. 参考文献

- (a) H. Hatanaka and Y. Nakagawa: "Clinical results of long-surviving brain tumor patients who underwent boron neutron capture therapy," *Int J Radiat Oncol Biol Phys*, 28, pp. 1061-1066 (1994)
- (b) J. A. Coderre, E. H. Elowitz, M. Chadha, R. Bergland, J. Capala, D. D. Joel, H. B. Liu, D. N. Slatkin, and A. D. Chanana: "Boron neutron capture therapy for glioblastoma multiforme using p-boronophenylalanine and epithermal neutrons: trial design and early clinical results," *J Neurooncol*, 33, pp. 141-52 (1997)
- (c) Nakagawa Y. and Hatanaka H.: "Boron neutron capture therapy. Clinical brain tumor studies," *J Neurooncol*, 33(1-2) pp. 105-115 (1997)
- (d) K. Ono, S. Ueda, Y. Oda, Y. Nakagawa, S. Miyatake, M. Takagaki, M. Osawa and T. Kobayashi: "Boron neutron capture therapy for malignant at Kyoto University Reactor," *Advances in Neutron Capture Therapy*, Vol. I (Larsson, B., et al, Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, pp. 39-45 (1997)
- (e) C. Mori, A. Uritani, H. Miyahara, T. Iguchi, S. Shiroya, K. Kobayashi, E. Takada, R. F. Fleming, Y. K. Dewaraja, D. Stuenkel and G. F. Knoll: "Measurement of neutron and  $\gamma$ -ray intensity distributions with an optical fiber-scintillator detector," *Nucl. Instr. and Meth. A*, 422, pp. 129-132(1999)
- (f) M. Ishikawa, K. Ono, Y. Sakurai, H. Unesaki, A. Uritani, G. Bengua, T. Kobayashi, K. Tanaka and T. Kosako: "Development of real-time thermal neutron monitor using boron-loaded plastic scintillator with optical fiber for boron neutron capture therapy,"

*Applied Radiation and Isotopes*, 61, pp. 775-779 (2004)

- (g) M. Ishikawa, H. Kumada, K. Yamamoto, J. Kaneko, G. Bengua, H. Unesaki, Y. Sakurai, K. Tanaka and T. Kosako: "Development of a Wide-Range Paired-Scintillator with Optical Fiber Neutron Monitor for BNCT Irradiation Field Study," *Nucl. Instr. Meth. A551*, pp.448-457 (2005)
- (h) H. Kumada, K. Yamamoto, A. Matsumura, T. Yamamoto, Y. Nakagawa, K. Nakai and T. Kageji, "Verification of the computational dosimetry system in JAERI (JCDS) for boron neutron capture therapy," *Phys. Med. Biol.* 49, pp.3353-3365 (2004)

## 7. 成果の公表

### 原著論文

1. M. Ishikawa, K. Ono, Y. Sakurai, H. Unesaki, A. Uritani, G. Bengua, T. Kobayashi, K. Tanaka and T. Kosako, "Development of real-time thermal neutron monitor using boron-loaded plastic scintillator with optical fiber for Boron Neutron Capture Therapy," *Applied Radiation and Isotopes* 61-5, pp.775-779 (2004).
2. M. Ishikawa, H. Kumada, K. Yamamoto, J. Kaneko, G. Bengua, H. Unesaki, Y. Sakurai, K. Tanaka, T. Kosako, "Development of a Wide-Range Paired Scintillator with Optical Fiber Neutron Monitor for BNCT Irradiation Field Study," *Nucl. Instr. Meth. A551*, pp.448-457 (2005).

### Proceedings

1. M. Ishikawa, H. Kumada, K. Yamamoto, J. Kaneko and H. Takahashi, "Application of an Ultra-Miniature Thermal Neutron Monitor for BNCT Irradiation Field Study," Nuclear Science Symposium Conference Record, 2005 IEEE Volume 5, pp. 2917-2919 (2005)
2. Masayori Ishikawa, Hiroyuki Takahashi, Hiroaki Kumada, Gerard Bengua, Yuichi Machijima, "The Improvement of A Miniature Thermal Neutron Monitor - Sharing of a fiber using different color scintillator-," Proceedings of the 20th Workshop on

Radiation Detectors and Their Uses, pp.17-25 (2006)

3. 石川正純、熊田博明、山本和喜、金子純一、高橋浩之、「SOF 検出器を用いた BNCT 照射場の 2 次元熱中性子束分布測定」医学物理 26 号 sup.2, pp.22-23 (2006)
4. 細江史高、石川正純、熊田博明、山本和喜、高橋浩之、中沢正治「JCDS と SOF 検出器を用いた三次元吸収線量分布モニタの基礎的検討」医学物理 26 号 sup.2, pp.30-31 (2006)

### 学会発表

1. 石川正純、小野公二、宇根崎博信、古林徹、櫻井良憲、田中憲一、金子純一、「SOF 検出器のホウ素中性子捕捉療法への適用」第 88 回日本医学物理学会 (2004.10.1-2) 広島
2. M. Ishikawa, K. Ono, Y. Sakurai, H. Unesaki, A. Uritani, G. Bengua, T. Kobayashi, K. Tanaka and T. Kosako "Development of real-time thermal neutron monitor using boron-loaded plastic scintillator with optical fiber for BNCT," 11th International Congress on Neutron Capture Therapy (2004.10.10-15) Boston, U.S.A.
3. 石川正純、小野公二、櫻井良憲、古林徹、熊田博明、山本和喜、Kent J. Riley、町島祐一、高橋真、「ホウ素中性子捕捉療法のための SOF 検出器の改良と評価」第 10 回京都大学原子炉実験所専門研究会 (2005.2.9-10) 大阪
4. 石川正純、熊田博明、山本和喜、Kent J. Riley、松村明、山本哲哉「SOF 検出器の特性評価と BNCT 治療中の熱中性子束測定」第 13 回原子力研究総合センターシンポジウム (2005.3.8-9) 東京
5. 石川正純、高橋浩之、小野公二、櫻井良憲、熊田博明、山本和喜、松村明、山本哲哉、平塚純一、宮武伸一、町島祐一、高橋真、「SOF 検出器による BNCT 治療中のリアルタイム熱中性子測定の現状と課題」第 2 回中性子捕捉療法研究会 (2005.7.30-31) つくば
6. 石川正純、高橋浩之、熊田博明、櫻井良憲、町島祐一、「中性子捕捉療法における中性子場計測」電気学会原子力研究会 (2005.9.8) 東京

7. M. Ishikawa, H. Kumada, K. Yamamoto, J. Kaneko, Y. Sakurai and K. Tanaka, “Upgrade of Scintillator with Optical Fiber Detector Using Compensation of Gamma Ray and Dead-time Correction,” The 4th Japan-Korea Joint Meeting on Medical Physics and The 5th Asia-Oceania Congress of Medical Physics (2005.9.29-10.1) Kyoto
8. M. Ishikawa, H. Kumada, K. Yamamoto, J. Kaneko and H. Takahashi, “Application of an Ultra-Miniature Thermal Neutron Monitor for BNCT Irradiation Field Study,” 2005 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (2005.10.23-10.28) Puerto Rico
9. 石川正純、熊田博明、Gerard Bengua、町島祐一、高橋浩之、「超小型熱中性子束モニタの改良－異色発光シンチレータによるファイバの共有化－」第 20 回 放射線検出器とその応用 (2006.2.1-3) つくば
10. 石川正純、熊田博明、山本和喜、金子純一、高橋浩之、「SOF 検出器を用いた BNCT 照射場の 2 次元熱中性子束分布測定」第 91 回日本医学物理学会 (2006.4.7-9) 横浜

ホウ素ナノカプセルを用いた中性子捕捉治療  
Development of boron nano capsules for BNCT

学習院大学理学部化学科 中村浩之、上野学、Hyun Seung Ban、Jong Dae Lee、鍋山航  
筑波大学人間総合科学研究科 中井啓、鶴田和太郎、松村明  
大阪大学大学院医学研究科 金田安史

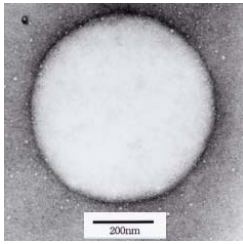
現在まで長期にわたりX線によるがん治療が行われているが、X線療法とホウ素中性子捕捉療法の治療効果を比較すると後者の治療方法の方が治療効果が高いというデータも示されている。

ホウ素中性子捕捉療法とはホウ素化合物を予めがん細胞に集積させ、そこに熱中性子を照射してホウ素( $B^{10}$ )と中性子の核反応により局所的にがん細胞だけを死滅させる治療法である。熱中性子による正常細胞への影響が少ないこと、核反応から生じるエネルギーが細胞1つ分だけを破壊することから、極めて副作用の少ないがん治療法である。したがって高い治療効果を得るためにはホウ素の癌細胞選択性、蓄積性が求められており、がん細胞へ40ppm以上のホウ素濃度、さらに腫瘍/正常組織のホウ素濃度の比が5以上を蓄積させる必要がある。この数値を達成することが可能となれば現在開発中である病院施設内に設置可能な小型加速器(中性子源)を用いて、ホウ素中性子捕捉治療が身近な治療法となり、この治療で治るがん患者が増えるであろう。

本研究では、目的数値を達成するためにドラッグデリバリーシステムに用いられているリポソームに注目した。リポソームとは脂質二分子膜からなるナノキャリアであり内部に薬剤などを封入し、患部に送達させることで知られている。リポソーム内部にホウ素化合物を封入することは報告されているが目標数値は達成出来ていない。脂質二分子膜は分子間相互作用により自己集合化しているため密度が高い。そこで本研究ではリポソームを構成する脂質二分子膜にホウ素導入を指向したホウ素イオンクラスター脂質の開発を行った。この脂質を用いることでキャリア自身をホウ素薬剤とし、さらに内部にホウ素化合物を封入出来ることから、高濃度でホウ素をデリバリーできる。また、このホウ素リポソームの内部にホウ素化合物ではなく抗がん剤を封入し、中性子照射を行うことにより抗がん剤のリリースを狙い、中性子捕捉療法と化学療法を同時に行うコンビネーションセラピーの検討を行う。

我々は脂質の親水性部位に親水性ホウ素イオンクラスターを導入したホウ素イオンクラスター脂質(6)の

合成に成功した。



さらにこのホウ素脂質とコレステロール、DSPC、PEGを用いて逆相蒸発法によりトランスフェリン修飾型ホウ

図1 ホウ素リポソーム 素リポソームの調整に成功した。(図 1)

調整したトランスフェリン修飾ホウ素リポソームを用いてマウス内での各臓器におけるホウ素分布を測定した。ヨウ素 125 ラベルしたインスリンを含むホウ素リポソームを左足に Colon26 細胞を移植した Balb/c マウス(6 週齢、18~20 g)に静脈注射した後、1~72 時間においてマウスの血液、肺、肝臓、腎臓、脾臓、腫瘍を各々取り出し、各組織の放射活性を測定した。(図 2)

血液中の濃度変化は、ホウ素リポソームおよびトランスフェリン修飾型ホウ素リポソームとも速やかに低下した。一方、肝臓、腎臓、脾臓ではトランスフェリン修飾型ホウ素リポソームの方が高濃度で蓄積していることが分かった。腫瘍では非修飾型ホウ素リポソームは時間に伴い濃度が減少しているのに対し、トランスフェリン修飾型ホウ素リポソームでは時間経過と関係なく蓄積しており、72 時間後でも非修飾型ホウ素リポソームと比較し約 3 倍の濃度であることが分かった。

左足に Colon26 細胞を移植した Balb/c マウス(6 週齢、18~20 g)にトランスフェリン修飾型ホウ素リポソ

ム(7.2mg/kg <sup>10</sup>B, 14.4mg/kg <sup>10</sup>B)をそれぞれ静脈注射し、72 時間後に 37 分間中性子照射を行い、照射後の生存曲線を調べた。

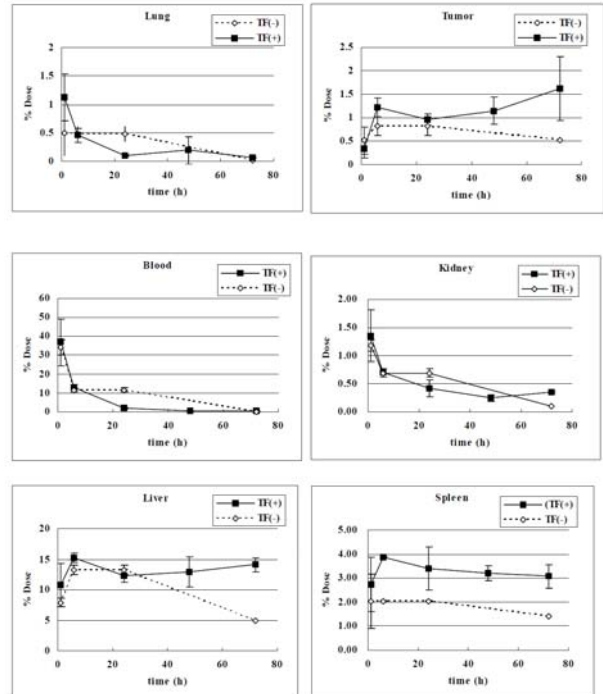


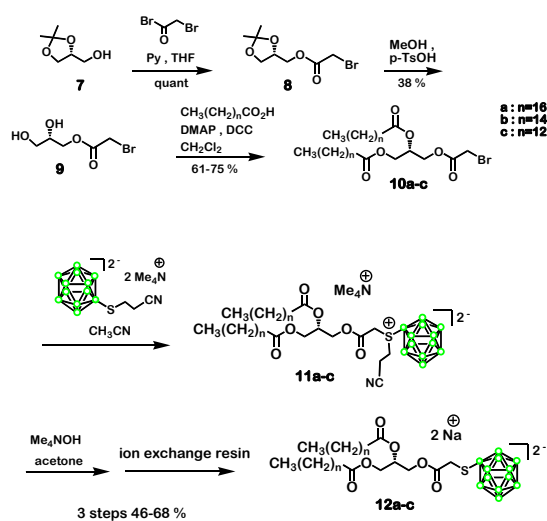
図 2 ホウ素リポソームとトランスフェリン修飾型ホウ素リポソームのマウス体内分布

ホウ素リポソームを投与していないマウス(コントロール)では中性子照射後の平均寿命が 22 日であったのに対し、トランスフェリン修飾型ホウ素リポソーム(7.2mg/kg <sup>10</sup>B)投与したマウスでは、平均寿命が 32 日と約 1.5 倍の延命効果が得られた。しかし投与量を 14.4mg/kg <sup>10</sup>B にしたところ急性毒性が見られた。このことから毒性を改善した新しいホウ素脂質を分子設計し、合成することを試みた。

我々は中性子捕捉療法において臨床応用されている BSH(ホウ素イオンクラスター化合物)を親水性部位に



導入した新しい低毒性ホウ素脂質(12)の合成に成功した。(Scheme 1)



Scheme 1 BSH を導入した脂質の合成

また、合成した第二世代ホウ素脂質、コレステロール、DSPC、PEG を用いてホウ素リポソームの調整に成功した。調整したホウ素リポソームの中性子捕捉療法効果を細胞レベルにおいて no wash, wash の二つの条件で検討した。no wash での方法は Colon26 を 20 時間培養し、ホウ素リポソーム存在下さらに 30 分間培養する。その後、中性子照射を 30 分行った後 3 日後の MTT assay により細胞増殖阻害活性を調べた。Wash 条件ではホウ素リポソーム処理 30 分後に培地を交換し、その後中性子照射を行った。図 4 には、ハイスループットスクリーニングのための新しい細胞への中性子照射システムを示した。この、システムは現在ある「弥七」システムと異なり、一度に 480 サンプルを照射できるため、薬剤開発の効率化が可能となる。



図 4 細胞用照射器具(Cyborg 480)

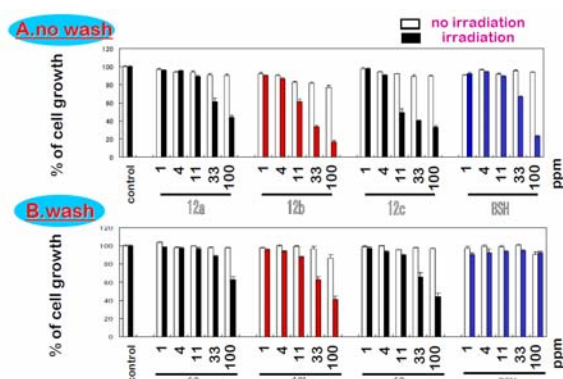


図 5 細胞レベルにおける第二世代ホウ素リポソームの中性子捕捉療法効果

その結果、no wash の条件ではホウ素リポソームは濃度依存的な細胞増殖阻害活性が見られた。BSH と比較しても同程度、もしくはそれ以上の効果を示している。一方 wash 条件では、BSH は活性が見られないのに対し、ホウ素リポソームは no wash の条件と活性がほとんど変わらないことが言える。このことよりホウ素リポソームは BSH よりも細胞に多く蓄積していることが示された。今後はこの第二世代ホウ素リポソームにトランスフェリンを修飾し、マウスに投与した後中性子照射を行い、腫瘍の完全消失を目指す。

# 平成 18 年度終了課題

中性子利用分析(宇宙地球科学)

## 中性子放射化分析による宇宙・地球化学物質の研究

### Studies on cosmic and geochemical materials by instrumental neutron activation analysis

福岡孝昭<sup>1</sup>・田澤雄二<sup>2</sup>・斉藤裕子<sup>3</sup>・佐野貴司<sup>4</sup>・福士裕輔<sup>1</sup>・杉内由佳<sup>1</sup>・星有哉<sup>1</sup>

<sup>1</sup>立正大学地球環境科学部,<sup>2</sup>京都大学理学部,<sup>3</sup>青山学院大学理工学部,

<sup>4</sup>富士常葉大学環境防災学部 (現,国立科学博物館)

Takaaki FUKUOKA<sup>1</sup>, Yuji TAZAWA<sup>2</sup>, Yuko SAITO<sup>3</sup>, Takashi SANO<sup>4</sup>, Yusuke FUKUSHI<sup>1</sup>,

Yuka SUGIUCHI<sup>1</sup> and Naoya HOSHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Geo-Environmental Science, Rissho University, <sup>2</sup>Faculty of Science, Kyoto University,

<sup>3</sup>College of Science and engineering, Aoyamagakuin University, <sup>4</sup>College of Environment and Disaster

Research, Fuji Tokoha University(Present: National Science Museum)

#### 1. はじめに

本研究は宇宙塵、火山灰、河川砂を主な試料とし、宇宙化学、火山学、環境化学の分野の研究を目的としている。

宇宙塵についてはこれまでの研究から 1~10  $\mu$ g の試料から 20 元素以上の分析を可能にした。この確立した微小試料の中性子放射化分析 (INAA) を行い、宇宙塵そのものの化学組成の特徴を微量元素組成を含めて考察している。さらに南極氷床 (過去 80 万年分が存在) からの宇宙塵については落下頻度の経年変化についても考察する。

南極氷床の年代測定には、氷中に微量に存在する世界の巨大噴火により飛来した火山灰の化学組成から給源火山を求め、その巨大噴火の年代から氷床の年代を得る。この目的のために世界の巨大噴火によりもたらされた火山灰の化学組成のカタログ作りを行う。

河川砂については、前記 2 試料とは全く違った目的で、研究代表者が所属する立正大学地球環境科学部の存在する熊谷市が埼玉県であることから、埼玉県下の地球化学図 (地圏の元素分布を地図上に求める環境地図) を作成することを目的とする。微量元素を中心に機器中性子放射化分析を行う。

ここではこれら一連の研究に関連して過去 3 年間

に行われた研究のうち、埼玉県下荒川上流地域の地球化学図作成に関する研究を報告する。

#### 2. 荒川上流中津川・河原沢川・赤平川流域の地球化学図

環境情報を示す地図として、地質情報を示す地質図、生物情報を示す植生図などがある。その中で、地殻表層における元素の濃度分布を示したものが、地球化学図である。地表面の元素濃度はその地域の河川水質に大きく影響する。地球化学図は自然環境

の化学的バックグ

ラウンドの情報を得るものであり、人為的環境変化が化学的な面で生じた場合の基礎資料として重要である。すなわち、我々の生活する地圏環境の化学的バックグラウンドを知り、それが何によって規制されているかを明らかにすることを目的とする。

立正大学地球環境科学部環境システム学科宇宙地球化学研究室では学部 3 年生の実習と修士課程一年

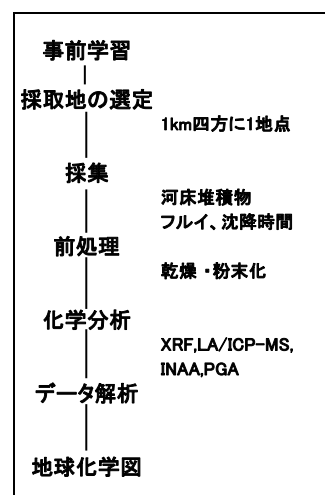


図1. 地球化学図作成の作業手順

研究施設と装置名 : JRR-3M;PN-3,HR 孔,JRR-4;S パイプ,T パイプ

研究分野 : 中性子利用分析,放射化分析,宇宙・地球化学,環境化学

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	AC															
			LA	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			AC	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

XRF(20)
LA/ICP-MS(22)
INAA(16)
PGA(1)
分析しない元素

図 2. 分析元素と分析法

生の実習を兼ね、研究室全体の共同プロジェクトとして、埼玉県西部地域の地球化学図を作っている。試料を採取した後、蛍光 X 線分析 (XRF)・機器中性子放射化分析 (INAA)・レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析 (LA/ICP-MS)・即発 γ 線分析 (PGA) の 4 種の分析法を用いて多元素分析をする。

平成 16・17・18 年度の経過と INAA の結果を中心に報告する。

### 3. 作業手順

主な作業手順を図 1 に示した。まず 25,000 分の 1 地形図上で、稜線 (尾根) に囲まれた約 1 km<sup>2</sup> で 1 地点とする採取地点を選定することからはじまる。現地では流域出口の河床の砂を採取する。

地球化学図の作成にあたっては、できるだけ多数の元素を分析したい。採取した試料は分析手順 (図 3) に沿って前処理を行い、XRF で主成分元素を、同一試料を用いて LA/ICP-MS で微量元素分析を行った。さらに ICP-MS で苦手な元素 (Au (試料作成の際に使用する白金るつばに含まれているため汚染の可能性)、As (イオン化率が低い) など) については、INAA で分析した。環境元素 (岩石中には存在量は少なく、人工物に多い元素) といわれるホウ素 (B) の分析は PGA で行った (図 2, 3 参照)。

作業日程は例年 6~7 月に、その年度の採取予定地点を地形図上で決める。試料採取時には、採取場所の様子を採取記録表に記載している (採取点の河原にどれくらいの大きさの、どのような礫種 (砂岩、泥岩等) があるか等)。そのため採取地の地形、地質、

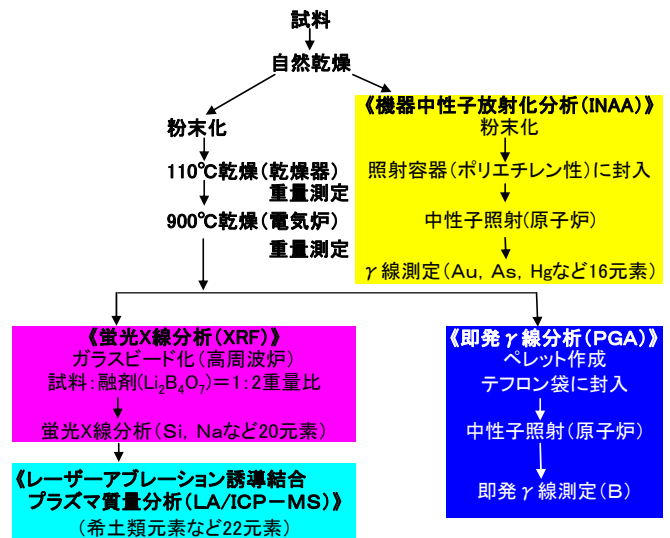


図 3. 分析手順

河川に転がる礫種の実物 (標本) を見る学習会、また地形図上で決めた採取地点と実際に試料を採取した地点が一致しているかを確認するためにコンパス (磁石) の使い方の事前学習を行う。8 月上旬~下旬に荒川上流域で試料採取を 10~15 名全員が 3~4 人 1 組の班に分かれて行う。平成 16 年は 30 試料、17 年は 41 試料、18 年は 66 試料をそれぞれ採取した。採取地点の位置は GPS により確認した。狭い谷や木の葉で覆われている地点では GPS による情報が取れず、測定位置を多少ずらさざるを得なかった。

平成 16,17,18 年の試料採取地点を過去の採取地点と共に図 4 に示した。また、採取地点を地形図上にプロットする場合には市販ソフト「カシミール 3D」を利用した。

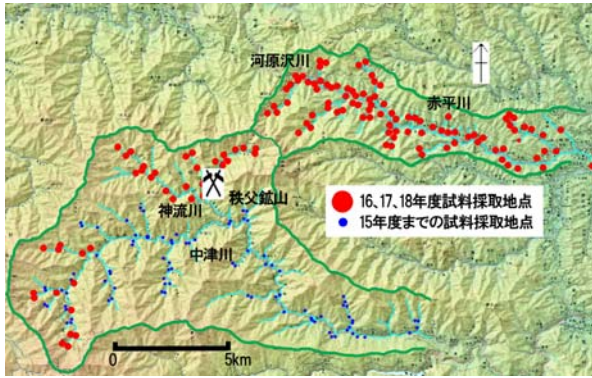


図 4. 試料採取地点



図 5. 試料採取地域の地質図

(埼玉県農林部林務課 (1999) を改変)

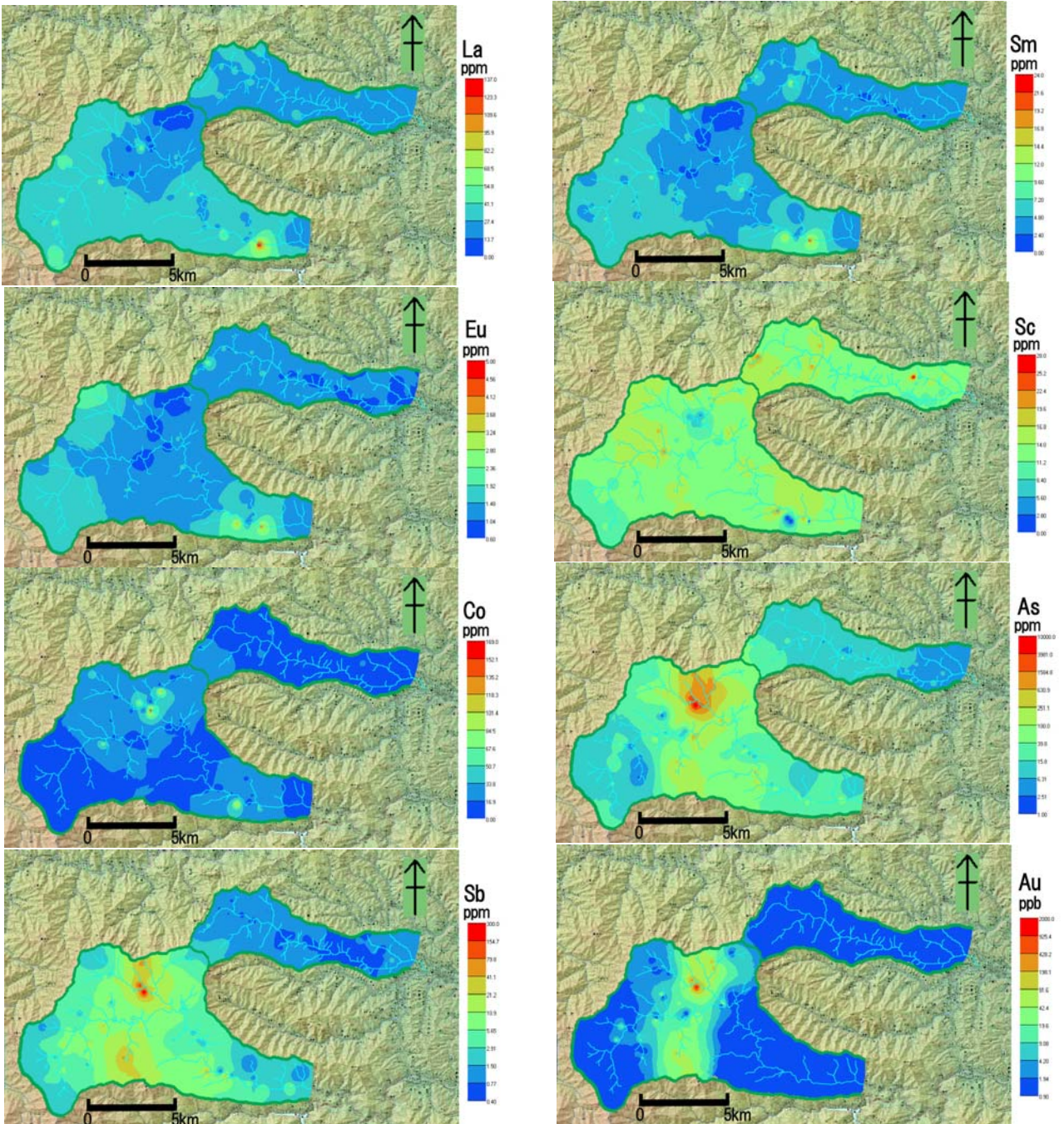


図 6. 荒川上流中津川、神流川、河原沢川、赤平川流域の地球化学図 (La,Sm,Eu,Sc,Co,As,Sb,Au)



採取した試料は帰校後ただちに乾燥作業に入った。大略の分析手順は図 3 の通りである。

#### 4. 分析結果と地球化学図

表 1 に INAA の結果を示した。この 3 年間の結果をもとに、それ以前の結果も含めて地球化学図を作成した。その一部 (La,Sm,Eu,Sc, Co, As,Sb,Au) を図 6 に示した。分析値の地球化学図化には稲吉 (2005) の地球化学図作図プログラムを用いた。

図 5 にこの流域の地質図を示した。

La,Sm,Eu の 3 元素は全体に低濃度でほとんど同じ分布を示す。これはこれら 3 元素は希土類元素で化学的性質がきわめて類似していることによる。Sc は地学的意味では希土類元素ではないが、化学的には類似している。Sc の分布も La,Sm,Eu と類似している。Co は神流川流域でやや濃度が高い。ここの地域は XRF によって得られた Fe の分布と類似している。これは Fe と Co が地球化学的に類似していることによると考えられる。

神流川流域には秩父鉾山があり、かつては金を産出していた。Au の分布を見ると神流川流域に高濃度に分布していることが分かる。これはこの地域に花崗岩が貫入した(図 5)ことによる鉾床作用により形成されたと考えられる。この Au の分布は As,Sb の分布ときわめてよく似ている (図 6 参照)。これら 3 元素は鉾床学の立場からはきわめて類似した行動を取るといわれており、ここでも例外ではないことが分かる。

#### 5. おわりに

本報告では本研究の大きな 3 つの柱のうち、地球化学図に関する部分を示した。INAA の特徴は非破壊のうえに、大きな加熱を受けないので揮発性元素である Hg の分析も可能である。そのため採取した試料を自然乾燥しただけの試料を用いて分析をしている (図 3 参照)。これは INAA の特徴を生かした分析であると考え、これまでのところこの地域では Hg は検出されていない。しかし、As,Sb,Au の分析では大きな威力を発揮していることが分かる。

地球化学図については、今後さらに地域を広げていく予定である。

#### 6. 参考文献

稲吉正実 (2005) 地球化学図作図プログラム.名古屋大学博物館報告 No.21, 51-56.

#### 7. 成果の公表

《国際会議》

1) T. Fukuoka, T. Sato, H. Urano, N. Hayashi, M. Kohno, Y. Fujii and K. Endo(2005) Tephrochronological dating of tephra particles –H15 ice core as a case study. International Field Conference and Workshop on Tephrochronology and volcanism. “Tephra Rash 2005”.

2) T. Fukuoka, Y. Fukushi, N. Hoshi, Y. tazawa and Y. Saito(2006)Development of instrumental neutron activation analysis for  $\mu$  g-size of micrometeorite samples 69<sup>th</sup> Meeting of the Meteoritical Society.

3) Y. Tazawa and T. Fukuoka(2006)Iron spherules with silicate cores and a chondritic aggregate sphere from deep sea sediments.69<sup>th</sup> Meeting.

4) Y. Tazawa, T. Fukuoka, N. Hoshi, Y. Fukushi, Y. Saito, T. Noguchi and T. Yada(2006)Chemical compositions of Antarctic micrometeorites and their types.69<sup>th</sup> Meeting of the Meteoritical Society.

《国内学会》

1) Y. Fukushi, Y. Tazawa, T. Fukuoka, Y. Saito and T. Yada(2004)Chemical composition of individual micrometeorites collected from Antarctic ice. The 28<sup>th</sup> Symposium on Antarctic Meteorites

2) 福士裕輔・福岡孝昭・田澤雄二・斉藤裕子 (2004) 微小宇宙塵試料の機器中性子放射化分析.日本惑星科学会 2004 年秋季講演会

3) Y. Tazawa, T. Fukuoka, Y. Saito, H. Sakurai, Y. Suzuki, T. Noguchi and T. Yada (2005) Classification of Antarctic micrometeorites based

on their abundance patterns. The 29<sup>th</sup> Symposium on Antarctic Meteorites.

4) 福士裕輔・福岡孝昭・田澤雄二・斉藤裕子 (2005) 宇宙塵 1 粒の非破壊多元素分析法開発.2005 年度日本地球化学会第 52 回年会

5) Y. Tazawa, T. Fukuoka, N. Hshi, Y. Fukushi, Y. Saito, T. Noguchi and T. Yada (2006) Chemical composition of Micrometeorites collected from Tottuki Point, Soya Coast, Antarctica. The 30<sup>th</sup> Symposium on Antarctic Meteorites.

6) T. Fukuoka, N. Hoshi, Y. Tazawa, Y. Saito and K. Azuma(2006)Final answer for the origin of glassy spherules collected from water tank of the dome Fuji station. The 30<sup>th</sup>Symposium on Antarctic Meteorites.

7) 星有哉・福岡孝昭・田澤雄二・福士裕輔 (2006) 南極宇宙塵の化学組成.日本惑星科学会 2006 年秋季講演会

8) 新藤智子・福岡孝昭・立正大学宇宙地球化学研究室 (2005) 荒川上流中津川流域の地球化学図.日本地球化学会第 52 回年会.

9) 新藤智子・福岡孝昭・立正大学宇宙地球化学研究室 (2006) 荒川上流中津川・神流川・河原沢川流域の地球化学図.日本地球化学会第 53 回年会.

10) 新藤智子・福岡孝昭・立正大学宇宙地球化学研究室 (2007) 荒川上流中津川・河原沢川・赤平川流域の地球化学図.日本地球化学会第 54 回年会.



## 地圏環境における元素分布・循環の研究 — ヒ素とクロム —

**Geoenvironmental assessment by INAA analysis of chromium and arsenic for a large number of stream sediments**

伊藤知子 (ITOHO Tomoko)<sup>1)</sup>・田中 剛(TANAKA Tsuyoshi)<sup>1)</sup>・南 雅代(MINAMI Masayo)<sup>1)</sup>・山本鋼志(YAMAMOTO Koshi)<sup>1)</sup>・浅原良浩(ASAHARA Yoshihiro)<sup>1)</sup>・三村耕一(MIMURA Koichi)<sup>1)</sup>・竹内 誠(TAKEUCHI Makoto)<sup>1)</sup>・柴田信之介(SHIBATA Shin-nosuke)<sup>1)</sup>・小島 久(KOJIMA Hisashi)<sup>2)</sup>

- 1) 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻, 464-8601 名古屋市千種区不老町  
Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan  
2) 名古屋大学アイソトープ総合センター, 464-8601 名古屋市千種区不老町  
Radioisotope Center, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

**Abstract**

Geochemical map was studied in many institutes for the specific purpose of environmental assessment. Especially in late years, this map is used to discriminate anthropogenic elemental pollution among primary geoenvironmental factors. Where arsenic shows high concentration gold and antimony also shows similar behavior as arsenic in geothermally affected area. High arsenic concentration was found in Mesozoic and Paleozoic area in western part of Tajimi city, Gifu prefecture but gold abundance is not so high on the geothermal area. This study was intended to clarify the behavior of arsenic and gold in the Mesozoic and Paleozoic area, and to clarify controlling factors of arsenic and gold in this area. Ninety-one stream sediments are analyzed by instrumental neutron activation analysis and X-ray fluorescence spectrometry. The results are expressed in geochemical map. Analytical data are treated by factor analysis to find controlling factors of the element in study area. Constituent minerals of the stream sediment samples were examined, to find control factors of arsenic and gold distribution in the Mesozoic and Paleozoic area. Analytical data in the study area examined in referring to three distinctive geology, i.e., clastics area in Mino belt, chert area in Mino belt and Tertiary and Quaternary formation area. Although several sites clastics area in Mino belt have high arsenic concentration between 60ppm and 177ppm, the area generally shows low arsenic concentration. Tertiary and Quaternary formation area has not much notable difference.

Factor analysis shows elemental distribution in this area is controlled by monazite, biotite, zircon, pyroxene, feldspar and material including cobalt and arsenic. Monazite, pyroxene and potassium feldspar control the elemental distribution in Mesozoic and Paleozoic area. Arsenic and gold in the study area doesn't show similar correlation each other as is Tsugu region. This indicates that the factor controlling arsenic and gold distribution in the area is different from the factor of Tsugu region. Minerals that show high arsenic concentrations in the Mesozoic and Paleozoic formation area are prospected a kind of pyrite with red or black features. These minerals analyzed by INAA, show high arsenic concentration but not for gold.

These fact indicate that arsenic concentration in this Mesozoic and Paleozoic area have relatively low concentration, but high arsenic concentration leastways in the area is shown including arsenic minerals in sedimentary rocks. Arsenic and gold are indicated have different carrier, arsenic have high concentration although arsenic shows low concentration in this study area.

## 1. はじめに

地球化学図は、古くから鉱床の探査に使用されてきた(西山, 1991)。近年になり、分析機器の進歩により、多試料中の多元素が迅速に分析できるようになった。そのために、迅速な対処が必要な土壌汚染の評価などの基礎資料となる環境評価を目的とした地球化学図の作成が進んだ。地球化学図は、人為汚染による元素濃集とバックグラウンドである本来の地質的要因を区別することを期待されており、環境基盤図として使用されている。

ヨーロッパでも、全土での地球化学図が作成されている(例えばWebb et al., 1978, Fauth et al., 1985, Haslam et al., 2000など)。また、日本では、産業技術総合研究所(今井ほか, 2004)を始めとして様々な機関で広範囲の地球化学図が作成されている。(例えば、椎川ほか, 1984, 太田ほか, 2002)

愛知県での地球化学図は、東部や北東部、瀬戸市のものが局的に作成されている。その中でも、戸上ほか(1997)は愛知県北東部・津具地方の地球化学図を作成している。戸上らは、地球化学図のデータに因子分析を適用し、熱水活動に関わる金・ヒ素・アンチモン・亜鉛・セシウム、銅などの元素が金鉱床周辺で高濃度を持つことを示した。

ヒ素が他の地点より高い濃度の場合、金も同様の傾向を示すことはよく知られている。しかしながら、名古屋大学地球化学講座で作成された地球化学図(2003)では、岐阜県多治見市西方でヒ素が他の地点より高濃度にも関わらず、金はほとんど検出されなかった。そこは、中・古生層分布地域であり、これまで研究された地域とは異なった元素の挙動があることが推測される。

地殻にヒ素は、平均約1.7mg/kg含まれている(文献)。日本の表層地殻の平均は1.3~10.1ppmであり(Togashi et al., 2000)、アメリカ合衆国の河床堆積物・土壌中では約5~8mg/kgで、平均7.4mg/kgである(Gilpin et al., 2006)。また、ヒ素の濃集は母岩の鉱物の形態や、風化環境により大きく異なる。硫化物や硫酸化合物、特に硫酸鉄鉱物に含まれていることが多い。珪酸塩では、 $As^{3+}$ によって $Fe^{3+}$ と $Al^{3+}$ が置換され、マグマから生じた初生の造山鉱物に組み込まれる。 $AsO_4^{3-}$ は $PO_4^{3-}$ などの陰イオンに類似しているために、 $As^{5+}$ はアパタイトなどのような磷酸石の中の $P^{5+}$ と置換し、磷酸塩に濃集する(Haslam et al., 2000)。ヒ素は火成岩の中に特に豊富に含まれているというわけではない(Haslam et al., 2000)。しかし、熱水活動の結果、豊富になる傾向が見られる。また、高いヒ素の異常は、浅熱水・中熱水金鉱床の特色と共通している(戸上ほか, 1997)。堆積岩においてヒ素は、泥・沈殿物・硫化物・有機物や二次鉱物である鉄酸化物の存在する所に濃集している。ヒ素は粘土部分や含水した酸化鉄や酸化マンガン・硫化化合物や磷酸塩に強く吸着されているので

鉄マンガンノジュールや類似した堆積物に濃集している。また、 $As_2O_3$ や $As_2O_5$ は酸性の水に穏やかに溶ける。しかし、硫化物・硫酸塩からはヒ素が遊離しにくい(Haslam et al., 2000)。また、ヒ素は、粗粒堆積物に比べ、細粒堆積物に濃集することが知られている(寺島ほか, 1993)。

本研究では、本調査地域におけるヒ素と金の濃度を規定する要因を考察するとともに、中・古生層におけるヒ素と金を中心とした元素の挙動を知ることを目的とした。

## 2. 調査地域

### 2.1 調査範囲

これまでに名古屋大学地球化学講座で調査された地域に隣接し、中・古生層の分布する愛知県北部から岐阜県南部にかけての東西約15km、南北約10kmを調査地域とした。本研究地域は、庄内川の上流域である土岐川に流れ込む河川と、人工池である入鹿池に流れ込む五条川の集水域である。五条川流域にはキャンプ場、そのほかの地域には住宅地・建造物・ゴルフ場が多く点在する。特に、第三紀・第四紀層分布地域には住宅地・工場が多い。また、入鹿池東と春日井市南部にそれぞれ土砂採掘所が存在する。また、多治見市北部から可児市南部には工業団地があり、その他の場所にも工場が点在している。本調査地域及び試料採取地点をFig.1に示す。

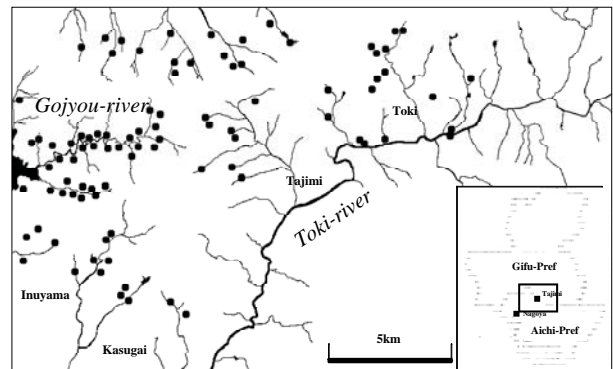


Fig. 1 Study area and sampling sites of stream sediments. Ninety-one samples were collected in the area of 15km×10km.

### 2.2 地質

調査地域の西部と北部の一部に、中・古生層である美濃帯砕層岩・チャートが分布している。それ以外の地域には海成層である中新世の瑞浪層群及び湖成層である第三紀鮮新世の瀬戸層群およびが分布している。瑞浪層群は砂岩・泥岩、瀬戸層群は砂礫層を主体とし、少量の粘土や火山灰を含む(日本地質学会, 2005)。また、多治見市では陶土の採掘が行われている。また、第四紀完新世・更新世の沖積層や砕層岩層が多治見市・土岐市の中心部周辺に分布している。本調査地域の地質図をFig.2に示す。

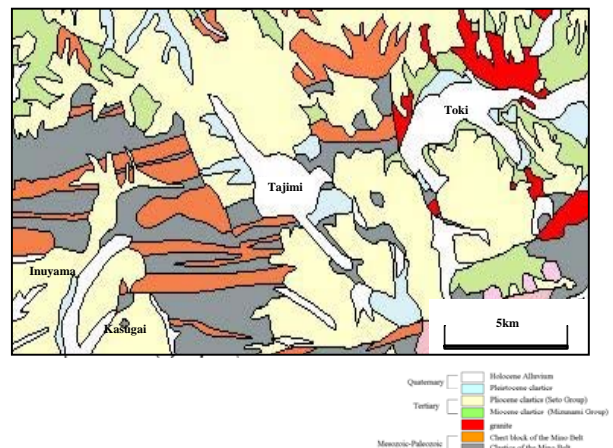


Fig. 2 Geology in this study area.

Compiled after geological map by Geological Survey of Japan.

### 3. 試料と分析法

#### 3.1 試料

##### 3.1.1 試料の採取

地球化学図を作成するための分析試料には、土壌(Kadunas et al., 1999), 湖沼堆積物(Kadunas et al., 1999), 氷河堆積物(Bolviken et al., 1986), 更には地下水(Slowansk, M.Sc., 1997), 雪塵・雪解け水(Kadunas et al., 1999)などが用いられている。しかしながら、これらの試料にはそれぞれ問題がある。岩石や土壌は場所に依存する不均質性が大きいと考えられる。また、地下水・湖沼堆積物・氷河堆積物は、本研究地域では採取することが困難である。そこで、土地所有権の問題が無く、地域代表性が高く、均質的である河床堆積物を用いた。河床堆積物の均質性については、3.3.2で詳しく述べる。試料採取は伊藤ほか(1991)と同様の手法で行った。河床堆積物は、現地の流水を使い、80メッシュの篩に通し、粒径180 $\mu$ m以下の粒子を集めた。流れの速いところには重鉱物、遅いところには軽鉱物がたまりやすい。また、流速により、酸化還元状態が異なる。そのために、極端に流れの早いところや、よどんでいる地点は避けて、試料採取した。

また、地球化学図の描写のためには、試料を地理的にできるだけ均等な分布になるよう採取することが望ましい。本研究での試料採取は、できるだけ均等に採取したが、2.1に述べたように住宅や工場が多い。それらの近隣では、三面工事の行われている地点が多数あった。そのような地点では、工事のなされていない上流に遡って採取した。しかしながら、それでも工事がなされている場合は、堆積物が多く堆積しているところで採取した。また、河川の合流点では、隣の河川からの汚染がないように、数十m遡った地点で採取した。また、河川横の崖崩れが起こっており、特定の土砂が河川に流れ込んでいる地点は避けた。約150km<sup>2</sup>の範囲内で、91地点で試料を採取した。

##### 3.1.2 分析試料

採取した試料は、実験室に持ち帰り揮発しやすい元素を失わないように40°Cで乾燥させた。また、均質性を高めるためにメノウ製のボールミルで30分程度粉碎し、これを分析試料とした。

河床堆積物を構成する鉱物の分析を目的とした鉱物分離用の試料として、やや粗い粒子を含む350 $\mu$ m以下の河床堆積物を採取した。上記の試料と同様に40°Cで乾燥させたのち、250 $\mu$ m, 180 $\mu$ m, 150 $\mu$ m, 125 $\mu$ m, 75 $\mu$ m, 38 $\mu$ m, 25 $\mu$ mのふるいを使って8つの粒度別フラクションに分離した。そのうち、340~250 $\mu$ m, 250~180 $\mu$ mに分画された量の多い7試料は、アイソダイナミックセパレータを用いて強磁性のものを取り除いた。それらの試料と、UI46地点で採取した1mm~180 $\mu$ mの試料について、ヨウ化メチレンで比重が3.211以上の鉱物を分離した。各フラクションは実体顕微鏡下で、ヒ素を含む可能性の高い非珪酸塩質の不透明鉱物3種類、①黒光りしている鉱物②赤い鉱物③黒い鉱物をハンドピックによりそれぞれ数十個~数百個集めた。これらの鉱物は①黄鉄鉱②黄鉄鉱に鉄がコーティングされた鉱物③黄鉄鉱を含む様々な鉱物と鑑定された。

#### 3.2 分析

測定は、中性子放射化分析(上岡・田中, 1989, 柴田ほか, 2001)と蛍光X線分析(杉崎ほか, 1977, 山本ほか, 2000)によって行った。

中性子放射化分析(INAA)では、河川堆積物約125mgをポリエチレン袋に2重に封入し、日本原子力開発機構のJRR-3気送管で中性子を5分間照射した。標準物質には地質調査所のJB-1aを使用した。ヒ素や金などの、JB-1a中に乏しい元素は、濾紙に含ませた試薬を標準物質として用いた。また、ハンドピックした鉱物試料は、石英管に封入し、JRR-4 Sパイプで中性子を6時間照射した。照射後の試料の $\gamma$ 線を、名古屋大学アイソトープ総合センターのGe半導体検出器で6日後と約1ヵ月後の2回定量した。測定結果が2回得られた時は、荷重平均データを用いた。半減期より、ナトリウム・カリウム・ヒ素・ルビジウム・バリウム・ランタン・サマリウム・ジスプロシウム・イッテルビウム・ルテチウム・タングステン・レニウム・金・ウランは一回目、クロム・鉄・コバルト・亜鉛・セレン・ストロンチウム・ジルコニウム・アンチモン・セシウム・セリウム・ユーロピウム・テルビウム・ツリウム・ハフニウム・タンタル・トリウムは2回目の測定結果が好ましいと考えられる。しかしながら、金・レニウムは、2回目に真の値ではない架空の測定値が出てくるので、これらの元素は1回目の分析結果のみを用いた。

蛍光X線分析(XRF)では、主成分元素10元素を定量した。有機物などを取り除くために1000°Cで強熱減量した河川堆積物0.7gに、四ホウ酸リチウムを6.0gの割合で混ぜ合わせた。その混合粉末を、1050°Cで熱し、ガラスビードを作成した。それを、島津蛍光X線分析装置SXF-1200を用いて分析を行った。但し、試料量の少ないVI10については、必要量に足りなかったことから、XRFによる分析は行わなかった。

分析値は、別途公表をおこなう。

#### 3.3 分析値の吟味

##### 3.3.1 中性子放射化分析(INAA)と蛍光X線分析(XRF)による分析結果の比較

鉄・ナトリウム・カリウムの3元素は、INAAとXRFの両手法で測定されている。どちらがより確かな濃度分布を示すか考察した。3元素についてINAAとXRFによる分析データの比較図をFig.3(a)~(c)に示す。この2つの方法による分析値を比較すると、鉄・ナトリウムは2つの手法間での違いが少ない。測定結果が、鉄の含有量の10%程度までは、INAA、XRFともに、ほぼ一致。鉄は、XRFにおいて、高濃度になるにつれて検量線作成域を超えるため、確度が低くなると考えられる。しかし、そのような試料の数は少なく、ここでは、試料量の多いXRFのデータを採用するのが考えられる。同様に、河床堆積物中のナトリウムは、岩石試料や海洋試料と比較して含有量が少ないため(0.03~1%)に、XRFでは確度が低くなる傾向が見られる。INAAでは、0.03~1%の含有量でも、一回目の測定で、<sup>24</sup>Naの十分な強度が得られるので、精度が高い。逆に、カリウムはINAAでは強度が小さく、ピークを見ることが難しい。そのために、INAAではデータが大きくばらつく。そこで、今回は、双方の測定値を参考に、ナトリウムはINAA、鉄・カリウムはXRFにより得られたデータを採用した。

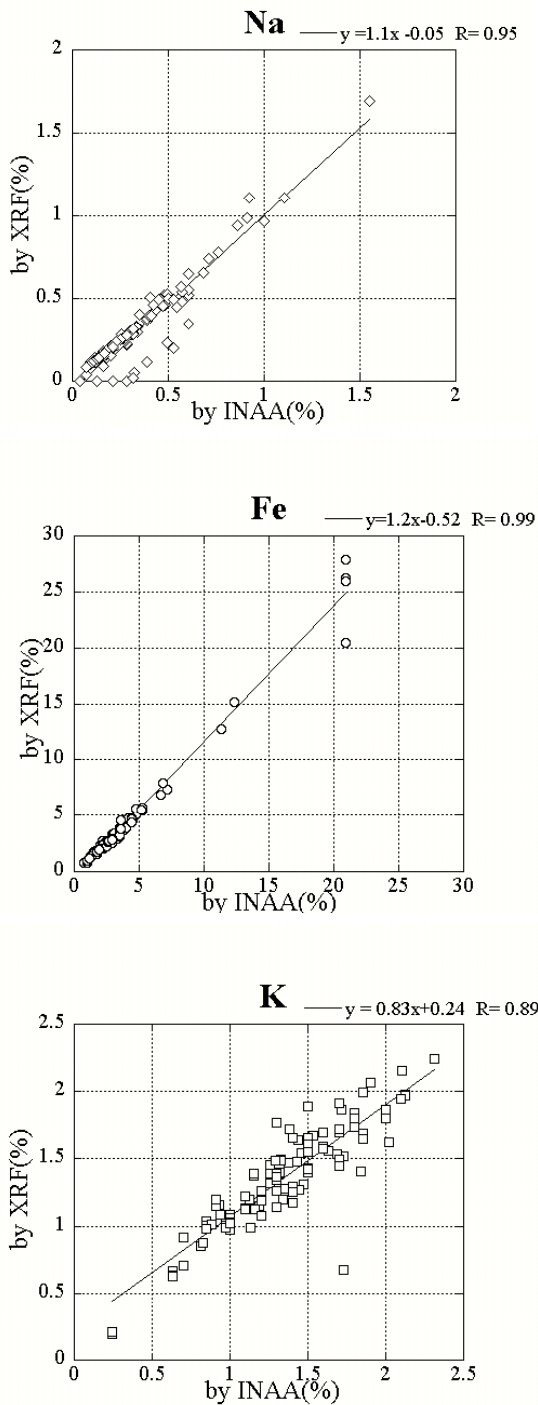


Fig. 3 Comparison of analytical data for Fe, Na and K with INAA and XRF.

### 3.3.2 試料の均質性・分析の確度

地球化学図のデータを使用する上で、分析誤差とともに考慮しなくてはならないのが試料の地域代表性である。それには①同一地点で採取した試料の

組成変動②保存瓶中の不均質性による組成変動がある。

柴田ほか(2001)は、INAAによって、BCR-1を標準試料としてJB-1aを多数回分析した。柴田らは、その結果を推奨値と比較したところ、ナトリウム・スカンジウム・鉄・コバルト・ランタン・セリウム・サマリウム・ユーロピウム・イッテルビウム・ルテチウム・ハフニウム・タンタル・トリウムは±5%以内、クロム・亜鉛・セシウム・バリウム・ネオジム・テルビウム・ウランは±10%以内の精度・確度で分析可能であると述べている。これが、分析誤差を表す。

また、田中ほか(1995)は同じ地点で、多数回河床堆積物試料を採取、分析した。その結果、同じ地点での変動は、チタンは±100%、ナトリウム・カリウム・ニッケルは±20%、その他の元素においては±50%程度であった。したがって、その変動幅を超える違いについては真の違いであると言える。Minami et al. (2005)は、同一地点において1994年から2004年まで各年度で複数回採取した試料をXRFにおいて再測定した。その結果、チタンやリンも同様に±20%の範囲でばらつきがあることを示した。

本研究での試料は1地点1試料であることから、保存瓶中の不均質性を見ることを目的とした。加えて、測定結果には測定誤差も含まれていることから、このデータは、保存瓶中の不均質性と測定誤差を合わせたばらつきを見ていると考えられる。同一サンプル瓶中から5回はかりとり、分析したデータの平均値と分析値に対する変動をFig.4に示す。

亜鉛・セレン・ルビジウム・アンチモン・セシウム・ネオジム・サマリウム・ジスプロシウム・ツリウム・トリウム・タンタル・タングステン・レニウム・金は試料によって大きくばらつく。特にルビジウムは、±50%の変動があった。これは、不均質性と、試料に含まれている各元素の少なさが大きな変動の原因と考えられる。放射化されにくい元素は、含有量が低ければ、さらに変動が大きくなる。しかしながら、そのほかの元素は±10%以内の誤差であった。したがって、これらの変動と誤差を明確にし、化学組成の違いを解釈する必要があると考えられる。

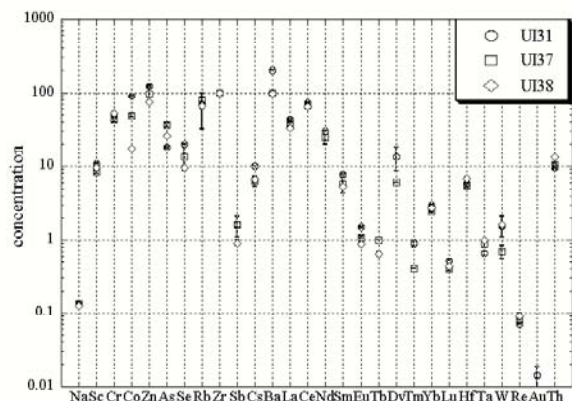


Fig. 4 Concentrate fluctuation of repetition analyses in a single sample bottle.

x: elements, y:concentration except Na(ppm), Na(%). This figure shows average values and variations.

## 4. 結果・考察

### 4.1 地球化学図及び地質に伴う元素濃度の相違

地球化学図の描画には、稲吉(2005)の地球化学図プログラムを用いた。本研究地域でのヒ素・金・主成分元素の地球化学図を、Fig.5に示す。

本研究では、調査地域の地質を美濃帯砕屑岩分布地域、美濃帯チャート分布地域、第三紀・第四紀層分布地域の3地域に分け、議論を進める。また、その議論では、絶対値ではなく相対的に比較を行った。

美濃帯砕屑岩地域では、美濃帯チャート地域と比較するとナトリウム・コバルト・亜鉛・タングステン・金・ケイ素が低く、チタン・マグネシウムは高い濃度を示す。また、第三紀・第四紀層地域と比較すると、ナトリウム・クロム・アンチモン・ルテチウム・ヒ素・カルシウム・リンは低い濃度を示す。特に金は、0.006~0.014ppmであり、第三紀・第四紀層地域のように、0.1ppm以上の高い値は見られなかった。ヒ素は第三紀・第四紀層分布地域と比べ、比較的低濃度の地点が多いが、顕著な違いは見られない。美濃帯チャート地域では、第三紀・第四紀層地域に比べ、コバルト・タングステン・マンガン・ケイ素が高い濃度を示す。

これら3つの地質分布地域のうち、美濃帯チャート地域では、他の地域に比べ濃度が比較的大きくばらついている。また、希土類元素は、地質による違いはあまり見出しきれない。

中・古生層は、第三紀・第四紀層に比べ、より古い地層であるために、風化により溶脱しやすい元素は、年月をかけて既に河川中に流出していると考えられる。その結果、溶脱しやすい元素は濃度がより低くなったと考えられる。同様に、溶脱しにくい元素は、河川堆積物中により多く残留している可能性があると考えられる。しかしながら、これらのデータからは、定量的な議論を行うことができなかった。

### 4.2 因子分析

Gilpin R. et al. (2006)は、約4000試料のデータを non-parametric法を用い補正を行い、地球化学図の濃度分布を決定した。また Siegel-Tukey Testを用い、全サンプルのうち、濃度が、主にどの範囲に分布しているかを記号で表し、解釈を行っている。しかしながら、本研究ではそれらに比べて、検討に加え得る試料数が少なく、これらの数値解析はできなかった。本研究では、因子分析を用い、解釈を行った。因子分析は多変量のデータによって表される変動をより少数の、基本的、仮説的変動によって指標の単純化を図るものである。本研究では、北関東の地球化学図(上岡ほか, 1991)や津具地方(戸上ほか, 1997)で用いられたものと同様に因子数は6とし、バリマックス法で軸を直交回転させ、補正を行った。因子は、因子負荷量・因子得点分布を元に解釈した。しかしながら、本研究では試料数が少ないので、寄与率の小さい第五因子以下は、信頼度が低いと考えられる。各因子の因子負荷量をFig.6に、因子得点分布をFig.7に示す。

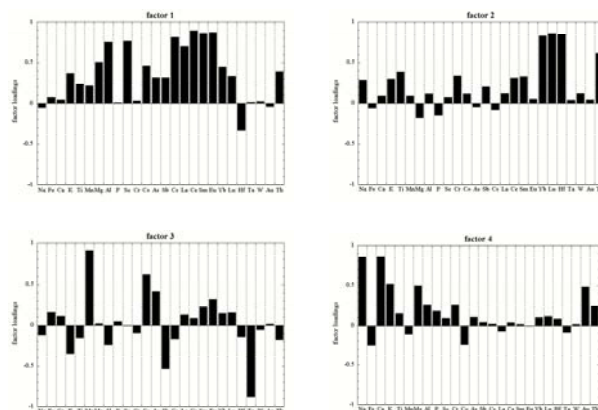


Fig.6 Factor loadings of analysis data in all sampling site.

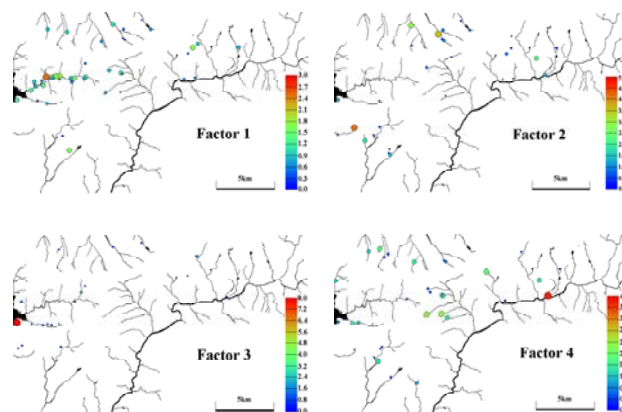


Fig.7 Distribution of factor score.

#### 【第一因子】

第一因子は、ランタン・セリウム・サマリウム・ユーロピウムなどの軽希土類元素・スカンジウム・トリウム・カリウム・マグネシウム・アルミニウム・セシウム等への寄与が大きい。寄与率は、23.4%である。因子得点は、中・古生層分布地域に高得点域があり、この地域におけるそれらの元素の規定要因であると考えられる。第一因子は、モナザイトと黒雲母だと考えられる。また、ヒ素の因子負荷量はやや高いが、金は無いと考えられる。

#### 【第二因子】

第二因子はハフニウム・テルビウム・ルテチウム・トリウムの寄与が大きい。寄与率は12.9%で、ほとんどが第三紀・第四紀層で高い因子得点を示す。これは、ジルコンを表す因子だと考えられる。また、ヒ素と金の因子負荷量はともに非常に少ない。

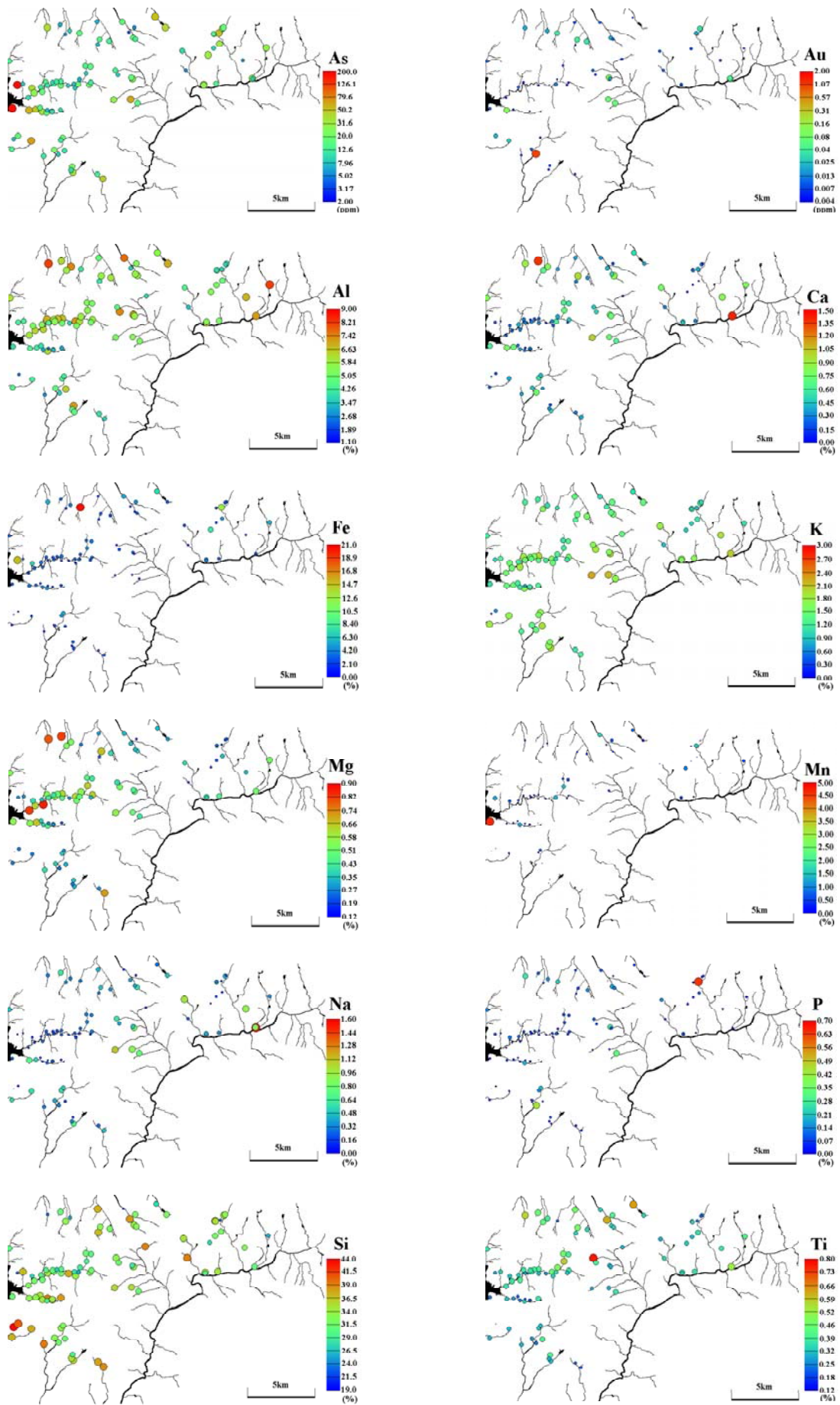


Fig.5 Geochemical map in this study areas.

【第三因子】

第三因子は、マンガン・コバルト・ヒ素の寄与が大きい。寄与率は11.6%である。因子得点は、中・古生層分布地域に高得点域が集中している。そのため、この第三因子も本研究地域の主な規定要因であると考えられる。また、鉱物であると特定するのは難しい。そのため、これはコバルトとヒ素を含む物質であると考えられる。また、第一因子と同様に、ヒ素の因子負荷量はやや高いが、金は無いと考えられる。

【第四因子】

第四因子は、ナトリウム・カルシウム・カリウム・マグネシウムの寄与が大きい。寄与率は10.2%である。因子得点の分布は、中・古生層と第三紀・第四紀層の間では違いが見られない。この因子は長石類を表す因子だと考えられる。金の因子負荷量は高いが、ヒ素はほぼ無いと考えられる。

中・古生層は、堆積層であり、変成作用を受けない限り、その堆積層中に存在する鉱物そのものが河床堆積物の濃度に影響を及ぼすと考えられる。因子分析の結果より、本研究地域においてはヒ素と金の規定要因は異なることが示された。また、ヒ素は第一因子と第三因子を構成する元素、金は第四因子を構成する元素と同様の挙動をする可能性が示唆された。

4.3 河川堆積物における粒径別の化学組成変化

今井(1986)は、粒径別に分けた河川堆積物試料中の化学組成がどのように変化するか調べた。ICP-AESを用いた分析の結果、細粒の試料になるほど銅・鉛・亜鉛・クロムで明確な濃縮傾向を示すことがわかった。またコバルトは各粒度であまり変化が無いと述べている。

本研究ではINAAを用いて粒度別の元素分析を行った。分析結果をFig.8に示す。

その結果、ほとんどの微量元素で細粒になるほど濃集する傾向が見られた。これは、SiやAlなどの主要化学成分は石英や長石などの粗流な鉱物を形成し、粗粒部分に濃集しているが、ここで分析された微量元素は微小な不透明鉱物や鉱物粒界の細粒部分に濃集しており、細粒フラクションほど細粒部分が多くなることによると考えられる。この分析データに粒径ごとの重量の割合をかけると、この鉱物試料の全体の濃度を知ることができる。その結果、ボールミルで粉碎し分析した試料に比べ低い濃度であった。実際に地球化学図として分析している試料は、比較的細かな粒子まで十分に沈めた試料が採集されたことによると推測される。また、重鉱物・軽鉱物以外にも、細粒フラクションの多い地点で試料を採取すると、濃度が相対的に高くなると考えられる。しかしながら、試料全体の重量に対してもっとも細粒な部分の重量は全体の1%以下であるため、それほど分析結果への影響は少ない。

ハフニウムは、最も細粒の25  $\mu$  m以下の粒径ではなく、38~25  $\mu$  mの粒径部分に高い濃集が見られた(Fig.8)。ハフニウムはジルコンなどの鉱物に含まれるので、この地域のジルコンは38~25  $\mu$  mの粒径が卓越しており、河床堆積物として堆積したと考えられる。

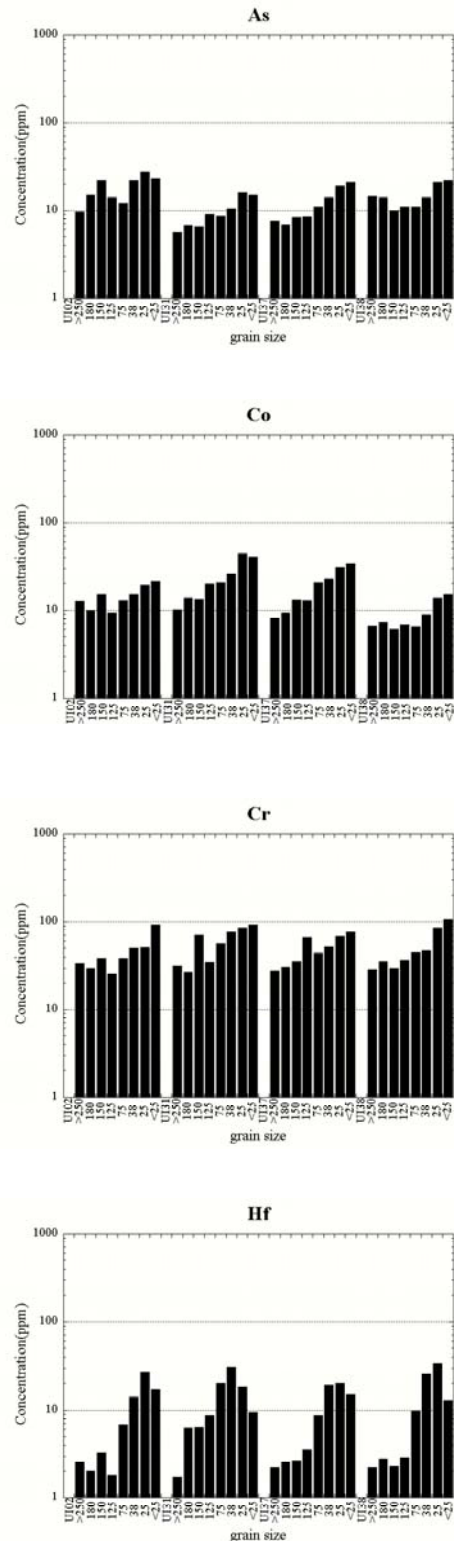


Fig.8 Concentration on comparing minerals.

#### 4.4 ヒ素を含む鉱物について

中・古生層のバックグラウンドを明確に表すと考えられる五条川流域の地点の中でヒ素が比較的高い濃度を示す地点で試料を採取した。3.1.2に示した手法でヒ素を含む可能性が高い鉱物を分離・分析した。鉱物別の分析結果をFig.9に示した。

(a)光沢を持つ黒色鉱物：鉱物の外見から黄鉄鉱と鑑定されたものに準じ、同じ外観をもつ鉱物をハンドピックしたもの

ヒ素はさほど多くなく、100ppm以内にあり、最も高いヒ素の濃度は78.4ppmである。金は2地点で検出された。しかしながら、そのほかの試料では検出限界0.39ppm以下であった。また、鉄が26.3~40.8%を示した。このことから、この鉱物は黄鉄鉱及び輝石などの不純物が付着したものと推測される。

(b)赤褐色鉱物：(a)の黄鉄鉱に類するが、表面が赤褐色を示すもの

ヒ素は、92.8ppm~540ppmの高い濃度を示している。また、金も4地点で検出されており、0.09~1.69ppmと比較的高い。また、鉄は26.6~45.3%を示した。1地点を除く4地点の鉄濃度は、(a)の鉱物に比べ高くなっている。これは、黄鉄鉱にヒ素と鉄が吸着された鉱物だと考えられる。

(c)黒色鉱物

ヒ素は1地点で901ppmという高濃度を示した。しかしながら、他の4地点では32.7~123ppmと比較的低い濃度であった。また、ヒ素の濃度が最も高い地点では、金が2.1ppm検出された。金はこの地点を入れた2地点を入れた2地点を除き、そのほかの鉱物では検出限界以下であった。鉄濃度は13.6~44.8%とばらつきが大きいことから、様々な鉱物が採取されたと考えられる。

粉砕した河床堆積物の分析結果でヒ素が高濃度を示す地点ではヒ素を高濃度で含む黄鉄鉱などの不透明鉱物が存在することが確認できた。このことから、ヒ素は、本来の地質的要因に加え、ヒ素を含む特定の鉱物の存在の多少がヒ素の規定要因になっていると考えられる。また、多くは高濃度のFe・Crを伴う。そのために、黄鉄鉱、もしくは鉄酸化物が生成し、その表面に固着・沈殿している可能性も示唆される。

しかしながら、これらの鉱物は、全体の重量の1%以下である。そのために、As全体の濃度は、標準的な濃度、もしくは少し高い程度にしかならない。また、鉱物により、全体の濃度が高くなるためには、非常に多量の鉱物、もしくは細粒になった鉱物が多量に入っていることが原因だと考えられる。

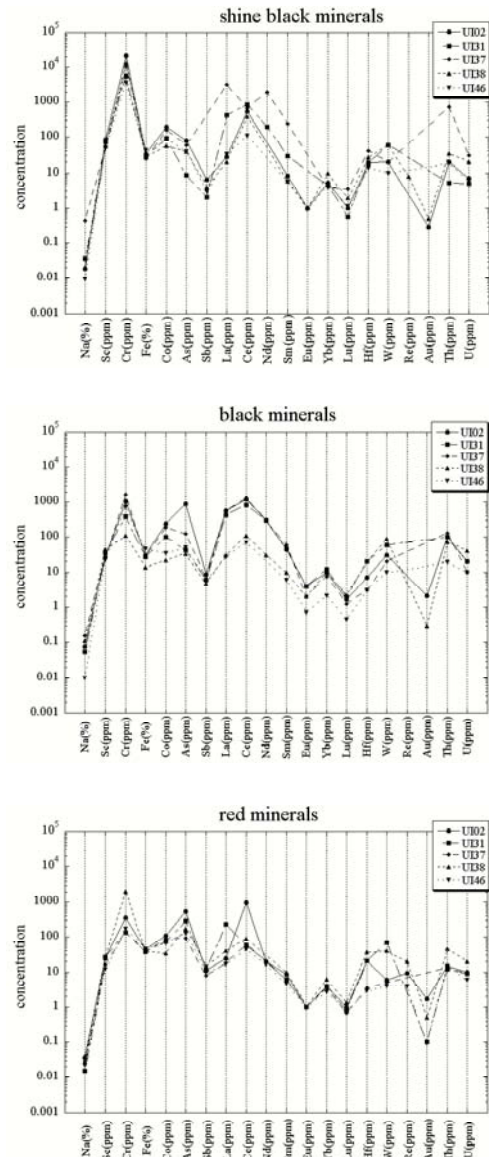


Fig.9 Concentrate fluctuation of repetition analyses in these minerals.



## 5. まとめ

近年、地球化学図は環境基盤図として用いられつつあり、土壌汚染など環境問題の評価に大きな役割を担っている。本研究では、愛知県北部・岐阜県南部の中・古生層分布地域における化学的バックグラウンドを知り、ヒ素と金をはじめとする元素の挙動を調査し、考察した。その結果、風化に強いと考えられる元素が河床堆積物中に残留し、弱い元素は、河川水中に溶出したことが、河川堆積物中の主要化学成分濃度が変化する一因だと考えられる。

また、因子分析を行い、元素存在度を規定する因子を推定した。抽出された因子は、モナザイト、黒雲母、ジルコン、コバルトとヒ素を含む物質、長石類に対応すると考えられる。また、本研究地域のヒ素と金の規定要因は異なることがわかった。その規定要因を特定するために、粒径別分析及び鉱物分離して分析を行った。その結果、細粒になるほどほとんどの微量元素で濃集傾向が見られた。これは、主成分元素が粗粒部分に含まれるため、細粒部分に

は、微量元素が濃集することがわかった。また、Hfに関しては、その傾向にあてはまらず、その元素を多く含む鉱物の粒径で、特定の元素の濃縮が進むことが推測できた。

ヒ素が多く含まれている地点の不透明鉱物をハンドピックし、①黒光りしている鉱物②赤い鉱物③黒い鉱物を見ることができた。また、これらの中性子放射化分析で定量したところ、特に②には高濃度のヒ素を含むことがわかった。

以上より、本研究地方の中・古生層におけるヒ素は、比較的低濃度な地点が多く、第三紀・第四紀層と比べ、大きな違いは見ることができなかった。本研究地域においてヒ素が高濃度であるのは河川堆積物中に含まれる上記の3鉱物を含むことによって、高濃度のヒ素を伴うようになったと考えられる。また、ヒ素と金の規定要因は異なると考えられるため、本調査地域では、ヒ素が低濃度であっても金が高濃度を示すことがわかった。

## 6. 参考文献

Barbara Slowanska, M.Sc., ed. (1997) *Geology for environmental protection and territorial planning in the Polish-Lithuanian cross-border area*. Polish Geological Institute Geological Survey of Lithuania. Lithuanian Institute of Geology.

B. Bolviken, J. Bergstrom, A. Bjorklund, M. Kanti, P. Lehmuspelt, T. Lindholm, J. Magnusson, R. T. Ottesen, A. Steenfelt, T. Volden. (1980-1986) *Geochemical atlas of northern Fennoscandia*. The geological Surveys of Finland, Norway, and Sweden in cooperation with the Swedish geological company and Geological survey of Greenland.

Fauth, H., Hindel, R., Siewer, U., Zinner, J. (1985) *Geochemisch ATLAS Bundesrepublik Deutschland*. Institute of Geoscience and Natural resource.

名古屋大学(2002) 地球化学図カレンダー2003 Graduate School of Environmental Studies, pp.12.

Gilpin R. Robinson Jr., Joseph D. Ayotte (2006) *The influence of geology and land use on arsenic in stream sediments and ground waters in New England, USA*. *Applied Geochemistry*, 21, 1482-1497.

H.W. Haslam edit (2000) *Regional geochemistry of Wales and part of west-central England: stream sediment and soil*. *British Geological Survey*, 42-43

今井登 (1987) *Analysis stream sediment by inductive coupling plasma emission spectrometry*. *分析化学*, 36, T41-45

今井登・寺島滋・太田充恒・御子柴真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井豊・上岡晃 (2004) *日本の地球化学図*. 地質調査総合センター

稲吉正実 (2005) *地球化学図プログラム* 名古屋大学博物館報告, 21, 51-56.

伊藤司郎, 上岡晃, 田中剛, 富樫茂子, 今井登, 金井豊, 寺島茂, 宇都浩三, 岡井貴司, 氏家真澄, 柴田賢, 神谷雅晴, 佐藤興平, 坂本亨, 安藤厚 (1991) *地球化学アトラス - 北関東 - 地質調査所*

上岡晃, 田中剛, 伊藤司郎, 今井登 (1991) *元素の地表分布パターンとその解析 - 北関東の地球化学図* 地球化学, 25, 81-99.

上岡晃, 田中剛 (1989) *機器中性子放射化分析による地質試料の分析とその問題点 - 地質調査所岩石標準試料による検討* - 地質学雑誌, 95, 835-850.

Minami, M., Tanaka, T., Yamamoto, K., Mimura, K., Asahara, Y., Takeuchi, M., Yoshida, H., Yogo, S. (2005) *Database for geochemical mapping of the northeastern areas of Aichi Prefecture, central Japan - XRF major elements data of stream sediments collected in 1994 to 2004* - *The Journal of earth and planetary sciences Nagoya University*. 52, 25-67.

太田充恒・今井登・岡井貴司・遠藤秀典・石井武政・田口雄作・上岡晃・御子柴 (氏家) 真澄・寺島滋 (2003) *地球化学図を用いた仙台市周辺地域の元素挙動の解明と環境評価*. *地球科学*, 57, 61-72.

太田充恒・今井登・岡井貴司・遠藤秀典・川辺禎久・石井武政・田口雄作・上岡晃 (2002) *山形市周辺地域における元素分布の特徴について - 山形盆地南部地域の地球化学図* - *地球化学*, 36, 109-125.

柴田信之介, 田中剛, 南雅代, 仙田量子, 武邊勝道, 加地拓哉, 近藤正史, 織田周平, 林隆正, 西澤邦秀, 小島久 (2001) *名古屋大学アイソトープ総合センターに設置されたγ線自動測定・解析システムによる地質試料の中性子放射線分析手順と分析精度* 名古屋大学博物館報告, 17, 15-32.

椎川誠, 金山道雄, 滝沢行雄 (1984) *秋田県の地球化学図* 秋田大学教育学部地学教室, pp.29

杉崎隆一, 下村孝行, 安東和人 (1977) *蛍光X線による珪酸塩岩石の主成分元素の自動分析* 地質学雑誌, 11, 725-733.

田中剛, 川邊岩夫, 山本鋼志, 岩森光, 平原靖大, 三村耕一, 浅原良浩, 伊藤貴盛, 米澤千夏, ドラグシャヌ クリスチャン, 神田聡, 清水乙彦, 林正人, 三浦典子, 青木浩, 太田充恒, 戸上薫, 鳥海貴弘, 松村陽子, 榎原智康, 谷水雅治, 水谷嘉一, 宮永直澄, 村山正樹, 大森扶美子

(1995) 愛知県瀬戸市周辺における河川堆積物中の元素分布と地圏評価の試み. 地球化学, 29, 113-125.

寺島茂, 今井登, 片山肇, 中島健, 池原研 (1993) 富山湾~新潟沖海底堆積物におけるヒ素の地球化学的挙動 地質調査所月報, 44(11), p.669-683

日本地質学会(2005) 日本地方地質誌 中部地方 p.92-105, p.214-219, p.486-487

戸上薫, 田中剛, 岩森光(1997) 愛知県北東部津具地域の元素濃度分布とその規定要因 資源地質, 47(6), 305-318.

V.Kadunas, R.Budavicius, V.Gregoraukiene, V.Katina s, E.Kliaugiene, A.Radzevicius, R.Tetaskevicius.(1999) Geochemical atlas of Lithuania. Vilnius. 45-46.

Webb, J.S., Thornton, I., Thompson, M., Howarth, R.J., Lowenstein, P.L.(1978) The Wolfson Geochemical Atlas of England and Wales. Oxford Univ. Press

山本鋼志, 田中剛, 川邊岩夫, 岩森光, 平原靖大, 浅原良浩, 金奎漢, RICHARDSON Chris, 伊藤貴盛, DRAGUSANU Cristian, 三浦典子, 青木浩, 太田充恒, 榊原智康, 谷水雅治, 水谷嘉一, 宮永直澄, 村山正樹, 仙田量子, 高柳幸央, 井上祐介, 川崎啓介, 高木真理, 根布悟志, 稲吉正実(1998) 愛知県豊田市北東部の領家花崗岩地域の地球化学図 地質学雑誌, 104(10)

## 本研究に関連した成果の印刷公表

Wakaki, S., Shibata, S. and Tanaka, T. (2007) Isotope ratio measurements of trace Nd by the total evaporation normalization (TEN) method in thermal ionization mass spectrometry. International Jour. Mass Spectrometry. vol.264, 157-163.

Takagi, M. and Tanaka, T. (2007) An attempt to determine the age of geological fractures by applying

Rb-Sr mineral isochron dating to fracture-filling minerals. Geochem. Jour.vol.41, 165-172.

Yamamoto, K., Tanaka, T., Minami, M., Mimura, K., Asahara, Y., Yoshida, H., Yogo, S., Takeuchi, M. and Inayoshi, M. (2007) Geochemical mapping in Aichi Prefecture, Japan: Its significance as a useful dataset for geological mapping. Applied Geochemistry. vol.22, 306-319.

Senda, R., Tanaka, T. and Suzuki, K. (2007) Os, Nd and Sr isotopic and chemical compositions of ultramafic xenoliths from Kurose, SW Japan: Implications for contribution of slab-derived material to wedge mantle. Lithos vol.95, 229-242.

Minami, M., Shibata, S. and Tanaka, T. (2006) INAA trace element analysis of stream sediments collected from the northeastern areas of Aichi Prefecture, central Japan. Jour. Earth Planet. Sci. Nagoya Univ. vol. 53, 15-32.

田中 剛 (2006)セム系部族社会の形成に「環境学」を求めて. 文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究「セム系部族社会の形成」ニュースレター No.2, 22-24.

Shibata, S., Tanaka, T. and Yamamoto, K. (2006) Crystal structure control of the dissolution of rare earth elements in water-mineral interactions. Geochem. Jour.vol.40, 437-446.

Asahara, Y., Ishiguro, H., Tanaka, T., Yamamoto, K., Mimura, K., Minami, M. and Yoshida, H. (2006)

Application of Sr isotope to geochemical mapping and provenance analysis: the case of Aichi Prefecture, central Japan. Applied Geochemistry. vol. 21, 419-436.

Senda, R., Kachi, T. and Tanaka, T. (2006) Multiple records from osmium, neodymium and strontium isotope systems of the Nikubuchi ultramafic complex in the Sambagawa metamorphic belt, central Shikoku, Japan. Geochem. Jour. vol.40, 135-148.

Minami, M., Tanaka, T., Yamamoto, K., Mimura, K., Asahara, Y., Takeuchi, M., Yoshida, H. and Yogo, S. and Inayoshi, M.(2005) Database for geochemical mapping of the northeastern areas of Aichi Prefecture, central Japan -XRF major element data of stream sediments collected in 1994 to 2004- Jour. Earth Planet. Sci. Nagoya Univ. vol. 52, 25-67.

田中 剛 (2005)地殻表層部の元素の挙動 -特に東海地方の実例から- 充てん 第48号、1-7。

田中 剛 (2005) 問題解決型教育から問題発見型教育へ 名大トピックス (名古屋大学広報誌) No.149,14-15.

田中 剛・山本鋼志・南 雅代・三村耕一・浅原良浩・吉田英一・稲吉正実 (2005)「地球化学図」名大環境学研究科編、環境学研究ソースブック - 伊勢湾流域圏の視点から- 第1章第6節、32-35

藤原書店 (項目執筆)。

Kim, K.H., Nagao, K., Tanaka, T., Sumino, H., Nakamura, T., Okuno, M., Lock, J. B., Youn, J. S. and Song, J. (2005) He-Ar and Nd-Sr isotopic compositions of ultramafic xenoliths and host alkali basalts from the Korean peninsula. Geochem. Jour. Vol.39, 341-356.

Wakaki, S. and Tanaka, T. (2005) Single mineral Rb-Sr isochron dating applied to the Nohi Rhyolite and quartz porphyry dyke, central Japan. Geochem. Jour. vol.39, 21-28.

Wallis, S., Tsuboi, M., Suzuki, K., Fanning, M., Laili, J. and Tanaka T. (2005) Role of partial melting in the evolution of the Sulu(eastern China) ultrahigh-pressure terrane. Geology. vol.33, 129-132.

本研究に関連した成果の国際会議での発表

Takeda, M. and Tanaka T.(2007) Isotope diluted NAA for accurate determination of iridium and osmium in the crustal materials. 12<sup>th</sup> International Conference on Modern Trends in Activation Analysis, Sept.16-21, 2007, Tokyo Metropolitan Univ. (口頭)

Tanaka, T., Minami, M., Shibata, S., Ito, T. and Takeda, M. (2007) INAA multi-element analysis on multi-sample for geochemical mapping. 12<sup>th</sup> International Conference on Modern Trends in Activation Analysis, Sept.16-21, 2007, Tokyo Metropolitan Univ.(招待講演)

Nakao, T., Tanaka, T. and Kojima, S. (2007) Rb-Sr single bed isochron dating with evidence of isotopic equilibrium. 17<sup>th</sup> V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 20- 24, 2007, Koln. (ポスター)

Tanaka, T., Wakaki, S., Tanimizu, M. and Asahara, Y. (2007) Elemental and isotopic fractionation in some organs of bamboo. 17<sup>th</sup> V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 20- 24, 2007, Koln. (ポスター)

Wakaki, S. and Tanaka, T.(2007) Stable isotope geochemistry of Nd in various terrestrial rocks. 17<sup>th</sup> V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 20- 24, 2007, Koln. (ポスター)

Senda, R., Tanaka, T. and Suzuki, K. (2006) Os, Nd, and Sr isotopic and chemical compositions of ultramafic xenoliths from Kurose and Takashima, SW Japan. International Conference on Continental Volcanism, abstracts, pp.15. May 14-18, 2006, Guangzhou, China. (口頭)

Wakaki, S. and Tanaka, T.(2006) Precise measurement of Sm isotopes by TIMS using double spike technique.16<sup>th</sup> V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 27- Sept. 1, 2006, Melbourne.

Yamamoto, K., Itoh, N., Matsumoto, T., Tanaka, T., and Adachi, M.(2005) Geochemistry of Precambrian carbonate intercalated in pillows and its host basalt: Implications for the REE composition of circa 3.4 Ga seawater. 15<sup>th</sup> V. M. Goldschmidt Conference, May 20-25, 2005, Moscow, Idaho USA (口頭)

Wakaki, S. and Tanaka, T. (2005) Trace element abundances of ninety refractory inclusions in the Allende meteorite. Meteoritics and Planetary Science 40, A164, 68th Annual Meeting of the Meteoritical Society. Sept. 2005, Gatlinburg, USA (ポスター)

Hayashi, T., Tanimizu, M. and Tanaka, T.(2005) Origin of negative Ce anomalies in Barberton Sedimentary rocks, deduced from <sup>138</sup>La-<sup>138</sup>Ce and <sup>147</sup>Sm-<sup>143</sup>Nd isotope decay systems. International symposium on isotope science and engineering from basics to applications. Sept. 21-23, 2005, Nagoya, Japan (口頭)

# 平成 18 年度原子力機構施設利用共同研究成果報告書

研究課題名：造山帯の熱年代学的研究（課題番号：6144）

岡山理科大学自然科学研究所 兵藤 博信

岡山理科大学自然科学研究所 板谷 徹丸

岡山理科大学オープンリサーチセンター 郷津 知太郎\* \*現在の所属 蒜山地質年代研究所

Hironobu, Hyodo, Research Insititute of Natural Sciences, Okayama University of Science

Tetsumaru Itaya, Research Insititute of Natural Sciences, Okayama University of Science

Chitaro Gouzu\*, Open Research Center, Okayama University of Science, \*present address

\*Hiruzen Institute for Geology and Chronology

## 目的と意義

造山帯はそれが形成される過程において複雑な地殻変動の歴史を経験する。その過程で形成された岩石や変成を受けた岩石にはその記録が同位体の拡散移動や元素分布として残り、特に放射性崩壊をする同位体系ではそれを時計として活用し、形成年代や変動年代とともにそれらが起きた条件を推定することができる。それらの核種の中で  $^{40}\text{K}$  を用いた K-Ar 年代測定法は、熱的擾乱に対するいくつかの鉱物中のアルゴン拡散パラメータがよく研究されており造山帯の冷却過程で K-Ar 系が閉鎖されたと考えることができる温度を閉止温度と定義して直接的に推定することが可能になっている。その半面、純粹な物理系では推定できないいろいろな地質学的

要因から単純な解釈ができない事象も多数存在する。K-Ar 年代法を改良した原子炉での放射化を用いる  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法はそのような場合に段階加熱法を用いることで一度閉鎖系になった岩石がその後、熱的・鉱物学的変化をうけているかを判断する基準を提供する。

この研究の目的は複数の事象が記録されていると予想される造山帯の未知の岩石に対し  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  段階加熱法を適用することにより精細な熱的履歴の解析を行うことにある。それにより今まで測定して得られた数値を単に年代とするのではなく、アルゴン同位体の mobility を活用して岩体の削剥・上昇過程あるいは一度鉱物が形成された後でおきた事象のインジケータとして地質学的意味を明らかにする。

JRR-3、HR-2 パイプ、地球科学試料放射化分析

JRR-4、TB パイプ、地球科学試料放射化分析

## 実験及び結果

### 照射実験

対象とした岩石・鉱物はアイルランド北部のカレドニアン造山運動の後期に貫入した花崗岩の母岩におそらく花崗岩の熱水作用で生成したと考えられる 2 段階の成長をみせるトレモラ閃石 (図 1, 図 2)、エジプトのパンアフリカン造山運動に伴って噴出した火山岩の角閃石とカリウム長石の年代測定を行った。エジプトの試料については測定が完了していないので、報告に結果の詳細は記述しない。

対象とする鉱物を 2 ミリ径のドリル孔があいたアルミトレイにのせ、4・5 段積みにしてボルトナットで固定する。この試料ホルダを JRR-3 は簡易アルミ容器、JRR-4 は石英管に真空封入した後 0.5 ミリ厚のカドミウムを巻いて、6 時間照射を 1-4 サイクル行った。JRR-3 の最初の試料についてはアルミ容器の内部にカドミウムシールドを入れて照射したが、内部温度が上昇しすぎたためカドミウムが溶融した (>321°C)。ほとんどがアルミ製であるにもかかわらず、放熱が効率的でないため考えられ、今後 JRR-3 でカドミウムを用いるには試料容器と照射用アルミ製カプセルとの熱的伝導性を改善する必要がある。JRR-4 では石英容器の外側にカドミウム板 0.5 ミリをかぶせたが、溶融することはなかった。各アルミトレイには未知試

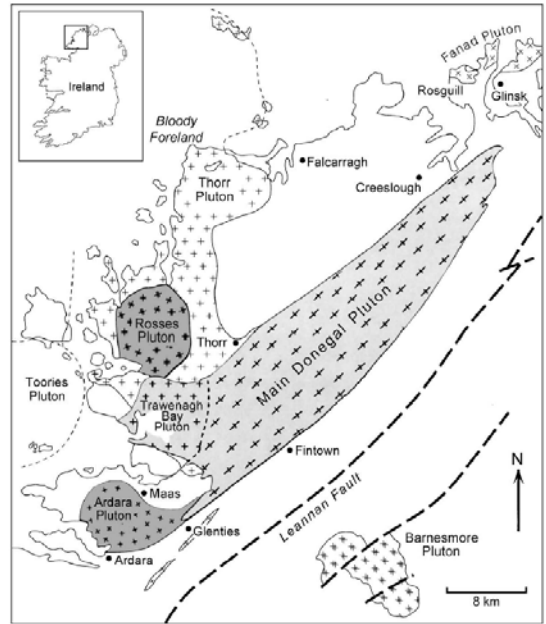


図 1 アイルランド北部試料採取地域。トレモラ閃石は花崗岩体の周りの片岩中に形成される。

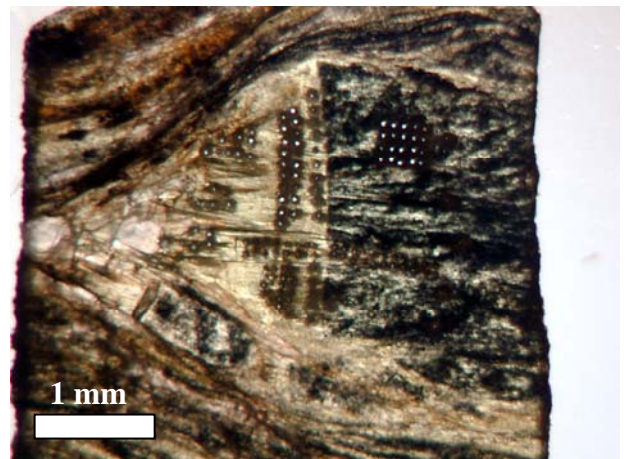


図 2 パルスレーザーで穿孔したトレモラ閃石。一つのビーム径は約 50 ミクロン。炭質物で黒色に見える長方形のトレモラ閃石 (右辺, コア) と片理面にそって成長した結晶質のトレモラ閃石 (透明部, リム) の二つの部分から成る。得られた年代分布は系統的变化を占めさずアルゴンのトレモラ閃石中での拡散現象は複雑であることを示唆する。

料の他に中性子照射量をモニターするための標準年代試料として hb-3gr を中性子束密度の偏りの有無をある程度評価できるようにトレイの外側対角に 2 個、中心に 1 個配置した。

### 試料と年代測定実験

トレモラ閃石は黒色の炭質物を含んだコアと長方形のコアの長軸方向に成長した結晶質のリムからなり、おそらく二つのイベントで結晶片岩中に形成されたと考えられる (図 2)。

まず約 0.4–0.5 ミリサイズのコアとリムそれぞれの鉍物片を連続レーザーを用いて段階加熱し希ガス質量分析計で  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代測定をおこなった。次の段階として 50 ミクロン厚の薄片に調整したトレモラ閃石の試料を透過光観察しながらパルスレーザー 50 ミクロン程度の穿孔径の点年代分析を行った。一つの分析点ではガス量が十分でなく測定誤差が著しく大きくなるため 5–20 点の合計を 1 試料として扱った。

### 結果

複数の鉍物粒から得られた結果はコアとリムで予想される年代をはるかにこえた 1200–1300Ma (12 億–13 億年前) のほぼプラト一年代を示した (図 3)。この値はカレドニアン造山運動の平均的年代 500Ma や貫入した花崗岩の年代 380Ma とは全く異なる。これらは比較的カリウム濃度が高い試料であった。それに比べてカリウム濃度が低い

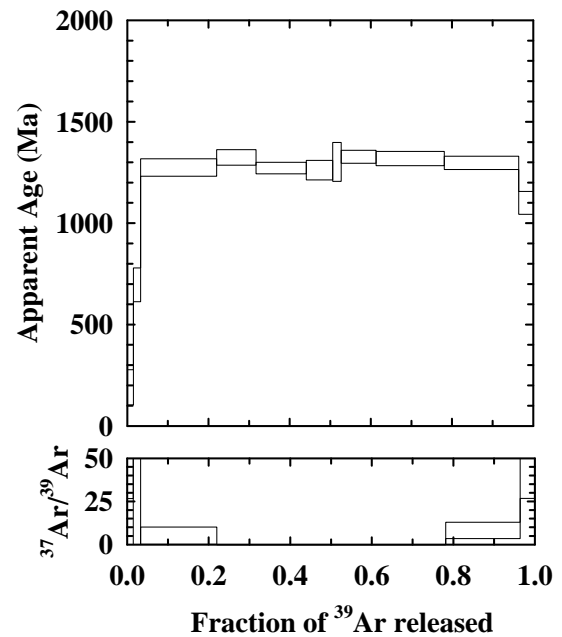


図 3 単結晶トレモラ閃石鉍物粒の  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代スペクトル

トレモラ閃石はスペクトルの形状が理想的ではなくまた 100–300Ma の分散した年代を示した。

### まとめ

これらの結果を総合すると、一様に古い年代 (12–13 億年) は過剰アルゴンの存在を示唆している。もちろん古い年代を保持していたことを排除する決定的根拠はないが、カレドニアン造山運動という比較的変成度の高い変成作用をくぐりぬけてトレモラ閃石が生き残ることは合理的には考えにくい。貫入岩体の付近には過剰アルゴンが形成されることは知られており、おそらく同じようなプロセスが働いたと考えられる。

若い年代が 2 次的な事象を記録しているかどうか

かはまだすべてのデータが出そろっていないので早急な結論はできない。しかしトレモラ閃石がその結晶度から期待される予想に反して安定な年代の記録を失っている可能性は高い。それは貫入岩体の年代よりも若くなっていることからおおよそ推定される。すなわち貫入という事象よりさらに軽度な地質学的事象がアルゴン拡散を引き起こしてしまったと考えられる。

今回の申請は当研究室においての JRR-3, JRR-4 での  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代測定用の初めての試料照射であるので中性子束密度の均質性についても評価できるよう標準試料を試料サンプル内の各部に配置した。

まず中性子束の均質性であるが、同じ照射条件で水平に配置した試料はややばらつきをみせる。

この現象は産業総合研究所の地質情報研究部門火山活動研究グループの年代研究室が行った JRR-3 における同様の実験でも報告され、中性子束の勾配がある程度存在することを示唆している。今回の実験では京都大学原子炉実験所の研究炉で行った結果と比較すると、個々のデータのばらつきはやや大きい。しかしばらつきはランダムであり、系統的な中性子束密度の勾配による変化は特定できなかった。今後いくつかの照射実験から集積する標準年代試料のデータを総合的にみて

いく必要がある。

これらの結果はまだ公の場で発表されていない。それは照射後 3 ヶ月以上の冷却期間をおくことや、測定そのものに時間がかかること、マシンタイムが前年度からの試料を測定しているためあいていないことなどによる。従って多くの測定は実質平成 19 年度になってから実施されたもので発表の機会を得ていない。今後学会、論文誌などに発表していく予定である。

研究の性格上、同じ年度内に具体的業績を報告することは著しく困難である。今回の共同利用による照射とは無関係ではあるが、参考として 18 年度以前に京都大学原子炉で行った中性子照射による  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年代測定の結果から発表された論文を以下に参考のために列挙する。

- 1) Hyodo, H. (2007) Laser Probe  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating: History and development from technical view. Gondwana Research, in press
- 2) Kawamura, M., Uchino, T., Gouzu, C. and Hyodo, H. (2007) 380 Ma  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages of the high-P/T schists obtained from the Nedamo Terrane, Northeast Japan. J. Geol. Soc. Japan, in press.
- 3) Kunimatsu, Y., 他 14 名 兵藤 6 番目, 板谷 7 番目 (2007) A new Late Miocene great ape from Kenya and its implications for the origins of African great apes and humans. Preceed. Nat. Acad. Sci. USA. in press.

# 中性子放射化分析法による鉄隕石中の $^{53}\text{Mn}$ の定量

Determination of  $^{53}\text{Mn}$  in Iron Meteorites by Neutron Activation Analysis

首都大学東京 大学院理工学研究科 分子物質化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,

Tokyo Metropolitan University

大浦泰嗣, 橋詰二三雄

Yasuji Oura, Fumio Hashidume

## 1. はじめに

隕石は宇宙空間を飛行している間に高エネルギーな宇宙線の照射を受け、核反応、主に核破砕反応によりさまざまな核種が生成する。この中で、半減期が長い放射性核種 ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{53}\text{Mn}$  など) や希ガス安定核種を宇宙線生成核種として隕石中で検出することが可能である。これらの宇宙線生成核種を利用して、宇宙線照射年代や、地球に落下した年代を得ることができる。また、複数の核種の濃度から、その隕石の落下前の大きさや、宇宙線照射環境を推定することも可能である。

主な宇宙線生成放射性核種は、その半減期が数 10 万年〜数 100 万年と非常に長く、また、存在量がわずかなこともあり、その放射能は非常に小さく、放射線測定による定量は難しい。また、測定が容易なガンマ線を放出しない核種も多く、さらに放射線測定の困難さを増している。そのため、近年は、加速器質量分析 (AMS) 法を用いた測定が主流である。日本においても、 $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  の測定は AMS 法に可能である。しかしながら、宇宙線生成放射性核種の一つである  $^{53}\text{Mn}$  は、我が国では AMS 法による測定は不可能で、海外においても、 $^{53}\text{Mn}$  を測定可能な AMS 施設は非常に限られている。

$^{53}\text{Mn}$  は、主として鉄の核破砕反応により生成する宇宙線生成核種で、半減期  $3.7 \times 10^6$  年で EC 壊変する核種である。EC 壊変に伴うガンマ線を放出しないので、Cr の特性 X 線 (5.4 keV) を測定しなければならない。しかし、X 線エネルギーが低く正確な定量は難しいし、測定に長時間を要する。そのため、実用的には中性子放射化分析法にて定量が行われる。

すなわち、中性子照射により  $^{53}\text{Mn}$  を半減期 312 日の  $^{54}\text{Mn}$  に変換することにより、放射能強度を桁違いに増すことができ、さらにガンマ線測定が可能となる。しかし、照射前と照射後に化学操作により Mn を濃縮ならびに精製しなければならず、その操作が煩雑なためか、最近では  $^{53}\text{Mn}$  に関する報告はほとんどない。

1836 年にナミビア共和国で発見された鉄隕石ギベオンは、総重量が 26,000 kg 以上あり、この隕石は宇宙空間で大きかったと予想できる。この隕石中の宇宙線生成核種、 $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  ならびに  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  が系統的に隕石表面から深部まで測定されているが、 $^{53}\text{Mn}$  のデータは少ない。最近、非常に表面から深いと思われる試料が見つかったが、高感度である希ガス同位体測定も限界に近く、核破砕標的である鉄の質量数に近く、より生成率の高い  $^{53}\text{Mn}$  の測定に期待がもたれる。また、鉄隕石中には不均質に FeS 鉱物



やケイ酸相が含まれていることが知られている。<sup>10</sup>Be や <sup>3,4</sup>He などはこれらからも生成するが、これらの相の分析に供する試料中での存在をあらかじめ知ることは不可能であり、過剰評価した結果が得られることとなる。一方、<sup>53</sup>Mn は鉄またはニッケルからしか生成しないため、このような過剰評価は生じないため、<sup>53</sup>Mn 濃度を得ておくことは重要である。この隕石で現在報告されている最も低い<sup>10</sup>Be 濃度は  $6 \times 10^{-5}$  dpm/kg であり、これに相当する <sup>53</sup>Mn 濃度は 0.05 dpm/kg と推定され、当研究室の瀬戸口の方法による定量限界値 0.4 dpm/kg の約 1/10 である。本課題申請時は、最深部と思われる試料中の <sup>53</sup>Mn の定量を計画していたが、ここしばらく本定量実験を行っていなかったため、いきなりこれまでの定量限界にせまる、あるいはそれ以下と推定される試料の分析は無謀であると考えた。そこで、これまでにまだ <sup>53</sup>Mn の定量が行われていない深度の試料を分析することにより、現在の方法の定量限界を再確認し、ギベオン隕石のより深部における低濃度の <sup>53</sup>Mn を測定するために必要な改良方針を得る事を目的として実験を行った。

## 2. 実験方法

試料として3つの鉄隕石ギベオン #204, #1122, #99 を 0.5 g ~ 1 g 用いた。これらの<sup>10</sup>Be 濃度は測定されており、<sup>10</sup>Be 濃度と <sup>53</sup>Mn 濃度の相関より、これらの試料の <sup>53</sup>Mn 濃度は、約 1/10 ずつ小さくなると推定される。

試料は表面を洗浄後、秤量し、100  $\mu$ g の Mn 担体と 2mg の Cl 担体を添加後、1:2 HNO<sub>3</sub> で加熱溶解した。塩素を AgCl として分離した後、7M HCl 溶液とし、ジイソプロピルエーテルで鉄を抽出除去した。水層

を加熱濃縮し、ジイソプロピルアルコール-HCl 溶液に溶解し、陰イオン交換樹脂に通し、0.5M HCl にて Mn を溶離した。溶離液は、加熱濃縮し、H<sub>2</sub>O にて溶解後、陽イオン交換樹脂に通した。Mn を 2M HCl にて溶離し、加熱濃縮した。残渣を H<sub>2</sub>O にて溶解後、Al 箔に滴下乾燥させて、照射用試料とした。

照射は、JRR-3M DR 孔にて 1 サイクル(25 日間)行った。

照射 1 ヶ月後に、Al 箔とともにガンマ線を測定したところ、Ir, Ag, Co がまだ十分に除去されていなかったことがわかった。そこで、放射性トレーサ、<sup>54</sup>Mn, <sup>60</sup>Co, <sup>110m</sup>Ag, <sup>192</sup>Ir を用いて、従来行っていた照射後の Mn 精製操作を行い、これらの元素の除去率と Mn の回収率を調べた。除去率は十分であったが、Mn の回収率が悪かった。Ag を AgCl として除去した際のろ過方法が適当でないことがわかったため、ろ過方法を回収率が低下しない方法に改めた。

照射後、Al 箔表面に添着させた Mn のみ溶解し、Ag を AgCl として除去した後、照射前の濃縮操作と同様の陰イオン交換と陽イオン交換により Mn の精製を行った。Mn フラクシオンは濾紙上に滴下・乾燥し、<sup>54</sup>Mn 測定試料とした。

Mn の化学収率は、<sup>54</sup>Mn 測定終了後、再放射化法(JRR-4 PN にて 30 秒間照射)により求めた。回収率は、13~83%であった。

## 3. 結果と考察

現在、信頼できる <sup>53</sup>Mn 標準溶液がないため、<sup>53</sup>Mn 濃度が報告されている#99 試料を比較標準試料として定量を行った。その結果を表 1 に示す。#1122, #204 ともにこれまでの <sup>53</sup>Mn 濃度の深度分布と矛盾しない値が得られた。

表 1  $^{53}\text{Mn}$  の定量結果

試料 No.	濃度 [dpm/kg]	Mn 収率[%]
#99	196 ± 12	12.5
#1122	73.0 ± 5.1	82.9
#204	8.29 ± 0.59	57.9

ガンマ線スペクトルから本定量法での $^{53}\text{Mn}$ の定量限界を求めた。鉄隕石を 1g 用いて、収率 80% で Mn が回収できたと仮定すると、0.2 dpm/kg が定量限界である。定量を予定している試料の $^{53}\text{Mn}$ 濃度の推定値は、0.05 dpm/kg であるから、現状では定量が困難である。計数率を向上されることが、定量限界を下げるには手っ取り早いですが、現状ではさらに相対効率のよい Ge 検出器を準備することは難しい。次に有効なのは、バックグランド計数を減少させることである。照射後の Mn 精製操作は非常に有効で、測定試料中に存在する鉄隕石由来の放射性核種は $^{52}\text{Cr}$ のみである。 $^{52}\text{Cr}$ のガンマ線(320 keV)は $^{54}\text{Mn}$ からのガンマ線(835 keV)の測定の妨害にはならない。そのため、現在、定量限界を左右する大きな要因は天然放射性核種に由来するコンプトン散乱による計数であると考えられる。そのため、検出限界を下げるには、より低バックグランドな環境で測定することが必要である。この低バックグランドな測定施設として、金沢大学の尾小屋地下測定室が考えられる。この施設でのガンマ線バックグランドレベルは当大学施設の約 1/160 であるため、単純に比較すると、地下測定室にて測定すれば検出限界は 0.03 dpm/kg となる。

中性子放射化分析法にて正確に $^{53}\text{Mn}$ を定量するには、妨害反応の補正が必要である。すなわち、 $^{54}\text{Fe}(n, p)$ 反応と、 $^{55}\text{Mn}(n, 2n)$ 反応により生成する $^{54}\text{Mn}$ を補正しなければならない。本実験での Fe ならびに Mn

からの妨害はそれぞれ 0.1 dpm  $^{53}\text{Mn}/\mu\text{gFe}$  と 3.4 dpm  $^{53}\text{Mn}/100\mu\text{gMn}$  であった。照射前分離操作では、まだ約 1  $\mu\text{g}$  の鉄が残っており、また、Mn 担体を 100  $\mu\text{g}$  使用したため、0.05 dpm/kg の $^{53}\text{Mn}$ を含む試料を想定すると、Fe ならびに Mn からの $^{54}\text{Mn}$ の寄与は、 $^{53}\text{Mn}$ からの $^{54}\text{Mn}$ に対して、それぞれ約 2 倍と約 70 倍となる。50%までの寄与率を許容できるとすると、照射前の濃縮操作において、鉄の除去率をさらに 1/2 にすること、また、用いる Mn 担体の量を 1  $\mu\text{g}$  程度にまで減らす必要がある。しかしながら、この Mn 担体量では、回収率測定の際に鉄隕石にもともと含まれている Mn 量を無視しえないこととなる。そのため、あらかじめ鉄隕石試料に含まれている Mn 量を評価する必要がある。また、化学操作中の Mn の汚染についても評価する必要がある。

現在の $^{53}\text{Mn}$ 定量方法においての定量限界は、収率 80% のとき 0.2 dpm/kg であり、目標とする 0.05 dpm/kg の 4 倍である。定量限界を下げるには低バックグランドな環境にてガンマ線を測定することが必要である。また、正確に 0.05 dpm/kg の試料を測定するには試料量を 7g 以上、収率 80% 以上、Mn 担体量は 1  $\mu\text{g}$ 、照射前化学分離において Fe を 0.1  $\mu\text{g}$  まで除去することが必要である。

今後は、この条件をみたく化学分離操作に改良するとともに、鉄隕石中の Mn 元素濃度定量法の開発、 $^{53}\text{Mn}$ 標準溶液の調製を行いながら、より深部の $^{53}\text{Mn}$ 濃度の定量を目指す。

本研究実施に当たり東京大学名誉教授本田雅健氏から鉄隕石試料を提供していただくとともに、貴重な助言をいただいた。ここに感謝する。

#### 4. 成果の公表

なし

# 平成 18 年度終了課題

中性子利用分析(ライフサイエンス・環境)

# リョウブの葉に含まれるコバルトの2次元分布の解明

Elucidation of the two dimensional distribution in Clethraceae leaves

笠原 茂、野矢 洋一、関 興一

Shigeru Kasahara, Youichi Noya, Koh-ichi Seki

北海道大学アイソトープ総合センター

Central Institute of Isotope Science, Hokkaido University

## 1. はじめに

リョウブ科の植物は他の植物より一桁以上高いコバルト (Co) 含有を示す。他の植物は鉱化地帯と通常の土壌とでCo含量がほとんど変わらないのに対し、リョウブは土壌中にCoが多い場合、著しくこれを濃集する性質があることが知られている[1]。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0.1 ppmのオーダーである。リョウブがCoを濃集する特性は何らかの理由が考えられなくてはならない。動物体内にもCoが必要元素として含まれており、生体成分としてCoを含んでいるものとしてビタミンB<sub>12</sub>が知られている。リョウブの抽出物について *Euglena* (ミドリムシの一種) および *Ochromonas* (黄金色藻の一種) を用いたバイオアッセイの結果と抽出物の吸収スペクトルから、ビタミンB<sub>12</sub>ではないとしながらも、類縁体であるコバルト・ポルフィリン錯体として存在するものと推測されると報告されている。

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、その後全く研究されていなかった。近年、放射線を二次元画像として検出するイメージングプレート (IP)が開発され、放射性物質の平面的分布の解析に極めて有効なものとして汎用されるようになってきた。Coは中性子により容易に放射化することができる。この性質を利用して<sup>60</sup>CoのIPによる葉内の分布を明

らかにし、リョウブの特異的集積機構に関する基礎的知見を得ることを目的に本研究を開始した。

本研究において、我々はリョウブの葉は自然に生育しているリョウブの木から採取したものを、これを乾燥後、超音波を用いた溶媒抽出法により試料を作成し、それを放射化後、IPを用いて画像化することにより、Coの葉内分布を明らかに出来たので、それについて報告する。

## 2. 実験

実験1) まず始めに、リョウブの葉をそのまま放射化し、リョウブの葉中に含まれる金属について調べた。放射化は日本原子力研究開発機構原子力科学研究所(日本原子力研究所)(JRR-4)Dパイプを用い、中性子束密度 $4.3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ 、出力350kW、照射時間6時間の条件で行い、放射化された金属元素の分析はGe半導体検出装置 (SEIKO EG&G社製) を用いて行った。その結果、リョウブ葉中には、Coのみならず、<sup>65</sup>Zn, <sup>134</sup>Cs, <sup>86</sup>Rb, <sup>131</sup>Ba, <sup>46</sup>Sc, <sup>59</sup>Fe, <sup>115m</sup>Cd, <sup>32</sup>P, <sup>45</sup>Caが含まれていることが明らかとなった。

このことから、放射化されたリョウブ葉をそのまま画像化しても、コバルトの分布を明らかにすることは不可能であることが示された。

我々は、Coの選択的画像化のためには、実験2) 物理的前処理法と化学的前処理法をうまく組み合わせることによる、選択的

画像化の方法を模索することにした。

物理的前処理法として、核種に固有の半減期を利用することにした。すなわち、 $^{60}\text{Co}$ の半減期は十分に長いのに対して、 $^{131}\text{Ba}$ 、 $^{46}\text{Sc}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{115\text{m}}\text{Cd}$ は半減期が短いため、減衰を待つことによりこれらの放射線の影響は無視できると考えた。しかし $^{134}\text{Cs}$ は半減期が2年と長く、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線のエネルギーは似ているため $^{60}\text{Co}$ との分離測定は容易ではなかった。そこでCoの選択的な画像分析のためには、次に化学的な前処理による $^{134}\text{Cs}$ 等の半減期が長い核種からの放射線の影響を取り除くことが必要であると考えた。

葉にCoを多く残しつつ、それ以外のCs等の元素を取り除く方法として溶媒抽出法が有効であろうと期待し、種々の溶出溶媒について検討した。

抽出液としてエタノール (Et)、炭酸水素ナトリウム水溶液(Bi)、アセトン (Ac)、蒸留水 (W) の四種類を用いた。また、抽出温度は室温 (Rt)、 $30^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ の四種類の組み合わせとした。抽出後は日本原子力研究所の原子炉を利用して、リョウブの葉を放射化した。放射化後はGe半導体検出装置を用いて、核種定性、定量を行った。

その結果、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、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{86}\text{Rb}$ 、 $^{131}\text{Ba}$ 、 $^{46}\text{Sc}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{115\text{m}}\text{Cd}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{45}\text{Ca}$ であったのに対し、抽出処理された葉については、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、Coは大部分、葉に残留するという傾向が示された。(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、 $^{65}\text{Zn}$ は $\gamma$ 線のみ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出来るものとみなした。)

このように、溶媒抽出法はCoの選択的な画像化に有効であることが示されたものの、抽出効率にばらつきが認められ、より確実

な抽出法を取り入れる必要があると思われた。より安定した抽出効率を得られることを期待し、次に超音波を利用した、溶媒抽出法を試みることにした。抽出液としてエタノール (EtOH)、アセトン (AcMe)、蒸留水 (W)、酢酸 (1%) (AcOH)、炭酸水素ナトリウム水 (1%) (NABC) 各30ml、抽出時間 (超音波) は5時間、抽出温度は $5^\circ\text{C}$ から $35^\circ\text{C}$ であった。超音波発生装置はシャープ社製 (UT-302N) を用いた。

### 3. 結果

抽出率は表-1に示す通りとなり、葉の大小によるばらつきもほとんど解消することに成功した。

表-1

抽出液	抽出率 (%)		
	コバルト	セシウム	亜鉛
EtOH	$0.6 \pm 1.1$	$2.5 \pm 4.3$	$8.0 \pm 6.9$
AcMe	$0 \pm 0$	$0 \pm 0$	$8.6 \pm 4.3$
W	$25.4 \pm 4.4$	$75.4 \pm 7.1$	$26.9 \pm 3.9$
AcOH	$14.0 \pm 4.0$	$66.5 \pm 7.0$	$20.9 \pm 2.4$
NABC	$7.5 \pm 2.3$	$87.2 \pm 11.1$	$11.2 \pm 5.7$

注) 抽出率 (%) は (抽出液中の放射能 / 抽出液中の放射能 + 葉中の放射能)  $\times 100$ とした。

こうして調整された葉を、放射化後1ヶ月間冷却し、短半減期核種の放射能の減衰を待って、バイオイメージングアナライザーシステム (富士フィルムKK, BAS-5000) を用いてIPに付し画像化した。得られた画像を図-1に示す。

この場合、Ge半導体検出装置では検出されなかった、 $\beta$ 線のみを放出する核種であるCaによるIPへの露光の影響を無視できないかもしれないと考え、アルミ箔を用いて、その影響を除去したのも併記した。図-2に示す。

図から明らかなように、Coは葉の辺縁部

に塊状に濃集されていることが明らかとなった。Coの濃集が塊状になっていることから、葉の中にはCoを集積する液胞のような組織 (vacuole, spot, speckle, blob, mottle) が存在しているのではということをも初めて示唆することが出来たという点で興味深いと考えている。

図-1



図-2



#### 参考文献

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

#### 謝辞

この実験にあたり、貴重な試料を提供して頂いた、北海道大学北方生物圏フィールド科学センター植物園大野 祥子技術専門職員および試料調整等の技術指導して頂いた、大学共同利用開放研究室の澤幡 浩之氏、川手 稔氏、石本 光憲氏に厚くお礼申し上げます。

## 「植物・土壌試料の元素分析」

### Elemental analysis of plants and soils

東京大学大学院農学生命科学研究科

中西 友子

#### 研究の目的と意義

当研究室では、植物および土壌試料中の元素濃度を非破壊状態で調べるために、放射化分析を採用してきた。具体的には、食の安全性が重要視されるなか、元素濃度から産地の判別をしようという試みがあり、農産物中の元素を非破壊でマルチに測定するために、放射化分析を用いた。現在も本研究は遂行中であるが、今までに得られた結果について報告したい。

近年、農作物の原産地について消費者の関心は高まるにつれ、信頼ある情報を提供することが求められている。これまでに、GMO 混入については日本で開発された DNA マーカー等を利用した技術が、国際基準になってきている。しかし同じ品種の作物については DNA が等しいため遺伝子を用いる判別法では原産地を特定することはできない。そこで、農作物の産地特定のためには、様々な情報を得て複合的に解析するシステムが求められる。複数の元素パターンや同位対比などを駆使し、統計処理をすることで産地を特定する技術の開発では、一部の農産物については判別が可能になってきている。この元素パターンによる判別システムでは、通常 ICP-AES もしくは ICP-MS が利用されるが、定量対象とする元素の範囲を拡大できれば、産地特定の精度の向上が期待できる。本研究では、次の利点を持つ放射化分析法を導入する；1)ICP-MS 等の前処理である溶液化が必要ないことから、極微量元素の混入が最小限に抑えられる。2)高感度に定量できる元素が多くある。3)多元素同時分析を行うことができる。これらの利点を最大限活かし、これまで測定できなかった農作物や食品中の超微量元素の検出を試み、そのデータから高精度な産地特定法の開発を試みる。分析対象としては、産地の明確な試料として農水省の消費技術センターが他の課題で入手するタマネギを利用する。これまでに食品総合研究所で蓄積されてきた知見に本研究の成果を融合させていくことにより、高精度な産地特定システムの構築が期待できる。

#### その研究をどのように行ったか

消費技術センターより産地が明確なタマネギサンプルの提供を受けた。タマネギの前処理方法としては、以下の通りである。

1. オレンジ色または茶色をした外側の皮と上端、及び基部から上 1cm までを除去した白または緑色をした部位を採取した。(外皮をとり、純水で洗浄後、上端と基部から上 1 cm までを除去した)。
2. 個数は 10 個で 1 サンプルとした。
3. 10 玉全てを均質化することができない場合は、10 玉を対象に 4 等分、あるいは 6 等分、8 等分など、縦方向に切り分け、対角線部分を採取して試料とした。
4. 分析対象とする元素のコンタミをできる限り少なくするため粉砕機にはチタンコート刃のフードプロセッサーなどを用いた。ステンレスなどの金属部分はできるだけ試料に触れないように粉砕機を使用した。
5. 水分測定は下記の統一した方法により測定した。
  - 1) ルミ箔カップの秤量容器の重さを測る。
  - 2) 粉砕・均質化試料を 5~6g 秤量容器に取り、重さを測った。
  - 3) 70°C で 24 時間常圧乾燥した。
  - 4) デシケーター中で放冷後、重さを測り、水分を求めた。
  - 5) 測定は 3 点併行で行った。

以上の方法で前処理したタマネギは、60°C で常圧乾燥を 1 週間行い、粉末状に粉砕した後、高純度ポリエチレン袋に 2 重に封入して放射化分析に供した

#### どのような結果を得たか

北海道産タマネギを 14 種類、佐賀産タマネギを 20 種類について、放射化分析で測定を行った。一方で並行して同サンプルを PGA 測定も行った。産地の詳細な場所と品種については、Figure 1 に記した。

PN-3 による短半減期を対象とした放射化分析については、 $^{24}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Mg}$ ,  $^{28}\text{Al}$ ,  $^{38}\text{Cl}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{49}\text{Ca}$  and  $^{56}\text{Mn}$  の核種が検出ができた。一方、PGA では B, S, Cl, K の元

素が検出ができた。

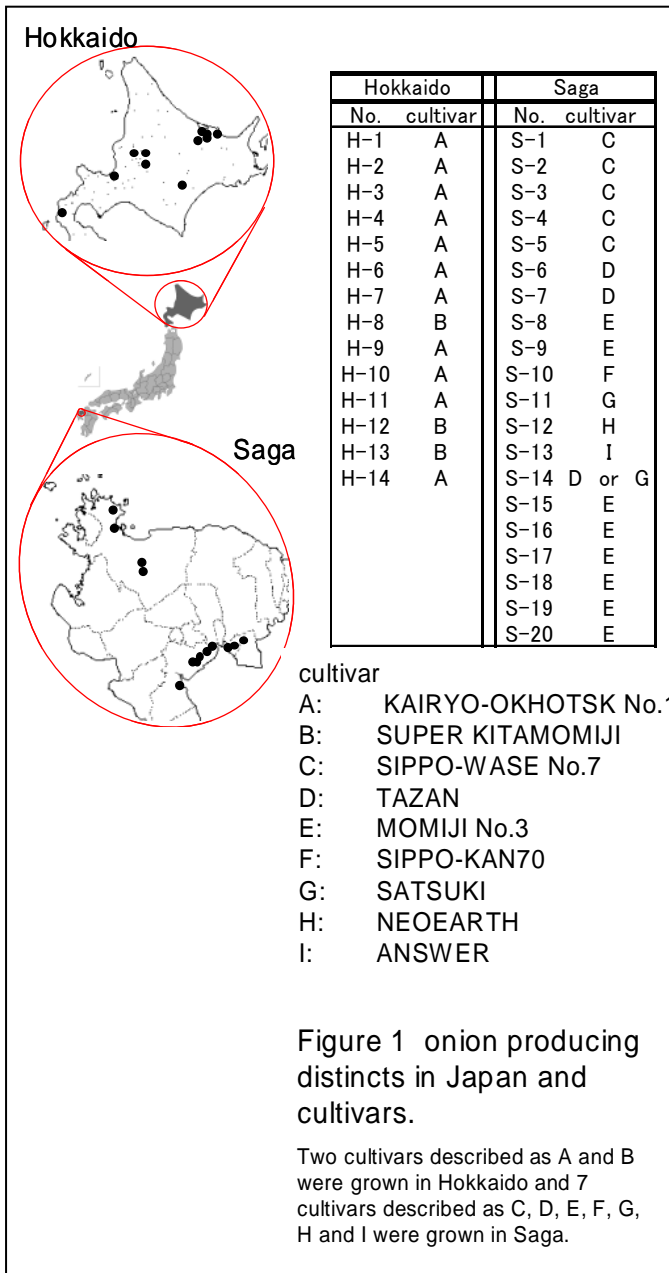


Figure 1 onion producing distincts in Japan and cultivars.

Two cultivars described as A and B were grown in Hokkaido and 7 cultivars described as C, D, E, F, G, H and I were grown in Saga.

得られた結果について、主成分解析を行いグルーピングのモデリングを行ったところ、Figure 2 に示されるように、北海道産と佐賀産の区別がつかうことが判明した。既に、ICP-AES や ICP-MS による元素分析データからこの2つについては区分されることが示されていたが、放射化分析もしくはPGAで得られるデータのみでも、産地の判別を行うことが可能であることが判明した。さらに、放射化分析とPGAのデータをあわせると、より明確に区別ができることも示された(Figure 3)。図では黄色字が北海道産、赤字が佐賀産のタマネギを示す。

さらによりモデリングを探るために、モデルへの寄与の少ないデータについては、削除し、残りの主

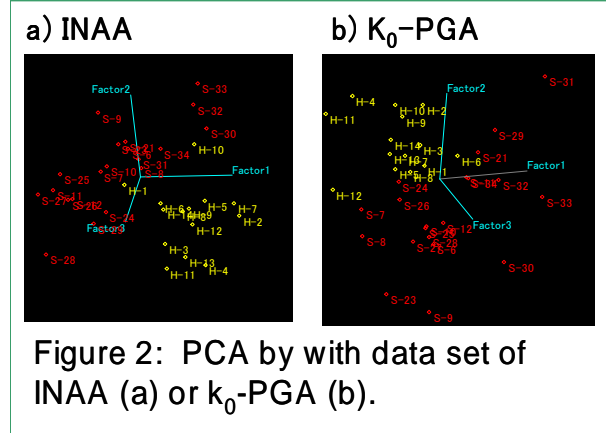


Figure 2: PCA by with data set of INAA (a) or k<sub>0</sub>-PGA (b).

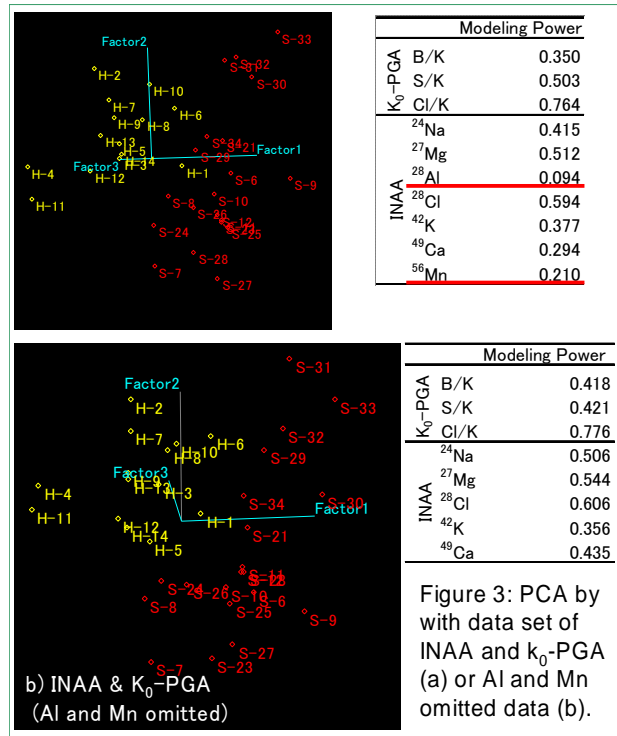


Figure 3: PCA by with data set of INAA and k<sub>0</sub>-PGA (a) or Al and Mn omitted data (b).

成分解析を行うことにした。つまり、得られた Al や Mn のデータを除いてグルーピングを行った結果が、Figure 3B であり、より明確な判別が可能であることが示された。

これらのデータ解析から判明したことのひとつに、モデリングパワーから読み取れる、産地判別に寄与の大きい元素として、塩素があることである。モデリングパワーとは、そのモデルに対する寄与度を、最大値を1として算出した数値である。今回注目される塩素は酸分解を必要とする分析方法では揮発したり、試料を可溶化させる際に加える酸に含まれていたりなど、検出することが困難な元素である。しかし、非破壊分析である放射化分析を用いることにより、塩素の測定は容易に行うことができ、かつ今まで知られていなかった塩素の産地判別への寄与が



大きいことが判明した。

このように、放射化分析は非破壊分析が可能でありその点が大きな利点である。そして放射化分析法を産地判別的手段として用いて元素定量分析を行うことは、これまでは見過ごされてきた元素が判別に重要な役割を演じていることを明らかにできる可能性が示された。塩素は農産物に広く存在する元素であることから他の農産物に対しても広く応用できるのではないかと思っている。

今回用いたタマネギについて、さらに、佐賀産、北海道産、それぞれの地域におけるいろいろな品種を入手して実験を行った (Figure 1)。その結果、タマネギの品種が多岐に渡っているのにもかかわらず、北海道産と佐賀産を区別することができたということの意義は大きい。つまり元素による産地判別方法は、品種間差を考慮しなくても可能であることが示されているからである。言い換えれば農作物中に含まれる元素の濃度のパターンは生育する土壤に含まれる元素濃度を大きく反映しているからである。

#### 継続する場合は、今後の方針

本課題は H19 年以降も継続する予定である。今度は、農作物の中でも偽装の多いものや、野菜以外の農産物への本手法の適用を目指して実験を行っていく予定である。また今回は時間の関係で行えなかったが、長期の放射化を行うことで、長い半減期を持つ核種、微量重金属元素にも着目した産地判別の可能性の検討についても今後の課題としたい。

#### 成果の公表

本成果については、H19 年 8 月に行われた「The 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA12)」において、ポスター発表を行った。

ポスターナンバー : P019

題目 : Studies of Elements in Onions, Specific to Producing Districts through Instrumental Neutron Activation Analysis and Prompt Gamma-Ray Analysis

演者 : K. Tanoi<sup>1</sup>, H. Matsue<sup>2</sup>, H. Iikura<sup>2</sup>, T. Saito<sup>1</sup>, Y. Hayashi<sup>1</sup>, Y. Hamada<sup>1</sup>, H. Nishiyama<sup>1</sup>, N. I. Kobayashi<sup>1</sup>, T. M. Nakanishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

<sup>2</sup> Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan

尚、本成果については、現在、Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry に投稿し、審査を受けているところである。

# 「地質特性が河川水質に及ぼす影響に関する研究」

Influence of geological characteristics on the chemistry of river water

鹿児島大学理学部 穴澤活郎・坂元隼雄・有馬一成

Katsuro ANAZAWA, Hayao SAKAMOTO and Kazunari ARIMA

Department of Earth and Environmental Sciences, Faculty of Science, Kagoshima University

## はじめに

かつて鉱山国として知られていたわが国においては、各地の廃鉱山からの流出水による水質汚濁が、深刻な環境問題を引き起こしている。それらの多くは責任の所在が不明確であることが多く、放置されている例も少なくない。ホテルの里として知られる吉野川市美郷地区においても、旧銅山からの硫酸酸性の坑廃水が流出し続けており、下流域ではホテルの飛翔が見られないことが知られている。その原因としては、河川底質の重金属が高濃度であるため、ホテルの餌であるカワニナが生育できない環境であるとの因果関係が判明しているが、未だに坑排水の対策は採られていない。そこで本研究では、河川水質、特に溶存態重金属の挙動と底質との関係を明らかにし、得られた知見に基づいて問題解決に向けた具体的な対策を提案することを目的に調査を実施した。

## 1. 研究の方法

### 1. 1 調査地

徳島県吉野川市美郷地区は、北緯34度1分、東経134度15分を中心とし、東西13 km、南北 8km、総面積50.47 km<sup>2</sup>の四国山地の山稜にある山村である(図1)。人口は2005年現在で、1,247人。四国山地の山稜に囲まれた典型的な山村で、山稜を超えて北は吉野川市山川地区、川島地区に接し、南は木屋平村を経て剣山山脈に連なる。南東部は柳水峠の稜線をもって神山町と境をなし、村の中心部を流れる川田川に東山谷川が合流して吉野川中流に注いでいる。地勢は概ね北部で険しいが、川田川から東山谷川を通り大野を経て柳水庵に至る線以南は緩やかな傾斜地となっている。

地質的には中央構造線・三波川帯に位置し、当地域を構成する三波川変成岩は、泥質片岩・砂質片岩・

珪質片岩・塩基性岩(塩基性片岩・変はんれい岩)からなり、それらは褶曲しながらも大局的には北に傾斜する構造を呈している。三波川帯の結晶片岩層の中には含銅硫化鉄鉱の鉱床があり、そのいくつかは1960年代まで採掘されていた。それらの中でも東山谷川上流部に位置する旧東山鉱山は、黄鉄鉱・黄銅鉱・磁硫鉄鉱を算出する阿波有数の銅山であった。明治初期の開坑以降、1900年から1930年代に最盛期を迎え、1907年と1908年の2年間の精鉱産出高は32,694tに達した。当時、鉱山周辺には、約1000人の従業員と家族が居住していたという。閉山後は、鉱石残渣の小山を残して周辺は荒れ果て、今に至っている。鉱山跡地には自噴井が残されており、高濃度の重金属排水を流出している。この流出水の析出物の色から、地元ではこの自噴井からの流出水路を「赤水谷川」と呼び習わしている。「赤水谷川」は自噴井の下流約1 kmの地点で、同地域の主要河川である東山谷川に合流している。本研究では、この赤水谷川と東山谷川本流を中心に河川水・河川底質の試料採取ならびに流量測定を行った。また当該水域の溶存化学成分のバックグラウンドを得るために、東山谷川の支流、および美郷地区を流れるもう一方の主要河川である川田川の調査も併せて実施した。

### 1. 2 現地調査ならびに試料採取

調査は2001年10月、2002年4月、2002年12月、2007年5月の計4回にわたって実施し、美郷村東山鉱山跡および東山谷川、川田川水系において各回とも20~25地点から水試料を採取した。また、2002年4月ならびに2002年12月、2007年5月には河川底質(河川土壌)のサンプル採取を合わせて実施した。水試料は簡易濾過の後、ポリエチレンビンに採取・保存した。採水にあたっては、現地においてデジタル式pHメータ(DKK HPH-130)、ECメーター(Hach社製 SensIon 5)あるいはデジタル式pH-ECメーター(Horiba pH-EC meter D-24)

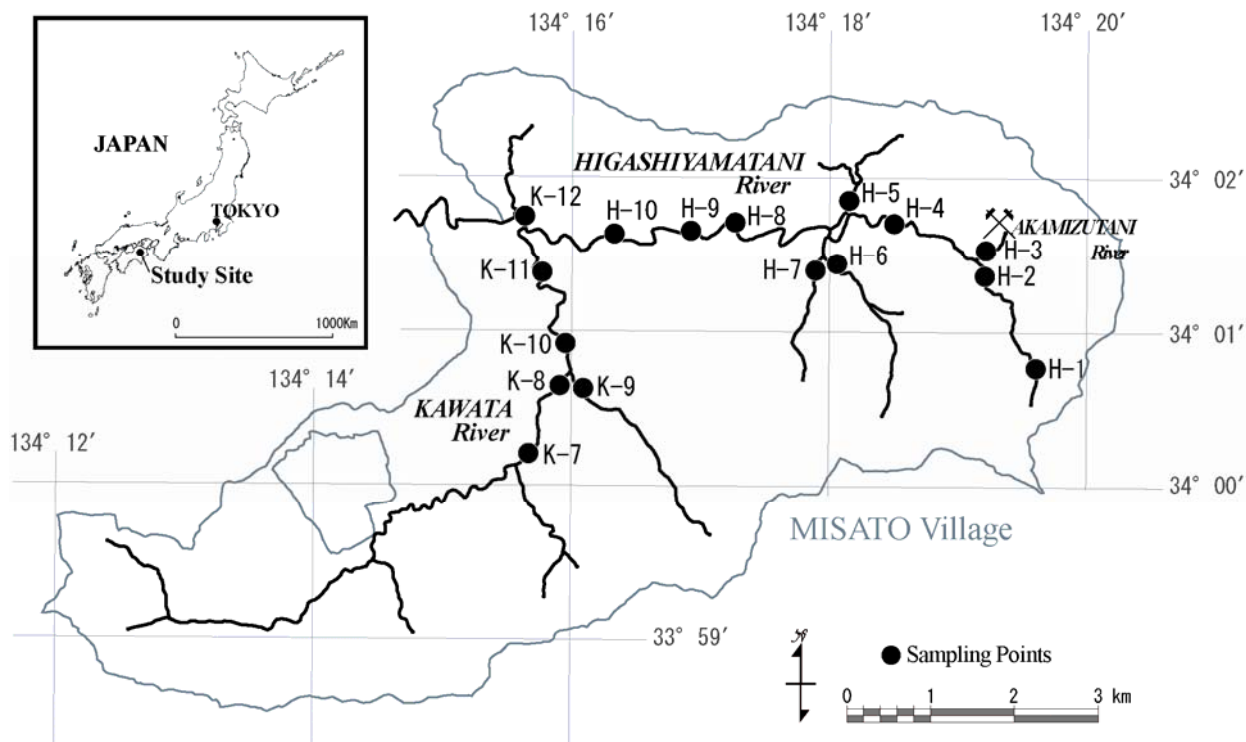


図1 調査地：徳島県吉野川市美郷地区

により水温・電気伝導度(EC)および pH の測定を行った。なお、使用した機器は、あらかじめ日本工業規格 K0102 (JIS-K0102)にしたがい校正を行った。電気伝導度 (EC) の定量限界は 0.01 mS/m であり、pH, EC とともに繰り返し誤差は 1 %以内であった。また現地において、メチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合溶液を指示薬とした硫酸滴定法によりアルカリ度の測定を行い、 $\text{HCO}_3^-$ に換算した。底質試料については、チャック付きビニル袋に封入した後、冷蔵し、実験室において 60 °C で 3 日間乾燥させた後、測定に用いた。

### 1. 3 化学分析

試薬類は市販の特級試薬をそのまま使用した。また、使用した水は、錫でメッキした銅製の蒸留器(高林理化株式会社製)によって得られた蒸留水をさらに Millipore 社製 Milli-Q SP 超純水システムにて処理した超純水を用いた。

主要陰イオン成分については、0.20  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過の後、イオンクロマトグラフィー(Hitachi L-7470)を用いてノンサプレッサ法により測定した。主要陽イオンについては、島津製作所 AA-646 を用い、 $\text{Na}^+$ と  $\text{K}^+$ はフレイム発光分析法、 $\text{Ca}^{2+}$ と  $\text{Mg}^{2+}$ は 1%ランタン共存下において原子吸光度法 (AA) により定量した。各イオンの定量限界は、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ および  $\text{Ca}^{2+}$ が 5.0  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{NO}_3^-$ が 1.5  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $\text{K}^+$ および

$\text{Mg}^{2+}$ が 1.0  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ であった。繰り返し誤差は全イオンにおいて 3 %以内であった。

溶存主要イオンの調査において  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ などの値が明瞭に高い地点が確認されたため、川田川中流の 6 地点、東山谷川水系の 10 地点について河川水・河川底質について重金属の分析を実施した。河川水中の カドミウム、銅、マンガン、亜鉛については ICP 発光分光光度法を用いて、鉄についてはチオグリコール酸ナトリウムによる 3 価鉄還元の後、ジピリジル発色法を用いた吸光光度法により吸収波長 525 nm で測定した。

底質試料については、原子炉中性子を用いた機器中性子放射化分析法(INAA)により、重金属類の多元素同時定量を行った(放射化分析研究会, 2004)。試料は、アルミナ製スタンプミルで粉碎し、さらにメノウ製ボールミルにより 20 分間粉碎した。こうして均質化した試料 100 mg をポリエチレン製の袋に入れ空気を除去した後シーリングし、さらにこれをポリエチレン製袋で二重にシーリングした。この試料を日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 を用いて、気送管 PN-1 (熱中性子束密度:  $5.2 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) で 5 分間照射し、試料を放射化した。核種の測定には東京大学・大学開放研究室の Ge 半導体検出器 ASC-20 を用いた。また、定量計算には検量線法、ならびに解析ソフト KAYZERO / SOLCOI (オランダ, DMS Research 製) による k0 法を用いた(Simonits *et al.*, 1975)。

またこれとは別に、ICP 発光分光光度法等を用いて底質試料の湿式分析を以下の手順で行った。固体試料 200 mg をテフロン容器に量りとり、濃硝酸 6 cm<sup>3</sup>、フッ化水素酸 3 cm<sup>3</sup>を加え、マイクロ波分解装置で 25 分間の分解を 3 回繰り返した。次に得られた溶液をホットプレート（約 250 °C）で蒸発乾固した。冷却後、1N 硝酸 5 cm<sup>3</sup> を加え 30 分放置し、残留物を溶解させた。その後、0.45μm メンブランフィルターで吸引ろ過を行い、純水で定容（50 cm<sup>3</sup>）し、ICP 発光分光光度法および原子吸光光度法にて測定した。

## 2. 結果

### 2. 1 河川溶存成分：主要成分・重金属

過去 4 回にわたって同地点で水採取、ならびに分析を実施したが、EC の同一地点における時間変動は、地理的な変動に比べて小さく、ほとんどの地点において変動係数（標準偏差/平均値×100%）は 15%以内であった。これに対して空間変動については、同一調査期間内における各水試料の EC の変動係数はいずれの回も 54・69%となり、地理的条件による水質変動が時間変動をはるかに上回ることが判明した。時間変化による水質変動が小さなことが確認できたため、以下溶存成分については各化学成分のデータが揃った 2002 年 4 月の観測値について議論を進める。

調査地域の河川成分を代表する項目として、電気伝導度（EC）、pH ならびに主要溶存成分の濃度を表 1 に示した。また、重金属類の分析結果を表 2 に示した。旧東山鉱山からの流出水である赤水谷川（H3）には、高濃度のアルカリ土類金属（Ca<sup>2+</sup>・

Mg<sup>2+</sup>）、硫酸イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）、および重金属類（Cu・Fe・Mn・Zn）が溶存している。しかし、同河川における他の元素（Na<sup>+</sup>・K<sup>+</sup>・Cl<sup>-</sup>）については、東山谷川・川田川の各採水地点から得られた試料と同程度の濃度を示し、人為的な影響の指標となる NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に関しては東山谷川・川田川の各地点に比べ小さな値となっている。また、pH が低いために HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度も低くなっている。これらの分析結果から、赤水谷川の水質は、典型的な含銅硫化鉄鉱床からの流出水で形成されていることが示される。なお、環境基本法に基づく水質汚濁に係る環境基準として指定されている重金属項目（Cd・Pb・As・Hg）について赤水谷川試料の分析をしたところ（ICP: Hg は還元気化・冷原子吸光法）、Cd・As は環境基準値とほぼ同値の 0.01±0.001 mg/dm<sup>3</sup>となったが、Hg は 0.7 ± 0.1 ng/dm<sup>3</sup>（基準値：500 ng/dm<sup>3</sup>）、Pb は検出限界以下(0.01 mg/dm<sup>3</sup>)であった。また、Cd・As・Pb については、他の試料水についても分析を試みたが、いずれも検出限界以下であった。

### 2. 2 河川底質の重金属

ICP, AA, INAA による河川底質の分析結果を表 2 に示す。分析対象となった 11 元素(Cu, Zn, Cd, Md, Pb, As, Fe, Ni, Cr, Co, Mo)のうち、この地域のバックグラウンドとなる川田川の含有量に比べ、赤水谷川ならびにその下流域において顕著に高い値を示した元素のみを示してある。その結果、赤水谷川において顕著に高い値（バックグラウンドの平均値 + 変動値の 2σ 以上）を示したのは、Cu・Fe・Mn・Zn であった。コバルトはわが国の地殻推定含有量（Co: 15 mg/kg）に比してやや高い値（Co: 22 mg/kg）を示したが（Togashi *et al.*, 2000）、当地域

表 1 河川水の溶存主要成分 (n=2)

	溶存主要成分										
	EC (mS/m)	pH	Na <sup>+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	K <sup>+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	Si (mg/dm <sup>3</sup> )
K-7	13.70	8.22	3.84	0.82	2.64	17.4	3.89	3.42	11.3	44.7	4.06
K-8	14.87	8.46	4.22	0.93	2.84	18.7	4.16	3.62	13.6	48.1	4.06
K-9	17.83	8.32	4.99	1.69	3.14	21.1	6.59	11.8	16.3	44.9	4.06
K-10	15.09	8.58	4.48	1.16	2.92	19.2	4.81	5.45	14.2	46.4	3.73
K-11	14.96	8.89	4.55	1.04	2.94	19.1	4.83	4.89	14.3	47.6	3.69
K-12	15.98	8.95	4.62	0.98	3.58	19.3	4.95	4.36	16.6	46.2	3.81
H-1	12.02	7.83	3.99	0.50	1.71	15.4	3.70	2.50	8.85	29.5	5.02
H-2	13.89	8.12	4.65	0.98	2.58	17.1	4.93	4.37	11.3	32.9	3.85
H-3	51.4	4.90	4.88	1.08	20.0	47.0	2.88	0.20	224	1.0	17.0
H-4	18.8	6.83	4.58	0.89	5.54	21.1	4.57	2.43	41.9	31.7	5.40
H-5	12.25	7.37	4.45	0.71	3.65	13.1	5.52	2.39	6.98	33.2	4.98
H-6	15.39	7.83	4.66	0.82	3.50	19.4	3.56	4.53	6.84	42.2	4.19
H-7	10.77	7.87	4.28	0.53	2.23	12.2	3.44	1.93	8.67	27.6	4.52
H-8	16.82	7.80	4.71	0.88	4.31	18.6	4.78	3.15	22.6	43.4	4.69
H-9	17.07	8.25	4.70	0.87	4.20	18.7	4.74	3.02	21.2	44.7	4.56
H-10	16.30	8.57	4.78	0.93	4.26	18.7	5.07	3.46	20.3	47.6	4.60

表2 河川水の溶存重金属類ならびに底質中の重金属類 (n=3)

	河川水				河川底質			
	Cu (mg/dm <sup>3</sup> )	Fe (mg/dm <sup>3</sup> )	Mn (mg/dm <sup>3</sup> )	Zn (mg/dm <sup>3</sup> )	Cu (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)
K-7	0.0053	0.017	<0.0006	0.0029	39.5	38.3	504	81.3
K-8	0.0052	0.015	<0.0006	0.0018	34.1	22.7	566	71.4
K-9	0.0075	0.252	0.0124	0.0034	30.9	20.5	418	62.8
K-10	0.0012	0.094	0.0037	0.0011	24.6	20.5	470	57.9
K-11	0.0058	0.026	<0.0006	0.0022	33.5	32.4	893	76.3
K-12	0.0092	0.041	0.0063	0.0095	81.1	29.0	649	186
H-1	0.0066	0.078	<0.0006	0.0055	30.4	12.1	423	59.6
H-2	0.0063	0.035	<0.0006	0.0025	32.7	24.5	350	70.0
H-3	2.64	0.187	1.16	3.77	196	40.0	503	206
H-4	0.1039	0.015	0.0667	0.118	595	22.3	465	808
H-5	0.0115	0.089	0.0022	0.006	21.9	17.5	304	60.0
H-6	0.0082	0.144	0.0022	0.0034	42.8	32.7	432	78.1
H-7	0.0059	0.024	<0.0006	0.0011	26.2	16.4	170	60.3
H-8	0.0208	0.020	0.0173	0.0419	105	25.1	650	232
H-9	0.0227	0.023	0.0127	0.0312	82.8	30.3	578	203
H-10	0.0142	0.026	0.011	0.018	99.9	48.0	1074	251

の各地点から採取された試料の平均からの変動幅1σ以内の値となった。

### 3. 考察

#### 3.1 溶存成分の挙動

旧東山鉦山から流出する重金属類のうち、当該地域のバックグラウンドに比べ、顕著に高濃度を示したものはCu・Fe・Mn・Znであった。これらの成分の一般河川（東山谷川）への流出後の挙動を明らかにするために、溶存化学成分の河川水による希釈効果と凝集沈殿について定量的に考察した。合流前後の河川流量と化学成分との関係を以下に示す。鉦山からの流出水が東山谷川と合流し、単純希釈される場合、各成分濃度と流量とは以下の関係式で表現できる。

$$\{C_{us}(F_{ds} - F_{tr}) + C_{tr}F_{tr}\} / F_{ds} = C_{ds}^* \quad (1)$$

ただし、C:溶存成分濃度、F:流量、us:東山谷川上流（坑廃水流入前）、tr:赤水谷川（坑廃水）、ds:東山谷川下流（坑廃水流入後）である。

下流域における、ある化学成分の濃度(C)が上流域での主流と支流との単純混合だけで決定づけられる

場合、上記濃度計算値(C\*)と実測値(C)との比率(C/C\*)は1となる。これに対して、主流と支流の合流により、沈殿作用のような溶存化学成分の水相からの除去反応が発生した場合は(C/C\*)<1となる。

この式に従い、坑廃水の流路である赤水谷川(H3)が東山谷川(H2)へ流入する地点から約700m下流のH4地点での各化学成分の濃度を算出し、化学成分ごとの計算値と実測値との比率(C/C\*)を図2に示した。その結果、主要成分については理論値と実測値とがほぼ一致し、同地点での溶液組成は坑廃水と東山谷川との単純混合で説明できた。しかし重金属類については、実測値が理論値の20・40%程度と小さな値を示し、重金属の水相からの除去が示された。また、河川底質については、Cu・Znの実測値が7・10倍程度と顕著に高い値を示した。このような現象については以前の熱力学的な研究により、東山谷川との合流に伴うpH上昇が、これら重金属類の中和沈殿を誘発するためと説明されている(Anazawa et.al., 2004)。今回の調査結果もそれを裏付けるものとなった。なお、Fe・Mnについては、周辺岩盤の主要成分であるため、中和沈殿による濃度上昇が明瞭には検出されなかったものと考えられる。

#### 3.2 対策

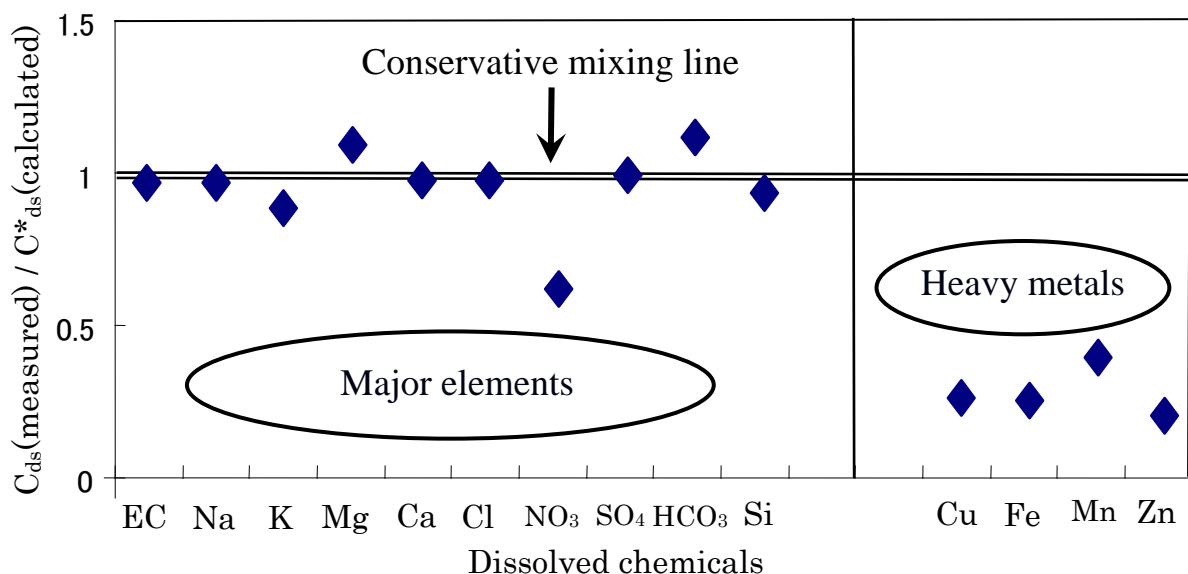


図2 H4 地点における溶存化学成分の濃度計算値(C\*)と実測値(C)との比率(C/C\*)。上流域のH2とH3との単純な混合で濃度が決定される場合は  $C/C^* = 1$  となり、沈殿反応が発生する場合は  $C/C^* < 1$  となる。

重金属廃液の処理法には、主に凝集沈殿法や吸着除去法などが採用され、各々特色を生かした処理が行われている(石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 2006a など)。新たな施設の設置による周辺環境への悪影響や保守に関わるコストを考慮すると、処理費用の負担責任者が不在のまま含重金属廃水が大量に流れ続ける当調査地において、これら産業廃液処理用の施設を設置するのは、環境保全の観点からも経済的にも適切な方法とはいえない。重金属類を完全に除去する努力をするよりも、重金属による環境負荷を軽減するための、安価で周辺の自然環境に即した重金属除去法を用いることが肝要である。そのためには、上記天然河川での重金属類の中和沈殿反応に習い、流出口における坑廃水のpHを高めて重金属を沈殿・除去する方法が有効であろう。具体的には石灰石等の投入と、その結果生じた沈殿物の除去を繰り返すことが挙げられる。

本調査地域と同様に強酸性の坑廃水が流出し、中和処理を継続的に行っている例としては、岩手県旧松尾鉱山、鳥取県旧岩美鉱山などが知られている。このうち旧松尾鉱山跡からは、pH2.3の強酸性の坑廃水が毎分18 m<sup>3</sup>の割合で流出しており、日量20 tonの炭酸カルシウムを使った中和処理が行われている(石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 2006b)。本調査地域では上記例に比べると坑廃水の流出量は1.6 m<sup>3</sup>/min (27 dm<sup>3</sup>/s)と小さく、酸性度もそれほど強くない(pH 4.7)。したがって対策としては、流出水の完全な中和を図るのではなく、重金属の凝集沈殿を促進するための小規模な中和沈殿槽を設置す

ることが考えられる。

そこで、石灰石などの炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)を坑廃水に投入し、重金属類を中和凝集沈殿させた場合のCaCO<sub>3</sub>の必要量、重金属の除去効率、および発生する沈殿物の量を試算した。まず、坑廃水の流量(A地点における流量)と各重金属濃度の積を求め、各重金属の流出量を算出した。次に、主要イオン濃度およびイオン強度を考慮した上で、坑廃水(赤水谷川:A)が中和された場合の理論溶液の成分組成を溶解度積から算出した。このとき、中和反応による凝集沈殿物として、Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、ZnSiO<sub>3</sub>を想定した。また、反応効率については、赤水谷川と東山谷川との合流付近(H2)と同程度の割合でpH上昇が進むものとして、CaCO<sub>3</sub>の溶解度積の1/10量のCa<sup>2+</sup>が溶出すると仮定した。重金属の除去効率を求めるための理論凝集量は、溶液中の溶存態重金属の濃度と流量の積を坑廃水の重金属流出量から差し引いて算出した。計算に使用した熱力学データは、米国地質調査所(USGS)が提供するWateq.datを用いた(Parkhurst and Appelo, 1999)。

その結果、各重金属の除去率は、銅77%、鉄100%、マンガン100%、亜鉛99%となった(表3)。また、凝集沈殿物の年間発生量は、Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>が3.1 ton、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.23 ton、MnO<sub>2</sub>が1.57 ton、ZnSiO<sub>3</sub>が6.88 tonとなり、10 m<sup>3</sup>程度の沈殿槽を設置した場合、理論的には1~2回/年程度のスラッジ処理で済む試算となった。この処理によって新たに発生する環境負荷としては、石灰石からのCa<sup>2+</sup>の溶出が挙げられるが、その理論溶出量は32.4 ton/yrであり、

表3 中和処理による坑廃水の組成変化と重金属の除去効率（理論値）<sup>1)</sup>

	Solution			Precipitation	
	Pre-treated water (mg/dm <sup>3</sup> )	Treated water (mg/dm <sup>3</sup> )	Removal efficiency (%)	Chemical Formula	(t/yr)
Ca	52.97	91.02	—	CaCO <sub>3</sub>	—81.0 <sup>2)</sup>
Cu	2.64	0.59	77	Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	3.10
Fe	0.19	0.00	100	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23
Mn	1.16	0.00	100	MnO <sub>2</sub>	1.57
Zn	3.77	0.04	99	ZnSiO <sub>3</sub>	6.88

1)  $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 0.1 K_{sp}$  (calcite)として算出

2) 溶出のため負値となっている。

調査時における下流域（H3）のCa<sup>2+</sup>流量（369 ton/yr）の10%以下となった。これはH3地点におけるCa<sup>2+</sup>の時間変動（CV 15.5%）の範囲内であり、環境に対する悪影響はほとんどないものと考えられる。

### おわりに

本研究では、廃鉱山からの流出水中の重金属類の挙動を、溶存態成分と底質中成分の両面から考察した。その結果、天然河川で中和凝集沈殿作用により水相から除去される過程を熱力学的・量論的に説明することができた。またこの原理による簡易中和沈殿槽を設置した場合の重金属類の除去率や環境負荷を試算した。

### 引用文献

- Anazawa, K., Y. Kaida, Y. Shinomura, T. Tomiyasu and H. Sakamoto (2004) Heavy-Metal Distribution in River Waters and Sediments around a “Firefly Village”, Shikoku, Japan :Application of Multivariate Analysis. *Analytical Sciences*, No.20, 79~84.
- 放射化分析研究会 (2004) 放射化分析ハンドブック-確度の高い多元素同時微量分析への実践- (伊藤泰男・海老原充・松尾基之編), pp.138, 日本アイソトープ協会, 東京
- Parkhurst, D.L., C.A.J, Appelo (1999) User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse modeling. U.S. Geol. Surv., Water-Resour. Investig. Rep. 99-4259.
- 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (2006a) 坑廃水処理の原理, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 神奈川.
- 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (2006b) 松尾鉱山坑廃水処理における省エネルギー技術開発の成果, 金属資源レポート 2006.1, 732-737.

- Simonits, F., De Corte, J. Hoste (1975) Single-comparator methods in reactor neutron activation analysis, *J. Radioanal. Chem.*, 24 31-46.
- Togashi, S., N. Imai, Y. Okuyama-Kusunose, T. Tanaka, T. Okai, , T. Koma, and Y. Murata (2000) Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochemistry Geophysics Geosystems (Electronic Journal of the Earth Sciences)*, Vol.1, November 27, Page number 2000GC00083.

### 成果報告

- 穴澤活郎・篠村善徳・富安卓滋 (2007) ほたるの里徳島県吉野川市美郷地区における坑廃水の重金属挙動と対策試案, 環境情報科学論文集 21, 601-606.

Ko 放射化分析法を用いた河川の水質階級と指標生物の重金属濃度に関する研究  
Investigation on elemental concentrations of aquatic insect larvae in river in relation to water quality by INAA  
with  $k_0$  standardization method

九州大学アイソトープ総合センター 百島 則幸

N. Momoshima (Radioisotope Center, Kyushu University)

熊本大学大学院自然科学研究科 豊嶋 孝浩、福田 紋子、日比野啓一

T. Toyoshima, A. Fukuda, K. Hibino (Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University)

## 1. はじめに

環境指標生物としてこれまで様々な生物が利用されてきている。環境水中の重金属や農薬などの環境汚染を評価するために利用する場合は、多くの生物が環境水中のこれらの汚染物質を生物濃縮する性質を利用している。水中の汚染物質濃度を直接定量することが困難な場合でも、生物濃縮により濃度が高められている生物を分析すると検出が容易になる。

一般に重金属は生物により濃縮されることが多い。したがって生物中の重金属を分析することは、水中に存在する重金属を高感度で分析することに等しいといえる。水中の重金属濃度が変動しているような場合でも、ある程度の時間平均として濃度を評価できる利点もある。生物は重金属を代謝するとき、代謝に要する時間に関連した体内濃度を持つので、河川水の重金属濃度が変動していてもある程度時間平均された体内濃度になる。河川の水質を月平均あるいは季節平均として評価したい場合、指標生物の利用は有効な方法である。

本研究では水生昆虫を河川水における金属汚染の環境指標として利用するための基礎的なデータを得ることを目的として行った。一般的には水生昆虫はきれいな河川に生息しているので、生息する水生昆虫の種類や数自体を用いて環境を評価することも行われている。しかし、水生昆虫の金属濃度と環境水

やそれらの餌との関係についての詳細な研究は少なく、水生昆虫に含まれる重金属濃度を環境評価に利用するための基礎的な知見についての情報は多いとはいえない。水生昆虫は、孵化して年を越えて成長し夏前に羽化して水から離れる。このような特徴を持つ水生昆虫の重金属濃度の季節変化や河川の上流から下流に沿った金属濃度の変化に関して基礎的な情報を得ておくことは指標生物として利用する際には不可欠である。

環境試料の分析には様々な分析法が用いられるが、生物を環境指標として用いる場合、より多くの元素を定量することが望ましい。 $k_0$ 放射化分析法は、目的元素ごとの比較標準試料を必要とせず多元素を同時に分析できるという利点を持っており、環境試料の分析には魅力的な手法である。本研究は、 $k_0$ 放射化分析法で行なった。

## 2. 実験

### 2.1. サンプルングと試料処理

水生昆虫は熊本県内を流れる白川で採取した。白川は阿蘇カルデラに源を發し全長 74km で流域面積 480km<sup>2</sup> を有し、有明海に流れ込む河川である。定点のサンプルングポイントとして河口から 14km 上流の熊本大学に近い場所として黒髪ポイントを選定した (図 1 参照)。白川流域は、水田や野菜などをも



っぱら生産している田園地帯であり、黒髪ポイントは熊本市内の人口密集地帯より上流側に位置し、黒髪ポイントより上流には大きな工場などの汚染源はない。

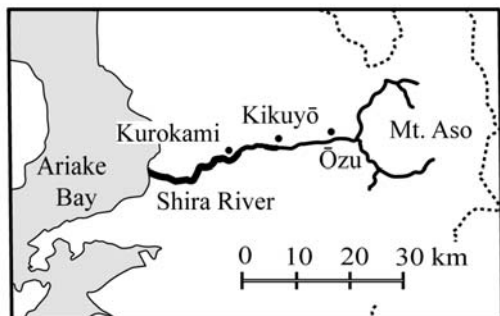


図1 サンプルング地点

黒髪ポイントでは2004年1月～2005年12月の期間について水生昆虫の採取を行った。ただし、水生昆虫が確認されるのは、10月から翌年の6月頃までであり、10月は個体サイズも小さく生息数も少ない。また、5月頃からは羽化により個体数は減少する。黒髪ポイントで採取した水生昆虫を表1に示す。

表1 黒髪ポイントで採取した水生昆虫

エルモンヒラタカゲロウ	<i>Epeorus latifolium</i>
シロタニガワカゲロウ	<i>Ecdyonurus yoshidae</i>
コカゲロウ	<i>Baetis</i> sp.
ヤマトフタツメカワゲラ	<i>Neoperla niponensis</i>
オオシマトビケラ	<i>Macrostemum radiatum</i>
ヒラタドロムシ	<i>Mataeopsephus japonicus</i>

水生昆虫は、河川敷の流れに洗われている石の表面に見られた。石の表面には短い褐色の藻が成長しているが、たとえ石が水中にあっても藻が成長していない石には、水生昆虫は確認されなかった。従って、水生昆虫は藻を餌にしていると思われる。藻に含まれる重金属と水生昆虫に含まれる重金属の関係を調べるために、2005年12月に黒髪ポイントで藻と水生昆虫の採取を行った。また、場所による違いを調べるために、2005年12月に、黒髪ポイントの上流に位置する菊陽と大津で藻と水生昆虫の採取を

行った。菊陽は黒髪の10km上流、大津は21km上流にある(図1)。

採取した水生昆虫は、実験室に持ち帰り種類別に分類した後、デシケーター中で乾燥させた。藻は河川水で洗った後、水生昆虫と同様にデシケーター中で乾燥させた。水中の重金属濃度を明らかにするために、河川水を蒸発乾固させて残渣を回収した。

## 2.2. 照射と測定

水生昆虫と藻の乾燥試料及び河川水の残渣は、石英管及びポリエチレン袋に封入して照射試料とした。照射は日本原子力研究所の原子炉JRR-4で10分と3時間を行った。10分照射試料は、照射6時間後にガンマ線スペクトルを測定した。3時間照射試料は、照射1週間後と2-3週間後の2回ガンマ線スペクトルの測定を行った。ガンマ線スペクトルは、東京大学原子力研究総合センター大学開放研究室の高純度ゲルマニウム半導体測定システムで測定した。解析には解析支援ソフト「SAMP090」と「KAYZERO/SOLCOI」を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 藻、河川水、水生昆虫の金属濃度

石の表面に成長していた藻に含まれる金属濃度と河川水中の金属濃度を表2に示す。Ca、Fe、KとNaは藻に%オーダーで含まれているが、他の金属は微量であった。サンプルングポイント間で大きな差は観察されず、最大でも大津と菊陽のMnの2.4倍であった。黒髪で2005年10月と12月に採取した藻に含まれる金属濃度の違いは少なく、最大でもBrの3倍であった。以上の結果は、藻に含まれる金属濃度は、採取地点や採取時期で大きな変化がなかったことを示している。一方、河川水中の金属で主要なものは、Ca、KとNaで藻と同じであった。しかし、Feは藻に比べると河川水では少ない。BrやRbは河川水と藻は同じ程度であり、Co、La、Mn、Scの水中濃度は低い。河川水に検出されたZnとSeは藻では検出限界以下であった。

表2 石表面に成長した藻および河川水中の金属濃度

	Attached algae				River water
	Ōzu	Kikuyō	Kurokami	Kurokami	Kurokami
	Dec. 2005	Dec. 2005	Dec.2005	Oct. 2005	May 2004
As	20 ± 9	34 ± 6	27 ± 5	15 ± 2	
Br	60 ± 3	55 ± 5	57 ± 3	19 ± 10	35
Ca	37500 ± 4700	37400 ± 5600	39200 ± 7200	57600 ± 9200	21500
Co	23	26 ± 2	23 ± 3	26 ± 1	0.13
Cr	23 ± 5	21 ± 3	29 ± 9	26 ± 6	
Cs	3.6 ± 0.7	4.5 ± 0.4	3.8 ± 0.3	4.0 ± 0.3	
Eu	1.3 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1	
Fe	71800 ± 2000	90400 ± 6800	78400 ± 6200	73400 ± 9300	480
K	13200 ± 200	11500	11500 ± 800	17100 ± 3400	59000
La	19 ± 3	23 ± 1	21 ± 2	23 ± 6	0.11
Mn	2200	5200	2900	3200	35
Na	14800 ± 200	13800	12700 ± 1200	20600 ± 4700	20700
Rb	51 ± 10	45 ± 5	50 ± 20	71 ± 21	18.5
Sc	12 ± 1	12 ± 1	11 ± 1	13 ± 2	0.04
Se					0.72
Zn					4.8

藻と同時に大津、菊陽、黒髪で採取した水生昆虫のシロタニガワカゲロウに含まれている金属濃度を図2に示す。シロタニガワカゲロウは白川で見られる代表的な水生昆虫である。KとNa濃度は高く、Mn、ZnとBr濃度は中程度であり、採取地点による濃度

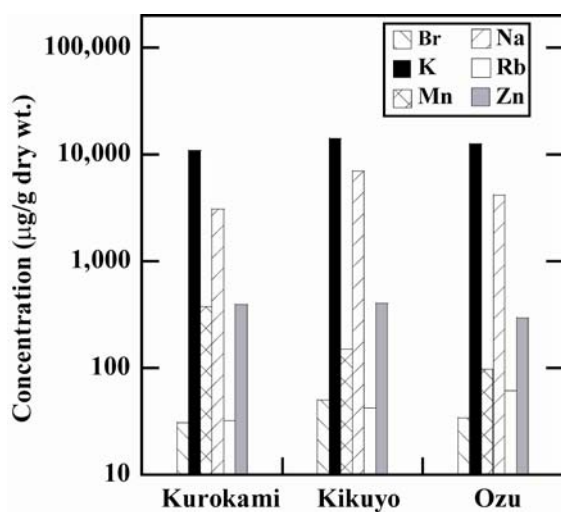


図2 シロタニガワカゲロウの金属濃度

の違いは見られていない。採取地点で金属濃度に違いがないシロタニガワカゲロウの傾向は、藻に観察された傾向と同じである。しかし、大きな違いとして、Znはシロタニガワカゲロウでは検出されたが、藻では検出されていない。2005年12月に大津、菊陽、黒髪で採取した他の種類の水生昆虫でもZnは検出されていることから、シロタニガワカゲロウのZnが、この種に特徴的なものとは考えられない。

黒髪ポイントで2004-2005年に採取したシロタニガワカゲロウの金属濃度の季節変化を図3に示す。年が変わっても金属濃度には大きな違いはない。金属濃度の平均と範囲は次の通りである。Br : 51 ± 26 µg/g (24 - 105)、Fe : 2790 ± 1350 µg/g (1060 - 5700)、K : 9450 ± 3940 µg/g (3300 - 18100)、Na : 4120 ± 1370 µg/g (1650 - 6380)、Rb : 33 ± 14 µg/g (16 - 69)、Sc : 0.5 ± 0.2 µg/g (0.2 - 0.9)、Zn : 370 ± 120 µg/g (250 - 720)。最も大きな差はKの

5.5倍である。水生昆虫は毎年羽化することから、濃度はその年に生息していた個体の金属濃度を示していることになる。採取時期による大きな濃度変化が観察されていないことから、白川水系の水生昆虫の金属濃度に関して 2004-2005 年は安定していたといえる。

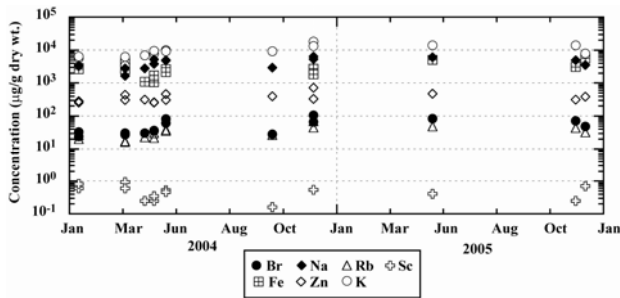


図 3 黒髪のシロタニガワカゲロウの金属濃度の季節変化

### 3.2 水生昆虫と藻及び水生昆虫と河川水の金属の関係

水生昆虫は、藻が成長していた石の表面に生息していたことから、藻は餌になっていると考えられる。また、水生昆虫は流れてくる懸濁物やあるいは水中の金属も取り込むと考えられるので、どれが水生昆虫の金属濃度により影響を与えているかを濃度比解析から行なった。

藻、河川水及び水生昆虫の各試料に検出された金属濃度を、それぞれの試料について金属ごとの比を計算し濃度比マトリックスを計算する。ここで、 $X$  は試料であり、 $a$  は試料  $X$  の各金属濃度である。

$$X_{ij} = \begin{bmatrix} (a_1/a_1) & & & \\ (a_2/a_1) & (a_2/a_2) & & \\ (a_3/a_1) & (a_3/a_2) & (a_3/a_3) & \\ - & - & - & - \end{bmatrix}$$

得られた試料 A の濃度比マトリックス  $X$  と試料 B の濃度比マトリックスを用い、それぞれの金属濃度の比についてマトリックス比  $Y$  を計算する。

$$Y_{ij}(AB) = \begin{bmatrix} (X_{11})_A / (X_{11})_B & & & \\ (X_{21})_A / (X_{21})_B & (X_{22})_A / (X_{22})_B & & \\ (X_{31})_A / (X_{31})_B & (X_{32})_A / (X_{32})_B & (X_{33})_A / (X_{33})_B & \\ - & - & - & - \end{bmatrix}$$

ここでは、マトリックス比  $Y$  として、水生昆虫/藻と水生昆虫/河川水を求めた。水生昆虫と藻あるいは水中の金属濃度の分布及び濃度は異なっているのが普通であるが、仮に濃度は異なっているが、その分布が同じであった場合、すなわち、例えば、水生昆虫が水中のすべての金属を等しく生物濃縮していたとしたら、マトリックス比  $Y$  の

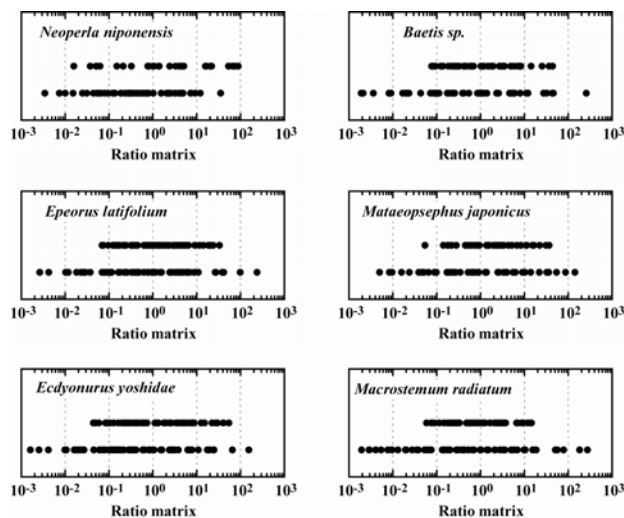


図 4 マトリックス比の分布、上段（水生昆虫/藻）、下段（水生昆虫/河川水）

すべて成分は1となる。従って、水生昆虫/藻と水生昆虫/河川水のマトリックス比  $Y$  を比較したとき、より1に近い成分を多く含む方が、より水生生物と金属の分布が近いと言える。すなわち、水生昆虫はより大きな影響を受けていると考えることができる。これにより餌として藻の影響と生息環境としての河川水の影響を比較することができる。図4に黒髪で採取した水生昆虫について求めたマトリックス比を示す。図4では、上段に水生昆虫/藻の分布を、下段に水生昆虫/河川水の分布を水生昆虫の種類ごとに示している。分布がより1に集まっているほど水生昆虫の金属濃度に影響を与えていると判断される。ヤマトフタツメカワゲラ以外の水生昆虫では、明らかに上段に示している水生昆虫/藻の分布がより1に集中した分布を示していることがわかる。多くの水生昆虫は草食性であることが知られているので、図4は水生昆虫は餌と考えられる藻の金属により近い金属分布をしていると言える。カワゲラの一部の種類は雑食性であることが知られている。ヤマトフタツメカワゲラが雑食性であるかどうかは不明であるが、ヤマトフタツメカワゲラ/藻のマトリックス比の分布が他の水生昆虫よりばらつきが大きいのは食性の違いを反映している可能性がある。

#### 4. まとめ

水生昆虫は、河川水に含まれる金属より、生息している石に成長していた藻の金属の分布に、より近い金属分布を持つことが明らかになった。これは藻が水生昆虫の餌であることと関係していることを示唆しているが、雑食性と思われる水生昆虫では異なっていた。藻の  $Zn$  濃度は検出限界以下であったにも関わらず、いずれの水生昆虫にも高い濃度で  $Zn$  が検出された。このことは、必須元素については、餌以外からの金属の取り込みがあることを意味している。白川の上流から下流

までの20km程度の範囲では、水生昆虫及び藻の金属濃度に、場所による違いは観察されなかった。また、2004–2005年に測定した限りでは、黒髪では季節による差は見れていないことから、白川の水質環境にその間変化はなかったといえる。

水生昆虫の金属濃度は、河川水よりも餌からの影響をより大きく受けていることから、水質環境の指標として利用する場合には、このことを考慮して利用することが必要である。

#### 成果公表

##### 国際会議発表

- (1) N. Momoshima, S. Sugihara, K. Hibino, Y. Nakamura, "Metal concentrations of aquatic insect larvae and attached algae inhabiting stone surfaces in unpolluted stream", 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis, Sep. 16-21, 2007 at Tokyo Metropolitan Univ., Hachioji-shi, Tokyo, JAPAN

##### Publications

- (1) Momoshima, N., Toyoshima, T., Matsushita, R., Fukuda, A. and Hibino, K. (2007) Metal concentrations in Japanese medaka, mosquitofish and insect larvae living in uncontaminated rivers in Kumamoto, Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 272, 495-499.
- (2) Momoshima, N., Sugihara, S., Hibino, K. and Nakamura, Y. (2008) Elemental concentrations of aquatic insect larvae and attached algae of stone surface in uncontaminated stream, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, submitted.

# 大気試料の主成分および海洋試料の放射化分析

## Activation analysis of major element in overland and marine aerosols

永井尚生 齊藤 敬 山形武靖 吉田忠英(日本大学文理学部)

H. Nagai T. Saito T. Yamagata T. Yoshida

College of Humanities and Sciences, Nihon University

### 1. はじめに

本研究は宇宙線生成核種  $^7\text{Be}$  ( $T_{1/2}=53.3$  d),  $^{10}\text{Be}$  ( $T_{1/2}=1.5\times 10^6$  y),  $^{36}\text{Cl}$  ( $T_{1/2}=3.0\times 10^5$  y) の大気中における移動についての情報を得るために、中性子放射化分析(NAA)を用いて土壌起源の指標となる Al, 海塩の指標となる Na, Cl の測定を行うことを目的としている。

#### 1) 再浮遊 $^{10}\text{Be}$ の見積もり

宇宙線生成核種  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  は高層大気において宇宙線と窒素、酸素の相互作用によって生成する。生成後はエアロゾルに吸着し移動するため、高層大気のエアロゾルのトレーサーとして用いることが出来ると考えられる。また  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  は同位体であるため大気中での挙動は同じであり、 $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  同位体比は滞留時間のみによって変化するため、エアロゾルの滞留時間の指標として用いることが出来る。エアロゾルの平均滞留時間が大気の混合に対し短いため大気中の  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  濃度は時間的、空間的に不均一な分布を示す。そのため、緯度分布等の空間的な変化を観測することに加え、定点観測により季節変動を観測することが必要となる。しかし陸上において観測を行うと、 $^{10}\text{Be}$  は土壌における滞留時間に対し非常に長い半減期を持つために、一度地表に降下した後、再浮遊する成分によって大気中の  $^{10}\text{Be}$  濃度が過大評価されている可能性が指摘されている。そこで本研究では再浮遊による影響を土壌粒子の指標である Al の濃度から定量的に見積もることを試みた。

#### 2) エアロゾル状 $^{36}\text{Cl}$ の測定法の開発

宇宙線生成核種  $^{36}\text{Cl}$  は高層大気において宇宙線とアルゴンとの相互作用によって生成する。大気中では Cl の安定同位体と混合し、大気中に NaCl などのエアロゾル状、HCl,  $\text{Cl}_2$  などの無機ガス状、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ , CFCs などの有機ガス状で存在していると考えられているが、 $^{36}\text{Cl}$  の大気中の挙動についてははっきりとしたことはまだわかっていない。本研究では  $^{36}\text{Cl}$  を高層大気からの Cl のトレーサーとして用いる可能

性を探るために、2006年4月から雨水、エアロゾルの回収し、 $^{36}\text{Cl}$  の測定を行ってきた。エアロゾル状  $^{36}\text{Cl}$  の測定は水抽出を行い水溶性エアロゾルの  $^{36}\text{Cl}$  を測定する方法を用いたが、エアロゾル状全 Cl 量を把握することは非常に重要なことである。そこで全 Cl 量を中性子放射化分析で水溶性 Cl をイオンクロマトグラフィー(IC)で測定し、水溶性エアロゾルの割合を調べることを行った。

### 2. 実験

#### 1) 試料

東京都世田谷区の日本大学文理学部5号館屋上においてハイボリュームエアサンプラー(紀本電子製 AS-1400)を用いてペーパーフィルター(whatman No. 41)にエアロゾルを回収し試料とした。回収期間は約1-2週間、積算流量は4500-10000 $\text{m}^3$ であった。回収した試料は八ツ折りにし、非破壊ガンマ線スペクトロメトリーによって  $^7\text{Be}$  ( $E_\gamma=477.6$  keV) の定量を行った。その後、ろ紙の1/2を  $^{36}\text{Cl}$  測定用、1/4を  $^{10}\text{Be}$  測定用、 $2\times 2$  cm を中性子放射化分析用とした。 $^{36}\text{Cl}$  測定用試料は細かくちぎり、50mL のイオン交換水で15分間超音波洗浄を3回行った。試料はそれぞれイオンクロマトグラフィーを用いて  $\text{Cl}^-$  の定量を行った。その後  $\text{HNO}_3$  と  $\text{AgNO}_3$  を添加し、 $\text{AgCl}$  として東京大学 MALT の AMS システムにおいて  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  の分析を行った。大気中のエアロゾル状  $^{36}\text{Cl}$  濃度は AMS によって求められた  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  と安定同位体 Cl から求めた。 $^{10}\text{Be}$  測定用試料は Be 担体 1mg を加え、硝酸を用いて湿式灰化を行い、分解溶液の一部について誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)によって組成分析を行った。その後陽イオン交換で Be の単離を行い東京大学 MALT において  $^{10}\text{Be}/\text{Be}$  の分析を行った。大気中  $^{10}\text{Be}$  濃度は  $^{10}\text{Be}/\text{Be}$  と加えた担体量から求めた。

#### 2) 中性子放射化分析

$2\times 2$  cm に切断したろ紙を  $\text{HNO}_3$ 、エタノール、イオン交換水を用いて洗浄したポリ袋に2重封入し、

ろ紙の大きさを測定した。2×2 cm に切断した場合、試料が不均一であると、定量結果に大きな誤差を含むことになる。そのため試料の均一性の確認のため1つの試料について試料採取面を4×5ブロックの片に分割し、同様の測定を行った。また2×2cmに切断したろ紙(ADVANTEC No. 5C)に標準溶液を滴下し、Al標準試料(Al 70 μg), NaCl標準試料(Na 110 μg, Cl 170 μg)を作成した。作成した試料は10グループに分割しAuフラックスモニター(Au 17 μg)とともにカプセルに封入しJRR-4気送管において100 kW、1分間の照射を行った。照射した試料は直ちに取出し、2台のGe半導体検出器を用いた非破壊ガンマ線スペクトロメトリーを50秒間の測定を行い<sup>28</sup>Al(1779keV)の定量を行った後、300秒間の測定を行い<sup>24</sup>Na(1369 keV)、<sup>38</sup>Cl(1643 keV)の定量を行った。

### 3. 結果と考察

#### 1) 気送管中性子フラックスの安定性

Auフラックスモニターの測定結果から算出した気送管中性子フラックスの安定性を表1に示す。照射は2006年12月25日12時17分から開始した。合計10回の照射を行ったが、気送管中性子フラックスは実験中において標準偏差1σで2%と安定していた。

#### 2) 試料の均一性

試料の均一性を示した図を図1に示す。x軸、y軸はそれぞれろ紙の中心からの距離、z軸はろ紙のブランクを差し引いた1 cm<sup>2</sup>あたりの元素量を表す。

表1 JRR-4気送管における中性子フラックスの変動

照射番号	照射開始	相対中性子フラックス
1	2002/12/24 12:17	0.997 ± 0.023
2	2002/12/24 12:41	0.981 ± 0.023
3	2002/12/24 13:04	1.006 ± 0.023
4	2002/12/24 13:24	1.036 ± 0.024
5	2002/12/24 13:47	1.015 ± 0.023
6	2002/12/24 14:05	0.977 ± 0.023
7	2002/12/24 14:28	0.976 ± 0.023
8	2002/12/24 14:52	1.008 ± 0.024
9	2002/12/24 15:15	0.985 ± 0.023
10	2002/12/24 15:40	1.019 ± 0.024
平均		1.000 ± 0.020

表2 大気中Al濃度から再浮遊成分の補正を行った<sup>10</sup>Be濃度と<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be

試料名	Al濃度/μg m <sup>-3</sup>	<sup>10</sup> Be濃度/10 <sup>4</sup> atoms m <sup>-3</sup>	補正 (再浮遊)		<sup>10</sup> Be/ <sup>7</sup> Be	補正
			補正	(再浮遊)		
06NH-01	3.95 ± 0.21	12.21 ± 0.44	9.99 ± 0.46	( 18.1% )	2.04 ± 0.10	1.67 ± 0.09
06NH-02	2.24 ± 0.13	12.30 ± 0.48	11.04 ± 0.49	( 10.2% )	2.16 ± 0.11	1.94 ± 0.11
06NH-03	0.88 ± 0.03	7.64 ± 0.27	7.15 ± 0.27	( 6.5% )	1.83 ± 0.09	1.71 ± 0.09
06NH-04	1.27 ± 0.04	11.85 ± 0.45	11.14 ± 0.45	( 6.0% )	2.29 ± 0.10	2.15 ± 0.10

中心部のAlを除き、ほぼ一様であることが確認された。Na/Cl比は全試料において一定であったが、Al/Cl比、Al/Na比は中心部が高くなっていた。中心部のAlについては、<sup>7</sup>Beのガンマ線スペクトロメトリーを行うため、ろ紙を折り畳んだ際に中心部に粗大な土壌粒子が集まっていることが目視により確認されていることから、中心部に集まった粗大土壌粒子を観測してしまい、Al量が多くなったと考えられる。このことから折り畳んだ試料の中心部を用いて測定することは避けるべきであることが確認された。

#### 3) 土壌粒子の影響

2006年4月から12月までの中性子放射化分析から求めた大気中Al濃度と<sup>10</sup>Be分析用に酸抽出した試料から求めたAl濃度、<sup>36</sup>Cl測定用にイオン交換水で超音波洗浄した水溶性エアロゾルの大気中Al濃度の季節変動を図2に示す。東京におけるAl濃度は4、6月に4 μg m<sup>-3</sup>と高い値を示した他は1-2 μg m<sup>-3</sup>程度であった。4月の後半に黄砂が観測されたことを除くと大規模なダストイベントは無く、東京におけるAl濃度はグローバルな供給より近隣土壌からのローカルな供給の影響を強く受けていると考えられる。中性子放射化分析により求めたAlが全量だとすると、酸抽出によって43.4-58.5%、水溶性エアロゾル中には0.9-14.6%のAlが存在することがわかった。

土壌中の<sup>10</sup>Beは土壌表面に吸着して存在しているため、比較的容易に酸で抽出されることが確認されている。しかしAlは緑泥石などの酸に可溶性Alとアルミノケイ酸塩などの酸に不溶性Alが存在する。ICP-AESを用いた測定はNAAより簡便であるが、土壌全量推定のためには全Al量が必要であるため、NAAで求めたAl量を用いることが適当であると考えられる。以下の式から土壌からの<sup>10</sup>Be量を見積もり、<sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Beを求めた結果を表2に示す。

$$C_{10} = (C_{Al}/S_{Al}) \times S_{10}$$

式中のC<sub>10</sub>は補正した大気中<sup>10</sup>Be濃度、C<sub>Al</sub>は大気中全Al濃度、S<sub>Al</sub>は土壌中Al濃度(8.93%)、S<sub>10</sub>は土壌中の<sup>10</sup>Be濃度を表す。土壌中<sup>10</sup>Be濃度は採取値付近で採取した土壌中<sup>10</sup>Be濃度と中国レスの<sup>10</sup>Be濃度の結果から5×10<sup>8</sup> atoms g<sup>-1</sup>とした。この式から求められた大気中<sup>10</sup>Be濃度に対する再浮遊した<sup>10</sup>Beの割

合は 6-18%となった。

#### 4) 大気中のエアロゾル Cl 濃度

大気中全エアロゾル Na 濃度、水溶性エアロゾル Na 濃度、また全エアロゾル、水溶性エアロゾル Cl 濃度を表 3 に示す。酸抽出した Na は水溶性 Na と非常に良く一致した。全エアロゾル中から抽出される Na は 57.6-90.1%であった。抽出残渣中の Al/Na 比は 1.9-6.0 で関東土壌の Al/Na 比 (9.7) より低く、花崗岩 (2-3) や玄武岩 (3-5) と同等であった。このことから抽出残渣は酸不溶な鉱物であると考えられる。

全エアロゾル中、水溶性エアロゾル中の Na と Cl の関係を図 3 に示す。図中の実線は海水中の Na/Cl 比を示す。水溶性エアロゾルについては海水中 Na/Cl 比と一致したが、全 Na/Cl 比は海水と同等か Na が過剰になっていた。このことは、水溶性エアロゾルは海塩の影響を非常に強く受けていることに対し、全エアロゾルは水溶性エアロゾルに難溶性の土壌鉱物が付加されていると考えることが出来る。水溶性エアロゾルに含まれる  $^{36}\text{Cl}$  の AMS 測定を行ったところ、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  は海水から作成したブランク試料に対し有意に高い値を示した。このことから、水溶性エアロゾルは海塩の影響を強く受けているものの、大気中に存在する間に Cl が交換している可能性が示唆された。

#### 4. まとめ

研究炉 JRR-4 の気送管を用いた中性子放射化分析で大気エアロゾル中の Al、Na、Cl 濃度を測定した。測定中の中性子フラックスは標準偏差が 2% と安定していた。フィルター上の元素分布の均一性を確認したところ、放射化分析の前段階においてろ紙を折り畳んだ際、粗大な土壌粒子が中心に集まった影響により Al のみ中心に偏った分布を示したため、ろ紙の中心部を使った測定は避けるべきであったことがわかった。

中性子放射化分析を用いて測定した Al 濃度を用いて大気中  $^{10}\text{Be}$  濃度の再浮遊成分の補正を行ったところ、東京において大気中の  $^{10}\text{Be}$  濃度は 6-18% 過大評価されていると算出された。

大気中全エアロゾル Na/Cl 比と水溶性エアロゾル

Na/Cl 比を比較すると水溶性エアロゾル Na/Cl 比は海水中 Na/Cl 比と一致することに対し、全エアロゾル Na/Cl 比は海水より Na が過剰に存在していた。また全エアロゾルから水溶性を差し引いた残渣中 Al/Na 比が土壌成分より岩石成分に近かった。このことから水溶性エアロゾルは海塩粒子の影響を強く受けていると考えられた。しかし、水溶性エアロゾル中  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  は海水より有意に高く、大気中存在する間に Cl が交換している可能性が示唆された。

#### [成果の公表]

1. 山形武靖、杉原真司、森長一朗、永井尚生, "東京と福岡における大気エアロゾル中の Be-7, Be-10 濃度の同期観測", Proceedings of the Seventh Workshop on Environmental Radioactivity, 125-128 (2006)
2. 山形武靖, 齊藤 敬, 松崎浩之, 永井尚生, "2002-2003 年における東京都心と八丈島における大気中の  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ", Proceedings of the 8th Japanese Symposium on Accelerator Mass Spectrometry, 17-20 (2006)
3. 山形武靖, 齊藤 敬, 松崎浩之, 永井尚生, "東京都心と八丈島における大気中の  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  濃度と  $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$  の比較", Proceedings of the Sixth Workshop on Environmental Radioactivity, 45-48 (2005)
4. T. Yamagata, W. Tada, T. Saito, M. Murayama, N. Momoshima, H. Matsuzaki and H. Nagai, "Atmospheric Concentrations of  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Northeast Asia", Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry-05, Beijing, China (2005.10)
5. T. Yamagata, T. Saito, H. Nagai, H. Matsuzaki, "Seasonal variation for  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  concentrations in the atmosphere at Tokyo and Hachijo-Island during the period of 2002 to 2003", 10th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Berkeley, California, U.S.A. (2005.9)

表 3 大気中 Na 濃度と Cl 濃度

試料名	Na 濃度 / $\mu\text{g m}^{-3}$		Cl 濃度 / $\mu\text{g m}^{-3}$		
	NAA	ICP-AES (水溶性)	NAA	IC	(水溶性)
06NH-01	2.37 ± 0.14	1.527 (64.3%)	3.82 ± 0.12	2.615	(68.5%)
06NH-02	1.81 ± 0.11	1.697 (93.6%)	2.71 ± 0.09	2.825	(104%)
06NH-03	1.27 ± 0.07	0.744 (58.6%)	2.64 ± 0.08	1.531	(57.9%)
06NH-04	1.66 ± 0.10	0.960 (57.8%)	3.01 ± 0.10	1.767	(58.8%)

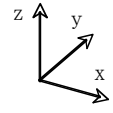
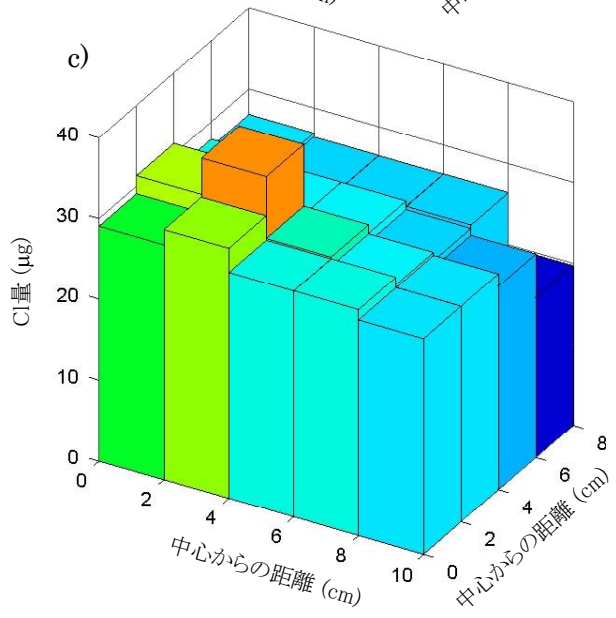
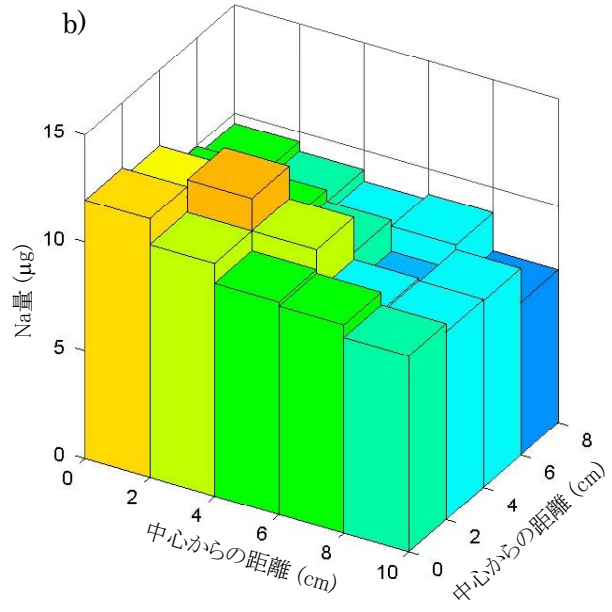
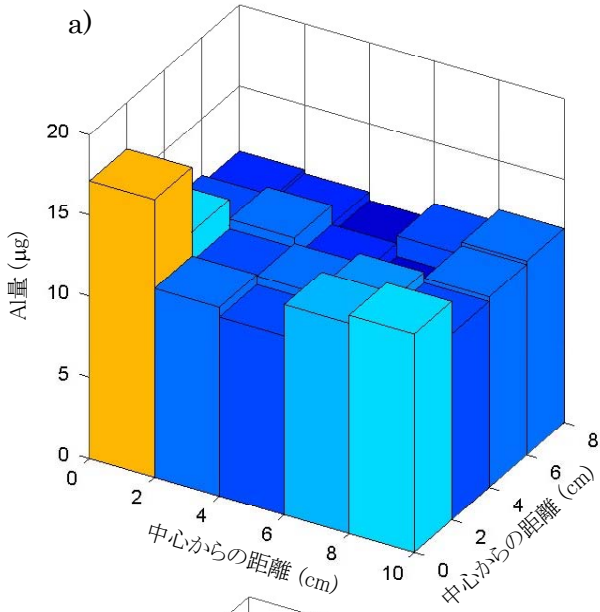


図1 ろ紙上の各元素の分布. 左端がろ紙の中心となり, x軸, y軸はそれぞれろ紙の中心からの距離, z軸はろ紙のプランクを差し引いた1 cm<sup>2</sup>あたりのa) Al b) Na c) Cl量を表す.

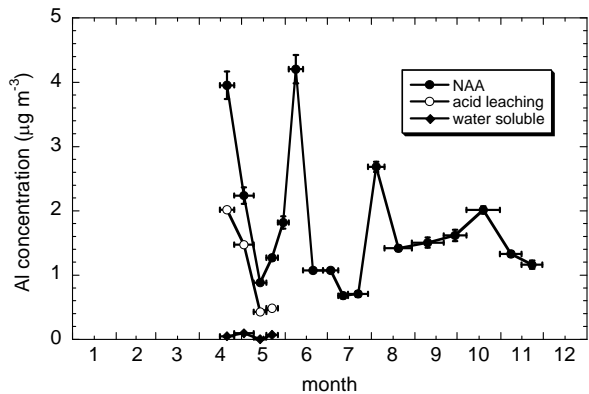


図2 大気中Al濃度の季節変動

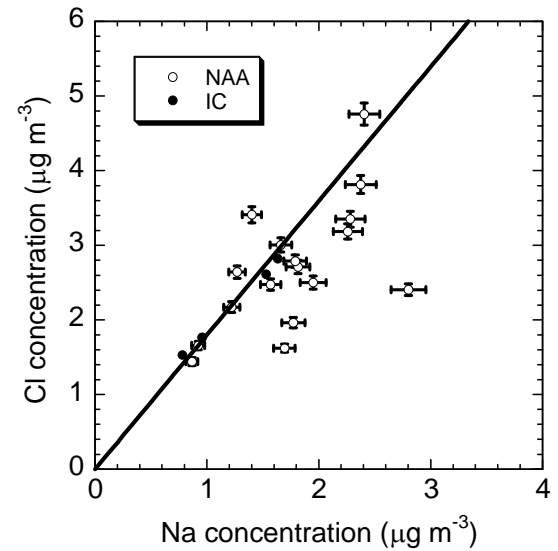


図3 大気エアロゾル中のNa濃度とCl濃度の関係



# 平成 18 年度終了課題

中性子利用分析(方法・材料)

# α線トラックエッチング法による各種鉄鋼材料中微量ボロンの観察

## Observation of the ultra small amount boron in various steel materials by α particle track etching method

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

朝倉健太郎、長崎千裕、小関敏彦

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo  
K. Asakura, C. Nagasaki and T. Koseki

### I. 研究の目的と意義

#### I-1. 研究の目的

ボロン（以下 B）は極微量でも鉄鋼の性質を向上させることが知られており、非常に多くの鋼で利用されている。さらに今後ますます重要となる環境問題、資源・エネルギー問題に対処できる鋼として B 添加鋼の重要性の認識が高まっている。

著者らは日本原子力研究開発機構（JAEA と略称）の医療用照射設備を用いて熱中性子とボロン 10 の反応を利用した α 線トラックエッチング（以下、ATE と略）法について実験を進めてきたが近年、医療本来の需要、ないしは動物実験のマシントイムが増しているため、ATE 法のマシントイムが減少傾向にあった。この3年間、ATE 法を利用できる気送管による照射システムを立ち上げた。またフェライト系耐熱鋼および Cu-Sn 含有鋼について B の状態分布について研究を進めてきたので報告する。

### II. 研究成果

#### 研究 1：JRR-3 及び JRR-4 の気送管設備を用いた α 線トラックエッチング法による鋼中ボロンの状態分布観察法の確立と問題点

##### 1. 緒言

ボロンを極微量添加することによって鉄鋼の諸性質を向上させる研究は盛んに進められている<sup>1), 2)</sup>など。古くは Armi jo らの論文があるが、当初はオーステナイト鋼中のボロンを検出するために使用された<sup>3)</sup>。またボロン添加鋼における焼入れ性とオーステナイト粒界へのボロンの非平衡偏析<sup>4)</sup>や、粒界偏析におけるボロン欠乏域の幅から非平衡偏析が説明されている<sup>4), 5)</sup>。さらにボロンは Nb の有無によりそれらの効果が異なることが明らかにされてきた<sup>6)</sup>。しかし鋼中のボロンの挙動については不明な点が多く、さらに高性能な鋼を開発するためには、ボロンの詳細な挙動を明らかにする必要がある。

一方で、ボロンのような軽元素の可視化や、定量分析を機器分析で行うことは容易ではない。最近では EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 検出器の高性能化に伴い、X線吸収の少ない有機高分子膜の UTW (Ultra-Thin Window) が開発され、ボロンまでの分析は原理的には可能であるが、濃度が 0.2mass% 以下であると定量分析は難しい。他方、EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) で精度よく分析するには試料の最適膜厚が 50nm 以下と制限されるため、薄くした際にバルクとの組成比の相関性や、バックグラウンドが高いために微量元素の分析には適さないなどの問題もある<sup>3)</sup>。

α 線トラックエッチング（以下 ATE と略称）法は中性子照射による  $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  反応を利用することにより、ppm オーダー以下で検出できる高感度を有している唯一の可視化法である。このための中性子照射源を有した立教大学原子炉は、2000 年 3 月をもって閉鎖された。この問題に対応できる機関として、我が国では日本原子力研究開発機構（JAEA と略称）しかない。著者らは JAEA において、これまで立教炉で行われてきたような便利さで、ATE 法が利用できるシステムを立ち上げることを目指して実験を行い、医療用照射設備を転用することで、従来とくらべて遜色のない鋼中ボロンの ATE 像が得られる照射条件を明らかにしてきた<sup>4), 5)</sup>。

しかし近年、JAEA 炉の医療用照射設備は医療本来の需要、ないしは動物実験のマシントイムが増しているため、ATE 法のマシントイムが減少傾向にある。そこで JAEA 炉の照射設備として比較的容易に使える JRR-4 の簡易設備 T パイプ、N パイプについて検討したが、秒単位で照射束をコントロールすることができないため、気送管による照射を試みた。著者らは過去に、気送管照射の短所として、①炉心まで輸送している途中で振動（衝撃）が原因でフィルムのはく離が生じる、②照射線源に対して試料が平行であった場合、α 線の放射化確率が低下する、③ボロン像を観察するには、非常に正確な照射時間が必要である。④速中性子束（ファストニュートロン）やガン

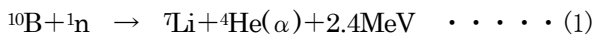
マ線量が高いことなどから気送管による照射を断念してきた経緯があった<sup>4)</sup>。

にもかかわらず医療用照射設備は、前述したようにマシンタイムの制限が生じているため、より簡便な気送管を用いた ATE 法について積極的に検討を進めた。

## 2. 実験方法

### 2. 1 ATE 法によるボロン分布の観察

ATE法を用いるには、核反応により  $\alpha$  線をつくり出す必要がある。 $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  反応は、中性子照射によって熱中性子と対象とする元素との間で核反応を起こさせ、 $\alpha$  線の放射を生じさせる。この核反応が生じる頻度は放射化断面積によって表される。放射化断面積の大きい核種は $^{10}\text{B}$  (4017barn) であり、 $^6\text{Li}$  (945barn)、 $^{17}\text{O}$  (0.4barn) がこれに続く。Li、Oは鋼中の濃度が少ないため、 $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  反応を生じる同位体の量も小さい。したがって、他元素の影響を無視して、 $^{10}\text{B}$ のみが、(1) 式の $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  反応によって $\alpha$  線が放射されると考えて良い。



核反応中に放射される  $\alpha$  線の鋼中の飛程は数  $\mu\text{m}$  であるため、ボロンの分布および形態情報は試料表面から数  $\mu\text{m}$  以内に存在したボロンといえる。

ATE像の撮影までの手順を Fig. 1 に示す。試料を 0.2~1mm 厚に切り出し、片面のみをエメリー紙研磨にて粗研磨を行い、その後、鏡面に仕上げる。鏡面仕上げした面に酢酸メチル、あるいはアセトンを滴下した後、工業用硝酸セルロースフィルム (以下フィルムと略) を試料に貼り付けるが、フィルムと試料表面の間に気泡が入らないようにする。中性子照射後は、試料の残留放射能が減衰するのを待ち、試料からフィルムをはく離する。303K、 $2.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  の NaOH 溶液中で約  $1.2 \times 10^3\text{s} \sim 2.4 \times 10^3\text{s}$  程度エッチング処理を行う。その後、フィルムを水洗後乾燥し、光学顕微鏡によって ATE 像を撮影する。

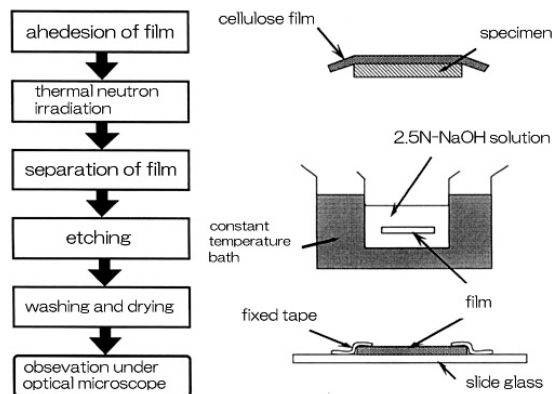


Fig. 1 ATE 像の撮影までの手順

### 2. 2 中性子照射装置

ATE 法のための照射条件を JAEA 炉で見出すには、はじめに中性子フルエンスおよびカドミニウム比を選定しなければならない。カドミニウム比は、共鳴中性子が熱中性子中にどの程度混在するかを知る簡便な方法としてカドミニウム被膜の有無による中性子検出器における計数の比が用いられている。共同利用者が使える気送管としては原子炉 JRR-3M (出力 20MW) と JRR-4 (出力 3.5MW) がある。しかし JRR-4 のカドミニウム比は 3.6 と低い。JRR-3 の気送管には PN-1、PN-2 の照射路があり、カドミニウム比が 23 である。また、同じ気送管でも PN-3 は放射化分析用照射設備として用いられている照射路であるが、カドミニウム比は 290 と高い。

気送管による照射は、Fig. 2 に示すキャプセル内に対象試料 (以下試料と略) を入れて窒素ガスで炉心に送り、任意の時間照射した後、再び窒素ガスを流して試料取出し口にキャプセルを戻す。気送管照射は短時間で照射が終了するため、照射料金も安価ですむという利点がある反面、窒素ガスで炉心まで送気するため、試料からフィルムがはく離しやすいという欠点もある。これまでの実験の経験上から、確率的に 30% 程度がはく離すると考えた方が無難である。なお JRR-3 の気送管キャプセルの内径は PN-1 用 ( $\phi 23.5 \times 72\text{L}$ )、PN-2 用 ( $\phi 28.5 \times 82\text{L}$ )、PN-3 用 ( $\phi 10 \times 21\text{L}$ ) であり、JRR-4 の気送管キャプセルが  $\phi 20.5 \times 67\text{L}$  である。なお、キャプセルの大きさに拘わらず試料重量は 10 g 以下に制限されている。

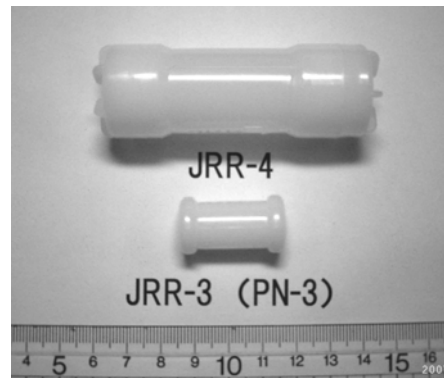


Fig. 2 JRR-3 及び JRR-4 の気送管キャプセル

### 2. 3 熱中性子照射の準備

#### 2.3.1 化学成分と熱処理条件

用いた供試鋼の化学成分を Table 1 に示す。熱間圧延材を施した B10 鋼は、ボロン濃度が 19ppm の極低炭素 1.7Mn 鋼である。B140 鋼はボロン濃度が 140ppm の 0.024C-9Cr-0.14Mo-2.5W-1.9Co-0.08Nb-0.19V-Fe のフ

Table 1. 供試鋼の化学組成 (mass%)

	C	Cr	Mo	Co	V	B
B10	0.004	-	-	-	-	0.0019
B140	0.035	9.0	0.14	1.8	0.19	0.0143

フェライト系耐熱鋼である。両鋼はボロン濃度が大きく異なる。熱処理条件はB10 鋼が 1373K、 $3.6 \times 10^3$ s 加熱後、空冷処理を施した。B140 鋼には 1373K、 $3.6 \times 10^3$ s 焼ならし、1053K 焼もどし処理を施した。

### 2.3.2 試料照射と照射時間

JRR-3 の気送管による中性子照射条件は、Table 2 で示すように熱中性子束を制御するために照射時間を調整した。これまで立教炉で行ってきた最適と考えられる中性子フルエンス  $6.5 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$  を参照にした。以下、このフルエンスを“参照フルエンス”と呼ぶ。PN-1 と PN-2 の最小照射時間は原子炉の構造上から 30s であるため、それぞれ  $14 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$  と  $15.6 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$  であり、参照フルエンスの 2 倍以上になっている。PN-3 の熱中性子束は  $4.4 \times 10^9 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  であるため、中性子照射を 30s~53s の間で照射を行ったが、計算上は 43s が参照フルエンスにもっとも近い。

Table 2. JRR-3 気送管の中性子照射条件

	Irradiation time (sec)	Neutron fluence ( $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	cadmium ratio
PN-1	30	15.60	23
PN-2	30	14.00	23
PN-3	30~40	4.50~6.00	290
	43	6.45	290
	46~53	6.90~7.95	290

JRR-4 の気送管による熱中性子照射条件を Table 3 に示す。前述したようにカドミニウム比が 3.6 と小さい。照射時間を 10s~28s とすると中性子フルエンスは  $(3.2 \sim 8.96) \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$  になる。参照フルエンスにもっとも近い照射時間は 20s ( $6.4 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) である。なお、フィルムをはく離するまでの冷却時間 (放射能減衰) は、JRR-3 および JRR-4 とともに  $3.6 \times 10^5$ s 以上とした。

Table 3. JRR-4 気送管の中性子照射条件

Irradiation time (sec)	Neutron fluence ( $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	cadmium ratio
10~18	3.20~5.76	3.6
20	6.40	3.6
22~28	7.04~8.96	3.6

## 3. 実験結果

### 3.1 B10 鋼の ATE 像

PN-1 (JRR-3 気送管照射) における B10 鋼の ATE 像を Fig. 3 に示す。中性子フルエンスは参照フルエンスの 2 倍以上あったので、ATE 像は Fig. 3(a) で示すように、粒界析出、粒内析出および粒界偏析が不鮮明であった。た

だし試料とフィルムが密着していない場合は、Fig. 3(b) に示すように粒界がより不鮮明になるので、ATE 像の良否については容易に識別できる。もちろんフィルムが試料からはく離した場合には、ATE 像を観察することはできない。PN-2 (JRR-3 気送管照射) における ATE 像を Fig. 3(c) に示す。PN-1 に比べて、ほぼ似たような結果を示したが、鮮明さは PN-1 に比べて良好であった。

PN-3 (JRR-3 気送管照射) における ATE 像を Fig. 4 に示す。30s 照射における中性子フルエンスは  $4.5 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$  であり、参照フルエンスに比べて約 70% 低い。Fig. 4(a) に示すように粒界析出、粒内析出および粒界偏析を確認することができたが、わずかにフェライト粒界はためて、析出物が大きめに観察された。33s~36s では粒界・粒内析出物が比較的鮮明に観察できた。

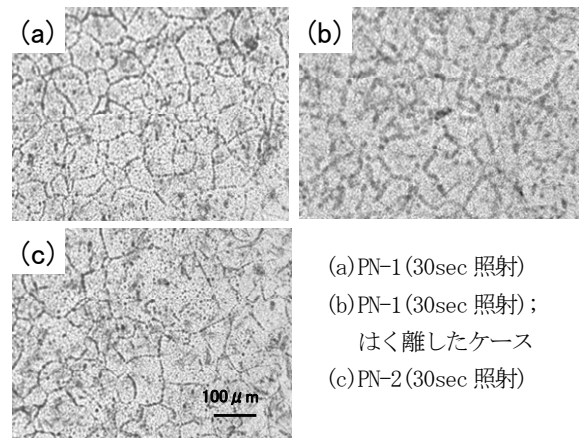
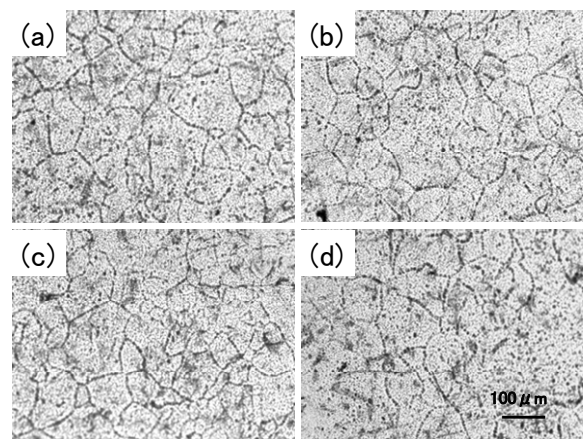


Fig. 3 JRR-3 気送管 PN-1, PN-2 における B10 鋼の ATE 像



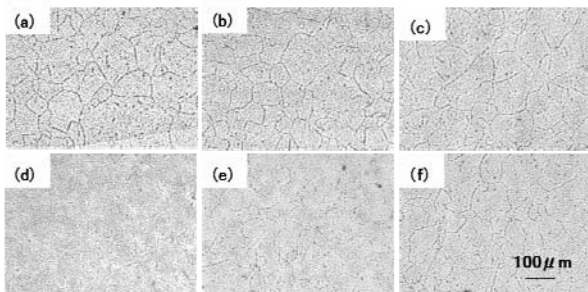
(a) 30sec 照射 (b) 40sec 照射 (c) 43sec 照射 (d) 53sec 照射  
Fig. 4 JRR-3 気送管 PN-3 における B10 鋼の ATE 像

また Fig. 4(b) に示すように 40s ( $6.9 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) において、最も鮮明に ATE 像を観察することができた。また 43s 以上になるとフィルム面上に、トラック以外のしみ状の影響が顕著になる。

これらの結果は当たり前のように思われるかもしれないが、これまで JAEA 炉における気送管による ATE データ

は皆無であり、参照フルエンスに妥当性があったと言える。

JRR-4 の気送管照射ではFig. 5 に示すように、PN-3 の結果 (Fig. 4) に比べて、10~28sの照射時間 (中性子フルエンス:  $3.2 \sim 8.96 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) の全範囲においてATE像は不鮮明であった。なかでもFig. 5 (d)~(e)に示したATE像は、20~24sにおいて不鮮明さが顕著であった。本来であれば、20s前後の照射時間は参照フルエンスにほぼ一致していることから、鮮明に観察されてもよいはずである。他方、Fig. 5 (f) に示したように 28sでは、ATE像の鮮明さがわずかに回復している。なお、この不鮮明に見えたATE像は剥離に起因した像形態ではなかった。これらのことから“気送管照射の短所”で述べたように、照射線源に対して試料が偶然にも平行になったため、 $\alpha$ 線の放射化確率が低下し、像質が不鮮明になったものと考えられる。



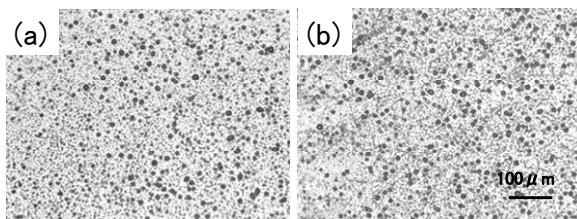
(a) 10sec 照射 (b) 14sec 照射 (c) 18sec 照射 (d) 20sec 照射 (e) 24sec 照射 (f) 28sec 照射

Fig. 5 JRR-4 気送管における B10 鋼の ATE 像

### 3. 2 B140 鋼の ATE 像

PN-1 (JRR-3 気送管照射) における B140 鋼の ATE 像を Fig. 6 (a) に示す。B140 鋼の ATE 像は B10 鋼に比べて、ボロン濃度が 7 倍以上高いことから、また後述するカーボン抽出レプリカ像からも推測できるように、多くの析出物 (ほう化物) が観察できる。粒界偏析は、それほど鮮明ではないが旧オーステナイト ( $\gamma$  と略称) 粒界に相当する領域に沿って  $\phi 10 \mu\text{m}$  程度の大きさで観察できる。

これらの結果より、粒内析出と粒界偏析を確認することができた。中性子フルエンスは、前述したように 2 倍以上であったが ATE 像は比較的良好に観察できた。



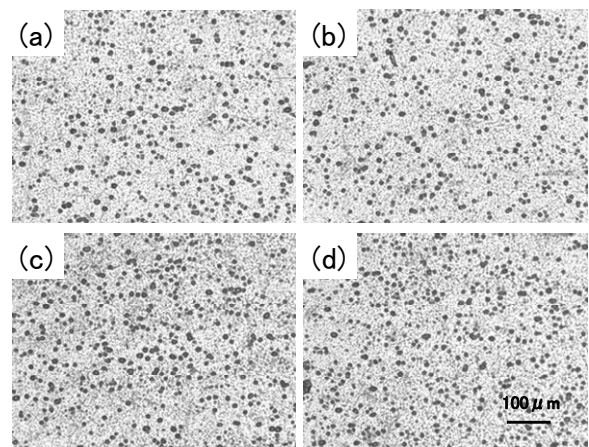
(a) PN-1 (30sec 照射) (b) PN-2 (30sec 照射)

Fig. 6 JRR-3 気送管 PN-1 および PN-2 における B140 鋼の ATE 像

PN-2 (JRR-3 気送管照射) における ATE 像を Fig. 6 (b) に示す。鮮明さについては、B10 鋼と同じように PN-1 に比べて良好であった。

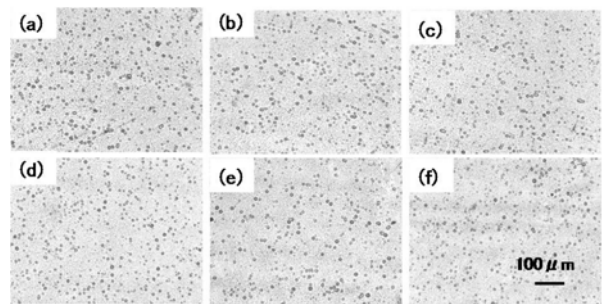
PN-3 (JRR-3 気送管照射) における ATE 像を Fig. 7 に示す。参照とした中性子フルエンス ( $6.5 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) に最も近い照射時間は 43s であるが、36~53s (中性子フルエンス:  $5.25 \sim 7.95 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) の範囲においても、粒界偏析と粒内析出物が比較的良好に観察できた。

他方、JRR-4 による気送管照射においては Fig. 8 に示すように、B10 鋼と同じように、10~28s の照射時間の全範囲において ATE 像は不鮮明であった。JRR-3 気送管照射の PN-1~PN-3 で観察された粒界偏析が、JRR-4 気送管照射では観察されなかった。



(a) 30sec 照射 (b) 40sec 照射 (c) 43sec 照射 (d) 53sec 照射

Fig. 7 JRR-3 気送管 PN-3 における B140 鋼の ATE 像



(a) 10sec 照射 (b) 14sec 照射 (c) 18sec 照射 (d) 20sec 照射 (e) 24sec 照射 (f) 28sec 照射

Fig. 8 JRR-4 気送管における B10 鋼の ATE 像

### 4. 考察

ATE 像の撮影までの手順は Fig. 1 に示したように、 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  の NaOH 溶液中で適当な時間エッチング処理した後に、光学顕微鏡によって ATE 像を撮影している。観察倍率としては 100~200 倍程度が最適である。しかし光顕の観察倍率から換算した析出物の粒子径や、実測誤差などについての報告は皆無であり、これまでに、どのような像コントラストで結像されているかについての議論は

医療用照射および気送管照射に係わらず、これらを理解していないことによって生じるいくつかの誤りについても考察した。

#### 4. 1 気送管の照射特性

JRR-3 気送管 (PN-1~PN-3) と JRR-4 気送管を用いて ATE 像を比較した。比較した気送管におけるカドミニウム比の違いは 3.6、23 および 290 であった。この結果、Fig. 3~Fig. 8 に示したように、カドミニウム比が高い PN-3 (JRR-3) の像質が最も優れており、カドミニウム比の低かった JRR-4 の像質は不鮮明であった。一つのトラックは (1) 式の  $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  反応に対応しているために、熱中性子の照射条件を最適化することによって、ppm 以下という微量濃度のボロンでも検出可能である。

前述したようにカドミニウム比は、その照射孔における共鳴中性子に対する熱中性子の存在割合を示すので、カドミニウム比が高い PN-3 の照射孔は、熱中性子の相対的割合が高いといえる。他方、ATE 像のバックグラウンドは Li や O などの元素から生じる  $\alpha$  線の影響のほか、速中性子によるフィルム中の C や H の反跳があげられる。さらに  $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$  反応は、速中性子よりもエネルギーの低い熱中性子の照射により生じる反応であるため、カドミニウム比は大きい方がよいと言える。

したがって JAEA 炉による ATE の像形成としては、カドミニウム比が高い PN-3 により最もきれいな ATE 像が得られた。この理由を考えるとボロンは熱中性子に対する放射化断面積が大きいので、ボロンと反応する熱中性子の数が増えれば、 $^7\text{Li}$  に変わって  $\alpha$  線を放出する確率が上がり、フィルムに損傷を与えるためと考えられる。

さらに重要なことは、原子炉の出力 (熱中性子束) は常に変動している。JRR-3 照射設備は連続運転であるため、熱中性子束が非常に安定しており、変動率は約 1% 程度である。他方、JRR-4 は毎日 6 時間の定時運転であるため出力は 1 回照射当たり  $\pm 4\%$ 、1 日の照射中においても  $\pm 10\%$  の出力変動が生じることが JAEA の調査でわかっている。この変動要因は原子炉の臨界を一定に保つために、絶えず制御棒 C1~C5 のうち C5 を小刻みに動かしており、これが原因でフラックスが変動する。また C5 の稼働範囲を越えると C1~C4 を動かすが、出力変動はこのときに顕著になる。

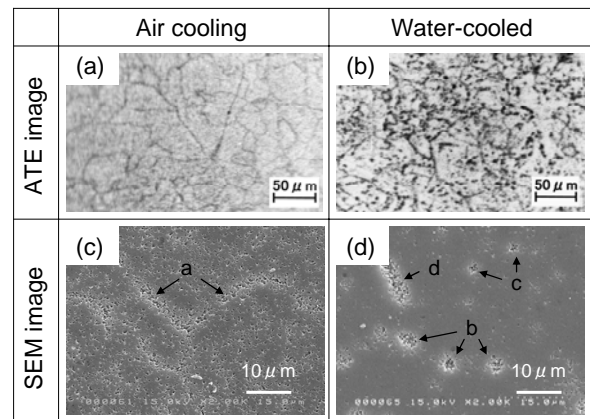
このような出力変動があるため照射日によって出力変動が生じ、熱中性子束にも変動が生じる。このため ATE 像からボロンのマトリックスへの固溶、偏析、それに析出物の状態分布を議論する場合は同じ照射ロットで、フィルムのエッチング温度、時間を同じにすることが重要である。

#### 4. 2 SEM による ATE 像の観察

基本的には照射条件を最適に選択すれば、微量ボロン

の分布状態をフィルム上で観察できるので、黒点はすべてボロン由来の分布および形態情報であるといえる。しかし、熱中性子照射によってフィルムにつけられた痕跡は、このままの状態では光顕レベルの倍率では観察できないほど小さい。そこで NaOH エッチング液によって痕跡を広げることにより、光顕で可視化できる。

B10 鋼を 1323K で加熱後、水冷 (冷却速度: 230K/s) および空冷 (冷却速度: 13K/s) 処理を行った。PN-3 (JRR-3) の参照フルエンスで中性子照射した後、所定の手順でフィルムにつけられた  $\alpha$  線トラック (痕跡) を、ATE 像と SEM 像によって比較した写真を Fig. 9 に示す。なお SEM 像は試料に貼り付けたフィルム面側を、カーボン蒸着を施してから観察した。



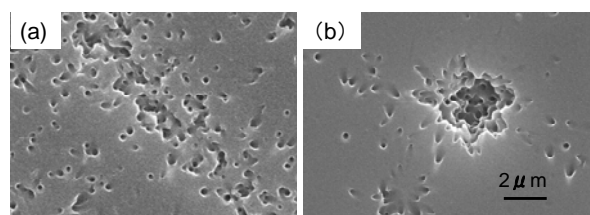
(a), (c): 結晶粒界上への偏析 (冷却速度 230K/s)

(b), (d): 結晶粒界・結晶粒内への析出 (冷却速度 13K/s)

Fig. 9 照射後 B10 鋼の ATE 像と SEM 像

冷却速度 230K/s の ATE 像は、Fig. 9(a) に示すように旧  $\gamma$  粒界にボロンの偏析が見られる。また、同じように空冷した場合は、Fig. 9(b) のように粒界偏析と粒内析出物 (ほう化物) が観察できる。1373K で空冷したときに見られる粒界偏析の状態は、たとえば Fig. 4 とは異なり、未固溶のほう化物も観察できる。

Fig. 9(a) に示した ATE 像の粒界偏析を SEM 観察すると、Fig. 9(c) に示すように、フィルム表面には多くの穴が観察できる。結晶粒内にも多くの穴が観察できるが、とくに粒界に沿った領域には微細な連続穴が空いており、結晶粒界への偏析 (表記 a) と理解できる。また、Fig. 9(b)

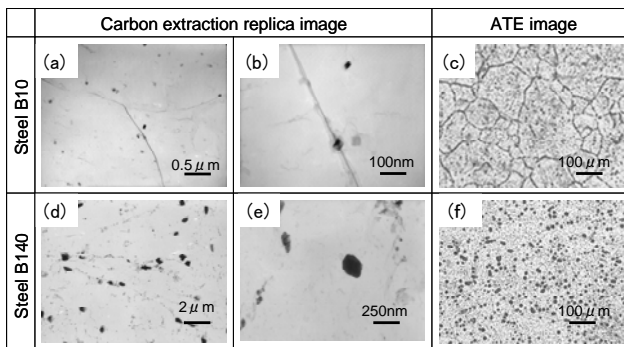


(a) 偏析 ATE 像 (b) 析出 ATE 像

Fig. 10 B10 鋼における ATE 像の拡大 SEM 像

に示したATE像の粒界析出物、あるいは粒内析出物をSEM観察するとFig. 9(d)に示すように、フィルム表面には孤立した大きな穴(表記bおよび表記c)と、連続した穴(表記d)が観察できる。表記bは粒界析出物、表記cは粒内析出物、そして表記dは粒界偏析に相当する。Fig. 9(c)および(d)を拡大したSEM像をFig. 10に示す。1  $\mu\text{m}$ 程度の大きな析出物ほど、析出物中に固溶している $^{10}\text{B}$ が $\alpha$ 線を四方八方に放射するため、大きな穴を形成していることがわかる。

このようにATE像の実体は、フィルムにつけられた $\alpha$ 線トラックをNaOHのエッチング液によって痕跡を広げることにより、光顕で可視化している。したがってATE像の実体はFig. 10に示したように「穴」の状態変化からボロン偏析や、析出状態を間接的に観察している。つまり金属組織のように試料をエッチングして観察した直接像ではなく、間接像にすぎない。とはいえ、ボロンの状態分布を1ppmオーダーで捉えることができる情報源としては、何ものにも代え難い観察手段である。



(a), (b), (c): Steel B10 (d), (e), (f): Steel B140  
Fig. 11 B10鋼とB140鋼におけるカーボン抽出レプリカ像とATE像の比較

#### 4. 3 ATE像による粒子径と誤差

ATE像から得られた析出物(ほう化物)やボロンを含んだ介在物粒子の大きさ(サイズ)を知ることは、材料の特性や強化メカニズムを議論するには重要な情報となる。ATE像からはボロンの粒界偏析やほう化物の粒界析出、および粒内偏析や粒内析出などの状態分布などを知ることができる。他方、ほう化物の大きさを正確に知るにはカーボン抽出レプリカ法や透過電顕(薄膜透過像)法がある。しかしATE法のようにボロンの固溶やボロンの状態分布を知ることはできない。このように実際のほう化物の粒子径と、ATE像から求めた粒子径との誤差を求めるには、カーボン抽出レプリカ法とATE法による実測が不可欠になる。

B10鋼とB140鋼を、1373Kから空冷した後のカーボン抽出レプリカ像を観察するとFig. 11のようになる。またATE像も比較のために掲載した。カーボン抽出レプリカ法<sup>10)</sup>によって観察したB10鋼の析出状態をFig. 11(a)および

Fig. 11(b)に示す。B10鋼の多くの析出物は中央部に見えるフェライト粒界には観察されず、結晶粒内に微細分布している。しかし倍率を上げて観察すると、わずかではあるがFig. 11(b)に示すようにフェライト粒界にも観察できる。析出物サイズは約25nmと小さい。B10鋼のATE像はFig. 11(c)に示すように結晶粒界には、ボロンの粒界偏析が観察され、粒内には微細な析出物が多く観察できる。この微細析出物の大きさを単純に倍率換算すると、約5~10  $\mu\text{m}$ になる。ATE像による析出物の大きさは、カーボン抽出レプリカ像から得られた析出物の大きさと比較すると、200~400倍の大きさになっている。

またB140鋼の析出状態は、カーボン抽出レプリカによるとFig. 11(d)およびFig. 11(e)に示すようになっている。微細な析出物は100nm以下であるが、粗粒になると約1  $\mu\text{m}$ のものが観察できる。Fig. 11(e)には250nmサイズ(中央部)と、20nmサイズ(右上)の析出物が混在して観察できる。ATE像はFig. 11(f)に示すように、多くは微細析出物からなる。ボロンの粒界偏析が観察され、粒内には微細な析出物が多く観察できる。B10鋼と同じように析出物の大きさを倍率換算すると1  $\mu\text{m}$ の場合は13倍、250nmの場合は約50倍、25nmの場合は650倍と開きが大きくなる。Fig. 11(f)で観察された粒内の超微細な点状析出物(母相を黒くしている要因)を1  $\mu\text{m}$ として換算すると、1~65倍に縮まる。

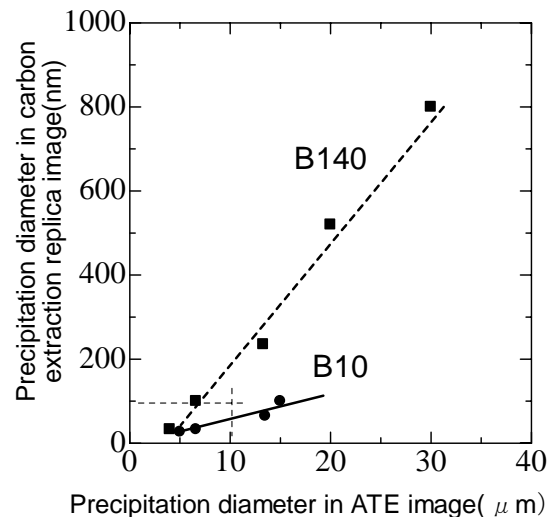


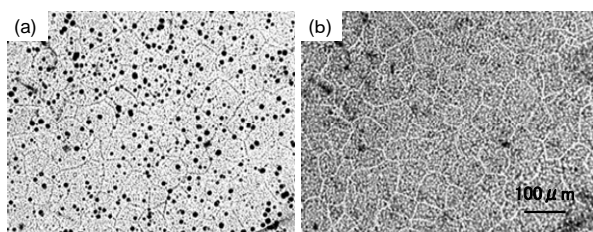
Fig. 12 ATE像とカーボン抽出レプリカ像による析出物サイズの相関性

B10鋼とB140鋼のカーボン抽出レプリカ像とATE像の析出物サイズを比較すると、Fig. 12のように両者は大きく異なる。また析出物(ほう化物)の大きさや、ボロン濃度によっても誤差が生じる。たとえば、ボロン濃度が高い(放射化確率が高い)B140鋼の場合、100nmサイズのほう化物が、ATE像では5~6  $\mu\text{m}$ の大きさに観察できる。しかしボロン濃度が低いB10鋼の場合には、15  $\mu\text{m}$

にもなる。この理由はエッチングによって可視化する際に、ボロン濃度が低い（放射化確率が低い）と、エッチング時間をより長くする傾向にあり、このため見掛けのサイズが大きくなると考えられる。このように Fig. 12 において、B10 鋼と B140 鋼の曲線の midpoint から求めた 100nm のほう化物は ATE 像では 10 $\mu\text{m}$  になり、おおよそ 100 倍程度のサイズ誤差が生じる。

#### 4. 4 ATE 像のコントラスト

ATE 像を観察する際に注意することは、焦点合わせとコントラストの選択である。これまで示した ATE 像の写真から、ボロンが結晶粒界に偏析している場合は黒い線、析出物（ほう化物）であると黒点として観察してきた。しかし、本当に正しい像コントラストであるかを確認する必要がある。たとえば、B10 鋼を通常コントラスト（ブラックコントラストと略）で観察すると Fig13(a) に示すようになる。しかし、観察場所を変えないで焦点位置だけを変化させると、粒界偏析は Fig13(b) のように白い線（ホワイトコントラストと略）として観察できる。どちらのコントラストも正しいように思われるかもしれないが、よく見るとホワイトコントラストには黒点の析出物が観察されていない。つまり本当は存在するのに、あたかも存在していないようなコントラストになってしまう。フィルム表面を SEM 観察した結果、多数の穴があいていたことから、黒線あるいは黒点が ATE 像としては正しいコントラストであることが理解できる。



(a) ブラックコントラスト (b) ホワイトコントラスト  
Fig. 12 B10 (1373K) における ATE 像のコントラスト比較

#### 5. 結言

日本原子力研究開発機構において、ATE 法が利用できる気送管システムを立ち上げるための実験を行った。結果をまとめると以下ようになる。

- (1) ATE 用照射設備としては JRR-3、PN-3 気送管の像質が優れており、JRR-4 気送管の像質は不鮮明であった。カドミニウム比はそれぞれ 290、3.6 であった。
- (2) カドミニウム比は、その照射孔における共鳴中性子に対する熱中性子の存在割合を示すので、カドミニウム比が高い PN-3 の照射孔は、熱中性子の相対的割合が高いといえる。
- (3) JRR-4 気送管の 20~28s 間で ATE 像が不鮮明であった原因は、照射線源に対して試料が偶然に平行になっ

たため、 $\alpha$  線の放射化確率が低下し、像質が不鮮明になったものと考えられる。

- (4) カーボン抽出レプリカ像と ATE 像からほう化物（析出物）サイズを比較すると、両者で大きく異なる。ATE 像によるほう化物の大きさは、真の大きさよりも約 100 倍のサイズ誤差を生じる。
- (5) ほう化物の大きさはボロン濃度によっても誤差を生じる。これはエッチングによって可視化する際、ボロン濃度が低いあるいは放射化確率が低いとエッチング時間が長くなる傾向にあり、見掛けのサイズが大きくなるためと考えられる。
- (6) フィルム表面に観察できるコントラストは黒点が析出物（ほう化物）、黒線は粒界偏析に相当する。

#### 参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会：鉄鋼材料の組織と特性に及ぼすボロンの影響、(1999)
- 2) 日本鉄鋼協会：鋼中微量ボロンの挙動と性質への影響、(2003)
- 3) J. S. Armijo and H. S. Rosenbaum: J. of Appl. Phys., 385(1967)2064-2069
- 4) X. L. He and Y. Y. Chu: Appl. phys., 16(1983)1145-1158
- 5) X. L. He, Y. Y. Chu and J. J. Jonas: Acta metal mater. 37, 1(1989)147-1989
- 6) X. L. He, M. Djahaz, J. J. Jonas and J. J. Jonas: Acta metall. mater. 39, 10(1991) 2295-2308
- 7) 朝倉健太郎、平坂雅男、為我井晴子編著：失敗から学ぶ電子顕微鏡試料作製技法 Q&A, (2006)、199、アグネ承風社
- 8) K. Asakura, K. Shibata, H. Sawahata, M. Kawate and S. Harasawa: Tetsu-to-Hagane, 89, (2003), 369-374
- 9) K. Asakura, K. Shibata, S. Harasawa, H. Sawahata and M. Kawate: Tetsu-to-Hagane, 89, (2003), 375-380
- 10) 堀内繁雄、弘津禎彦、朝倉健太郎編著：電子顕微鏡 Q&A(1996), 174、アグネ承風社

#### 研究 2：高 Cr 耐熱鋼の長時間強度に及ぼす B の影響

##### 1. 緒言

石炭焚き火力発電プラントの高効率化が国内外で推進されており、超々臨界圧 (USC) の蒸気条件も 650~760 $^{\circ}\text{C}$  の利用に向けて研究が推進されている。欧米では従来、主として ASME P91 が使用されてきたが温度上昇、経済性などから現在では ASME P92 が使用されるようになった。しかし 650 $^{\circ}\text{C}$ 、35MPa 以上の蒸気条件を達成するには、これまでの高 Cr フェライト系耐熱鋼のクリープ破断強度



をしのぐNi基超耐熱合金の開発が必要とされている。しかし、これらの発電プラントは経済性に課題があることは明らかである。

そこで現在最もすぐれていると考えられるボイラ用9Cr耐熱鋼の化学成分、熱処理および予想される550°C～650°C、10<sup>5</sup>時間のクリープ破断強度を推定した。このボイラ用9Cr耐熱鋼を使用すれば、主蒸気圧力35MPa/主蒸気温度650°C/再熱蒸気温度650°C、1000MW級の火力発電プラントの建設が可能になり、最も安価な電力を得ることができ、しかも現用の火力プラントより大幅にCO<sub>2</sub>を減少させることができ、環境にすぐれたものを得ることができると思われる。

9～12Cr耐熱鋼においてAl、Niを低下させると650°C、10<sup>5</sup>時間のクリープ破断強度を高めることが明らかになっているが、従来発表されているAl、Niの単独および複合添加の影響を調べた。一部のフェライト系耐熱鋼については1万時間未満においてクリープ破断曲線の腰折れ(折れ曲がり)が認められる鋼がある。他方、1万時間付近でわずかに強度低下を示しながら再びクリープ強度維持(逆S字クリープ現象)<sup>1)</sup>を示す鋼がある。ここでは主としてB(ボロン)の挙動と、Al、Ni添加量が及ぼすZ相析出、それに関連したLaves相の粗粒化抑制と、MXの微細化からクリープ破断強度因子を特定することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料の化学成分

高Cr耐熱鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼす供試鋼の化学組成を表1に示す。T11鋼は0.087C-10.9Cr-2.6W-2.6Co-V-Nb(47ppmB)であり、C9鋼は0.035C-9Cr-2.4W-1.8Co-V-Nb(70ppmB)の組成である。そのほかの主要合金元素は0.15Mo、0.07Nb、0.20Vを添加している。両鋼とも50kgを真空溶解し、MnとSiによって脱酸した。鍛造比は約10である。

表1 T11鋼とC9鋼の化学成分 (mass%)

	C	Cr	W	Co	Ni	N	B	Al
T11	0.087	10.87	2.6	2.61	0.10	0.046	0.0047	0.006
C9	0.035	9.06	2.4	2.44	<0.01	0.070	0.0070	0.001

### 2-2 ミクロ組織

T11鋼とC9鋼のミクロ組織観察は透過電子顕微鏡(日立製H-800:加速電圧200kV)によって行った。析出物の個々の組成分析はEDS(エネルギー分散型スペクトル分光器)を用いて行った。マトリックスの影響を除去するために各種破断材からカーボン抽出レプリカを作製し、EDSを用いて組成分析を行った。EDS分析はトレイコア・ノーザン社製のエネルギー分散型X線分析装置を用い、SMTF(Standardless Metallurgical Thin File)補正プ

ログラムにより定量分析を行った。分析時のビーム径は15～25nmであった。透過電子顕微鏡は日本電子製のJEM-4010(加速電圧400kV)を用いて、倍率20,000～100,000倍で撮影した。

### 2-3 ATE法によるボロン状態分布観察

Bの挙動はα線トラックエッチング(ATE)法を用いて、析出形態および分布を調べた。ATE法は熱中性子とボロンとの間で核反応を起こさせ、α線によって試料の表面に貼った硝酸セルロースフィルムの表面に痕跡を生じさせる。<sup>10</sup>B+<sup>1</sup>n→<sup>7</sup>Li+<sup>4</sup>He(α)の反応によって、Bの分布状態を観察することができる。この方法はBの観察にもっとも有力な手法のひとつであり、検出感度もB含有量が1ppm以下の試料でも観察が可能であるなど優れた長所を有している<sup>2)</sup>。つまりBの存在位置(たとえば粒界、粒内)や形態(たとえば偏析、析出)状態を比較的容易に観察することができる。

ATE用の試料はクリープ破断した試験片を輪切りにして観察した。中性子照射は日本原子力研究開発機構の原子炉JRR-4(3.5MW)を用いた。

## 3. 研究結果と考察

### 3-1 クリープ破断曲線の腰折れ挙動

T11鋼のクリープ破断曲線は図1に示すように、1000hを超えるあたりから腰折れが認められ、100N/mm<sup>2</sup>において破断寿命は4000h程度であった。T11鋼は、後述する逆S字クリープ現象が見られたC9鋼に比較してCr、C量が高く、NiおよびAl量が高い。

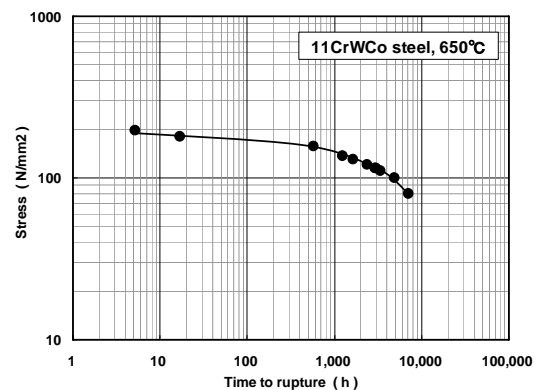


図1 T11(11Cr-W-Co)鋼のクリープ破断強度

### 3-2 逆S字クリープ破断曲線

他方、C9鋼は図2に示すように1万時間付近でわずかに強度低下を示しながら逆S字クリープ破断現象を示した。100N/mm<sup>2</sup>における破断寿命は30,000h以上ある。朝倉ら<sup>3)</sup>はNi添加量が高いとフレッシュマルテンサイトを生成し、このため焼もどし時における硬さを上昇させ、短時間側のクリープ破断強度を高めるが、長時間側強度を低下させることを指摘している。一方、T11鋼および

C9 鋼の初期組織に大きな違いが認められることから、変態温度の違いが転位密度、マルテンサイトラス幅、析出挙動など下部組織に与える影響も考えられる。

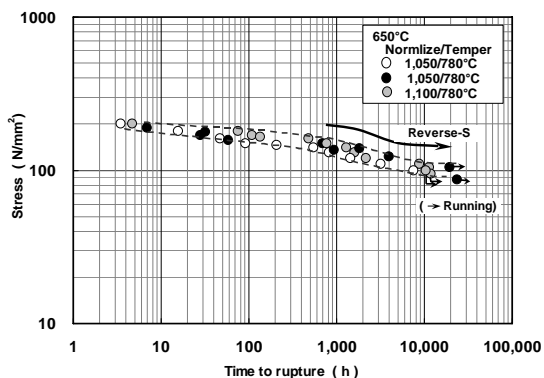


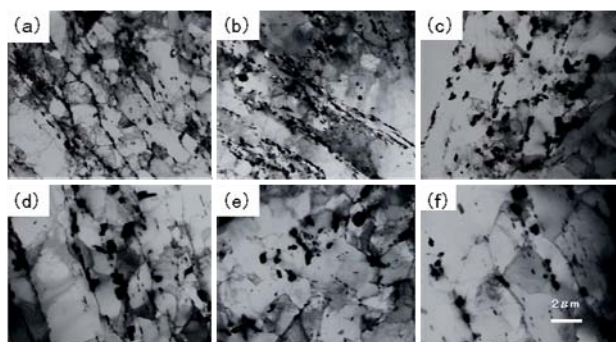
図2 C9 (11Cr-W-Co) 鋼のクリープ破断強度

### 3-3 クリープ破断曲線のマイクロ組織

マトリックスの組織変化については薄膜法、 $M_{23}C_6$ 、Laves相、Z相およびMXなどの析出に関しては薄膜法とカーボン抽出レプリカ法、そしてATE法を併用して観察するが、ここでは主として薄膜法について簡単に触れ、ATE法について詳述した。

#### (1) T11 鋼のマイクロ組織

写真1にクリープ破断強度の腰折れが認められた T11 鋼の TEM 組織を示す。写真1 (a)～(f) は撮影倍率 5,000 倍の比較的倍で観察したマイクロ組織である。0.6h～17h 破断材において旧オーステナイト ( $\gamma$ ) 粒界およびマルテンサイトラスの境界には多くの析出物が密集して観察される。短時間側で破断した試験片であるにもかかわらずラス内部の転位密度が低い。クリープ破断強度の著しい低下が認められた 1,632h 破断材では、写真1(c)に示したようにラスの形態が崩れ、ラスの幅にも広がりが見られる。約 3,000h になるとラスの形態は残っているがラス幅は広がり、析出物も写真1(d)に示したように粗大化



(a) 0.6h (b) 16.9h (c) 1632h (d) 3030h  
(e) 4898h (f) 7158h

写真1 T11 鋼における 650°C 破断材の TEM 組織

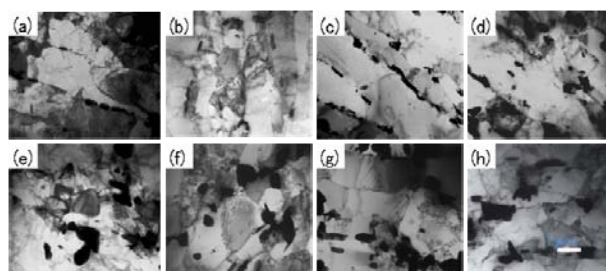
している。5,000h 以上の破断材では、写真1(e)および写真1(f)に示したように回復が著しく進んだ亜結晶粒(サ

ブグレイン) が観察され、析出物も大きなものでは約  $1 \mu m$  にもなる。

T11 鋼における 650°C-7, 158h 破断材平行部の抽出カーボンレプリカ像から MX 型 (NbC) の析出物を同定した。ここで観察された MX (NbC) のサイズは 50~70nm であった。このほかに  $M_{23}C_6$ 、Laves 相および Z 相が同定された。

#### (2) C9 鋼のマイクロ組織

C9 鋼の特徴は写真2に示すように、マルテンサイトラスの形態が破断時間 11,000h 付近でも鮮明に見られる。ラス内部の転位密度も 2,000h 程度では as NT (焼ならし/焼もどし) まま材に比べ、遜色のない転位密度であった。



(a) as NT (b) 4.7h (c) 75.2h (d) 484.5h  
(e) 1,604h (f) 2,168h (g) 8,715h (h) 11,424h

写真2 C9 鋼における 650°C 破断材平行部の TEM 組織

8,700h 破断材では、写真2(g)で示すようにラスの形態は残っているが、転位密度の低い領域も認められた。このまま下部組織の回復が進行すれば腰折れの原因になると思うが、11,000h 破断材では写真2(h)に示すように、 $1 \mu m$  程度の亜結晶粒が多数観察され、微細な析出物にピンニングされた転位が多数観察される。

つまり 1 万時間加熱でも高い転位密度が観察される。この領域を高倍率 (撮影倍率 50,000) に拡大すると写真

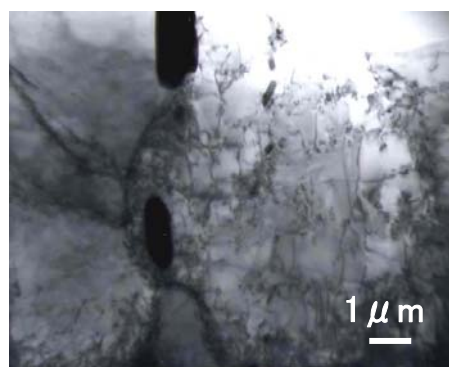


写真3 C9 鋼における 650°C- 11,424h 破断材平行部の TEM 組織

3に示すように約 200nm、また 10~12nm 程度の微細析出物にピンニングされた転位が多数観察される。このように下部組織の回復が著しく抑制された下部組織が母相と

なり、逆S字クリーブ現象を示したものと考えられる。

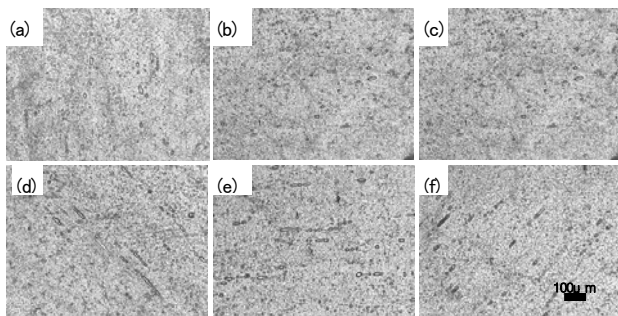
11,000h付近になると微細析出物の密度が高くなるのに加えて、再び転位密度の上昇が認められる。また、短時間側で認められなかった $Fe_2W$ 型金属間化合物Laves相が観察される。T11 鋼では比較的短時間で析出したのに比して、C9 鋼では遅れて析出する傾向が認められた。さらに析出物サイズもここで示したように大きなものでも300nm程度で、Laves相 ( $Fe_2W$ ) の粗大化が抑制されていることが確認された。

### 3-4 ATE 法によるBの挙動

Bの挙動を調べるために主としてATE法によって調べた。ATE法で析出物を観察すると黒いコントラストがついて見える。前述したように、この方法は熱中性子により核反応 $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ 反応をつくり、 $\alpha$ 線を放射させる。この反応が生じる頻度は放射化散乱断面積によって表される。放射化散乱断面積の大きい元素がB(4017barn)であり、Li(945barn)、O(0.4barn)と続く。Li、Oは鋼中の含有量が少ないため、B(正確には $^{10}B$ )だけが $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ 反応を生じて、 $\alpha$ 線を放射する。したがって、このコントラストはBのみによって形成されたコントラストと考えてよい。

#### (1) T11 鋼の ATE 像

B添加によって $M_{23}C_6$ やLaves相の粗大化が抑制され、MXが微細化されることは、すでに多くの研究報告がある<sup>たとえは4)</sup>。他方で、Bは旧 $\gamma$ 粒界上や旧 $\gamma$ 粒界近傍の $M_{23}C_6$ 中に濃化されており、Bの大半が $M_{23}C_6$ 中に含まれると報告されている<sup>5)</sup>。そこでT11 鋼、650°C破断材のB分布状態をATE法によって調べた。この結果を写真4に示す。



(a) 0.6h (b) 16.9h (c) 1,632h (d) 3,030h  
(e) 4,898h (f) 7,168h

写真4 T11 鋼における 650°C破断材平行部の ATE 像

塊状の析出物は、0.6h~7,168h破断材のすべてで観察できる。低倍率では微細析出物の存在はわからないので、倍率をあげて観察すると写真5になる。写真5は4,898h破断材であるが、ここでは3種類の形態が観察できる。棒状、塊状(球状)、点状(黒点)である。

棒状に見えるほう化物は薄膜、カーボン抽出レプリカ観察から類推すると、 $M_{23}C_6$ 、Laves相およびZ相の析出

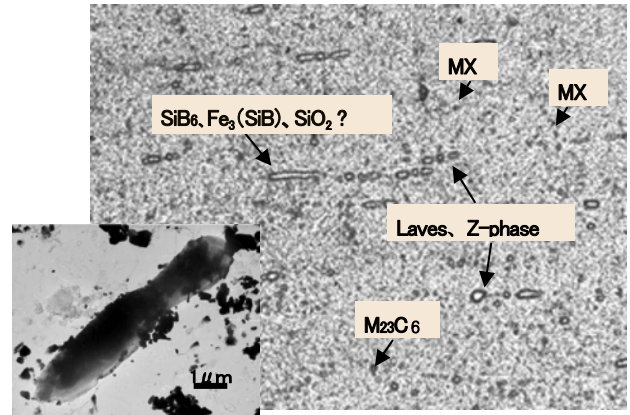


写真5 T11 鋼における 650°C-4,898h破断材の ATE 像

物群が旧 $\gamma$ 粒界を被うように連続析出したことで、棒状の形態様を示したことも考えられるが、カーボン抽出レプリカによって観察をおこなった結果、写真5の左下に示すような棒状形態の析出物が観察できた。サイズは直径1~1.5 $\mu$ m、長さ10 $\mu$ mであった。構造については電子線回折とEDS分析で調べた結果、 $Fe_3(SiB)$ あるいは $SiB_6$ に相当する介在物であった。

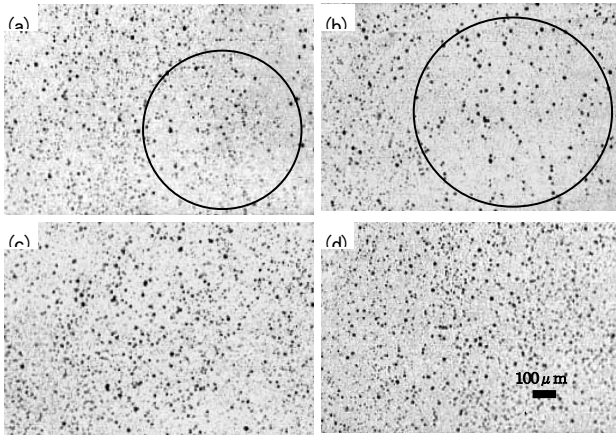
塊状および球状の析出物は $M_{23}C_6$ 、点状(黒点)はMXに相当する。よってBは $M_{23}C_6$ (CB)<sub>6</sub>のみに濃化されるのではなく、すべての析出物に濃化することを示唆している。またBの析出物(ほう化物)中への固溶、あるいはマトリックス中への固溶については、マトリックスのコントラストからBはマトリックスにも固溶している。さらに析出物をよく観察するとBは析出物とマトリックスの界面に濃化(析出物が黒くフチ取りされている。これがBの偏析である)していることがわかった。仮にBが析出物中にすべて固溶していれば、黒い棒状あるいは黒点になるので、この差は歴然である。したがってT11 鋼のBはマトリックスにわずかに固溶しており、析出物( $M_{23}C_6$ 、Laves相、Z相)とマトリックス・析出物界面に濃化し、微細析出したMXにも濃化していると考えられる。

なお著者らは0.05C-3Mn-B鋼を用いて、オーステナイト粒界に析出したほう化物(200~250nm)と粒内に微細析出(100nm)したほう化物について、得られたATE像とカーボン抽出レプリカ像から大きさの比較を行った<sup>6)</sup>。この結果、1個のほう化物(黒点1個)が5~10 $\mu$ mに観察されることから、ATE像は10~100倍に拡大されて観察されることになる。このように処理条件によって1 $\mu$ mのほう化物は、10~100 $\mu$ m(0.1mm)の大きさに観察されるので、単純には析出物(ほう化物)の大きさを議論することはできないことを指摘している。つまり、直径1 $\mu$ mのほう化物においては間隔がおおよそ100 $\mu$ mより広く離れていないとATE像では2つの析出物としては観察できないこともある。

#### (2) C9 鋼の ATE 像

ATE法によってC9 鋼のAs NT および650°C-5h~

11, 424h 破断材の B 分布状態を調べた。結果の一例を写真 6 に示す。球状の析出物は As NT~11, 424h 破断材のすべてに観察できる。○で囲んだ領域は他の領域に比べて明らかに析出物の再固溶が認められる。低倍率では微細析出物の存在はわからないので、倍率をあげて観察した例を写真 7 に示す。ここでは T11 鋼に見られたような棒状や球状のほう化物はみられず、点状（黒点）に微細析出していることがわかる。つまり B はほとんどの析出物中に固溶した状態で存在すると考えられる。



(a) 1,604h (b) 2,168h (c) 8,715h (d) 11,424h  
写真 6 C9 鋼における 650°C 破断材平行部の ATE 像

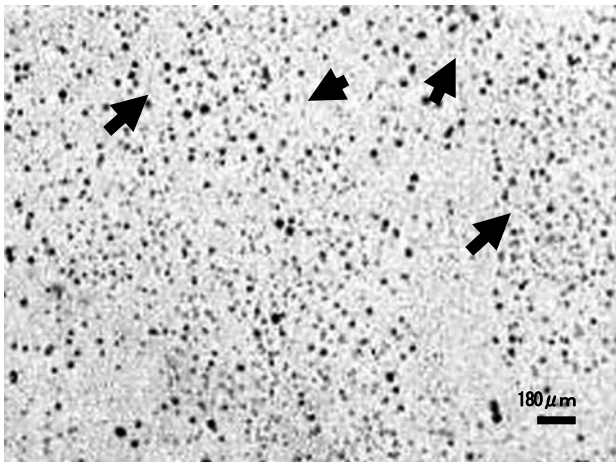


写真 7 C9 鋼における 650°C-11,424h 破断材の ATE 像

さらによく観察すると、どの破断材においても旧  $\gamma$  粒界に相当する領域に B の偏析（矢印）が観察できる。これは B が旧  $\gamma$  粒界に偏析することにより、結晶粒界エネルギーを下げて、粒界析出を抑制（析出物の微細化）する効果を促進し、あるいは B の拡散速度は比較的速いため、結晶粒の成長速度を下げていること（他の溶質原子とのサイトコンペティション）の傍証とも考えられる。また B のマトリックス中への固溶については、マトリックスのコントラストから旧  $\gamma$  粒界だけではなく、マトリックス中にも固溶していると推定できる。

### 3-2-5 逆 S 字クリーブ現象とマイクロ組織

C9 鋼において、逆 S 字クリーブ破断現象が認められた。そこで本項では、逆 S 字クリーブ破断現象についてマイクロ組織の視点から考察する。C9 鋼のクリーブ変形ともなう組織変化としてはクリーブ強度の低下が認められた 8,715h 付近において転位密度の減少、局所領域での亜結晶粒の成長と不均一な回復が認められた。しかし、11,000h 付近において再びマイクロ組織にも変化が見られる。つまり微細析出物の増加と転位密度の上昇が生じた。このことが C9 鋼の逆 S 字クリーブ現象を生じさせた要因と考えられる。

C9 鋼のクリーブ強度因子をまとめると、①析出物の粗大化は 75.2h と 8,715h で認められ、それ以降の 485h と 11,424h において析出物の細粒化が認められた。②すべての析出物中に濃縮するボロンが認められ、これが析出物の凝集粗大化を抑制。③旧  $\gamma$  粒界、フェライト粒界およびフェライト粒内にも、B の固溶（偏析）が認められる。④析出強化が重要と考えられているが、C9 鋼では固溶強化も十分に寄与していると考えられる。

## 4. 結言

9~12Cr 耐熱鋼の長時間クリーブ破断強度に及ぼす Al、Ni、P などの影響について調べた。また Al、Ni を低減した 9Cr 耐熱鋼の長時間クリーブ破断強度の強化機構を検討し、以下の結果を得た。

- (1) Al、Ni を低減すれば析出物の成長、粗大化を抑制でき、クリーブ強度が維持できる。このことにより Cr、Mo、W、V、Nb および B などマトリックス中の固溶量が増し、マトリックスが強化される。
- (2) 析出物中への Al、Ni 濃化は当然、その制御量によって異なる。T11 鋼 (11Cr) では、ほとんどの析出物中に Al、Ni の濃化が認められたが、一部の Z 相で Ni の無濃化が認められた。C9 鋼 (9Cr) では Al 濃化が少ないのは Laves 相、MX であり、一部の MX (VNbCN) に Ni の無濃化が認められた。
- (4) Al、Ni 量が比較的高い高 Cr 耐熱鋼を 650°C、数 1000 ~ 1 万時間程度加熱すると、析出物  $M_{23}(CB)_6$ 、Laves 相  $Fe(Mo, W)_6B$ 、Z 相などの周囲に Al、Ni が拡散して、析出物の成長、粗大化を促進させるため、クリーブ強度を低下させるものとする。
- (5) 固溶度の比較的小さい Nb、V が 10~50nm 程度の MX 型炭窒化物として析出し、クリーブ強化する。
- (6) ボロンは主として析出物中、あるいは析出物とマトリックスの界面に偏析して、析出物の凝集粗大化を抑制（微細化）することによって、析出強化する。

## 参考文献

- 1) 佐藤 恭、田村広治、福田祐治、朝倉健太郎、藤田利夫：CAMP-ISIJ, 19(2006) 565
- 2) 朝倉健太郎、柴田浩司、澤幡浩之、川手 稔、原澤

進：鉄と鋼、89、(2003)、369-374

- 3) 朝倉 健太郎、藤田利夫、山下幸介：鉄と鋼、66(1980)、1375-1382
- 4) 東 司、三木一宏、田中泰彦、石黒 徹：鉄と鋼、88、(2002)、678-685
- 5) 千波潤之、阿部富士雄：耐熱金属材料委員会研究報告46、1(2005)、1-12
- 6) 朝倉健太郎、柴田浩司：鋼中微量ボロンの挙動と性質への影響、(社)日本鉄鋼協会、材料の組織と特性部会、(2003)、25-33

### 研究3：銅ず含有鋼の熱間加工における表面割れ抑制へのボロン添加効果

#### 1. 緒言

我が国では鉄スクラップ量は年々増加している<sup>1)</sup>。このため廃棄物量の縮小とCO<sub>2</sub>ガスの排出抑制という環境問題の観点から、スクラップをなお一層再利用することが日本における鉄鋼生産プロセスの中で重要になっている。鉄スクラップ中にはCuやSnなどのトランプ元素が含まれ、その濃度は年々増加している。

しかし、鉄スクラップ中に含まれる銅が熱間圧延時に表面割れを引き起こすため、鉄スクラップの利用促進には大きな障害となっている。銅を含有する鋼スラブを熱間加工するときに酸化雰囲気中で高温加熱され、鉄の選択酸化により銅と酸化層界面に銅濃化相が生成する。1083°C以上になると銅は液相になり、熱間圧延での変形中にオーステナイト(γ)結晶粒界に浸入し、表面割れを発生させる。この現象は銅起因表面赤熱脆性と呼ばれている<sup>2)</sup>。また、Snは表面赤熱脆性を助長させることが報告されている<sup>3)</sup>。

これまで鉄スクラップ中から銅を分離する研究や製鋼プロセスで溶鋼中から銅を除去する研究が試みられてきたが、現在の技術では銅を鉄鋼中から安価に取り除くことは非常に困難である。そこで銅を含む鋼の熱間加工において、材料学的方法により銅起因赤熱脆性の抑制法を探ることは重要で、かつ有益な課題である<sup>4)</sup>。

本研究では、大気中およびLNG燃焼ガス雰囲気において、CuとSnを含有する炭素鋼の銅起因表面赤熱脆性に及ぼすボロン(B)添加の影響について調べた。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 供試鋼

供試鋼の組成をTable 1に示す。Cuを0.3%、Snを0.04%含有する0.05%炭素鋼であり、B量を50ppmまで変化させた。約20kgを真空溶解した後、熱間圧延した厚さ16mmの板材を供試材とした。

Table 1 供試鋼の化学成分 (mass%)

	C	Mn	Cu	Sn	B
B1	0.05	0.28	0.31	0.044	0.0002
B2	0.05	0.30	0.31	0.037	0.0011
B3	0.05	0.28	0.31	0.044	0.0030
B4	0.05	0.29	0.31	0.042	0.0051

##### 2.2 高温引張試験

各鋼の熱間圧延材より、その圧延方向と軸方向が一致するように平行部長さ30mm、直径6mmの丸棒引張試験片に加工した。

高温引張試験はArガス、大気中およびLNG燃焼ガス雰囲気で行った。LNG燃焼ガスに相当する混合ガスの組成は74%N<sub>2</sub>-16%H<sub>2</sub>O-8%CO<sub>2</sub>-2%O<sub>2</sub>とした。ガス流量は2 l/minである。室温から0.33K/sで昇温し、1100°Cで1.8ks保持後、ひずみ速度1.0×10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>で引張変形させた。高温引張試験の荷重-ひずみ曲線における最大荷重から、以下の式を用いて脆化感受性パラメータを算出した<sup>5)</sup>。

$$E_p = (P_{Ar} - P) / P_{Ar} \quad \dots (1)$$

$$E_p' = (P_{Ar} - P') / P_{Ar} \quad \dots (2)$$

ここで、P<sub>Ar</sub>はArガス中での最大荷重、Pは酸化雰囲気中での最大荷重、P'は酸化による試験片の有効断面積の減少分を補正したときの最大荷重である。

##### 2.3 光学顕微鏡による組織観察

銅と酸化層界面に生成する銅濃縮相の量や存在サイトを観察するために光学顕微鏡による組織観察を行った。熱間圧延材から10mm×10mm×10mmの立方型試験片を切り出し、エメリー紙で#1200まで表面を研磨した。

加熱試験は、大気およびLNG燃焼ガス雰囲気において、室温から0.33K/sで昇温し、1100°Cで1.8ksもしくは5.4ks保持した後、炉冷した。酸化させた試料を樹脂に埋め込み、切断面を観察した。腐食液として4%ナイトールを用いた。

##### 2.4 ATE法によるボロン分布の観察

ボロンの分布はα線トラックエッチング法(以下、ATEと略す)により調べた。試料の形状および採取方法は光学顕微鏡観察と同一である。加熱は、大気およびLNG燃焼ガス雰囲気において、室温から0.33K/sで昇温し、1100°Cで1.8ks保持した後、水冷した。試料中央部を1mmに切断し、切断面をバフ研磨した後、硝酸セルロースフィルムを貼り付けた。

硝酸セルロースフィルムを貼り付けた試料に中性子照射を行った。ボロンに中性子を照射すると、<sup>10</sup>B+<sup>1</sup>n→<sup>7</sup>Li+<sup>4</sup>He(α)の反応によりα線を放射し、セルロースフィルムに痕跡を残す。このセルロースフィルムのみを回収し、2.5 mol・l<sup>-1</sup>のNaOH溶液の中でエッチング処理した後、フィルム表面を光学顕微鏡により観察した。

## 2・5 銅インプラント高温引張試験

銅液相の $\gamma$ 結晶粒界への浸入性を評価するために、Cu合金インプラント高温引張試験を行った。鋼の熱間圧延材より、圧延方向と軸方向が一致するように、平行部長さ20 mm、その外径10 mm、内径4 mmの中空型丸棒引張試験片を作製した。この中空型試験片の中に径3.9 mmのCu-9.3%Sn合金の棒を挿入した。Cu合金は、無酸素銅（純度99.99%）、高純度すず（純度99.9%）を用い、真空溶解炉で溶製した。溶製した試料を熱間鍛造や熱間圧延により板材にした後、スウェーijing加工により丸棒にした。試験は、Arガス雰囲気において、室温から0.33 K/sで昇温し、1100°Cで1.8 ks保持後、ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で引張変形させた。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 表面赤熱脆性

鋼の脆化感受性パラメータに及ぼすB添加の影響をFig.1に示す。大気中、LNG 燃焼ガス雰囲気とも、B量が増加するにつれて脆化感受性パラメータの値が小さくなっている。LNG 燃焼ガス雰囲気では、Bを11ppm添加したときにEpの値を約10%低下させ、表面赤熱脆性を抑制するのに有効である。大気中では、B添加量11ppmでは脆性抑制効果が小さく、50ppmまで添加すると脆性抑制に有効である。LNG 燃焼ガス雰囲気のほうが大気中より脆化感受性パラメータの値がやや大きくなっている。

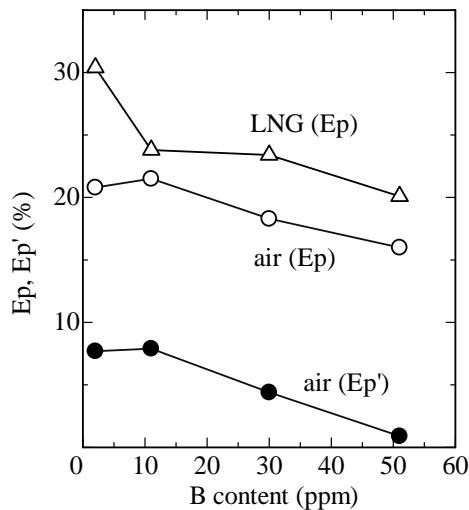
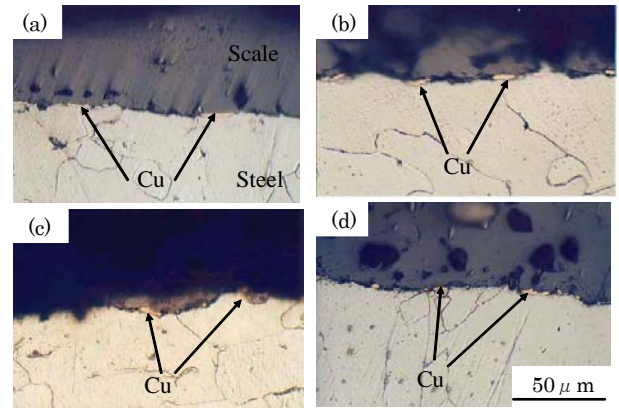


Fig. 1 脆化感受性パラメータに及ぼすBの影響

### 3・2 鋼と酸化層の界面付近の組織

LNG 燃焼ガス雰囲気において、1100°C、1.8 ks保持したときの鋼と酸化層界面付近の組織をFig.2に示す。いずれの鋼でも鋼と酸化層界面に銅濃縮相がフィルム状に生成している。B量が増加しても銅濃縮相の量や形態に変化は見られなかった。



(a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4

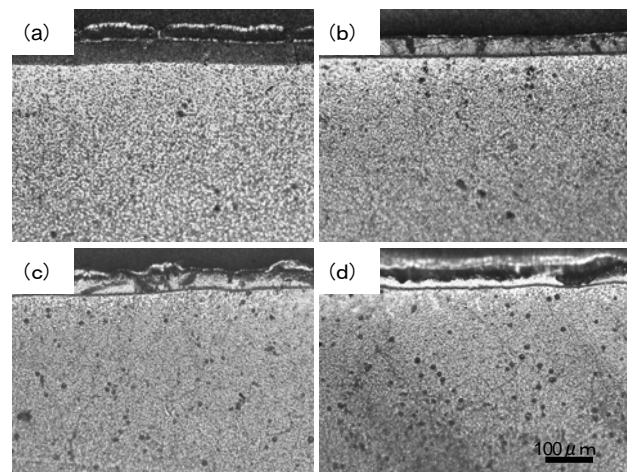
Fig. 2 LNG 燃焼ガス中における鉄/スケール界面の銅濃縮相

### 3・3 ボロンの分布挙動

大気中で1100°C、1.8 ks加熱後水冷した試料のATE像をFig.3に示す。B量が少ない鋼B1と鋼B2の表面部にはBの粒界偏析が見られない。一方、B量が30ppm以上の鋼B3と鋼B4では表面部に粒界偏析が確認される。

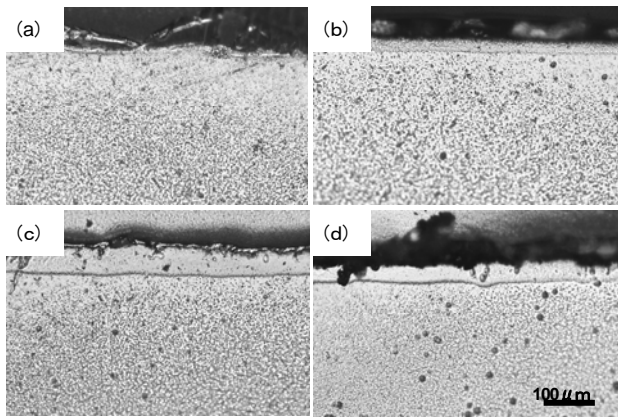
LNG 燃焼ガス雰囲気中で1100°C、1.8 ks加熱後水冷した試料のATE像をFig.4に示す。B量が30ppm以上の鋼B3と鋼B4では大気中と同様にLNG 燃焼ガス雰囲気でも表面部の粒界にBが偏析している。またBを11ppm添加した鋼B2でも表面部にわずかに粒界偏析が見られる。

一方、試料内部では大気中とLNG 燃焼ガス雰囲気による違いは全く見られなかった。B量が増えるとともに粒界偏析量が増加している。また、B量が30ppm以上で粒内析出が顕著になり、B量が50ppmで粒界析出も現れるようになる。



(a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4

Fig. 3 1100 °C-1.8 ks (大気中) 処理におけるATE像



(a) B1, (b) B2, (c) B3, (d) B4

Fig. 4 1100 °C-1.8 ks (LNG ガス燃焼ガス雰囲気) 処理における ATE 像

### 3・4 銅濃縮相の粒界浸透性

各鋼に Cu-9.3%Sn 合金を挿入し、インプラント高温引張試験をしたときの応力-ひずみ曲線を Fig. 5 に示す。ひずみを付加すると応力が徐々に増加し、ある臨界点に達すると応力が急激に低下する。この臨界点で銅液相が鉄粒界へ急速に侵入したと考えられる。このときの臨界応力を破断応力とし、臨界ひずみを破断ひずみとする。B を 11ppm 添加した鋼 B2 では、B が 2ppm の鋼 B1 と破断ひずみはほぼ同じである。また、B が 30ppm の鋼 B3 は鋼 B1 や鋼 B2 と破断応力はあまり変わらないものの、破断ひずみは増加している。さらに B 量が 51ppm に増加した鋼 B4 は、破断応力、破断ひずみとも増加している。B 添加量が増えると、銅液相の  $\gamma$  粒界への侵入性が抑制されることがわかる。

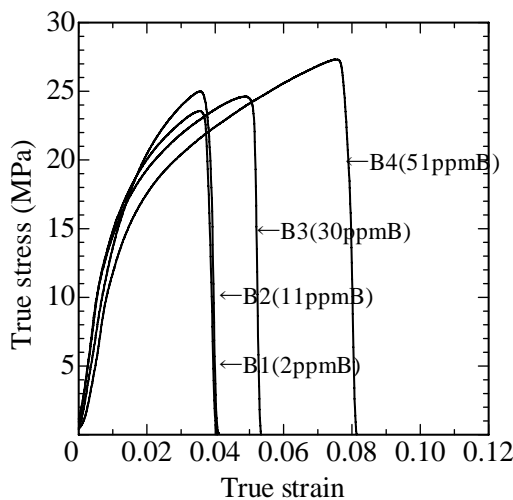


Fig. 5 各鋼に Cu-9.3%Sn 合金をインプラントした試験片の高温引張試験における応力-ひずみ曲線

### 3・5 表面赤熱脆性に及ぼすボロンの影響

以上の結果より、鋼表面部における B の粒界偏析と表面赤熱脆性の低下が非常に良く対応していることが明らかとなった。銅不含有鋼の表面赤熱脆性は B を添加すると低下し、大気中では一定量以上の B を添加すると表面赤熱脆性は完全に抑制された。鋼への B 添加により表面赤熱脆性を低下させているときには、鋼表面部の粒界に B が偏析していることが ATE により確認された。また、鋼への B 添加は、Cu-Sn 合金を挿入したインプラント引張試験での破断応力や破断ひずみが上昇させ、粒界浸透性を抑制させている。

したがって、B 添加による脆性抑制効果は、鋼表面部において B が粒界偏析することにより  $\gamma$  粒界エネルギーを低下させ、銅濃縮相の粒界浸透性を低下させることによるものと考えられる。このような B 添加による効果は Sn 無添加銅含有鋼でも認められていたが<sup>6)</sup>、同様に粒界浸透性の抑制に起因するものであると推察できる。

### 4. 結言

本研究では、0.3%Cu と 0.04%Sn を添加した炭素鋼を用いて、大気中と LNG 燃焼ガス雰囲気における 1100°C での銅起因表面赤熱脆性を調べ、赤熱脆性に及ぼす微量 B 添加の影響を調べた。

- (1) 大気中、LNG 燃焼ガス雰囲気とも、B が増加するとともに鋼の表面赤熱脆性は低下していく。大気中では 50ppm の添加で表面割れが抑制できる。一方、LNG 燃焼ガス雰囲気では、11ppm の B 添加が有効である。
- (2) B を添加した鋼では表面部においても B が粒界に偏析している。B は粒界偏析により粒界エネルギーを低下させ、 $\gamma$  粒界への浸透性を抑制するためであると推察される。

### 参考文献

- 1) W. Tamaki, S. Hayashi and Y. Tomota; 29(2004), 1897
- 2) A. Nicolson and J. D. Murray: J. Iron Steel Inst., **203**(1965), 1007
- 3) N. Imai, N. Komatsubara and K. Kunishige: ISIJ Int., **37**(1997), 217
- 4) K. Shibata, S. -J. Seo, M. Kaga, H. Uchino, A. Sasanuma, K. Asakura and C. Nagasaki: Mater. Trans., **43**(2002), 292
- 5) S. -J. Seo, K. Asakura and K. Shibata: ISIJ Int., **37**(1997), 232
- 6) 長崎千裕、柴田浩司、朝倉健太郎: 鋼中微量ボロンの挙動と性質への影響、日本鉄鋼協会編、(2003), 174.

### III. 結果の公表

- 1) E. El-Kashif, K. Asakura and K. Shibata: Role boron in preventing intergranular fracture in steels,

- Intern. Forum for the Properties and Application of IF Steels, IF STEELS, 2003, 188-191(2003)
- 2) Emad El-Kashif, K. Asakura, T. Koseki and K. Shibata : Effects of Boron, Niobium and Titanium on grain Growth in Ultra High Purity 18% Cr Ferritic Stainless Steel, ISIJ Intern., 44, 1568-1575 (2004)
  - 3) 朝倉健太郎、柴田浩司、小関敏彦、妹尾政臣：低炭素鋼におけるBの偏析・析出に及ぼすMoの影響, CAMP-ISIJ, 17, 496 (2004)
  - 4) 佐藤 恭、田村広治、福田祐治、朝倉健太郎、藤田利夫: USCボイラ用9Cr-W-Co耐熱鋼の逆S字クリーブ破断材挙動と強化機構, CAMP-ISIJ, 19, 565, (2006)
  - 5) C. Nagasaki, K. Asakura, T. Koseki and K. Shibata : Effects of boron and tin on surface hot shortness due to copper in low carbon steel, CAMP-ISIJ, 19, 501, (2006)
  - 6) 佐藤 恭、田村広治、福田祐治、朝倉健太郎、藤田利夫:USCボイラ用9Cr-W-Co鋼の長時間クリーブ強度とクリーブ中の析出物変化の定量化, CAMP-ISIJ, 19, 1173, (2006)
  - 7) 朝倉 健太郎、小関敏彦、藤田利夫、佐藤 恭 : 高Cr耐熱鋼の長時間クリーブ破断強度に及ぼすAl, Niの影響と強化機構、耐熱金属材料123委員会研究報告、47、3(2006)、329-344
  - 8) 朝倉 健太郎、小関敏彦、藤田利夫、佐藤 恭 : 高Cr耐熱鋼の長時間クリーブ破断強度に及ぼすAl, Ni及びBの影響と強化機構、CAMP-ISIJ, 20, 549(2007)
  - 9) 朝倉 健太郎、小関敏彦、川手 稔、石本光憲 : JRR-3及びJRR-4の気送管設備を用いた $\alpha$ 線トラックエッチング法による鋼中ボロンの状態分布観察法の確立と問題点、鉄と鋼、93(2007) 634-641

- 10) 朝倉 健太郎、小関敏彦 : 日本原子力開発機構における気送管設備を用いた $\alpha$ 線トラックエッチング法による鋼中ボロンの状態分布観察法の確立と問題点、CAMP-ISIJ, 93(2007)

#### IV. 今後の方針

原子力機構炉（医療用および気送管設備）を用いてATE法の手法をほぼ確立した。そこで今後については以下の研究について遂行する。

- (1) 積層鉄鋼材料を用いて、硬質/軟質界面におけるBの状態分布挙動の調査を行う。
- (2) 溶接構造用鋼の基本成分にC, Nb, Bを変化させ、真空溶解にて試験片を作製する。その後、溶接熱影響部相当の熱サイクルを付与し acicular フェライトを含む溶接部組織を再現し、組織観察を行うとともに、ボロンの存在位置の調査研究を行う。
- (3) Cu および Cu 合金(Cu-Ni-Si-0.02B)を用いての研究も併せて遂行する。高周波加熱溶解炉で純銅中にB量を25ppm、50ppm、100ppm添加し、種々の熱処理におけるB分布について調査研究を行う。

#### 謝辞：

本研究の中性子照射に関する一部は東京大学大学院原子力専攻の川手 稔氏、石本光憲氏、澤幡浩之氏の協力によった。またデータと試料の一部は日立バブコック(株)の好意により掲載した。ここに感謝の意を表します。



# 平成 18 年度終了課題

中性子利用分析・即発ガンマ線

## 固体環境試料および地球化学的試料の即発ガンマ線分析 (IV)

### Neutron-induced prompt gamma-ray analysis of solid environmental samples and geochemical samples

松尾基之・久野章仁・片岡正樹<sup>1</sup>・小豆川勝見・長谷川篤<sup>2</sup>  
田野島三奈<sup>3</sup>・中村明日子・諸町大地・星野真有美<sup>4</sup>・山野孝嶺<sup>4</sup>

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

<sup>2</sup> 東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科海洋保全学専攻

<sup>3</sup> 国際基督教大学教養学部理学科

<sup>4</sup> 東京大学教養学部広域科学科

#### 1. はじめに

固体環境試料や地球化学的試料中に含有される元素を定量し、その分布を明らかにすることは、試料自体の形成過程を知る上でも、試料の置かれた環境を理解する上でも重要な課題と考えられる。中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析法(PGA)は、通常の機器中性子放射化分析法(INAA)と同様に、多元素同時定量分析が可能のため、多くの元素の分布を総合的に判断するのに適した分析法と言える。さらにPGAは、INAAでは分析が困難なH, B, S, Si等の軽元素やCd等の有害元素の定量が可能である、試料の誘導放射能が低く同分析法で使用した試料を他の分析法で再使用することが可能である、といった特長を持つ優れた分析法である。本研究では、同法を用いることにより、次に掲げる試料について種々の環境化学的、地球化学的な検討を行ったので、それぞれの試料ごとに研究内容およびその結果を報告する。

#### 2. 谷津干潟および三番瀬底質中の元素と化学状態の垂直分布

【序】 これまでに多くの干潟が埋め立てられ消失したが、環境浄化作用や生物多様性などの側面から干潟の重要性が認識されるようになってきた。

その例として、千葉県の三番瀬埋め立て計画の白紙撤回や、有明海の漁業不振を理由とした諫早湾干拓事業の差し止め訴訟などがあり、干潟と埋め立てに関する事例が社会的にも大きな関心事となり、干潟の機能や役割の解明が求められている。本研究では千葉県の谷津干潟と三番瀬を対象として、干潟周辺の埋め立てが干潟底質の環境に与えた影響を評価する。谷津干潟は四方を埋め立てられ海とは直接面していないのに対し、三番瀬は周囲で埋め立てはあったものの、現在でも広い面で海と面しており、この2つの干潟での埋め立てによる影響は異なっていると考えられる。この2地点で底質試料を採取し、中性子誘起即発 $\gamma$ 線分析(PGA)、および機器中性子放射化分析(INAA)により約30元素の定量を行った。また、干潟底質中では嫌気性の細菌である硫酸還元菌の活動により硫化水素が発生し、底質中の鉄イオンと反応し硫化鉄やPyrite( $\text{FeS}_2$ )を生成することから、メスバウアー分光法により鉄の化学状態を測定した。

【実験】 試料として、東京湾奥に位置する谷津干潟の底質を垂直方向に採取した。採取には内径6cmのアクリルパイプを用い、得られた約50cmのコアを現地で3cmごとに切り分け、酸化を防ぐ

研究施設と装置名

JRR-3M、即発 $\gamma$ 線分析装置

研究分野

環境化学、地球化学、分析化学

ため N<sub>2</sub> 中に封入した。得られた試料は N<sub>2</sub> を用いた加圧濾過により間隙水を取り除き、メスバウアー測定と XAFS 測定に用いた。また、その後、凍結乾燥を施し、めのう乳鉢で粉碎し均一にした。その中から約 200mg を精秤し、錠剤成型器を用いて直径 10mm、厚さ約 1mm のペレットに成型した。これを中性子ビームサイズである 20mm 四方以内に収まるように、厚さ 12 $\mu$ m の FEP フィルムに封入し、テフロン製の専用ホルダーに固定したうえで、日本原子力研究開発機構 JRR-3M の中性子ビームガイドに設置し、He 雰囲気中で 3600 秒間即発 $\gamma$ 線を測定した。中性子束の変動を補正するために、24 時間に一回、一定の Ti 板 (Ti flux monitor) を測定して得られる 342keV と 1381keV ピークの計数率の平均値で割り、比較標準試料について報告されている Ti flux monitor の計数率で規格化した分析感度を用いて各元素の含有量を計算した。INAA 法に関しては、日本原子力研究開発機構の JRR-4 にて照射を行い、大学開放研の $\gamma$ 線スペクトロメーターにて測定を行った。

【結果及び考察】 PGA, INAA 法により、30 数元素の垂直分布を得ることができた。採取した谷津干潟底質コアは深さ約 25cm までが泥質でそれ以深が砂質となっており、この変化はもともと東京湾の海岸線の一部であった谷津干潟が、四方が埋め立てられたことによって東京湾から隔離され、水の流れが変化したためと考えられる。得られた元素の垂直分布の多くも 25cm 前後で変化しており、その変化の特徴に従って 4 つのグループに分けることができた。図 1 に 4 つのグループの代表の元素の垂直分布を示す。表層部から徐々に減少し、25cm 以深でほぼ一定になる元素として、Cl と Br があつた。これらは海水中に豊富であるため、海水からの影響が大きいと考えられる。逆に表層部から徐々に増加し、25cm 以深で濃度が高い元素として Fe や Mn などがあつた。メスバウアー分光法により Fe の化学状態別の割合を求めると、25cm より浅い部分では Pyrite が多く、それより深い部分では磁性成分が多くなつていた(図 2)。これより、埋立ての影響で水の流れが変わり、砂鉄など Fe の磁性成分を含む物質の供

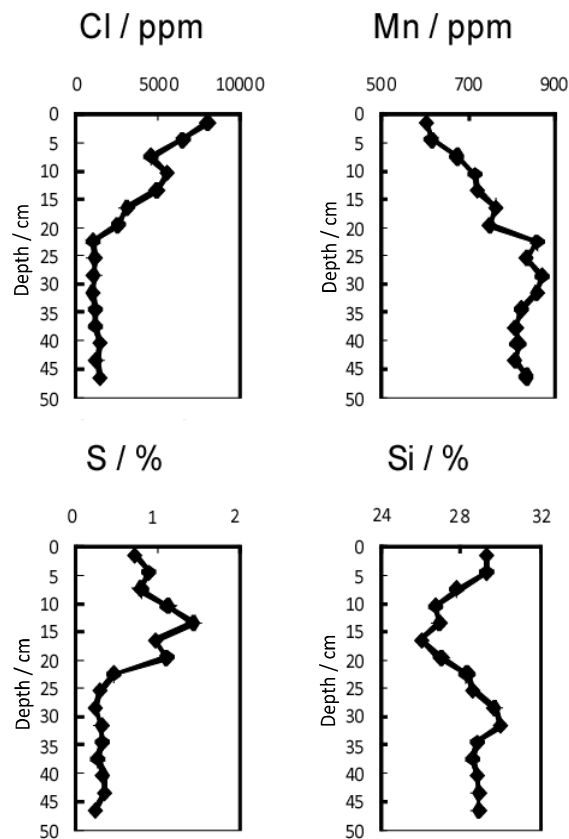


図 1. 谷津干潟底質中の Cl, Mn, S, Si の垂直分布

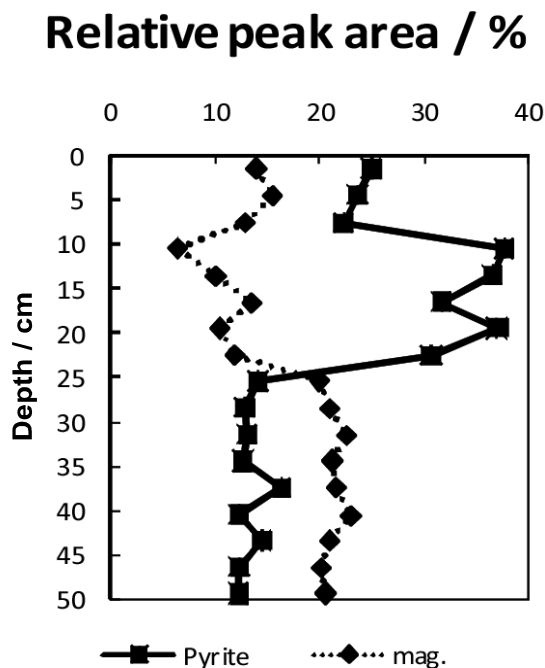


図 2. 谷津干潟底質中の Pyrite と磁性成分の垂直分布

給が減り、また、東京湾から隔離されたために、還元的環境下で活発に活動する硫酸還元菌が発生する硫化水素により Pyrite が多く生成するようになったことが示唆された。また、25cm より浅い部分で多く、それ以深で少ない元素として、S, H, B などが挙げられる。S は Pyrite を構成する元素の一つであり、その垂直分布は、メスバウアー分光法によって得られた Pyrite 存在割合の垂直分布とよく一致した。また、XAFS 法を用いた S の状態分析からも、25cm より浅い部分では硫化物の割合が高く、谷津干潟が還元的状態に変化したことを示した。最後に Ca, Na, Si の濃度が 25cm 以浅で低く、それ以深で高くなっていた。これらの元素は風化により岩石から溶脱しやすいものである。表面積の大きな泥質部分では深さに応じ溶脱が進むが、砂質部分では表面積が小さいため、溶脱が進まずに多くが残っていると考えられた。

### 3. 遠洋性海洋堆積物表層における供給源の推定

【序】 海洋堆積物中にはさまざまな供給源よりもたらされた元素が混在する。堆積物の粒径別化学組成や同位体組成から供給源を推定する研究報告は多数見受けられるが、プローブ以外の元素濃度変動要因を明らかにすることは難しい。本研究では堆積物中に異なる供給源を持つ場合、それぞれの元素組成パターンが異なるという観点から、堆積物定量値に多変量解析を適応し、その供給源分別を試みた。

【実験】 海洋堆積物は白鳳丸((独)海洋研究開発機構(JAMSTEC))による KH04-05 航海にて 2004-2005 年にかけて西経 170 度沿いに採取した南大西洋の遠洋性コア(4 コア)を用いた。堆積物は鉛直方向に 0.5-1.0cm 毎にカットした後 110°C、2 時間の乾燥を行った。150-200mg 程度を精秤し、直径 10mm 厚さ 1mm 程度のペレットを作成した。ペレットを清浄な FEP フィルムに内包し PGA (即発ガンマ線分析法, JRR-3M) の測定試料とした。同様にして INAA (機器中性子放射化分析法, JRR-4) による多元素分析も適応した。得られた定量値を多次元ベクトルとみなし多変量解析(主成分分析)を適応し、堆積物中での

元素濃度変動因子を抽出した。なお、主成分分析にあたり測定誤差をもとにした加重を測定点に対して加えた計算を行った。

【結果及び考察】 測定を行った元素中、コア別に 29-36 元素の定量を行うことが出来た。定量値から得られた主成分分析のパラメータの中から、陸源元素の固有ベクトルを因子別に Fig.3 に示す。また、各因子の寄与率を Table 1 に挙げた。固有ベクトルのパターンの挙動の類似性から因子を Group1 [SX09 (factor1) と SX18 (factor1)] と Group2 [SX16 (factor1) と SX21 (factor2)] に分別した。詳細な考察の結果、Group1 は大陸起源碎屑物(風送塵)であり、Group2 は火山岩(玄武岩)と推定した。特に SX09 に関しては南極大陸起源の漂流岩屑(IRD)のベクトルパターンと酷似することから、その供給源が南極大陸であることが強く推定される。また堆積物の K/Ti, Eu アノーマリー (Eu/Eu\*) の挙動からもこれらの推定を支持することができた。

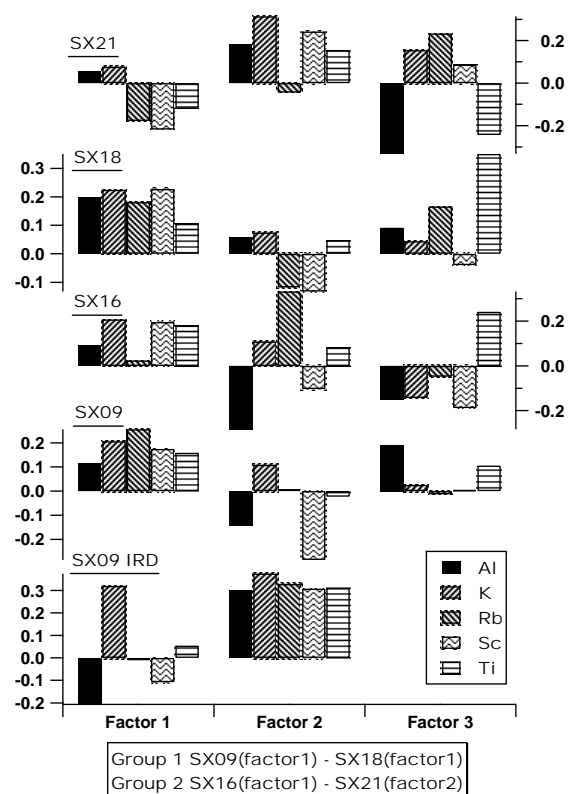


Fig. 3. Eigenvectors of terrigenous elements of the South Pacific sediments

**Table 1. Sampling sites and factors loading from principal components analysis**

		Sample			
		SX09	SX16	SX18	SX21
	Location	65.18° S 174.08° W	43.18° S 171.17° W	39.99° S 170.00° W	24.79° S 169.98° W
Variance	Factor 1	26	54	49	28
/%	Factor 2	20	26	9	22
	Factor 3	12	18	7	20
	K/Ti	4.39	4.89	8.33	3.34
	Eu/Eu*	-	1.22±0.06	1.08±0.05	1.18±0.06

#### 4. 成果の公表

##### 学術誌、紀要等

- "Environmental evaluation of estuarine sediments", M. Matsuo and A. Kuno, Analytical Applications of Nuclear Techniques, ed. International Atomic Energy Agency (IAEA), IAEA, Vienna, 65-67 (2004)
- "放射化分析およびメスバウアー分光法による河口域堆積物の非破壊分析"、久野章仁・松尾基之、東京大学アイソトープ総合センターニュース、36(4), 6-8 (2006)

##### 学位論文

- "南極海堆積物中の元素および化学状態の垂直分布に基づく堆積環境解析"、小豆川勝見、東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻修士論文 (2005年1月)
- "Elemental and state analysis on deep-sea pelagic bedded chert of the GL boundary"、田野島三奈、国際基督教大学教養学部理学科卒業論文 (2005年3月)
- "元素分布と鉄の化学状態に着目した干潟および運河の底質に関する研究"、長谷川篤、東京海洋大学海洋科学部海洋環境学科 卒業論文 (2005年3月)
- "多摩川 中・下流域底質における元素分布と鉄の化学状態から見た河川環境"、中村明日子、

東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2005年11月)

- "東京湾最奥に位置する干潟底質に関する研究"、諸町大地、東京大学教養学部広域科学科卒業論文 I (2005年11月)
- "底質の化学分析から見た東京湾周辺の親水環境の評価"、星野真有美、東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2006年11月)
- "酸性雨による土壌の酸中和能の鉛直変化"、山野孝嶺、東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2006年11月)

##### 学会発表

- "氷期および間氷期における南極海堆積物中のFeの状態分析"、小豆川勝見・久野章仁・松尾基之・三浦英樹、日本地球化学会年会 (2004年9月)
- "<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光法による南極海底質中のFeの状態分析"、小豆川勝見・久野章仁・松尾基之・三浦英樹、第48回放射化学討論会 (2004日本放射化学会年会) (2004年10月)
- "汽水域底質中の重金属硫化物の分布と生成に関する研究"、片岡正樹・松尾基之、北海道支部 2005年冬季研究発表会 (2005年2月)
- "元素分布と鉄の化学状態に着目した干潟および運河の底質に関する研究"、長谷川篤・田中美穂・片岡正樹・久野章仁・松尾基之、日本

分析化学会第 54 年会 (2005 年 9 月)

14. "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"、小豆川勝見・松尾基之・久野章仁・三浦英樹、第 49 回放射化学討論会 (2005 日本放射化学会年会) (2005 年 9 月)
15. "干潟および運河の底質・間隙水中の元素鉛直分布に関する研究"、長谷川篤・田中美穂・久野章仁・松尾基之、日本化学会第 86 春季年会 (2006 年 3 月)
16. "南太平洋遠洋性堆積物中に含まれる元素の供給源の推定"、小豆川勝見・佐野有司・松尾基之、日本地球化学会年会 (2006 年 9 月)
17. "都市河川 中・下流域における硫酸還元"、中村明日子・久野章仁・松尾基之、日本地球化学会年会 (2006 年 9 月)
18. "放射化分析法および XAFS 法による遠洋性海洋堆積物中の Mn 分析"、小豆川勝見・佐野有司・松尾基之、第 50 回放射化学討論会 (2006 日本放射化学会年会) (2006 年 10 月)
19. "放射化分析法およびメスバウアー分光法による干潟底質の環境評価"、諸町大地・久野章仁・松尾基之、第 50 回放射化学討論会 (2006 日本放射化学会年会) (2006 年 10 月)
20. "Estimation of the sources of pelagic sediments from the South Pacific Ocean to the Antarctic Ocean", K. Shozugawa, A. Kuno, Y. Sano and M. Matsuo, 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-12), (September 2007)
21. "Influence of reclamation on the concentrations and chemical states of elements in tideland sediment", D. Moromachi, A. Kuno and M. Matsuo, 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-12), (September 2007)
22. "放射化分析法を用いた遠洋性海洋堆積物表層における供給源の検討"、小豆川勝見・久野章仁・佐野有司・松尾基之、第 51 回放射化学討論会 (2007 日本放射化学会年会) (2007 年 9 月)

南極隕石試料の即発ガンマ線分析  
Prompt gamma-ray analysis of Antarctic meteorites

海老原充、大浦泰嗣、唐牛譲、白井直樹、桑山仁、竹田光世、小岩嘉隆、高田共宏、山崎俊輔  
M. Ebihara, Y. Oura, Y. Karouji, N. Shirai, J. Kuwayama, M. Takeda,  
Y. Koiwa, T. Takda, S. Yamazaki

東京都立大学大学院理学研究科  
(首都大学東京都市教養学部理工学系)  
Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University

## 1. はじめに

日本原子力研究所の研究用原子炉 JRR-3 が改造され、中性子ビームを利用した即発  $\gamma$  線分析 (PGA) が実施可能となって以来、主に隕石試料を分析対象として即発  $\gamma$  線分析を実施してきた。これまでの研究を通して、PGA は隕石の全岩組成 (特に、主成分元素組成) を求める手段として、大変優れていることを実証した。それは、隕石を構成する主成分元素をほぼ全元素定量することができる他に、PGA は全岩試料に対して非破壊分析できる点で大きな利点をもつ点に集約される。

平成 16 年度から 18 年度の間、標記課題で原研施設を利用した共同研究を行った。この 3 年の研究期間に行った研究は 2 つに分類できる。1 つはこれまでの経験を生かして、各種隕石試料の非破壊分析を行ったことで、ほとんどの場合が粉末試料か、或いは塊状であっても中性子のビーム径 (2cm x 2cm) 以内に収まる程度の試料で、比較法により定量をおこなった。もう一つは、隕石中の特定元素の存在度と存在状態を知ることが目的にして行った研究で、従エコンドライト Dhofar 007 を用いた。同隕石はオマーンの砂漠で見つかった隕石で、約 27 kg が回収された。隕石は初め集積岩ユークライトと分類されたが、その種の隕石のわりには金属相を多く含み、その結果 Ni や Co の含有量が高いことから、メソシデライト (石鉄隕石) のケイ酸塩相と関連があるのではないかと指摘されていた。そこで、同隕石 0.883 g を粉末にし、そのうちの約 200 mg を用いて PGA を行っ

来の研究を発展させた、新しい試みである。本報告では、このうちの 1 番目の課題を中心にまとめる。

既に述べたとおり、PGA を用いて隕石試料の元素組成をほぼすべての主成分元素に対して求めることができる。また、PGA で利用する中性子束は通常の炉内照射で行う機器中性子放射化分析 (INAA) に比べて桁違いに低いことから、PGA で利用した試料を再度 INAA に用いることは可能であり、その結果、微量元素を効率よく分析することができる。その意味で、PGA と INAA を相補的に利用することにより、限られた量の隕石試料から最大限の元素組成に対する情報を引き出すことが可能になる。本報告書で述べる結果も、PGA と INAA の併用によってえられたものであり、試料によっては PGA 後の試料を誘導結合プラズマ質量分析法に利用した例もある。

## 2. 実験

### 2.1 試料

た。また、粉末試料約 50 mg を INAA に、10 mg, 200 mg を ICP-MS による希土類元素、及び白金族元素の定量にそれぞれ用いた。

### 2.2 即発 $\gamma$ 線分析

PGA は日本原子力研究所 (現 日本原子力研究開発機構) の JRR-3M に設置されている熱中性子ガイドビームを用いて行った。試料約 200 mg を FEP フィルムに溶封し、ヘリウム雰囲気化にて約 3 時間測

定した。定量は比較法で行い、比較標準試料には玄武岩試料 JB-1 とスミソニアン製 Allende 粉末試料を用いた。

### 2. 3 その他の元素分析

今回は初めの粉末状試料が低く多く準備出来たので、PGA に使った残りを INAA, ICP-MS を用いた実験を行った。INAA では照射時間と冷却時間を適当に組み合わせて、限られた試料から最大限の元素組成情報を引き出すことを心がけた。それぞれの方法に関して既に本研究室から論文が公表されており、それに従って実験を行った。

## 3. 結果と考察

3. 1 表1に定量に用いた方法と共に、元素組成のデータを示す。%で表示されている元素はすべてPGA で定量することが可能である。また、そのうち Si を除く主成分元素は INAA によっても定量可能であり、表1の値はこの2つの分析方法によって定量された値をもとに、もっとも妥当な定量値として吟味したものである。後段の希土類元素(ラインタノイド)と白金族元素は ICP-MS によって求めた値である。表1で分かるとおり、ニッケル含有量は約 1000 ppm にも及び、通常集積岩タイプのユークライト中の Ni 含有量に比べて桁違いに高いことが分かる。それに伴って、白金族元素存在度も高く、例えば代表的な白金族元素である Ir の含有量は約 50 ppb と、コンドライト隕石のもつ含有量の約半分の濃度値を示す。

### 3. 2 Dhofar 007 の起源

図1は Dhofar 007 の希土類元素存在度をコンドライトの値で規格化した相対存在度パターンである。図中にはユークライト隕石の存在度パターンも比較の為に示されているが、Dhofar 007 のパターンは Binda 隕石のそれと酷似していることがわかる。このことは、Dhofar 007 隕石の母天体はユークライト的なものであることを示唆する。

元素組成と鉱物学的観察から Dhofar 007 隕石の起源について考察した。同隕石の鉱物学的観察からこの隕石の形成過程として以下のことが推察される;(i) 母天体深部に於ける結晶化, (ii) 衝突による溶融, (iii) 今回測定した岩石片の再結晶化をもたらした熱的出来事, (iv) 高温での速い冷却, (v) 低温でのゆっくりとした冷却, (vi) 再度の衝突による衝突脈の形成。表1に示されるように、この隕石にはか

りの量の金属相と、それに伴う高濃度の親鉄性元素が含まれている。これらの金属や親鉄性元素は恐らく、この隕石の母天体における衝突によってもたらされたものであり、その衝突した物体(プロジェクトイル)は鉄ニッケル合金からなる鉄隕石であったと考えられる。白金族元素の CI コンドライト組成(太陽系の元素組成を近似するものと考えられている値)で割った相対存在度を図2に示す。Ni と Co がコンドライトの値に比べて分化しており、Co に相対的にとんでいることや、Os と Ir も分化していてメソシデライトの比に近いことを考えると、この相対的な元素組成からは、プロジェクトイルがメソシデライト的なものであることを示唆する。

以上のことより、Dhofar 007 隕石はメソシデライトの大きなケイ酸塩質インクルージョンである可能性が考えられる。しかしながら、特殊なユークライト隕石である可能性も残されている。この種の隕石の化学組成を通じて、原始太陽系における物質の進化がより詳細に記述されることが可能であり、今後の研究の進展が待たれる。

### 研究成果(発表論文)

(共同研究の期間 (2005~2007) に報告した PGA を用いて得られた研究成果)

1. P. C. Buchanan, T. Noguchi, D. D. Bogard, M. Ebihara, I. Katayama (2005) Glass veins in the unequilibrated eucrite Yamato 82202. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1883-1898.
2. H. Takeda, A. Yamaguchi, D. D. Bogard, Y. Karouji, M. Ebihara, M. Ohtake, K. Saiki, T. Arai ((2006) A deep crustal rock in a magnesian breccia: Implication for the far-side crust on the moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 247, 171-184.
3. A. Yamaguchi, T. Setoyanagi and M. Ebihara (2006) An anomalous eucrite, Dhofar 007, and a possible genetic relationship with mesosiderites. *Meteor. Planet. Sci.* 41, 863-874.
4. M. Tamaki, A. Yamaguchi, K. Misawa and M. Ebihara (2006) Thermal history of a silicate clast from the Mount Padburry mesosiderite. *Meteor. Planet. Sci.* 41, 1919-1928.
5. L. Nyquist, D. D. Bogard, A. Yamaguchi, C.-Y.



Shih, Y. Karouji, M. Ebihara, Y. Reese, D. Garrison, H. Takeda (2006) Feldspathic clasts in Yamato 86032: Remnants of the lunar crust with implications for its formation and impact history.

Geochim. Cosmochim. Acta 70, 5990-6015 (2006).

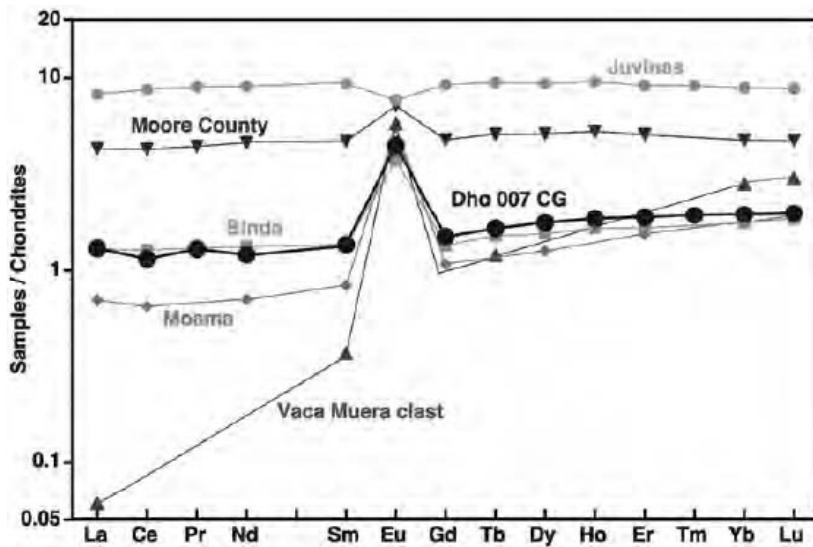


図1 希土類元素存在度パターン

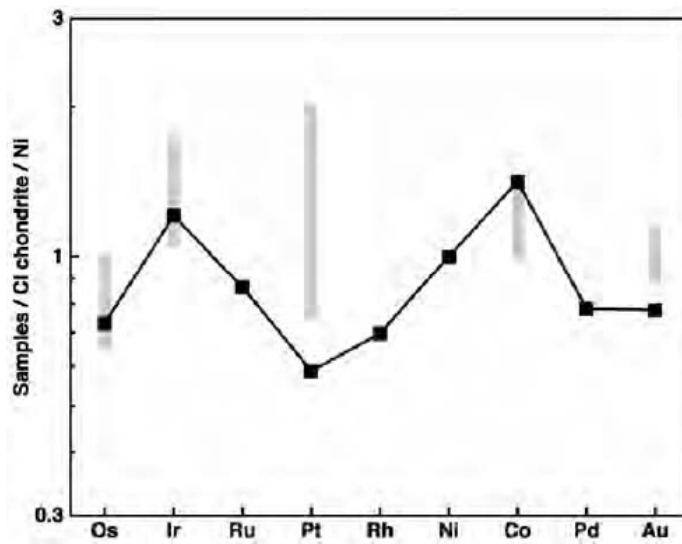


図2 CI コンドライトの組成で規格化した親鉄元素相対存在度

表1 Dhofar 007 の元素組成

NAA/PGA		Dhofar 007 CG		Binda
SiO <sub>2</sub>	(%)	46.2	± 1.3	
TiO <sub>2</sub>	(%)	0.205	± 0.008	0.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	12.6	± 0.3	10.71
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	0.446	± 0.009	0.82

FeO	(%)	15.7	±	0.6	15.57
MnO	(%)	0.52	±	0.04	0.48
MgO	(%)	9.5	±	0.7	15.84
CaO	(%)	11.0	±	0.8	7.12
Na <sub>2</sub> O	(%)	0.346	±	0.001	0.26
K <sub>2</sub> O	(%)	0.029	±	0.002	
S	(ppm)	4650	±	320	
Sc	(ppm)	21.61	±	0.01	14.5
V	(ppm)	81.6	±	6.0	
Co	(ppm)	59.8	±	0.7	11.8
Ni	(ppm)	929	±	32	5.7
As	(ppm)	0.50	±	0.06	

ICP-MS

Y	(ppm)	3.17	±	0.08	3.22
Ru	(ppb)	52	±	1	
Rh	(ppb)	7.9	±	0.2	
Pd	(ppb)	37	±	4	
Ba	(ppm)	13.9	±	0.3	6.0
La	(ppm)	0.386	±	0.003	0.382
Ce	(ppm)	0.908	±	0.005	1.01
Pr	(ppm)	0.152	±	0.003	0.154
Nd	(ppm)	0.705	±	0.004	0.773
Sm	(ppm)	0.261	±	0.005	0.261
Eu	(ppm)	0.330	±	0.003	0.277
Gd	(ppm)	0.393	±	0.009	0.355
Tb	(ppm)	0.077	±	0.008	0.0705
Dy	(ppm)	0.58	±	0.01	0.507
Ho	(ppm)	0.132	±	0.002	0.118
Er	(ppm)	0.406	±	0.005	0.356
Tm	(ppm)	0.0611	±	0.0007	
Yb	(ppm)	0.427	±	0.003	0.387
Lu	(ppm)	0.067	±	0.001	0.0624
Os	(ppb)	30	±	1	
Ir	(ppb)	49	±	2	
Pt	(ppb)	49	±	1	
Au	(ppb)	9.2	±	1.0	

\*<sup>1</sup>Uncertainties for NAA/PGA are due to counting statistics and those for ICP-MS are standard deviation of replicated measurements. \*<sup>2</sup>Barrat et al. (2000).

## 火山岩，堆積岩試料の即発 $\gamma$ 線分析

### Neutron-induced prompt gamma ray analyses of volcanic and sedimentary rocks

熊本大学 大学院自然科学研究科 長谷中 利昭，三好 雅也，奈須 隆志，上村 伸樹，  
高江 友佳，下野 まどか，枝村 拓也，谷田 康介，森永 麻衣子，関口 悠子，  
立正大学 地球環境科学部 福岡 孝昭， 福士 裕輔， 杉内 由佳， 星 有哉，  
楠野 葉瑠香，新藤 智子，  
国立科学博物館 佐野 貴司，  
東京経済大学 新生 裕尚

我々の研究グループは4つの異なる研究機関に属するメンバーから構成されている。マシンタイムを100%有効に使うことが難しいので、お互いが助け合って分析準備や測定を行ってきた。しかし個々のメンバーの研究テーマは独立しているので以下に各メンバーごとに研究成果の報告をさせていただく。

#### A. 北部九州玄武岩類中のホウ素含有量の時間的・空間的变化

##### 1. はじめに

北部九州は、四国海盆（15～26 Ma）と古いフィリピン海プレート（40～60 Ma）の年代が異なる二枚の海洋プレートがユーラシアプレート下に沈み込む複雑なテクトニックセッティングに置かれている。そのような特異な構造場で、海洋プレートから放出された流体が生成するマグマ組成にどの程度反映されているのかを調べることは、地球における物質循環を理解する上で重要である。

海洋底堆積物、変質 MORB に多量に含まれるホウ素は、他の沈み込み成分に比べ非常に流動性に富むため、マグマソースへの流体の寄与の良いトレーサーとなる。研究協力者の三好は、沈みこむフィリピン海プレートが北部九州直下のマグマソースに与えた影響を、玄武岩～安山岩のホウ素含有量を用いて検討した。

##### 2. 分析試料

火山岩試料は、壱岐火山，玄海島，北松浦地域，由布火山，鶴見火山，鬼箕火山，九重火山，耶馬溪地域，阿蘇火山，雲仙火山，多良岳火山，大矢野島，天草地域から採取し，全試料について即発 $\gamma$ 線分析

を行った。

##### 3. 分析結果・考察

フィリピン海プレートの北部九州への沈み込みが開始する前（11～6 Ma）に活動した玄武岩類は前弧側，背弧側の両方で低い B/Sm (0.5～1.3)，B/Zr (0.02～0.05)，B/Nb (0.2～0.5) 比を示す。特にそれらの B/Nb 比は、マンツルの B/Nb 比 (0.05～0.5) と同等である (Fig. A1)。このことは11～6 Maの間には海洋プレートの沈み込みの影響はほとんどなかったということを示している。

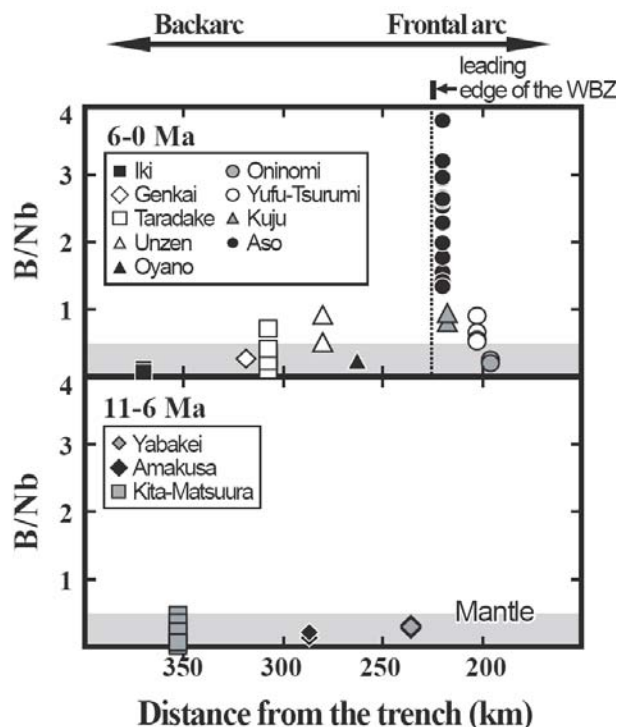


Fig. A1 B/Nb 比の島弧横断方向の変化  
一方、フィリピン海プレートの沈み込みが開始し

た後 (6 Ma 以降) に活動した玄武岩類のうち、火山フロントに位置する阿蘇火山の玄武岩類は北部九州玄武岩類の中で最も高い B/Sm (1.6~4.3), B/Zr (0.07~0.16), B/Nb (1.4~3.7) 比を示す (Fig. 1)。由布、鶴見、九重火山も阿蘇と同様に火山フロントに位置するが、それらの玄武岩類は阿蘇玄武岩類に比べて著しく低い B/Sm (0.9~1.9), B/Zr (0.04~0.07), B/Nb (0.5~0.9) 比を示す。また、背弧側に分布する玄武岩類の B/Sm, B/Zr, B/Nb 比は、フィリピン海プレートの沈み込み開始前後でほとんど変化しない (Fig. A1)。

阿蘇玄武岩類の B/Nb 比は、比較的早く冷たい海洋プレート (太平洋プレート: 130 Ma) が沈み込む東北日本弧、カムチャッカ弧、伊豆-マリアナ弧などの玄武岩類と同等である。それに対し、由布、鶴見、九重火山の玄武岩類の B/Nb 比は、比較的若く熱いプレートが沈み込むカスケード、メキシコ (MVB) の玄武岩類の B/Nb 比と同等である。

以上のことは、阿蘇火山直下には古い (冷たい) フィリピン海プレート、由布、鶴見、九重火山直下には若い (熱い) 四国海盆がそれぞれ沈み込んでいることを示唆しているのかもしれない。

#### 4. 今後の課題

これまでの分析結果から、北部九州における海洋プレート由来物質の循環が、これまで東北日本などで提唱された沈み込み帯物質循環モデルと大きく異なる可能性がわかってきた。今後、西南日本~琉球弧に分布する火山岩のホウ素含有量を調べ、広域的にフィリピン海プレート由来物質の循環を明らかにしたい。他に、1) 地殻構成物質 (特に深成岩体) のホウ素含有量分析によって、1 億年以上前の物質循環を明らかにし、さらに、玄武岩マグマへの地殻混成作用の影響を定量的に理解すること、2) フィリピン海プレートの海洋底堆積物および海洋地殻玄武岩のホウ素含有量から、火山直下マントルに付加する流体の化学組成を推定することが課題である。

### B. 即発 $\gamma$ 線分析によるホウ素の地球化学図

#### 1. はじめに

地球化学図は地殻表層における元素の濃度分布を示し、自然環境の固相における化学的バックグラウンドの情報を得ることができる。また、人為的環境変化を評価する上での指標ともなる。立正大学地球環境科学部宇宙地球化学研究室では 2000 年度から

埼玉県西部に位置する秩父市の荒川上流域における地球化学図を多元素にわたり作成してきた。中でもホウ素は生活環境情報を知るうえで重要である。

#### 2. 試料

試料は尾根に囲まれた流域の平均化学組成を示すものとして河川堆積物を用いた。平成 16, 17, 18 年度は荒川上流の中津川、河原沢川、赤平川流域から試料を採取した。

#### 3. 分析

試料の分析手順を図 B1 に示した。即発  $\gamma$  線分析 (PGA) 用の分析試料は分析上不都合な水を 900°C で乾燥し完全脱水させたものを用いた。

#### 4. 結果・考察

平成 16, 17, 18 年度の試料の分析結果を表 B1 に、その結果を元に作成した地球化学図を平成 16 年度以前の値も含めて図 2 に示した。試料採取地域の地質は砂岩・泥岩を主体として、中津川流域の北中央部には花崗岩が分布している。

地球化学図から、中津川流域の北中央部を中心にホウ素が高濃度であることが分かった。これは花崗岩の貫入による鉱物化作用でホウ素が濃集したためと考えられる。

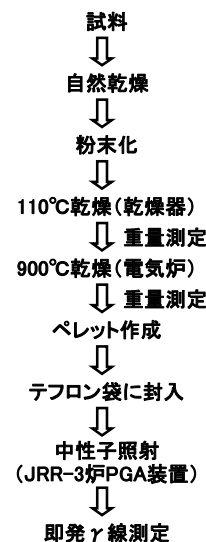


図 B1. 分析手順

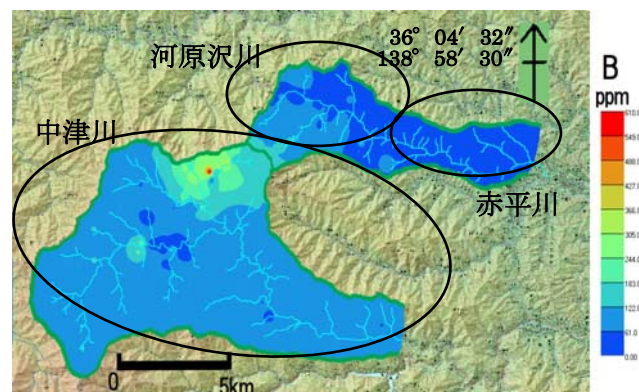


図 B2. ホウ素の地球化学図

#### 5. まとめ

図 B2 は 2000~2006 年度までの 224 試料の分析結果をもとに地球化学図を作成した。2006 年度採取地域の赤平川流域は中津川流域ほどの濃度分布差が

見られない。これは背景の地質が主に泥岩を主とし似た地質であるためと考えられる。

表 B1. 平成 16~18 年度までのホウ素の分析結果

試料名	分析値 ppm	試料名	分析値 ppm	試料名	分析値 ppm
0401	111	0523	72	0619	74
0402	152	0524	63	0620	63
0403	131	0525	84	0621	49
0404	132	0526	82	0622	78
0405	121	0527	83	0623	83
0406	124	0528	156	0624	79
0407	104	0529	158	0625	70
0408	103	0530	136	0626	86
0409	115	0531	114	0627	70
0410	108	0532	96	0628	43
0411	110	0533	80	0629	41
0412	130	0534	89	0630	78
0413	148	0535	79	0631	49
0414	98	0536	61	0632	56
0415	83	0537	66	0633	50
0416	111	0538	81	0634	60
0417	112	0539	76	0635	46
0418	115	0540	68	0636	33
0419	62	0541	368	0637	43
0420	146	05R01-1	3	0638	85
0421	85	05R01-2	3	0639	101
0422	91	05R01-3	nd	0640	60
0423	76	05R01-4	13	0641	73
0424	228	05R01-5	10	0642	71
0425	80	05R01-6	8	0643	74
0426	246	05R02-1	25	0644	71
0427	193	05R02-2	58	0645	63
0428	156	05R02-3	60	0646	48
0429	94	05R03	8	0647	71
0430	81	05R04	31	0648	31
0501	160	05R05	16	0649	43
0502	375	05R06	19	0650	66
0503	136	05R07	15	0651	36
0504	603	05R08	19	0652	64
0505	82	0601	94	0653	33
0506	146	0602	62	0654	47
0507	314	0603	70	0655	32
0508	256	0604	84	0656	58
0509	278	0605	66	0657	73
0510	222	0606	76	0658	54
0511	80	0607	77	0659	29
0512	141	0608	55	0660	52
0513	118	0609	71	0661	20
0514	118	0610	75	0662	38
0515	139	0611	82	0663	49
0516	94	0612	75	0664	48
0517	75	0613	80	0665	42
0518	75	0614	90	0666	52
0519	51	0615	99	JB-1a 2004年	7.98
0520	100	0616	96	JB-1a 2005年	7.89
0521	75	0617	93	JB-1a 2006年	7.81
0522	76	0618	59	JB-1a 公表値*	7.88

## C. 富士山の火山噴出物の即発ガンマ線分析

### 1. はじめに

富士火山における最後の山頂噴火は約 2200 年前と報告されている(宮地, 1988)。この時に噴出したマグマは山頂から東麓に降り積もり、湯船第 2 スコ

リアと呼ばれるスコリア層を形成した(宮地, 1982)。またマグマは標高 2500m 以上で溶結して山体頂部の表層をつくった。噴出量は約 0.5 km<sup>3</sup> と見積もられており(宮地, 1982)、山頂から噴出した最大規模の火山噴出物である。この湯船第 2 スコリアは新富士火山の噴火史および火山防災を考える上で、最も重要な噴火堆積物の 1 つであるが、これまでに記載岩石学的特徴や化学分析値の報告はほとんどなかった。この理由はスコリア層の大部分が赤色~褐色であり、酸化や風化が激しいと見受けられ、マグマは噴出前の化学的特徴を保持していない可能性があると思われるからと推定される。そこで、湯船第 2 スコリアの酸化や風化による化学組成の変化を調べた。更に、新鮮部分について岩石記載および全岩分析を行った。

### 2. 分析試料

試料は山頂火口から東へ 8.5km の地点の崖から採取した(図 C1)。ここは湯船第 2 スコリアの等厚層線図の主軸部分であり、スコリアの厚さは 1.7 m であった。宮地(1982)で報告されているように 5 つの fall-unit が確認された。我々は下位から上位まで順番に B から J までの 9 つの場所から大きなスコリア(>2g)を採取した。



図 C1 対象試料(湯船第 2 スコリア層)の採取地点(静岡県-山梨県境)

### 3. 方法

岩石の記載と空隙率測定を行った後、即発γ線分析により B, Cl, Gd, Sm の定量を行った(Sano et al., 1999, 2004, 2006)。そして蛍光 X 線分析装置を用いて主成分およびいくつかの微量成分の定量も行った(佐野, 2002)。また B, C, G, H, J の 5 層から採取したスコリアについては酸化・変質部分を含んだ部分の全岩化学分析も行った。

#### 4. 結果・考察

全てのスコリアは班晶としてカンラン石 (0~4 vol.%) および斜長石 (2~16 vol.%) を含んでいた。みかけの密度と真の密度から計算される空隙率は20~70%と様々であった。

酸化・変質部分を含む試料の全岩化学分析値は新鮮部分と比べて MgO および Ni の含有量が低い (MgO は10%低下, Ni は半分に低下) 以外は分析誤差を超えた差は見られなかった。従って、他の元素は酸化や変質の影響はほとんど受けていないと考えられる。

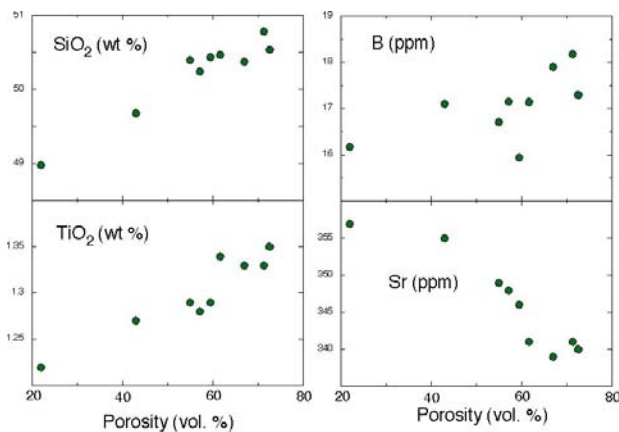


図 C2 湯船第 2 スコリアの空隙率に対する全岩化学組成のプロット

ハーカー図における新鮮部分の組成バリエーションは明瞭なトレンドを形成し、これは斑晶鉱物の7%の分別により説明可能である。斑晶モードと全岩化学組成との間に明瞭な相関は見られなかった。しかし空隙率は SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO\*, B, Cl, Ba, Zr, Y と正の相関, CaO, Sr, Cr と負の相関をなし、分化した組成のスコリアほど空隙率が高いという事実が明らかになった (図 C2)。

#### 5. 引用文献

宮地直道, 新富士火山における約2000年前の山頂噴火とその噴出物 (講演要旨), 火山, 27, 332, 1982.

Sano T., T. Hasenaka, H. Sawahata, T. Fukuoka, Determination of Ti, K, Sm, and Gd Values in Geological Survey of Japan Reference Materials by Prompt Gamma Neutron Activation Analysis, Geostandards and Geoanalytical Research, 30, 31-36, 2006.

Sano T., T. Fukuoka, T. Hasenaka, Determination of chlorine contents in Geological Survey of Japan reference materials by prompt gamma neutron

activation analysis, Geostandards and Geoanalytical Research, 28, 443-448, 2004.

Sano T., T. Fukuoka, T. Hasenaka, C. Yonezawa, H. Matsue, and H. Sawahata, Accurate and efficient determination of boron content in volcanic rocks by neutron induced prompt gamma-ray analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 239, 613-617, 1999.

佐野貴司, 蛍光 X 線分析装置を用いた火成岩中の主成分および微量成分の定量, 富士常葉大学研究紀要, 2, 43-59, 2002.

#### D. 瀬戸内火山岩および外帯花こう岩のホウ素含有量について

##### 1. 試料, 分析

研究協力者の新正は、瀬戸内火山岩および外帯花こう岩から広域的に採集した試料について、即発ガンマ線分析によるホウ素含有量の測定を行なった。

日本海拡大に伴う西南日本弧の時計回り回転直後の時期 (14Ma 頃) に活動した火成岩類のうち外帯域に分布するものは大部分が珪長質~中間質の貫入岩類であり、外帯花こう岩質岩と一括される。また瀬戸内区には、マントルに由来する玄武岩、高マグネシア安山岩 (HMA) および珪長質の火山岩類が分布し、瀬戸内火山岩類と呼ばれる。広域的に採取した、瀬戸内火山岩類のデイサイト~流紋岩および外帯花こう岩質岩について 30 余りの試料を選び、即発ガンマ線分析によりそのホウ素濃度を求めた。

##### 2. 結果, 考察

外帯花こう岩質岩のホウ素濃度は 7 ~ 426 ppm と極めて広い組成範囲をもつが、電気石を含み 100 ppm を超える極めて高いホウ素濃度をもつ試料を除外した平均のホウ素濃度は 28 (±24) ppm であった (図 D1)。なお S タイプ, I タイプ花こう岩で系統的な差はなかった。SiO<sub>2</sub> 量とホウ素含有量には相関が見られず、単独の貫入岩体について複数の試料を分析した場合にはしばしば試料により大きな組成差が見られた。これらの事実から、外帯花こう岩のホウ素濃度は固結前のマグマ組成を必ずしも反映しておらず、固結時~固結後の流体等による元素移動の影響を大きく受けているものと考えられる。

瀬戸内火山岩類のデイサイト~流紋岩のホウ素濃度の範囲は 10 ~ 110 ppm で、平均は 57 (±30) ppm であった。瀬戸内火山岩類の珪長質火成岩の一部は四国海盆上の堆積物が深部で融解したスラブメルト

でありそれがマントルウェッジかんらん岩と反応して HMA となったという提案がある (Shimoda and Tatsumi, 1999). 今回測定した瀬戸内火山岩のデイサイト~流紋岩は B/Nb-B プロット上で広く分散するが、高マグネシア安山岩 (新正ほか, 未公表) のそれと分布範囲はよく似ている (図 D2). HMA の

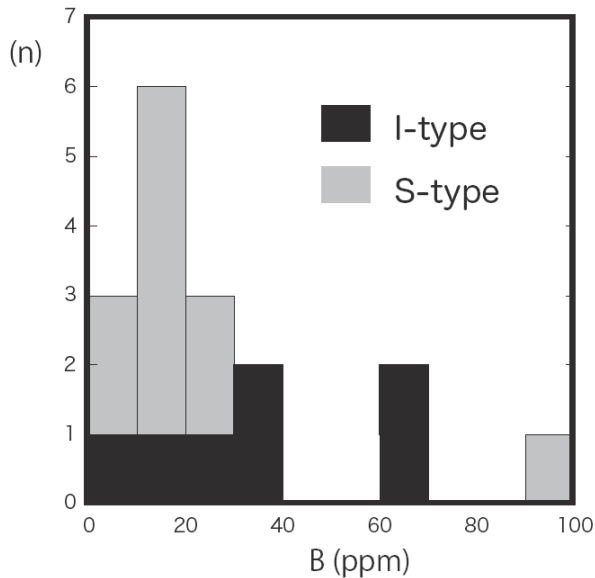


図 D1 外帯花こう岩類の B 量のヒストグラム (S/I タイプを区分)

ホウ素と液相濃集元素の B/Nb 比に大きな分散があるのは、スラブ由来成分 (≒珪長質火山岩) の B/Nb 比にそもそも大きな分散があったためかも知れない。

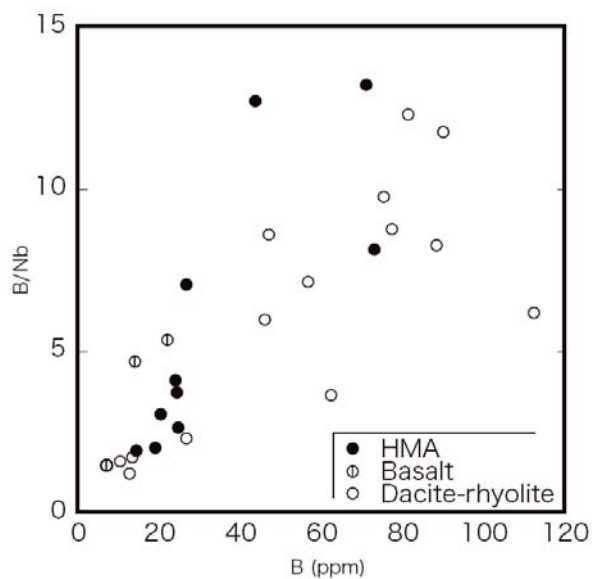


図 D2 瀬戸内火山岩類の B/Nb-B plot

### 3. 引用文献

Shimoda, G. and Y. Tatsumi, Generation of rhyolite magmas by melting of subducting sediments in Shodo-Shima island, Southwest Japan, and its bearing on the origin of high-Mg andesites, *The Island Arc*, 8, 383-392, 1999.

#### E. 研究成果の公表

##### 学会誌

Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath northern Kyushu, SW Japan: an examination of Boron contents in basaltic rocks. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, accepted for publication on Nov. 1, 2007.

Sano T., T. Hasenaka, H. Sawahata, T. Fukuoka, Determination of Ti, K, Sm, and Gd Values in Geological Survey of Japan Reference Materials by Prompt Gamma Neutron Activation Analysis, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30, 31-36, 2006.

Sano T., T. Fukuoka, T. Hasenaka, Determination of chlorine contents in Geological Survey of Japan reference materials by prompt gamma neutron activation analysis, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 443-448, 2004.

##### 学会発表

Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T., 2007. Determination of boron contents in volcanic rocks by prompt-gamma ray analysis: an application to magma genesis in Kyushu island, SW-Japan. 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-12) (Tokyo, Japan).

Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T. and Shinmura, T., 2007. Temporal changes of the subduction components in volcanic products from Aso area, SW Japan. 17th Goldschmidt Conference (Koln, Germany).

Shimono, M., Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., 2007. The influence of Philippine Sea plate on the composition of mantle beneath Kyushu, SW Japan arc: Along-arc variation of B data. 17th Goldschmidt Conference (Koln, Germany).

- Miyoshi, M., Shimono, M., Fukuoka, T., Sano, T., Hasenaka, T., 2006. Slab influence of hot Philippine Sea plate on the subarc mantle: An examination of Boron contents in basaltic rocks from northern Kyushu, SW Japan. 16th Goldschmidt conference (Melbourne, Australia).
- Shimono, M., Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., 2006. Temporal and spatial influence of Philippine Sea plate on the composition of basaltic rocks from southern Kyushu, SW Japan arc ~ a study from boron analysis. 16th Goldschmidt conference (Melbourne, Australia).
- Miyoshi, M., Shimono, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., 2005. Spatial and temporal variations of Boron contents of basaltic rocks from northern Kyushu, SW Japan arc. American Geophysical Union, fall meeting (San Francisco, USA).
- 三好雅也, 下野まどか, 長谷中利昭, 佐野貴司, 福岡孝昭, 2007. 北部九州玄武岩類中のホウ素含有量の時間的・空間的变化. 日本鉱物科学会, 2007年度年会 (東京大学).
- 三好雅也, 下野まどか, 福岡孝昭, 佐野貴司, 長谷中利昭, 2006. フィリピン海プレートの沈み込みが北部九州のソースマントルに与えた影響ー火山岩のホウ素含有量を用いた検討ー. 日本火山学会, 2006年度秋季大会 (熊本県阿蘇).
- 下野まどか, 三好雅也, 福岡孝昭, 佐野貴司, 長谷中利昭, 2006. 九州南部に産する火山岩起源物質中のホウ素含有量の空間的・時間的变化. 日本火山学会, 2006年度秋季大会 (熊本県阿蘇).
- Miyoshi, M., Shimono, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T. 2006. Subduction metasomatism beneath northern Kyushu: an examination from spatial and temporal variations of boron contents in basalts. 地球惑星科学関連学会, 2006年合同大会 (千葉県幕張メッセ).
- 下野まどか, 三好雅也, 福岡孝昭, 佐野貴司, 長谷中利昭, 2006. 九州南部に産する火山岩起源物質へのフィリピン海プレートの寄与についてーホウ素を用いた研究. 地球惑星科学関連学会, 2006年合同大会 (千葉県幕張メッセ).
- 新藤智子, 福岡孝昭他, 2007, "荒川上流中津川・河原沢川・赤平川流域の地球化学図" 2007年度日本地球化学会大 54 回年会, 2007年9月.
- 新藤智子, 福岡孝昭他, 2006, "荒川上流中津川・神無川・河原沢川流域の地球化学図" 2006年度日本地球化学会大 53 回年会, 2006年9月.
- 新藤智子, 福岡孝昭他, 2005, "荒川上流中津川流域の地球化学図" 2005年度日本地球化学会大 52 回年会, 2005年9月.
- 佐野貴司, 植田匡喬, 2006. 富士火山から約 2200 年前に噴出したスコリアの化学組成と空隙率の関係. 日本火山学会 2006 年秋季大会 (講演要旨): A27, 2006年10月24日, 熊本県阿蘇市.
- 新正裕尚, 角井朝昭, 折橋裕二, 長谷中利昭, 福岡孝昭, 佐野貴司, 2005, 西南日本外帯・瀬戸内区の中新世珪長質火成岩のホウ素含有量 2005年度日本地球化学会第 52 年会 (琉球大学西原キャンパス 2005年9月28日)



# 平成 18 年度終了課題

## 中性子利用分析 中性子ラジオグラフィーによる構造解析

## 「植物試料における水動態解析～特に根圏の研究について」

Analysis of the water statement in plant tissue.

東京大学大学院農学生命科学研究科

中西 友子

### 研究の目的と意義

植物体の実に9割は水が占め、植物におけるあらゆる生理反応は水溶液中で行われ、植物の活動は水の媒介無しにはおこりえない。特に、養分吸収や養分の転流においては水が大きな役割を果たしていることは周知の通りである。生きた植物において最も重要な役割を果たしている化学物質は何といても水であるにもかかわらず、水そのものの知見については非常に少ない。そこで我々は、生きたままの植物体中の水の動きや分布を探るために、中性ラジオグラフィーを採用し、水に特異的な像を得ることを目的に実験を進めた。NRGは正確には水素の像の可視化であるが、植物試料、特に根周辺の水について詳細に調べることができる方法はNRGが唯一の手段に近い。

本研究では、マメ科植物の中で特に乾燥に耐性であるササゲを使用し、土壤中の根周辺、いわゆる根圏における水動態を観察した。これらのササゲはアフリカで自生したササゲ約2000種から選ばれた乾燥に耐性な品種と乾燥に感受性な品種である。ササゲは、根付近に水が全くない状態を2週間以上続けても、再び水を与えると吸収を開始し生育を継続することができる植物である。しかし、なぜこのような強い乾燥耐性能を保持しているかについては不明な点が多い。一般に自然環境下におけるササゲは菌根菌と共生し、リン酸など必要な元素を菌根菌から受け取る代わりに、根から光合成産物を菌根菌に供与しかつ根の一部を菌根菌の住まいとして分け与えている。この際に、菌根菌からも水分をも受け取っているのではないか、もしくは、菌根菌が土壤水分保持に寄与しているのではないか、という仮説がある。そこで、ササゲと菌根菌が共生した状態における根圏水分量の測定を試み、共生が乾燥耐性に関与しているか否かについての解析を行うことを目的に研究を進めた。

### その研究をどのように行ったか

根箱に播種後6日目のササゲを移植し、土壤水分含量を30%に設定した砂(豊浦の標準砂)で2週間生育させ、その後NRG撮影を行った。砂の最大容水量は0.28ml/g、1枚の根箱に100g前後の砂を入れた(図1)中央にナイロンメッシュで根箱を仕切り、植物の根は上部まで、菌根菌は下部にもいき生育できるように設定した。つまり、植物根は中間ナイロンメッシュよりも上部でのみ生育する一方、菌根菌は砂全面を生育場所とすることができる設定にした。

使用したササゲは、各々、選抜された乾燥耐性品種の、11979と感受性品種である、7778である。菌根菌を接種していない区とした区を用意した結果、全4区の設定となった。それぞれについて3連ずつ根箱を用意し、合計12枚の根箱の撮影を行った。

撮影後、IP-Labにて、輝度値を水分含量として検量線を作成したのち、サンプル砂中の水分含量について定量解析を行った。検量線用サンプルの土壤水分量は、10、20、30、40%と設定した。

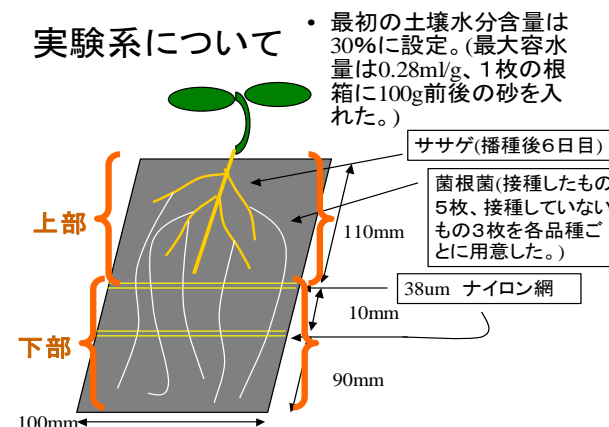


図1a 根箱の条件設定の模式図



図 1b 用意した根箱 (全 12 枚 + α)



図 1c 実際の根箱の写真

### どのような結果を得たか

土壌水分量と画像の輝度値 (中性子の透過度) との検量線について図 2 示した。

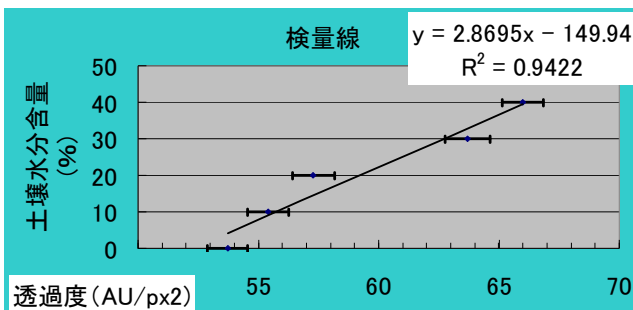


図 2 土壌水分量と中性子透過度との検量線

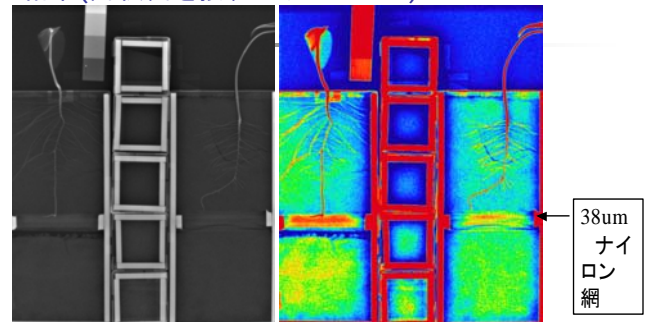
図 2 に示されるように、土壌水分量が 10% から 40% までの間において、土壌水分量と画像の輝度値

の間には **liniar** の関係があった。しかし、その相関係数の二乗は 0.942 であり、より精度の高い解析にはさらなる検量線を求める工夫が必要であると思われる。

以後は、この検量線を基に、根箱砂中の水分含量を算出した。

図 3 は実際に撮影した図と、それに擬似カラーを施した図である。全ての画像は、左が乾燥感受性品種である 7778 で、右が乾燥耐性品種の 11979 である。また、図 3a が菌根菌未接種、図 3b が菌根菌接種した場合の中性子線像である。一部の区では根が中央のナイロン網を突き抜けていたが、ほとんどの区では図に示されているように、根の生長は上部の砂の中にとどまっていた。菌根菌がどこまで生育しているかの判断については、中性子ラジオグラフィ撮影用の試料はアルミ板で根箱を作成する必要があったため、撮影前の段階では確認することはできなかった。また撮影後、サンプルの放射線量が十分減衰した後日に試料箱を開封して砂を調べてみたが、砂が完全に乾燥していたこともあり菌根菌の生育状況については把握することができなかった。どのように菌根菌の生育を把握するかが今後の課題として残った。なお、撮影は菌根菌接種から 4 日目に行った。

### 結果(菌根菌を接種しなかった区)

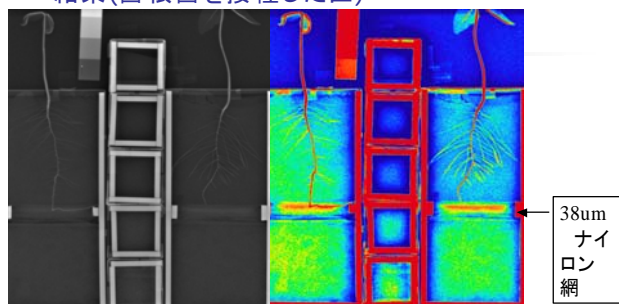


左7778; 中央: 検量線用サンプル(上から土壌最大容水量の0%、10%、20%、30%、40%の水分を含む); 右11979

図 3 a 菌根菌を接種しなかった場合の中性子線像。

右図は左図に擬似カラーを付したものである。画像中の左根箱: 7778 (乾燥感受性ササゲ)、右根箱: 11979 (乾燥耐性ササゲ) 中央: 検量線用砂サンプル

### 結果(菌根菌を接種した区)



左7778;中央:検量線用サンプル(上から土壌最大容水量の0%、10%、20%、30%、40%の水分を含む);右11979

図3b 菌根菌を接種した場合の中性子線像。

右図は左図に擬似カラーを付したものである。画像中の左根箱:7778(乾燥感受性ササゲ)、右根箱:11979(乾燥耐性ササゲ) 中央:検量線用砂サンプル

画像解析では根を含まないように砂中の水分含量算出を行った。つまり、画像から該当箇所にROIをかけ、輝度値を求め、得られた検量線を基に砂中の水分含量を%で示した。その結果を図4に示す。上部の水分含量は下部に比べて減少していた。その原因としては、重力により水分が下部に移動したこと、上部には根が張っているので、根が水分を吸収したことなど考えられた。また、植物を植える前の砂中の水分含量を30%に設定したにもかかわらず、ほとんど区において水分含量が30%以上となった。これは検量線用サンプルが撮影までの間に乾燥したことならびに、今回はHを多量に含むアクリル棒を使用して小さい検量線用サンプル箱を作成したことによる中性子の散乱効果が影響したのではないと思われる。

### 結果(土壌水分量(透過度から推測)の比較)

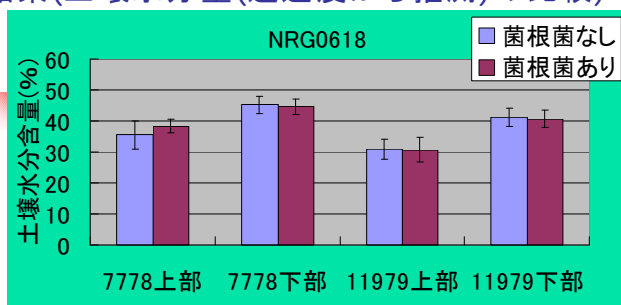


図4 砂中の水分含量の推定値(%)

菌根菌の接種の有無で砂中水分含量には変化がほとんど見られなかった。また、乾燥耐性品種・感受

性品種間でも差が見られなかった。以上のことから、当初の仮説であった菌根菌による土壌水分保持能力については確認することはできなかった。

ちなみにササゲは乾燥耐性のものは通常あまり水分を吸収しないが乾燥時において水分を多量に吸収し始める。NRG撮影施設においては照射後砂が飛散する恐れがあるため極力試料はそのままの状態として箱の中は見なかったが、図3bでは右のササゲ(乾燥耐性)の方が土壌水分量が減少していることが示された。このことは、試料が撮影した4日目にはかなり乾燥負荷がかかった状態ではなかったかと推察される。

菌根菌存在下におけるササゲの根の水分吸収動態についてはまだ知見が無いため、今回の予備実験を踏まえてこれからも本研究を進めていきたいと考えている。

### 成果の公表

本研究成果については、学会発表等では公表しておりません。

# 中性子ラジオグラフィによる機械内部の熱流動現象の定量的計測

## Quantitative Measurement of Thermal Hydraulic Phenomena by Thermal Neutron Radiography

神戸大学：竹中信幸、浅野 等、杉本勝美、河野 聡、河見英雄、吉田荘寿、中島岳彦、植田忠伸

### 1、序

熱中性子線は、多くの金属をよく透過する一方、水・有機液体や特定の元素によく減衰する特性を有する。本研究の目的は、機械、化学、原子力工学の分野で重要な熱流動現象を対象として、現在世界最高性能システムの一つである JRR-3M 高束熱中性子ラジオグラフィシステムを用いて、種々の機械内部の流体挙動を定量的に計測し、従来解明されていない熱流動現象を明らかにすることである。

熱中性子の特性を有効に利用した可視化・計測の対象として、すでに開発した真影法による定量的なボイド率計測を以下の機器について適用し、それらの熱流動現象の解明を行った。

- 1、稠密格子バンドル内二相流のボイド率計測
- 2、自励振動型ヒートパイプ内の二相流挙動の可視化計測
- 3、吸着式冷凍器用シリカゲルユニットセルの構造および湿分分布の計測
- 4、固体高分子型燃料電池内の水分分布計測

### 2、研究方法と結果

冷却型 CCD カメラを用い、金属製の機器内の気液二相流を可視化し、ボイド率と水分分布の定量的計測を行った。ボイド率は二相流における気相の体積割合であって、二相流研究における重要な計測量である。また、吸着式冷凍機や燃料電池内の水分分布の計測は、機器の性能を決定するものであって、性能向上のための貴重なデータが得られる。

ラジオグラフィの画像の輝度は中性子や可視光の散乱成分や多くのノイズを含んでいるため定量化を行うには特別な工夫が必要であり、中性子、可視光両方の散乱成分を評価できる方法としてすでに開発した真影法により、定量的計測を行った。

2. 1 稠密格子バンドル内二相流のボイド率計測

新型の軽水炉では、従来の正方格子ではなく稠密格子による燃料棒のバンドルが検討されており、従来の二相流予測式の適用性を検討する必要がある。

図 1 に稠密格子バンドルを模擬した試験部を示す。試験部は長さ 560mm の六角形断面のアルミ製ダクトであり、直径 10mm のアルミ棒 19 本が六角格子で設置されている。ターゲットではスペーサとしてワイヤーラッピングを用いることも検討されているので 1 つの装置でワイヤありと無しを試験するため上流側には直計 0.9mm のワイヤを巻き下流側はワイヤ無しとし、いずれの場合にも流れが発達した部分で中性子ラジオグラフィによる計測を行った。相当直径はワイヤありで 4.55mm、無で 4.87mm であり、正方格子の 10mm 程度の値より小さくなっている。

計測したボイド率を従来の正方格子で予測するとされる Mishima-Ishii の流動様式線図をもとに Ishii のドリフトフラックスモデルとの比較を行った。環状流以外の流動様式では、よく予測できたが、図 2 に示すように、環状流でボイド率が 0.8 以下の領域ではよく予測できないことが解り、流動様式線図に修正を加えた。相当直径の影響を考慮することによって、図 3 に示すように全ての領域でよく一致する予測法を提案した。

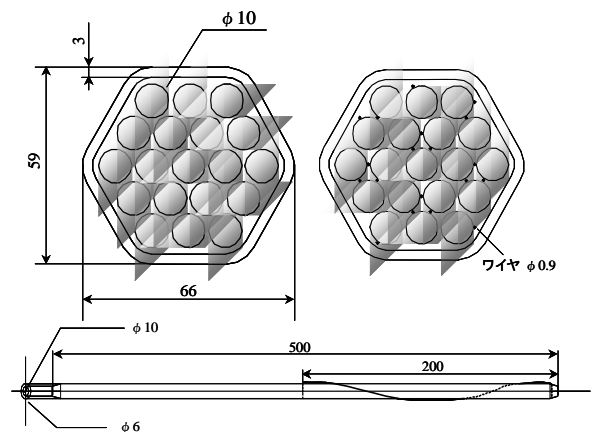


図 1 稠密格子バンドル実験装置

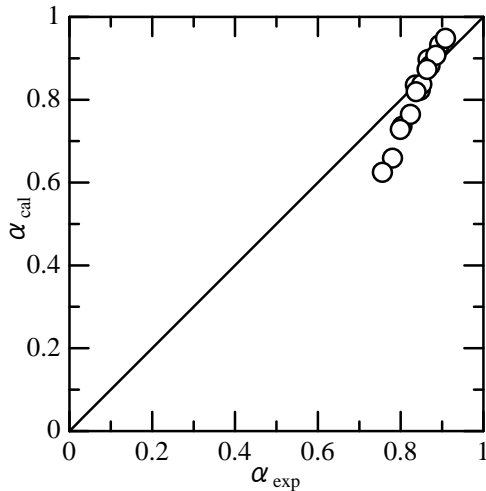


図2 環状流での実験結果と従来の予測式の比較

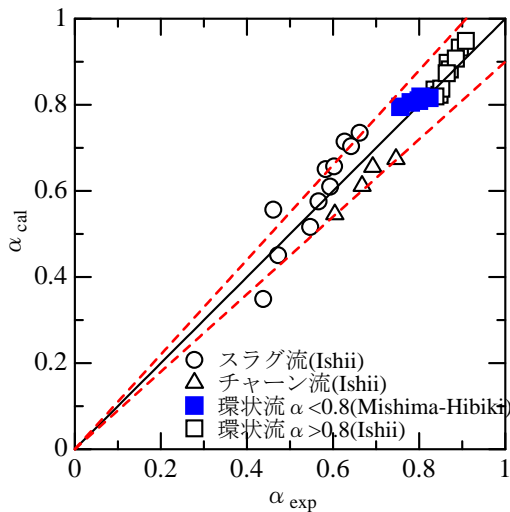


図3 実験結果と提案した予測法の比較

## 2. 2 自励振動型ヒートパイプ内の二相流挙動の可視化計測

自励振動型ヒートパイプは冷媒と蒸気を蛇行させた流路に封入したものであり、一方を加熱し、他方を冷却することによる相変化で振動が生じ伝熱を促進する。

図4に示すTSヒートロニクス社製のヒートレーンを用いて可視化を行った。下部をセラミックヒータで加熱し、上部を中性子線に透明なフッ化水素で冷却した図を示すが、反対に加熱冷却した場合にも可視化結果は同様であり、重力の影響をあまり受けないことを確認している。撮影は、30コマ毎秒のEB-CCDカメラと200コマ毎秒の高速カメラを用いて行った。

図5には、1/200秒毎の二値化した連続画像を示す。画像処理によって蛇行した流路を引き伸ばし直線として時間的に並べた結果を図6に示す。複雑に見えた液柱の運動は、冷却部近傍に存在する液体の振動であり、管内プラグ列振動に類似した現象であって、質点・バネモデルが適用できることが解った。

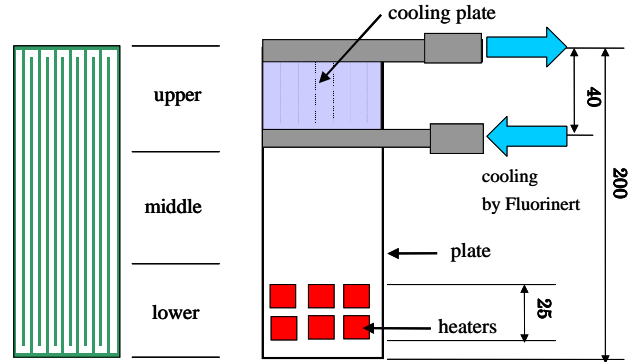


図4 自励振動型ヒートパイプ

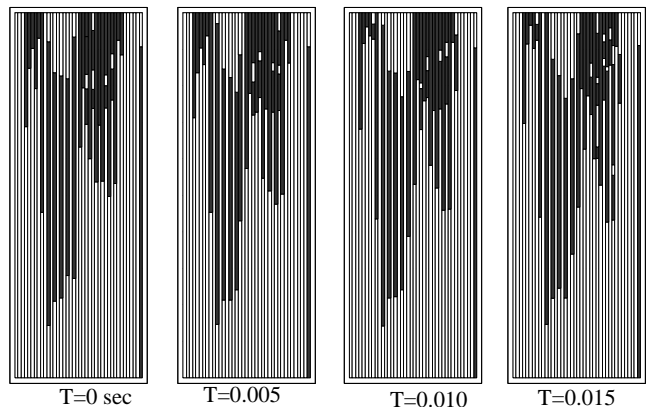


図5 200駒/秒の可視化結果の二値化画像

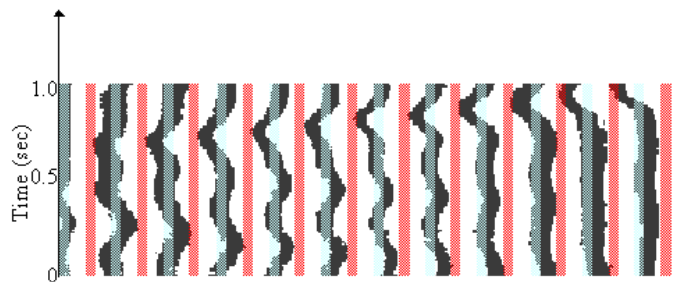


図6 画像処理による液柱の時間的挙動の可視化

### 2. 3 吸着式冷凍器用シリカゲルユニットセルの構造および湿分分布の計測

吸着式冷凍機は低温の排熱で駆動できるため、エネルギーの有効利用に効果的であるが、吸着材への蒸気の吸脱着がバッチプロセスで行われるため、吸脱着性能がサイクル性能に及ぼす影響が大きい。吸着熱交換器を適切に設計するには吸着材充填層内の湿分分布や吸着材分布の様子を把握する必要がある。

図7に試験部を示す。一定の間隔で設置されたアルミニウム製フィン付き伝熱管の周りに、シリカゲル粒子がバインダーで固定されている。実験では、アルミニウム製円筒容器内に試験部を設置し、加熱乾燥時および蒸気雰囲気中での吸湿時を可視化した。試験部を回転させることで多方向からの可視化画像を取得し、CT再構成によって三次元分布を計測した。

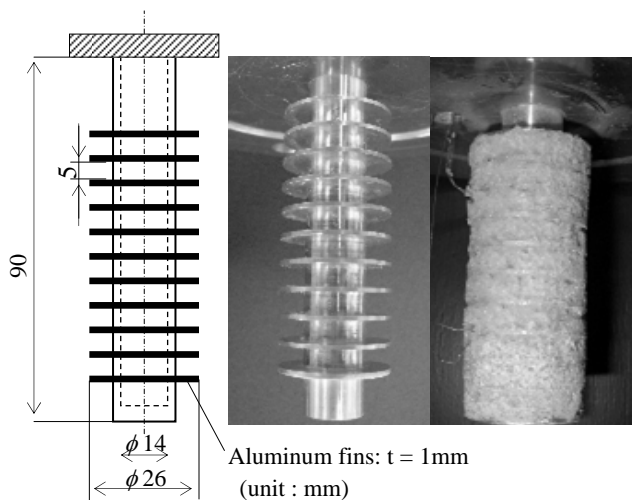


図7 シリカゲル吸着ユニットセル

図8は可視化結果の一例であり、CT再構成による(a)から(c)での断層データを図9~11に示す。図9は乾燥時の計測結果であり、バインダーで固定されたシリカゲルの分布を示す。白く見えているのが空隙、黒くなっている部分が、バインダーが固まっている部分であり、蒸気の流れを阻害すると考えられる。図10は、吸湿時の計測結果であり、図

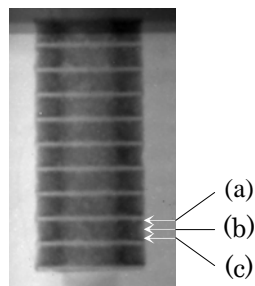


図8 可視化画像

11は乾燥時との比較演算から算出した湿分分布の計測結果である。一定の蒸気雰囲気中で保持していたため、湿分分布はほぼ一様であるが、表面ほど高い傾向が見られる。

図9 乾燥時の減衰量分布

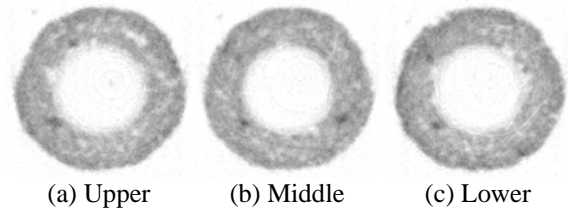


図9 乾燥時の減衰量分布

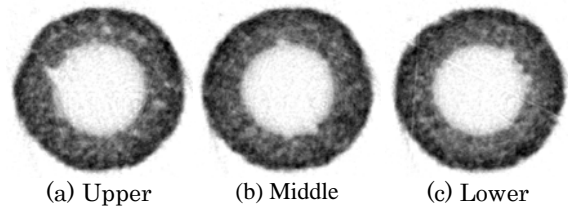


図10 吸湿時の減衰量分布

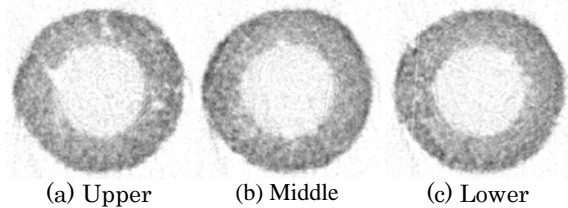


図11 吸湿時と乾燥時の画像演算から算出した湿分分布

### 2. 4 固体高分子形燃料電池内の水分分布計測

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、自動車の動力源、家庭用小型分散電源として開発が進められている。PEFCではプロトンが電解質膜 (固体高分子膜) を移動するが、移動には水分が必要であり、高分子膜を保湿しておく必要がある。そのため、アノードおよびカソード側には加湿された水素および空気がそれぞれ供給される。一方、カソードでは電池反応によって水が生成されるため過飽和となり、結露水が生じるものと考えられる。電極面やガス拡散層に水が存在すれば、ガス流路から電極への空気の供給の妨げになり、電池性能を著しく低下させる恐れがある。

運転時の電池内水分分布を、電池性能と同時に定量的に計測し、水分分布と性能の相関を明らかにすることを目的とし、可視化・計測実験を行った。

日本自動車研究所（JARI）が開発した、電池性能評価の基準とされる JARI 標準セルを使用した。電池性能に影響しない部分を中性子ラジオグラフィ用に仕様変更し、JARI 仕様準拠の可視化セルを開発した(図 12)。図 13 に実験・計測結果の一例を示す。図 13(a)には電流密度一定で酸素利用率（この場合は空気流量）を操作した場合のセル電圧の変化を示す。酸素利用率の低下とともにセル電圧は低下し、660 秒の地点で酸素利用率を初期条件に戻すことでセル電圧も元の値に急速に回復した。図(b)～(f)は、それぞれの酸素利用率の条件で計測された水の厚さ分布である。セパレータリブ下のガス拡散層の部分抽出した二次元分布がプロットされている。ガス拡散層の厚さは約 200  $\mu\text{m}$ 、空隙率 約 80 % であるので 160  $\mu\text{m}$  でほぼガス拡散層が水で満たされることになる。これより、セル電圧はガス拡散層内の水量に依存し、空気流量が少ないほど水は溜まりやすく、セル電圧が低下することが明らかとされた。

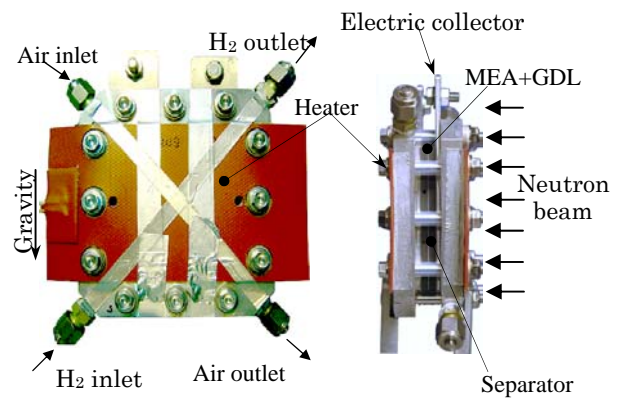


図 12 JARI 準拠可視化セル

### 3、今後の方針

今回の研究により、十分な高精度で金属容器内の定量的な水分分布やボイド率計測が行えることを示し、二相流のモデリングや二相流機器の現象解明を行った。今後、同様の機器での研究を継続するとともに、新たな機器への適用を検討している。

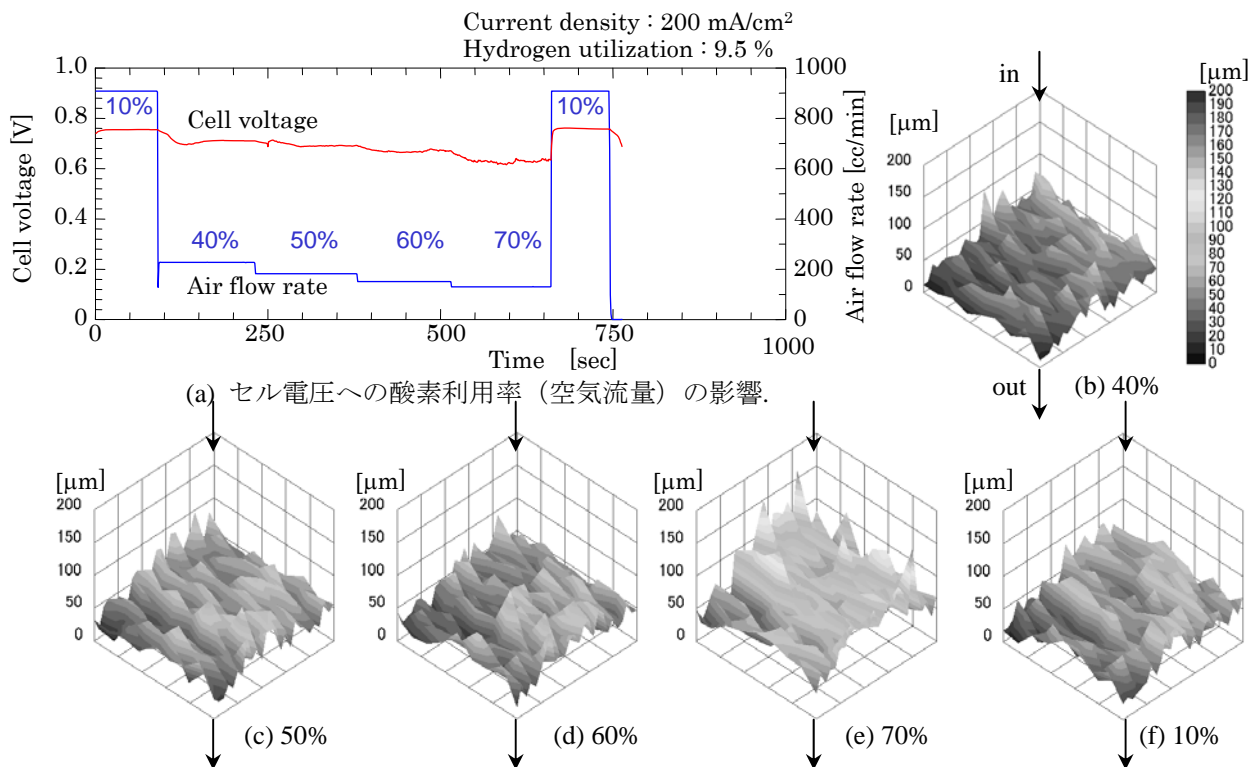


図 13 セル電圧の時間変化とリブ下ガス拡散層内の水量分布の相関  
—酸素利用率（空気流量）の影響



#### 4、成果の公表

本研究で得られた成果をもとに学術雑誌、国際会議で公表された論文を以下に示す。

N. Takenaka, S. Kawano, A. Matsumoto, “Void Fraction Distribution of Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Rod Bundle by Neutron Radiography”, Proc. 5th Int. Conf. on Multiphase Flow on CD-Rom, Paper No.472 (2004)

H. Asano, N. Takenaka, T. Fujii, T. Wakabayashi, “Adiabatic Gas-Liquid Two-Phase Flow Characteristics in a Commercial Plate Heat Exchanger”, Proc. 5th Int. Conf. on Multiphase Flow on CD-Rom, Paper No.172 (2004)

H. Asano, T. Wakabayashi, T. Fujii, N. Takenaka, “Adiabatic Gas-Liquid Two-Phase Flow Characteristics In a Plate Heat Exchanger”, Proc. Japan-US Seminar on Two-Phase Flow Dynamics, 1, pp.207-215 (2004)

N. Takenaka, S. Kawano, A. Matsumoto, “Quantitative Measurement of Void Fraction Distribution in Gas-Liquid Two-Phase Flow by Neutron Radiography”, Key Engineering Materials, 270-273, pp.1356-1360 (2004)

H. Asano, N. Takenaka, T. Fujii, E. Nakamatsu, Y. Tagami, K. Takeshima, “Image Processing Methods to Obtain Symmetrical Distribution from Projection Image”, Applied Radiation and Isotopes, 61, pp.625-630 (2004)

H. Asano, N. Takenaka, T. Fujii, N. Maeda, “Visualization and Void Fraction Measurement of Gas Liquid Two-Phase Flow in Plate Heat Exchanger”, Applied Radiation and Isotopes, 61, pp.707-713 (2004)

浅野等, 藤井照重, 竹中信幸, 前田憲男, “プレート熱交換器内気液二相流の流動特性に関する研究 (単

一流路内の流動挙動の可視化及びボイド率分布の計測)”, 日本機械学会論文集(B編), 70(700), pp.3136-3141 (2004)

H. Asano, N. Takenaka, T. Fujii, H. Hayashi, T. Wakabayashi, “Visualization and Void Fraction Measurement of Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Commercial Plate Heat Exchanger by Thermal Neutron Radiography”, IEEE Trans. Nuclear Science, 52-1, pp.280-284 (2005)

N. Takenaka, H. Asano, “Quantitative CT-reconstruction of Void Fraction Distributions in Two-Phase Flow by Neutron Radiography”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 542, pp.387-391 (2005)

H. Asano, N. Takenaka, T. Wakabayashi, T. Fujii, “Visualization And Void Fraction Distribution of Downward Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Plate Heat Exchanger by Neutron Radiography”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 542, pp.154-160 (2005)

H. Asano, T. Nakajima, N. Takenaka, T. Fujii, “Visualization of Hygroscopic Water Distribution in an Adsorbent Bed by Neutron Radiography”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 542, pp.241-247 (2005)

N. Takenaka, H. Asano, “Neutron CT for Two-Phase Flow Measurement”, Proc. 4th World Congress on Industrial Process Tomography, pp.452-455 (2005)

N. Takenaka, Y. Tagami, H. Asano, “Measurement Uncertainty of Gas-Liquid Two-Phase Flow by Neutron Radiography”, Neutron Radiography (7) Edited by P. Chirico and R. Rosa, pp.479-486 (2005)

H. Asano, N. Takenaka, T. Fujii, H. Hayashi, T. Wakabayashi, “Visualization and Void Fraction

Measurement of Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Commercial Plate Heat Exchanger by Thermal Neutron Radiography”, Neutron Radiography (7), Edited by P. Chirico and R. Rosa, pp.487-495 (2005)

H. Asano, N. Takenaka, T. Fujii, E. Nakamatsu, Y. Tagami, K. Takeshima, “Image Processing Methods to Obtain Cross-sectional Void Fraction Distribution of Gas-Liquid Two-Phase Flow from a Projection Image by Neutron Radiography”, Neutron Radiography (7), Edited by P. Chirico and R. Rosa, pp.789-798 (2005)

浅野等, 竹中信幸, 若林利亮, “プレート熱交換器内気液二相流の流動特性 (中性子ラジオグラフィによる実製品内下降流の可視化)”, 混相流研究の進展 I, pp.119-126 (2006)

T. Yoshida, H. Kawami, K. Sugimoto, N. Takenaka, Y. Saito, “Visualization in a Self-Vibration Heat Pipe by Neutron Radiography”, the 8th World Conf. on Neutron Radiography (2006)

T. Ueda, N. Takenaka, H. Asano, Y. Kawabata, T. J. Kim, S. W. Lee, C. M. Sim, “Void Fraction Characteristic of Gas-Liquid Two-Phase Flow in Mini-Channels”, the 8th World Conf. on Neutron Radiography (2006)

T. Ueda, N. Takenaka, H. Asano, K. Tanimoto, K. Mochiki, Y. Kawabata, M. Matsubayashi, “Visualization and Measurement of Dynamic Water Behavior in PEFC by Neutron Radiography”, the 8th World Conf. on Neutron Radiography (2006)

H. Asano, T. Nakajima, N. Takenaka, I. C. L, C. M. Sim, “Visualization and Measurement of Hygroscopic Water Distribution in a Unit Cell of Silica-Gel Adsorber by Neutron Radiography”, the 8th World Conf. on Neutron Radiography (2006)

T. Ueda, N. Takenaka, H. Asano, K. Tanimoto, K. Mochiki, Y. Kawabata, M. Matsubayashi, “Visualization and Measurement of Dynamic Water Behavior in PEFC by Neutron Radiography”, ASME-JSME Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference, (2007)

T. Ueda, N. Takenaka, H. Asano, K. Tanimoto, K. Mochiki, Y. Kawabata, M. Matsubayashi, “ Visualization and Measurement of Dynamic Water Behavior in Polymer Electrolyte Fuel Cell by Neutron Radiography”, Int. Conf. on Power Engineering-2007 (ICOPE-07), paper No. E064 (2007)

## αトラック法による硼素薬剤の細胞内局在計測法の開発

Development of boron drug localization measurement method inside biological cells  
by neutron-induced alpha track mapping technique

東京大学・大学院工学系研究科 中沢正治、雨宮邦招（現・産総研）、藤田薫、高橋浩之  
東京大学・先端科学技術研究センター 江里口正純、柳衛宏宣、久智行  
国立療養所香川小児病院 中川義信  
東京大学・大学院農学生命科学研究科 西澤直子、長坂征治  
独立行政法人産業技術総合研究所光技術研究部門 眞島利和  
独立行政法人放射線医学総合研究所基盤技術センター 安田仲宏

### 1. 研究目的

硼素中性子捕捉療法<sup>1)</sup> (Boron Neutron Capture Therapy: BNCT) は、硼素を含む化合物に腫瘍集積性を持たせ、外部から照射される少量の熱中性子との核反応で生ずるα線・Li 反跳核を用いて腫瘍細胞にダメージを与える新しいタイプの放射線がん治療法である。BNCTの特徴は生成したα線・Li 反跳核の飛程が細胞1個分程度(～10μm)であり、放射線エネルギーの全てを細胞1個の範囲内に落とすため殺細胞性が極めて高いことである。また硼素薬剤が腫瘍細胞のみに集積していれば、隣接する正常細胞を傷つけることなく腫瘍のみを選択的に撃退できるため、浸潤の激しい腫瘍(悪性脳腫瘍・悪性黒色腫等)を患部の機能を温存したまま根治できる画期的な治療法である。現在、BSH及びBPAと呼ばれる腫瘍集積性硼素化合物が見出されており、さらに十分に集積比・取込量を上げるべく硼素薬剤の化学修飾や新規硼素薬剤の開発が盛んに行われているが、その取り込み機構は必ずしも解明されておらず、またそれを調べるための細胞内微小器官のレベルでの硼素薬剤の分布測定法自体も開発途上の段階にある。

そこで本研究では硼素分布測定法のひとつである中性子誘起αオートラジオグラフィ法<sup>2-5)</sup>を高度化し、詳細な細胞構造イメージ中に硼素分布をマッピングする手法を開発・要素技術を確認して各種硼素薬剤によるBNCTの治療効果の評価や硼素薬剤の輸送メカニズムの解明に資するデータを取得することを目的とする。具体的にはFig. 1に示すように、硼素-中性子反応により発生したα・Liトラックとともに、紫外線暴露により細胞の“影絵”をプラスチックポリマー上に記録、同時観察する手法を開発することであるが、これを高分解能化し細胞内微小器官のスケールで観察できるようにすること、また処

理時に硼素薬剤の分布が変化しないような試料調整法を確立・データの信頼性を保証することが肝心となる。

細胞内の放射線感受性は細胞核(感受性高)と核外(感受性低)とで大きく異なる<sup>6)</sup>上、荷電粒子タイプの放射線はその飛跡に沿って極めて狭い範囲に高密度な損傷をもたらす性質があるため、細胞内のα・Li粒子の発生分布を知ることは、BNCTの治療効果を判定する上で薬剤の腫瘍選択性にも増して重要な情報である。本研究が開発を目指す手法を用いることで、BNCTで急務とされる新規硼素薬剤開発のための硼素薬剤の詳細な局在情報が得られるものと考えられる。

細胞内硼素分布測定法としては現在、αオートラジオグラフィ法のほか、硼素化合物の抗体を用いた免疫染色法<sup>7,8)</sup>および二次イオン質量分析法<sup>9)</sup>(SIMS)や電子線エネルギー損失スペクトル法<sup>10)</sup>(EELS)による元素分布マッピングが主流である。しかし現状の方法では細胞内構造まで画像化するには難がある、固定・染色などの処理を必要とする場合に水溶性硼素薬剤が溶出する可能性がある、などの問題を抱えている。本研究で提案する手法は高分解能な上、固定・染色を施すことなく処理することが可能で、より信頼性の高い細胞内硼素分布計測が可能になるものと期待される。

前年度までの研究で、αオートラジオグラフィの立場からは細胞内硼素分布計測に向けて一定の成果を挙げることができたとも言えるが、それでも以下に挙げる2点についての検討が必ずしも十分ではなかった。ひとつは、Fig. 1(b)に示されているような画像はオルガネラレベルでの硼素薬剤分布計測を必要としている向きには解像度がいまだ不十分である点である。確かに細胞核へのヒットの有無について

は確認できる。しかし BNCT に限らず薬剤の開発や特性評価に当たっては分子生物学的な視点を避けて通れない。硼素薬剤も分子標的で設計されるから、細胞内オルガネラレベルでの分布情報が創薬において鍵となるのである。

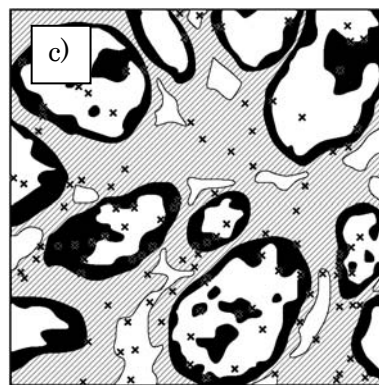
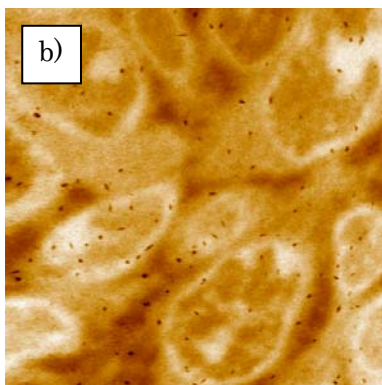
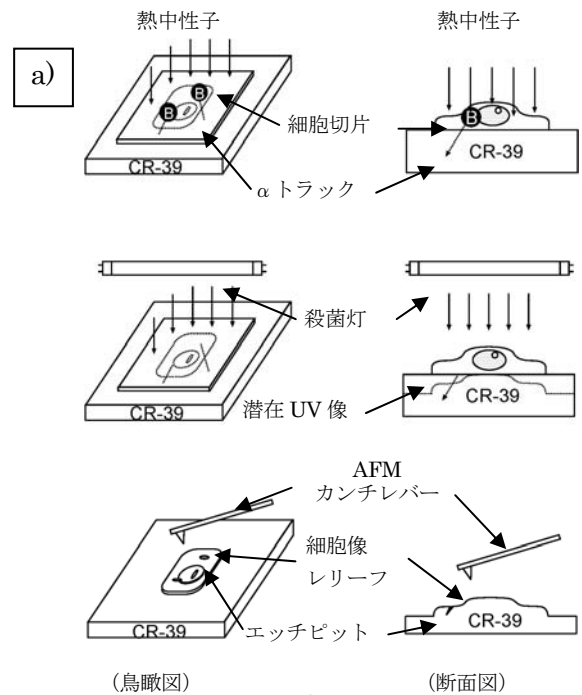
もうひとつは使用している細胞切片試料の調整法についてである。本手法は細胞試料の切片化が不可欠で、切片作成にはやわらかい細胞組織を固定・樹脂包埋して固化してからナイフで薄切する必要がある

るのだが、広く一般的に行なわれている化学的固定法を採用してしまうと、細胞内の硼素薬剤分布が実際の生体内での分布と変わってしまう可能性がある。我々は Fig. 1 の手法開発後も解像度不足および試料調整法の信頼性不足を克服するために様々な工夫をしてきた。ここでは特にその成果について報告する。

- (1) 細胞切片を CR-39 にマウント、  
切片厚 1 $\mu$ m  
熱中性子照射  
~ 10<sup>14</sup> /cm<sup>2</sup> 程度

- (2) 試料を殺菌紫外線に暴露  
10W 殺菌灯  
1cm の距離で 5 時間

- (3) エッチング  
7N NaOH 70 $^{\circ}$ C で 2 分  
原子間力顕微鏡観察  
汎用タッピングモード AFM



- <凡例>
- 細胞核・クロマチン構造
  - 細胞質
  - 細胞外領域
  - エッチピット

Fig.1 : a) 開発した BNCT マイクロドシメトリ用  $\alpha$  オートラジオグラフィ手法の手順。  
b) 本手法で得られた画像の例 (硼素薬剤 BSH を 16 ppm-<sup>10</sup>B の濃度で含む腫瘍細胞切片を使用)。  
c) は b) の画像の説明図。画像サイズは 20  $\mu$ m x 20  $\mu$ m。

## 2. 細胞内オルガネラの解像度向上

### 2. 1. 試料厚さが紫外線顕微鏡像に及ぼす影響

紫外線顕微鏡法は、軟 X 線顕微鏡法<sup>11,12)</sup>のアナロジーで筆者らが新規に開発した手法である。殺菌に用いられる紫外線灯の波長は 254 nm で、生体内の核酸の吸収ピークに相当するため、殺菌線の透過像は核酸による吸収コントラストがつく。一方、CR-39 プラスチックは紫外線に対して感度を有しており、暴露量に比例してエッチング速度が増加する。したがって吸収コントラストがエッチング後のレリーフとして現出するのでこれを AFM で高解像度に観察できる。軟 X 線顕微鏡法と比べ、紫外線顕微鏡では安価に大量処理が可能となるため、硼素薬剤分布計測のようなスクリーニング目的に向いているといえる。しかし使用している波長が比較的長いため、100 nm 以下の微細構造を解像するには近接場を用いて回折限界を打ち破る必要がある。

以前の報告では、エッチングを短時間にすることで試料のごく近傍の像を現出させて読み取れることを示した<sup>4)</sup>。その一例として、Fig. 2 に直径 100 nm の標準ポリスチレンラテックス粒子の紫外線顕微鏡像を示す（本図ではラテックス粒子による紫外線吸収像というよりも、球体の粒子がレンズのように働き紫外線が屈折され集光されたような像になっている。粒子のあった場所が掘れた状態になっている）。100 nm を切る解像度があるため、ラテックス粒子も十分解像できていることがわかる。一方、エッチング時間を短縮したとしても、試料と CR-39 基板との密着度が不十分な場合には高い解像度が得られないことがある。近接場とはせいぜい数十 nm の領域をさすためである。Fig. 3 でその様子を説明すると、珪藻のように湾曲した試料は CR-39 基板と完全に密着させることが難しく、それゆえ解像度にムラが現れているのがわかる。

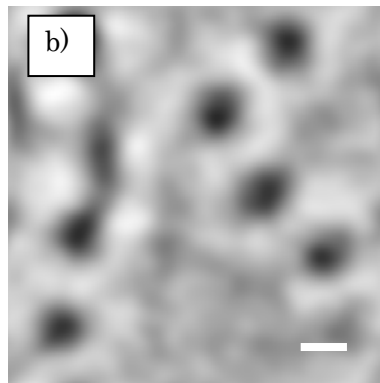
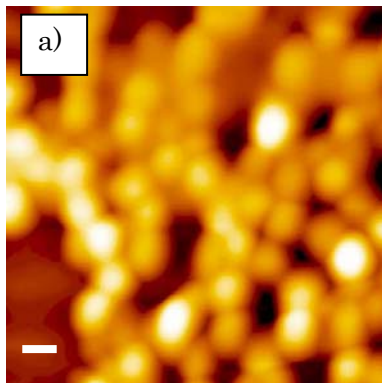


Fig.2 : a)直径 100 nm のポリスチレンラテックスの AFM 像。b)ラテックスの UV 顕微鏡像 (矢印)。試料はφ3mm のコシメータ越しに 10W 殺菌灯から 1mm の距離に設置し、24 時間照射。エッチング時間は 70℃の 7N NaOH にて 15 秒で溶出厚は 50nm。Bar=100 nm.

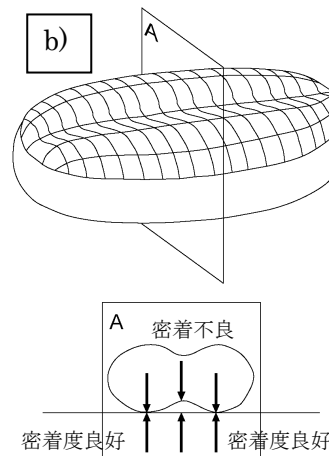
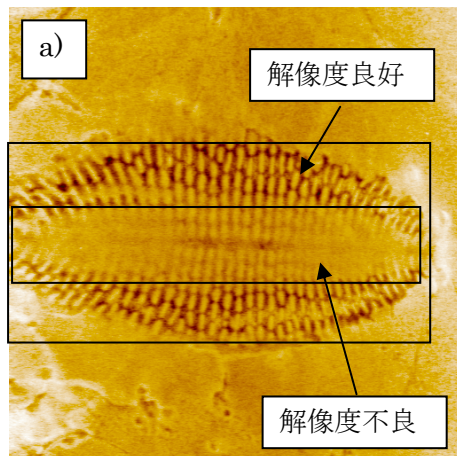


Fig.3 : a) 珪藻殻の紫外線顕微鏡像。70℃の 7N NaOH にて 15 秒エッチング。30μm 角スキャン。b)で示すように珪藻は湾曲した構造になっており、CR-39 基板との密着度の良否に差があるため、紫外線像にも解像度にムラが生じている。

$\alpha$  オートラジオグラフィの際には厚さ  $1\mu\text{m}$  程度の細胞切片を用いているため、 $100\text{nm}$  解像度を得ることが困難となっていたものと考えられる。そこでより薄い試料として  $300\text{nm}$  厚の切片について紫外線顕微鏡法の適用を試みた。Fig. 4(a)にその結果を示す。 $1\mu\text{m}$  厚切片の使用時 (Fig. 4(b)) と比べて、解像度が向上したのがわかる。しかし電子顕微鏡像 (Fig. 4(c)) に見られるようなオルガネラの解像までには残念ながら至っていない。さらなる高解像度を得るにはより薄い試料の適用が必要と考えられるが、一方で  $\alpha$  オートラジオグラフィを同時に行なうことを考えた場合、試料に含まれる硼素の絶対量が

厚さに比例して減少することになる。硼素濃度数十 ppm 程度の治療条件下において、 $\alpha$  トラックの統計量を稼ぐには  $1\mu\text{m}$  程度の試料厚が必要と試算されるので、紫外線像の解像度とはトレードオフの関係にあるといえる。また細胞内オルガネラの解像には膜構造の可視化が不可欠と考えられるが、生体膜の主成分である脂質の吸収ピークは紫外線灯の波長とは異なり、また他の成分との吸収コントラストが付きにくい<sup>13)</sup> という特徴を有しており、原理的にも解像が難しい。この点では軟 X 線を用いてもコントラスト確保は難しく、波長による回折ボケ以前の問題である。

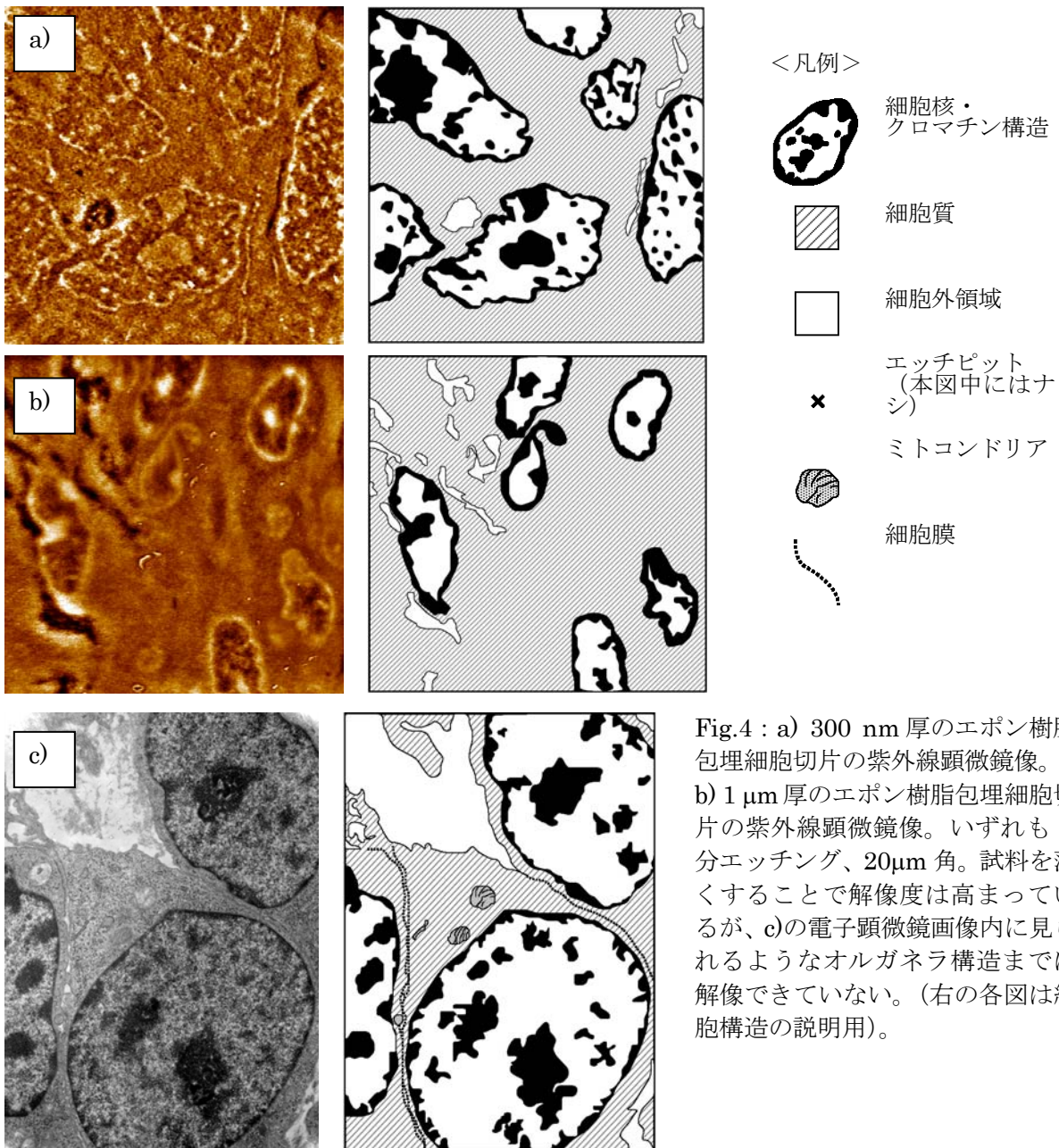


Fig.4 : a)  $300\text{nm}$  厚のエポキシ樹脂包埋細胞切片の紫外線顕微鏡像。b)  $1\mu\text{m}$  厚のエポキシ樹脂包埋細胞切片の紫外線顕微鏡像。いずれも 2 分エッチング、 $20\mu\text{m}$  角。試料を薄くすることで解像度は高まっているが、c) の電子顕微鏡画像内に見られるようなオルガネラ構造までは解像できていない。(右の各図は細胞構造の説明用)。

## 2. 2. 細胞切片自体の AFM 直接観察法の応用

紫外線顕微鏡法の解像度が不足する状況では、別途なんらかの方法で細胞組織像を高解像度で得る必要がある。Fig.5 に考えられる手立てを図解する。一つの手段として、ミラー切片法が考えられる。まず測定対象となる細胞切片を作成する際に連続切片を次々に作成しておく。連続する2枚の切片はほぼ同じ断面を有しており、片方を Fig.1 でも示した $\alpha$ オートラジオグラフィ法に使用し、もう片方は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察に回す。それぞれで得られた画像を照らし合わせ、TEM の高解像イメージ中に $\alpha$ トラックマッピングするという手法である。しかし TEM 用、 $\alpha$ オートラジオグラフィ用の切片厚はそれぞれ 50nm, 1 $\mu$ m であり、一桁以上も厚さの異なる連続切片を作成して選別するのは技術的にもかなり難しいため、効率が悪いと考えられる。

$\alpha$  オートラジオグラフィ用に CR-39 上にマウント済みの切片試料を観察すれば確実に同一の試料について議論できるので間違いないのだが、TEM は使えないため観察法に限られる。最も一般的なものは通常の光学顕微鏡観察であるが、これは解像度が低いためオルガネラ観察には不向きである。近年、こうした細胞切片を AFM で直接観察して TEM 並みの画像を得ようという試みが何件か報告された。切片化した試料であるため、通常の AFM で観察してもフラットな像が得られるだけであったが、試料の粘弾性分布が計測できる特殊な AFM を用いたり<sup>14)</sup>、試料を薬品<sup>15)</sup>や電子線<sup>16)</sup>で処理したりすることで細胞内オルガネラの構造が表出し、TEM に迫る解像度で観察できたというものである。

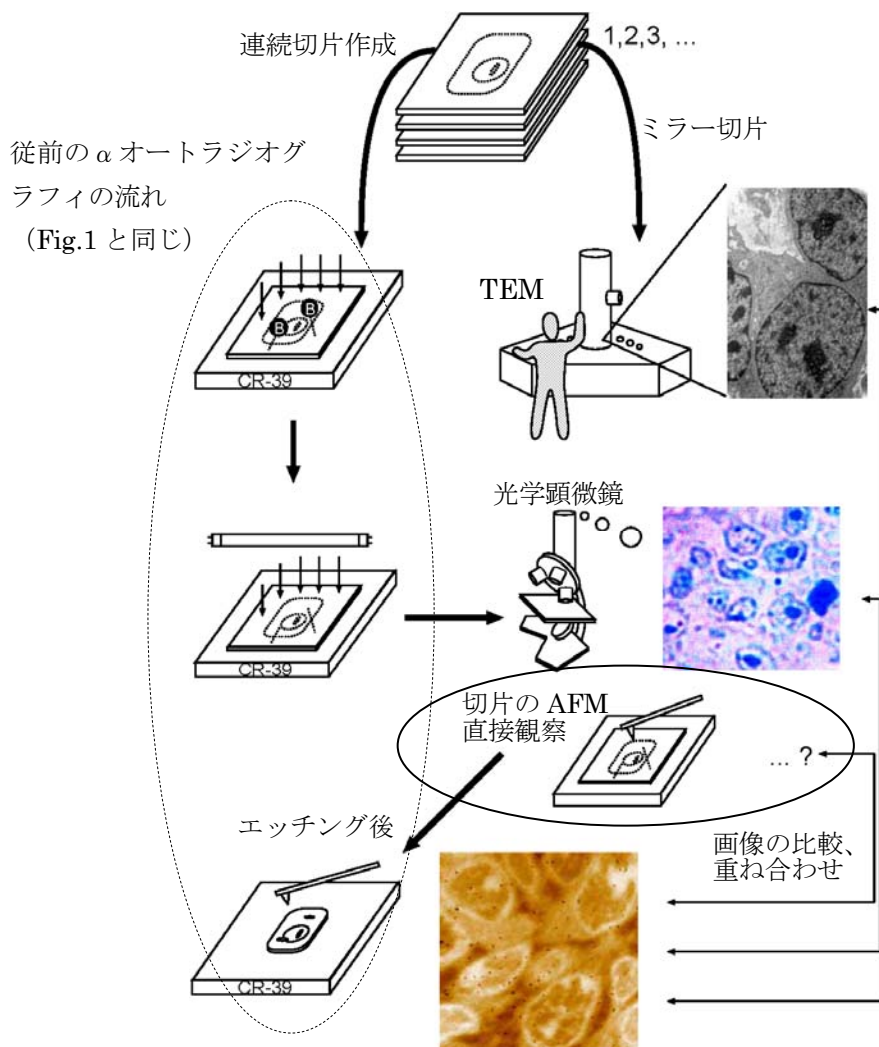


Fig.5 : 詳細な細胞組織像内での $\alpha$ トラックマッピングを達成するための手立てを図解したもの。実線の丸で囲んだ部分が今回採用した「AFM による細胞切片の直接観察法」である。

今回、筆者らは $\alpha$  オートラジオグラフィ時に切片試料の AFM 直接観察法を応用することを試みた。まず CR-39 上にマウントした切片試料を、一般的なタッピングモード AFM で観察した例を Fig. 6(a) に示す。未処理の切片はナノメートルレベルでフラットであり、TEM 並みの解像度には遠く及ばない。しかし、紫外線顕微鏡法と同じ条件で UV 照射を施した後に切片を AFM 観察したところ、Fig. 6(b), (c) に示すように細胞内構造まで明確に可視化できることがわかった。紫外線吸収により変質した細胞内成分の一部が揮発等で除去され、平坦だった切片表面にこのような細胞内構造が現出したものと考えられる。これにより核内のクロマチン構造や細胞膜の存在が明らかとなったばかりでなく、ミトコンドリア

アや小胞体といったオルガネラ構造までもが十分解像できており、TEM とほとんど同等の画像が得られた。 $\alpha$  オートラジオグラフィ試料では、このあとで CR-39 基板をエッチングして $\alpha$ トラック像の分布を計測しておき、細胞紫外線像をガイドとして先程の細胞組織 AFM 像と位置合わせすることで細胞組織像中の $\alpha$ トラックマッピングも可能になる。一例として、細胞切片直接観察像と同じ位置に生じた CR-39 上の紫外線像を並べて示したのが Fig. 7 である。Fig. 7 の (b), (c) については、 $\alpha$ トラックとの同時観察も実証するために、 $^{241}\text{Am}$  からの $\alpha$ 線を照射してオートラジオグラフィを模擬した例を示している。ガイドとして紫外線顕微鏡像を用いているため、同一箇所の探索や画像のアライメントが容易なばかりで

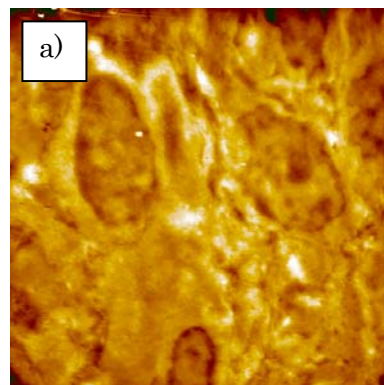
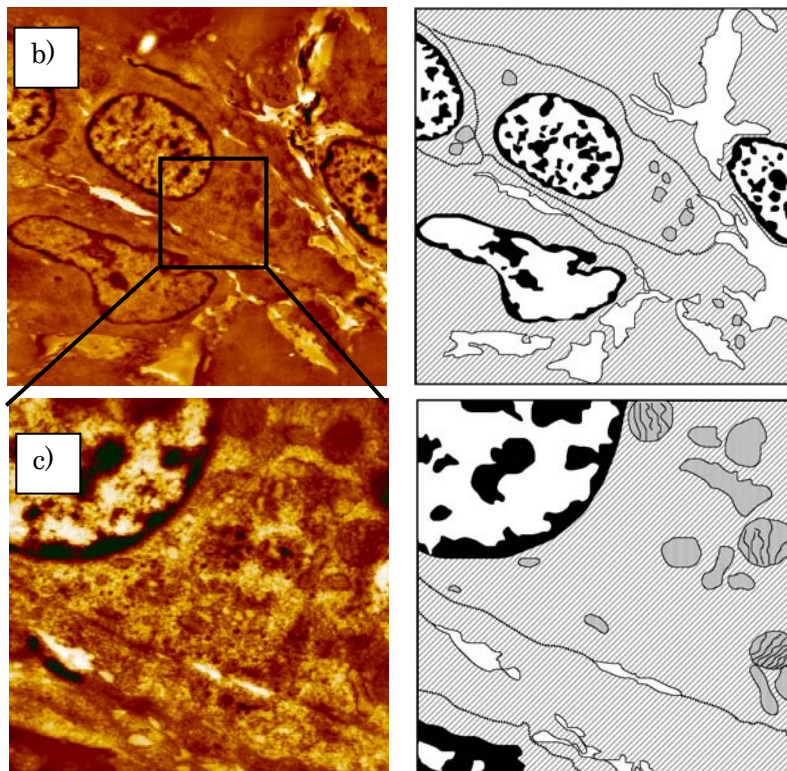


Fig.6: a) エポキシ包埋切片を AFM で直接観察した像。30 $\mu\text{m}$  スキャン。細胞らしき影も見て取れるが、切片は通常 nm レベルで平坦であるため、凹凸像として得られる情報は少ない。



b) エポキシ包埋切片を AFM で直接観察した像 (撮像前に UV 照射処理を施した場合)。30 $\mu\text{m}$  スキャン。c) は b) 内のカコミ部分を拡大した像 (10 $\mu\text{m}$  スキャン)。ミトコンドリアやその他細胞内オルガネラの膜構造などが見て取れ、電子顕微鏡で観察したものと遜色ない解像度が得られている。  
※右の画像は説明図 (凡例は Fig.4 を参照のこと)。



なく、高精度な位置合わせが可能となるという特長も有している。これにより、真に細胞内オルガネラレベルでの硼素薬剤分布計測法を確立することができた。

本手法は TEM を全く用いずに TEM レベルでの計測が可能となる特色があり、1 $\mu\text{m}$  程度の比較的厚い切

片が利用できるため、今回の  $\alpha$  オートラジオグラフィ法との親和性が高い。TEM 試料作成に必要なウランや鉛イオンを用いた電子染色も不要で環境にもやさしい。AFM のスキルのみで作業が可能であるため測定者の負担も軽減できる点も有利である。

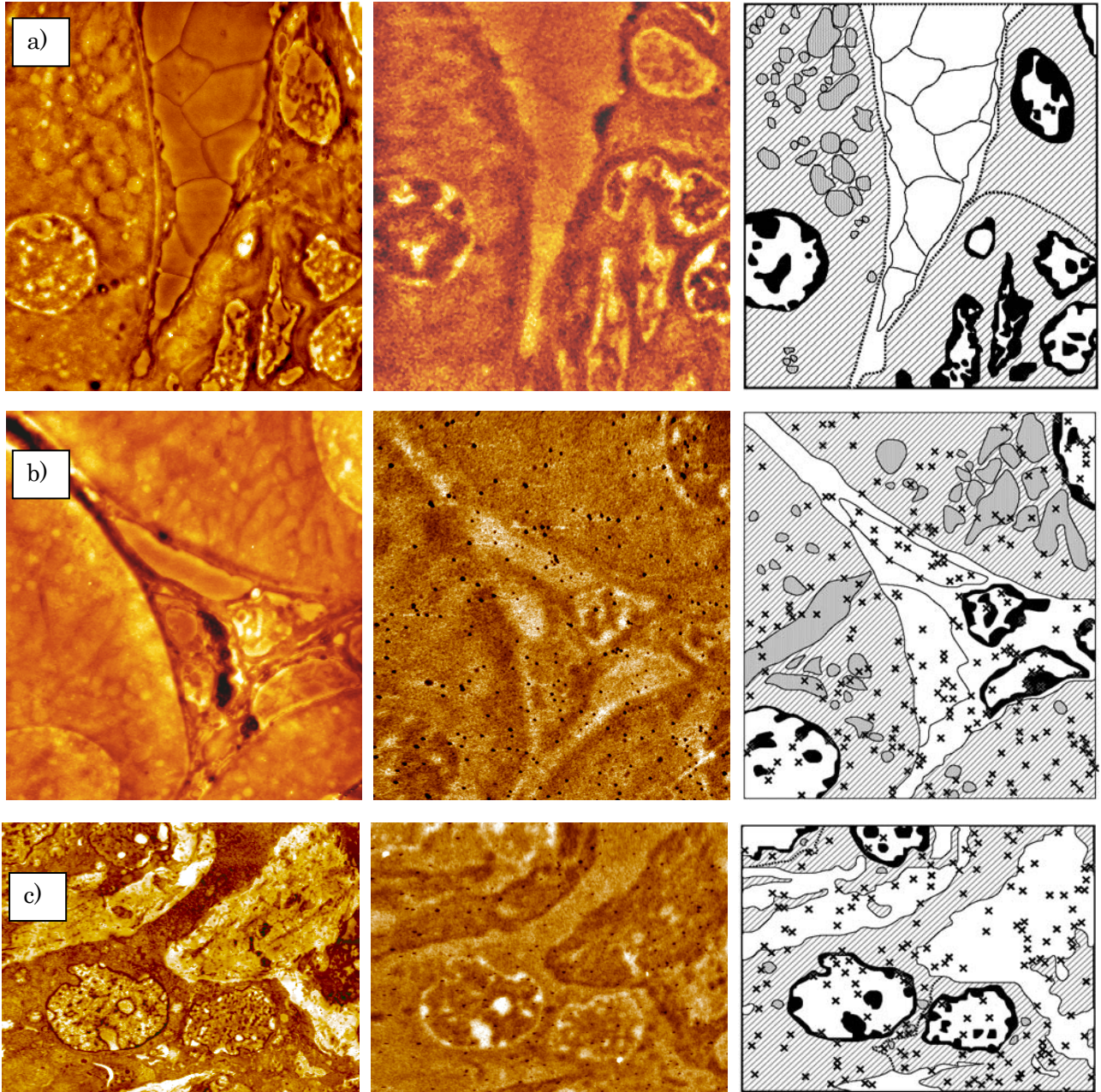


Fig.7 : エポキシ包埋切片の AFM 直接観察像と (左)、CR-39 プラスチック上に焼き付けられた UV 像を現像して得られたレリーフ (中央)。右は細胞内構造の説明図 (凡例は Fig.4 のものを参照)。b), c) については  $^{241}\text{Am}$  からの  $\alpha$  線を  $10^7/\text{cm}^2$  程度照射し、 $\alpha$  トラックとの同時観察も試みた。UV 像をガイドに細胞組織像を位置合わせし画像をオーバーラップさせることで、オルガネラレベルで粒子飛跡マッピングが可能となる。

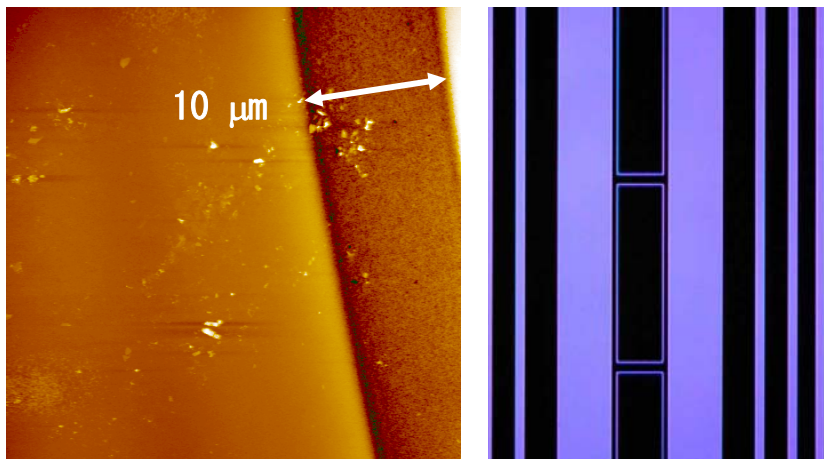


Fig.8 : フトリソグラフィ用マスクの UV 透過像を CR-39 表面に焼き付け現像した様子を AFM 観察したもの (30  $\mu\text{m}$  スキャン)。段差は 70nm 程度。右は使用したマスクと同じ素材の光学顕微鏡像 (石英基板にクロム蒸着し、電子線描画でパターンニングしたもの)。Fig.7 で示した画像の位置合わせを容易にするためのガイドとして利用できる。

スクリーニングのように大量のデータを取得して統計を稼ぎたい場合は、画像の位置合わせも効率よく行なう必要がある。Fig.8 に示すように、測定を始める前に CR-39 上にあらかじめフォトマスクなどを通して紫外線パターンニングを施しておくことよい。区画のナンバリング等も行なうことで、低倍率画像から所望の箇所へのアクセス・画像拡大が容易になると考えられる。以前、CR-39 上にフトリソグラフィでアルミパターンニングする手法を提案したことがある<sup>17)</sup>が、アルミは反応性が高く CR-39 に少なからず影響を与えるため、Fig.8 のような単に段差をつけるだけのマーキングの方が使い勝手もよいと考えられる。

### 3. 高圧凍結固定法による高信頼性試料調整法の利用

二つ目に検討すべき項目は細胞試料の健全性に関する問題である。例えば TEM で細胞内オルガネラを観察する場合、ただ漫然と組織試料を樹脂で固めて薄く切り、TEM の機械にかければよいというものではなく、適切な固定処理が必要とされる。固定とは切片化のための樹脂包埋とは別に、細胞の形を保ち続けるための処理をさす。細胞は生ものであり、組織を摘出した瞬間から劣化が始まるため、何らかの方法でその進行を防がねばならない。通常 TEM 用試料の場合はグルタルアルデヒドでたんぱく質を変性固定し、四酸化オスミウムによって脂質が固定される。こうした処理は溶液中で行なわれるため、もし組織中に含まれる成分、たとえば硼素薬剤が溶液に溶解する性質を有していると、処理中にもとあつ

た場所から流れ出てしまう懸念がある。このように溶液処理による試料の信頼性低下が心配される場合には、組織試料をまるごと急速凍結し、凍結のままクライオスタット中で切片化する手法が取られる。ただし、組織試料は必然的に水分を多く含むため、凍結する際に膨張しながらスパイク状に氷晶が形成されることよって組織が破壊されることがある。これを防ぐには氷を結晶化させずにアモルファス状に凍結する必要がある。アモルファス氷生成には、大気圧下では 10000 度/秒もの冷却速度で凍結する必要があるが、それでも破壊を免れるのは組織表面からごくわずか分のみである。近年、2000 気圧の高圧下で 1mm ほどの大きさの組織試料全体を健全に急速凍結できる装置が市販されるようになった。そこでこの高圧凍結装置を用いて作成した試料について、 $\alpha$  オートラジオグラフィ法の適用可能性を試験した。使用したのは BAL-TEC 社の HPM 010 高圧凍結装置である。本装置では組織試料を半球状の小さな銅製カップで両側から挟み、その外側から対向して液体窒素の高圧ジェットを吹き付けることによって、2000 気圧もの高圧印加と同時に急速凍結を達成している。摘出した腫瘍組織を 1mm 角以下の大きさとし、同装置で急速凍結したのち、水分をアセトンで凍結置換した。切片化するためにエポキシ樹脂に包埋した後は、

(1) 切片の直接観察と、(2) 紫外線顕微鏡および  $\alpha$  トラックとの同時観察がこれまでの化学固定試料を用いた場合と同様に行なえるかどうかを確認した。Fig.9 にその結果を示す。切片の直接観察像は Fig.6,7 と比べると細胞内オルガネラの解像が一部不足しているが、これは高圧凍結固定が通常の化学固定と比べて高い技術を要求されるためで、使用す

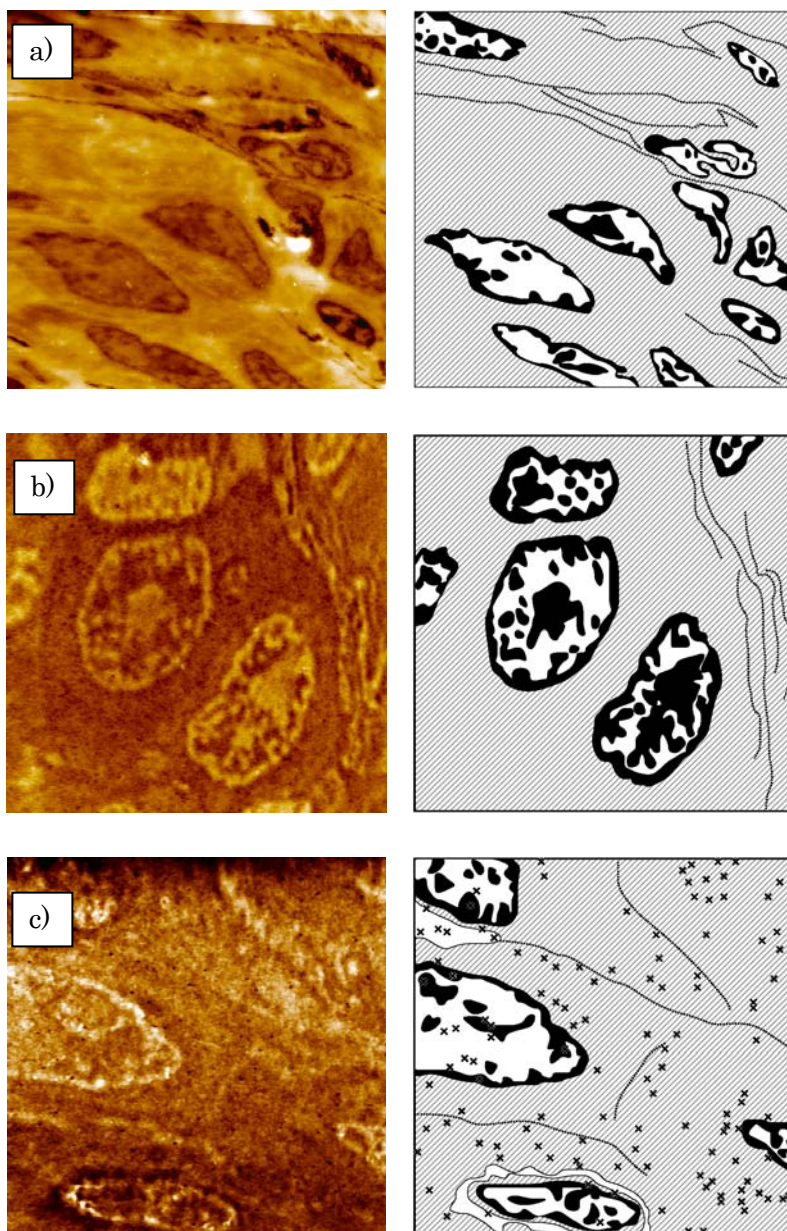


Fig.9 : a) 高压凍結固定した組織のエポキシ包埋試料を切片化し、UV 照射後に AFM 直接観察した像。

b), c) 高压凍結固定・エポキシ包埋試料の切片について UV 顕微鏡を適用した例。c)については  $^{241}\text{Am}$  からの  $\alpha$  線を  $10^7/\text{cm}^2$  程度照射し、 $\alpha$  トラックとの同時観察も試みた。

右は細胞内構造の説明図。いずれも  $20\mu\text{m}$  スキャン。細胞内薬剤分布についてより現実に近いと考えられる凍結固定試料を用いても高解像度で  $\alpha$  トラックマッピングが実現できる目処があった。

る組織の性質に合わせた固定・後処理の条件出しに検討の余地があると考えられる。細胞核や細胞膜などは細かく解像できており、また適切な条件下ではオルガネラの解像も可能であるとの報告もある<sup>18)</sup>。一方、紫外線顕微鏡像のほうは全く問題なくこれまでと同じ解像度が得られており、 $\alpha$  線との同時観察も達成できている。こうして高压凍結試料の切片を用いることで、オルガネラレベルでの解像度を持たせつつ、試料の信頼性も高い条件で硼素薬剤の分布計測が行なえる見込みが十分得られたと考えられる。

#### 4. おわりに

BNCT の鍵は、硼素薬剤の分布特性にかかっていることは序論でも述べた。薬剤自身の設計・開発がその大部分を決定付けることになるのだが、実際に開発された薬剤が細胞内でどのような分布を示すのか、組織ごとに分布特性がどのように違うのかといった情報がフィードバックされてこそ、薬剤開発の進展、そしてひいては BNCT が治療として確立されていくことにつながる。これまで高解像度の硼素分布計測技術が不足していたが、 $\alpha$  オートラジオグラフィ法の立場からは今回ついに細胞内オルガネラレベルでの分布計測が可能となる手法を提案・確立できたと

考えている。ただし人命に関わる計測である。ただ「測れる」だけではなく、計測した結果の信頼性にも責任を持つ必要がある。これについても当初のような試料の信頼性不足を克服できる可能性を示せた。しかし、これでようやくスタートラインに立てたばかりである。本手法を活用し、さまざまな硼素薬剤について、組織ごとの分布特性データを蓄積していくばかりでなく、時間的な分布状況の変化に関する情報も収集することで硼素薬剤の特性把握を進め、BNCTの確立に向けて貢献していく必要がある。これらの研究を通じBNCTが近い将来、がん患者さんたちの希望となるよう願ってやまない。

### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、非常に多くの共同研究者の方々に大変お世話になりました。本研究の研究代表者であられました故・中沢 正治 東京大学教授におかれましては、2006年3月10日に永眠されました。偉大な研究者・教育者であるとともに人格者でもあった中沢先生のご冥福をここに改めてお祈り致します。

東京大学大学院工学系研究科原子力専攻共同利用管理本部（大学開放研究室）の皆様には実験準備段階から諸手続きに至るまで懇切丁寧にご指導・ご協力を賜りました。末筆ながらこの場をお借りして感謝の気持ちを表したいと存じます。

### 参考文献

- 1) Y. Nakagawa, K. Pooh, T. Kobayashi, T. Kageji, S. Uyama, A. Matsumura, H. Kumada, *Journal of Neuro-Oncology* **62** (2003) 87.
- 2) W.S. Kiger, P.L. Micca, G.M. Morris, J.A. Coderre, *Radiation Protection Dosimetry* **99** (2002) 409.
- 3) H. Yanagie, K. Ogura, T. Matsumoto, M. Eriguchi, H. Kobayashi, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **424** (1999) 122.
- 4) K. Amemiya, et al., *Radiation Measurements* **40** (2005) 283.
- 5) 雨宮 邦招、放射線、**31** (2005) 41.
- 6) T.R. Munro, *Radiation Research* **42** (1970) 451.
- 7) T. Kageji, S. Nagahiro, B. Otersen, D. Gabel, M. Nakaichi, Y. Nakagawa, *Journal of Neuro-Oncology* **59** (2002) 135.
- 8) M. Neumann, U. Kunz, H. Lehmann, D. Gabel, *Journal of Neuro-Oncology* **57** (2002) 97.
- 9) D.R. Smith, S. Chandra, R.F. Barth, W.L. Yang, D.D. Joel, J.A. Coderre, *Cancer Research* **61** (2001) 8179.
- 10) J. Michel, W. Sauerwein, A. Wittig, G. Balossier, K. Zierold, *Journal of Microscopy-Oxford* **210** (2003) 25.
- 11) T. Tomie, H. Shimizu, T. Majima, M. Yamada, T. Kanayama, H. Kondo, M. Yano, M. Ono, *Science* **252** (1991) 691.
- 12) K. Amemiya, et al., *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **187** (2002) 361.
- 13) T. Ito, A. Ito, K. Hieda, K. Kobayashi, *Radiation Research* **96** (1983) 532.
- 14) N. Matsko, M. Mueller, *Journal of Structural Biology* **146** (2004) 334.
- 15) B. Tiribilli, D. Bani, F. Quercioli, A. Ghirelli, M. Vassalli, *Ultramicroscopy* **102** (2005) 227.
- 16) T. Osada, H. Arakawa, M. Ichikawa, A. Ikai, *Journal of Microscopy-Oxford* **189** (1998) 43.
- 17) K. Amemiya, H. Takahashi, M. Nakazawa, N. Yasuda, M. Yamamoto, Y. Nakagawa, T. Kageji, M. Nakaichi, K. Ogura, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **159** (1999) 75.
- 18) N.B. Matsko, *Ultramicroscopy* **107** (2007) 95.

### 成果の公表

#### 原著論文

- [1] K. Amemiya, et al., "High-resolution nuclear track mapping in detailed cellular histology using CR-39 with the contact microscopy technique", *Radiat. Meas.* **40**, p283 (2005).

依頼投稿

[1] 雨宮 邦招, “がんの硼素中性子捕捉療法におけるマイクロシメトリ手法”, 放射線, (印刷中).

学会発表

[1] K. Amemiya et al., “Atomic force microscopic

neutron-induced alpha-autoradiography of boron imaging in detailed cellular histology”, 12<sup>th</sup> International Congress on Neutron Capture Therapy, Takamatsu, Kagawa, Japan, 9-13, Oct., 2006.

# 流動層内流動諸特性の中性子ラジオグラフィによる定量評価

## Quantitatively Measurement of Flow Characteristics in Fluidized-bed by using Neutron Radiography.

関西大学システム理工学部機械工学科 梅川尚嗣・小澤守

### 1. 緒論

固気二相流を利用した流動層は優れた種々の特性を有することから多くの産業機器で利用されている。これらの特性の多くは層材を構成する粒子特性に依存している。このため例えば流動層熱交換器においては粒子対流特性を把握することが重要となるが、粉体層の内部情報を取得することになるため、実験的には、厚さ 10mm 以下の二次元流動層で透過光を使用する方法や、各種プローブを挿入する方法などが従来用いられている。しかし、これらの方法では測定手法による外乱が結果に影響することが指摘されており注意を要する。これに対して、X 線や中性子線のような放射線を用いた可視化手法は内部に影響を与えることなく層内部の情報が得られることから流動層研究には特に適した手法といえる。また、層材挙動を把握するためにはトレーサー粒子を利用することが考えられるが、流動層の場合、特に密度が層材粒子の値と大きく異なると偏析挙動を示す。このため、質量減衰係数が原子番号に依存する X 線ではトレーサーとして識別できる粒子は必然的に密度が重くなり使用できないが、種に強く依存しなおかつ減衰係数の差のオーダーが X 線に比べてはるかに大きい中性子線では、ホウ素やガドリニウムなどを用いることで簡単に色づけやトレーサー粒子の作成が出来るという利点がある。

今回は、従来筆者らが確立してきた流動層内部の可視化手法を用いた定量評価の中から、フィン付管周りの伝熱流動特性に関する成果について簡単に報告する。

### 2. フィン付管周りの伝熱・流動特性

流動層熱交換器の伝熱特性は粒子対流により強く支配される。このため、フィンのような障害物を管周りに設置すると伝熱・流動特性は大きく変化することが考えられる。ここでは、別途実施した伝熱実験と合わせてこれらの影響について評価検討をおこなった。

本研究で用いた実験装置は図 1 に示すようなもの

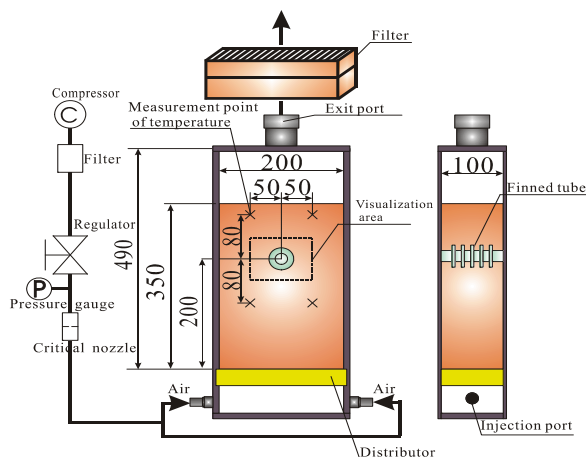


Fig.1 Experimental Apparatus

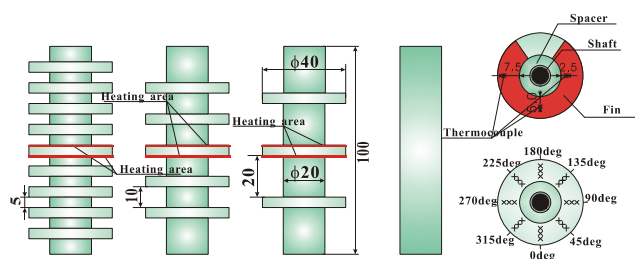


Fig.2 Fin-tube

で、中性子に対して透過性の高いアルミ製の矩形テストセクションの中央部に図 2 に示す模擬伝熱管を設置する。このテストセクションにコンプレッサからの空気をレギュレーターと臨界ノズルで調整して下部の多孔質板形ディストリビュータより吹き込むことで層内を流動化状態に保つ。なお、層材には粒径  $210 \mu\text{m}$  密度  $2555\text{kg}/\text{m}^3$  のけい砂を用い、炭化ホウ素を粘土をバインダーとして作成したトレーサー粒子を混入している。

これらを熱中性子ラジオグラフィを用いて SIT 管カメラにて動画で撮影した一例が図 3 となる。図中輝度の高い部位が流動層内の気泡であり、黒点として確認されるものが炭化ホウ素で作成したトレーサー粒子、また、画像中央近くに二重の円として見えるものが模擬伝熱であり、外側の円がフィン外縁となる。

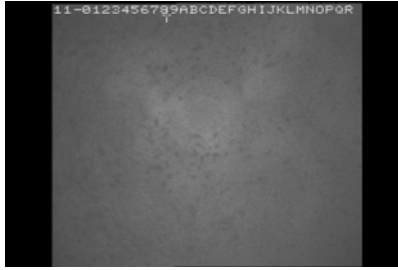


Fig.3 Visualization image

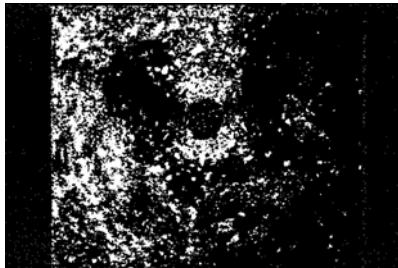


Fig.4 Binarization Image

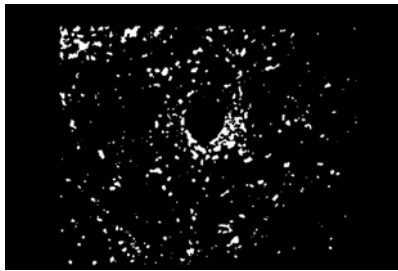


Fig.5 Tracer image

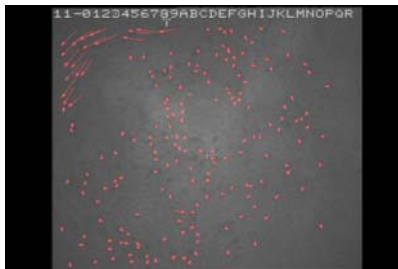


Fig.6 Results of PTV

本研究ではこの図からトレーサー粒子のみを抽出してPTV処理を適用する。しかし、ビームの強度分布を補正したシェーディング画像に単純な二値化処理を適用するだけでは、気泡が存在するために図4のように気泡とトレーサー粒子の分離ができない。ここでは、空間フィルタを用いることでトレーサー粒子の影響が弱い画像を作成し、その画像と実画像の差に対して2値化処理を行うことで、図5に示すようにトレーサー粒子のみを抽出した。さらにこうして得られたトレーサー画像に対してPTV処理をした結果が図6である。

なお、流動層では通常流体で見られる強い対流現

象を伴わないため、PTVの結果から流動場を単純に把握することは困難である。ここでは、後述するように粒子の運動そのものに注目することを考えPTV結果のスカラー量に注目して整理を行った。

本研究では、上記に示した中性子ラジオグラフィにより得られる情報と、別途実施する伝熱実験を比較検討した。ここで用いた伝熱実験の結果の一例が図7である。図に示したものはフィンピッチが10mmのものであり、図中に示した $z$ はフィン基部からの距離に相当する。また、角度は下部が $0^\circ$ として周方向の位置を示している。また、温度測定点と同位置の点で評価した空隙率ならびに空隙率の標準偏差を示したものが、図8と9である。

このようにして得られた測定値をもとに、本一連の研究では、Martinのモデルに従い、粒子速度を空隙率と分子動力学的な考え方で関連づけ、図10のような形で整理を行ってきた。

本研究では、先のPTVによる結果から図11に示すように層材移動速度の平均値の分布を求めた。

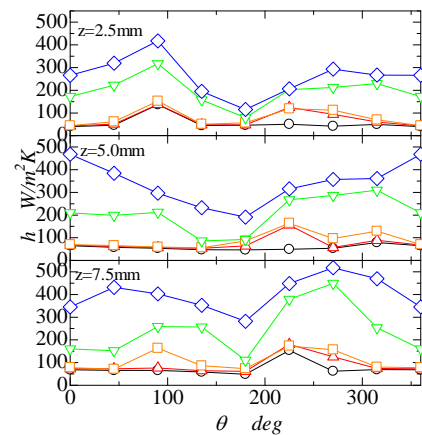


Fig.7 Heat transfer coefficient

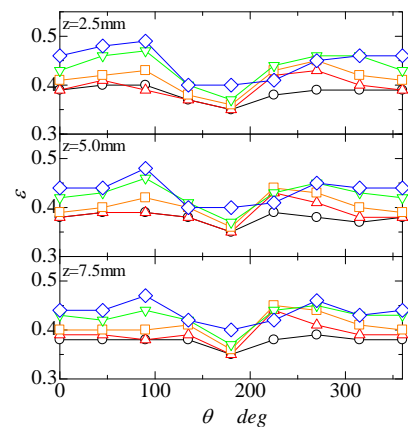


Fig.8 Void fraction

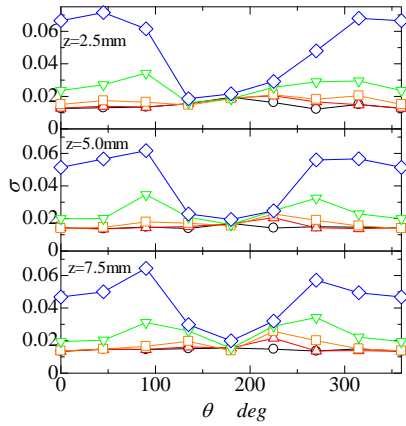


Fig.9 RMS of void fraction

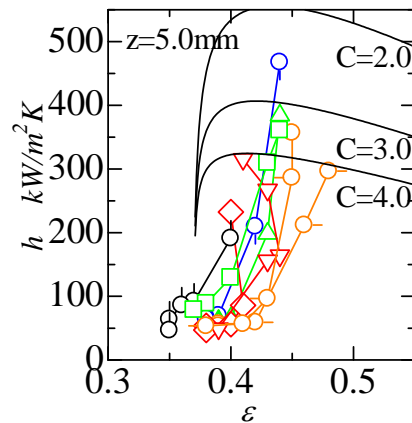


Fig.10 Void fraction- heat transfer coefficient

また、この様にして求めた粒子速度と Martin のモデルで算出した結果との比較を実施した結果が図 12 である。

現状では、まだ検討段階ではあるが、ここで示したように、粒子速度の分布を場として把握することで、流動熱交換器の性能検討に優位な情報が提供できるものと考えている。

### 3. 成果の公表

- 1) H. Umekawa, Y. Hoshikawa, Y. Tsuji, S. Furui, M. Ozawa and N. Takenaka, Void Distribution around a Distributor Nozzle of Fluidized-bed, The 8<sup>th</sup> World Conference on Neutron Radiography, T224(2006)
- 2) H. Umekawa, S. Furui, M. Ozawa and N. Takenaka, Application of CT-Processing to Neutron Radiography Imaging of Fluidized-bed, Particle-Particle systems Characterization, Vol. 23 No. 3-4, 272-278(2006)
- 3) H. Umekawa, T. Tsuji, R. Hoda and M. Ozawa, Flow

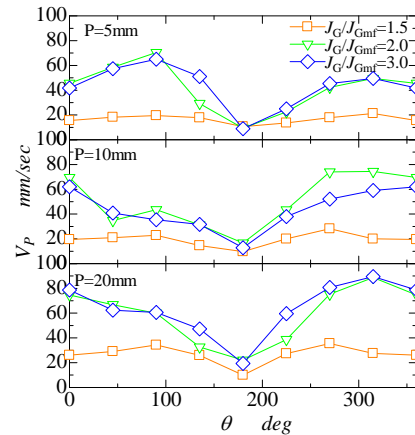


Fig.11 Particle velocity

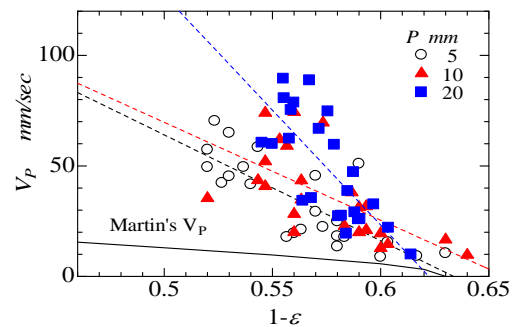


Fig.12 Particle velocity

and Heat Transfer Characteristics around a Fluidized-bed Heat Exchanger Tube with Annular Fin, International Conference on Multiphase Flow, PS6\_1(2007)

- 4) 星川, 池田, 梅川, 小澤, L-バルブにおける層材挙動の可視化と定量評価, 日本混相流学会年会講演会 2006, 192-193(2006)
- 5) 辻, 本田, 梅川, 小澤, 流動層内フィン付管周りの伝熱・流動特性, 日本機械学会関西支部第 82 期定時総会講演会講演論文集 (No. 074-1) 11-2(2006)
- 6) 本田, 辻, 梅川, 小澤, 流動層内フィン付管周りの伝熱・流動特性, 日本混相流学会年会講演会 2007 講演論文集, 292-フィン(2007)
- 7) 梅川, 中性子ラジオグラフィを用いた流動層研究の紹介, 実用産業情報, No. 39, 34-37(2006)
- 8) 梅川, 辻, 本田, 小澤, 流動層内のフィン付間周りの伝熱・流動特性, H18 年度中性子ラジオグラフィ専門研究会, KURRI-KR-127, 61-75(2006)
- 9) 梅川, 流動層ガス分散器周りのガス挙動の可視化, 混相流, Vol. 21 No. 1, 口絵(2006)



# 改造 CNRF を利用する冷中性子ラジオグラフィのための要素技術の開発

## Development of Digital Neutron Radiography Using Pulse Neutron Beam

名古屋大学大学院 工学研究科 原子核工学専攻  
玉置 昌義

### 1. 本研究の目的

JRR-3M 高強度中性子ビームを利用したラジオグラフィ基礎技術開発の経験を基に、大強度パルス中性子源建設進捗に合わせて、パルス中性子ラジオグラフィ対応基本技術を創製して、冷中性子と物質の相互作用の特性を生かした科学研究用解析手段となる中性子画像分光学と呼べる新たな学問分野確立に必要な技術的支援を進める。

(1) 先端的中性子画像撮像システム構築にむけて CNRF を用いて実験的に抽出した課題を解決するための要素技術開発の研究を進める。

(2) 物質と冷中性子の相互作用の中性子スペクトルによる変化を高中性子束およびパルス NR の開発によって新しい分光学的利用法開発に関する基礎研究を CNRF で進める。

### 2. 結果の概要

単色中性子ラジオグラフィ法の概念的および実験的検討を進めた。結果の概要を以下にまとめる。

#### 2-1 単色冷中性子ビームを利用するラジオグラフィ試行実験

速度選別器による単色冷中性子ビームを用いて、冷中性子ラジオグラフィ実験を試行した。ブラッグカットオフ波長 (0.4nm) を挟む長波長と短波長域の透視像から、鉄溶接部の歪みの影響が可視化出来た。

(1) 緒言 核種に固有の中性子全断面積を利用する中性子ラジオグラフィの特性は冷中性子領域ではより顕著に現れ、冷中性子を用いることによって熱中性子の場合よりコントラストの強まった画像を得ることが可能である。特にブラッグカットオフ波長域では、熱中性子領域では得られない情報を得ることができる。グラフィトモノクロメータにより得られる特定波長の中性子を用いた単色中性子ラジオ

グラフィの可能性を検討した。さらに中性子エネルギースペクトルの影響を軽減するために速度選別器による比較的エネルギースペクトル幅の小さい冷中性子を用いてラジオグラフィ試行実験を行い、単色冷中性子ラジオグラフィの可能性について検討し、課題を明らかにした。

(2) 実験 実験はスイスの PSI SINQ の新設冷中性子照射施設 ICON で行った。この施設に中性子源からの連続白色スペクトルビームの波長を velocity selector 装置を通して得られるスペクトル幅の狭められた冷中性子を用い、CCD カメラにより画像を得た。被写体として Fe、Al、黒鉛を用い、被写体のブラッグカットオフ波長に応じていろいろな波長のビームで撮影した。ビームの2次元強度分布歪みを補正して得られた画像からそれぞれの物質の中性子透過率を評価し、中性子断面積と中性子ビーム波長の関係を求めた。Fe の溶接部を含む部分をブラッグカットオフ前後の波長のビームで撮影し、溶接部の判別を試みた。

(3) 結果・考察 求めた Fe、Al (図1)、黒鉛の中性子断面積は計算で求めた値とエネルギー依存では相対的に合致し、ブラッグカットオフも識別できる結果を得た。断面積の絶対値としてみた場合には計算による予想値と少し異なる値を示し定量性の面では課題が多い。Fe の溶接部の画像 (写真(左)) もブラッグカットオフ付近のエネルギーに対しては微小な断面積の差も画像として識別できるという冷中性子ラジオグラフィの可能性を確認できた。溶接部の歪み、結晶構造、あるいは析出物の影響が可視化出来る。本実験で用いたビームがまだ比較的広いエネルギースペクトルを持ち、場所によるエネルギー分布の違い (写真(右)) を持っていることに由来する見かけ上の断面積の分布が現れた。定量的には熱中性子ラジオグラフィと同様に散乱中性子の影響、 $\gamma$  線の

影響も見られる。

(4) 今後の課題 単色中性子ラジオグラフィの定量化を向上させるために、 $\gamma$ 線の影響除去法、ハニカムコリメータを用いた散乱線の除去法、スペクトル幅の狭い単色中性子を得るための単結晶フィルター法などを統合し、単色冷中性子ラジオグラフィ技術の体系的な確立を図る必要がある。

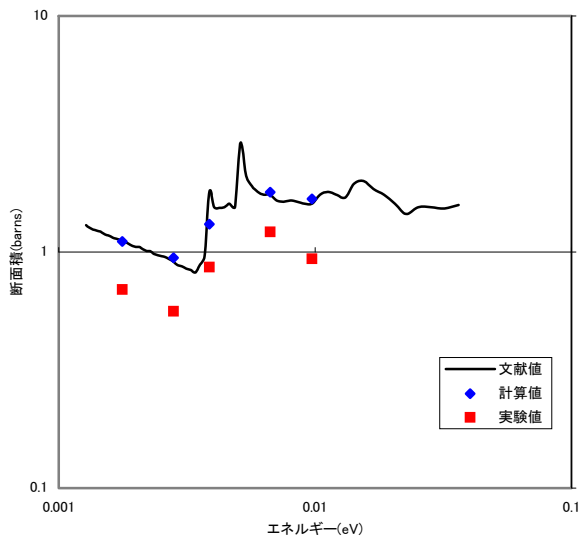
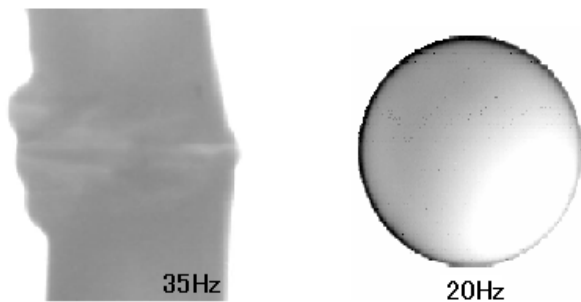


図1. Al中性子断面積の実験値と計算値、文献値との比較



写真(左) 0.4nm にピークをもつ中性子による Fe 溶接部の透視像 (溶接部が明るく見える)

写真(右) 0.65nm にピークをもつ中性子による黒鉛の見かけ断面積分布 (黒鉛ブラッグカットオフ波長 0.671nm)

## 2-2 相対微傾斜した単結晶群を用いる波長選別器の原理とその検証

黒鉛単結晶を傾斜させて組み合わせた波長選別器を提案・試作し、その単色冷中性子ビームを用いるラジオグラフィ実験を試行し、その可能性を示した。

(1) 緒言 特定波長欠損の中性子ビームを用いる中性子ラジオグラフィ(NR)を発展させ、複数組み合わせた単結晶により、波長・スペクトル幅を任意に制御した中性子ビームを得る方法を提案する。原理検証と中性子波長選別器(スリット)の可能性を、特定波長欠損および単色ビームによる NR 撮像を行うことにより、実験的に示す。

(2) 原理 スペクトルをもつ中性子ビームは、ブラッグカットオフ(BCO)型およびスーパーミラー(逆ブラッグカットオフ:ABCO)形フィルターを透過する事により、スペクトル幅の狭い単色中性子ビームになる(図1)。フィルターは、モザイク度相当の角度を傾けて重ねた単結晶群で構成される。透過中性子ビームは、それぞれの単結晶により特定波長の回折を起こし、幅広い波長域に欠損をもつスペクトルに変形する。 $\lambda_1$  および  $\lambda_2$  に対応する回折角に設定した単結晶を基準に、BCO型フィルターでは低角度側に、ABCO型フィルターでは高角度側に、順次単結晶を傾斜させて重ねる。両フィルターの組み合わせが、 $\lambda_1$  から  $\lambda_2$  の波長域をもつ単色中性子ビームを得る波長選別器(スリット)として機能する。

(3) 実験 NRによる検証実験は JAEA JRR-3M TNRF・CNRFで行った。モザイク度公称値 0.4、0.7、1.0 および 2.0 度の黒鉛単結晶 4 個の設定角を種々組み合わせ、BCO型およびABCO型のフィルター、および両フィルターによる中性子波長選別器(スリット)を構成し、C-CCDおよびBAS-NDによるNR撮像系に組み込んで使用した(図2は単結晶群設定例)。まず、フィルターの機能を確認するために中性子透過率評価用のNR像を得た。さらにフィルターの中性子波長調整機能を検証するために、鉄のBCO(0.40nm)前後の波長域にわたって巨視的中性子全断面積( $\Sigma t$ )評価用のNR像を得た。

(4) 結果・考察 黒鉛単結晶のモザイク度およびその組み合わせに対応して変化する中性子透過率からフィルター効果を確認した。傾斜させて組み合わせた黒鉛単結晶群を透過した中性子ビームによる鉄被写体のNR像から評価したBCO前後の鉄の $\Sigma t$ は、波長フィルターの検証とスリットの可能性を示している(図3)。しかし、限られた単結晶群で選別できる波長域は冷中性子スペクトルの裾野除去には不十分で、求めた鉄の $\Sigma t$ の波長依存性は相対的傾向にとどまった。

(5) 今後 中性子速度選別器による波長域幅の制限およびスペクトルのTOF計測を併用して、定量的検証をすすめる。

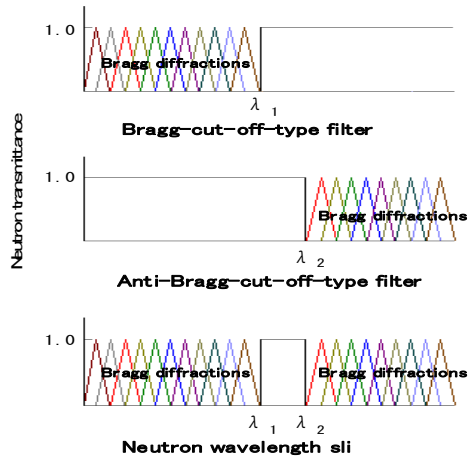


図1 中性子波長スリットの原理

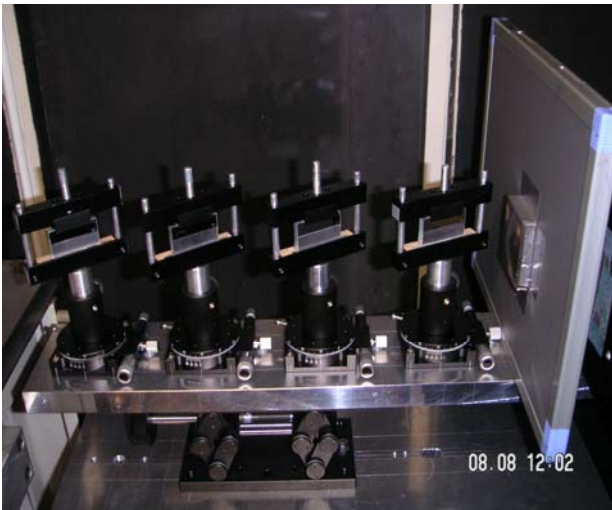


図2 黒鉛単結晶群の角度設定例

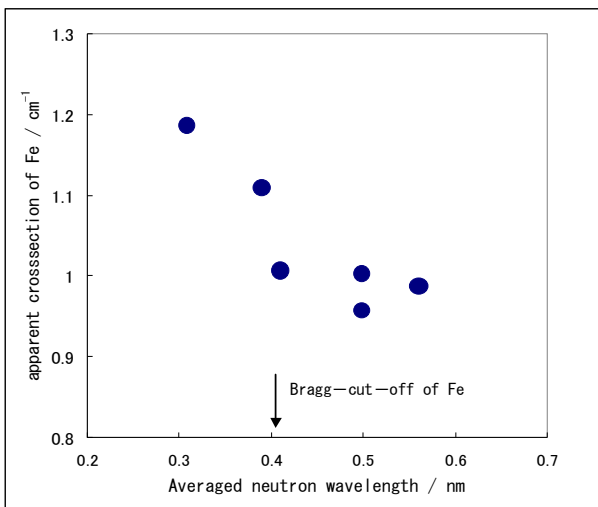


図3 鉄の見かけ $\Sigma_t$ の中性子波長依存性

### 3. 本研究の成果

(1) 玉置 昌義、“解説 中性子ラジオグラフィ (NRT) の将来展望”、非破壊検査 第53巻、2号、84-87 ページ (2004)。

(2) Masayoshi Tamaki, ” Conceptual monochromatic digital neutron radiography using continuous cold neutron” , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A32-37 (2005).

(3) Masayoshi Tamaki, Kazuhiro Iida, Noriaki Mori, Eberhard H. Lehmann, Peter Vontobel, Mirko Estermann, “Dy-IP characterization and its application for experimental neutron radiography test under realistic conditions” , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A320-323 (2005)

イメージングプレートを用いる定量的中性子ラジオグラフィの開発と応用研究  
Development of Dy-IP for Neutron Imaging for Nuclear Materials under Realistic Conditions

名古屋大学大学院 工学研究科 原子核工学専攻  
玉置 昌義

## 1. 本研究の目的

JRR-3M 高強度中性子ビームを利用したラジオグラフィ基礎技術開発の経験を基に、定量性確立を進めてきたイメージングプレート・冷却型 CCD を利用する広ダイナミックレンジ・デジタルラジオグラフィ画像取得・処理・解析システムの開発研究をさらに高度化するとともに、中性子と物質の相互作用の特性を生かした科学研究用解析手段となる中性子画像分光学と呼べる新たな学問分野確立に必要な技術的支援を進める。

先端的中性子画像撮像システム構築にむけて CNRF・TNRF を用いて実験的に抽出した課題を解決するための要素技術開発の研究を進める。具体的には、冷却型 CCD 中性子カメラ、中性子用および X 線用イメージングプレートの併用による定量的画像情報の取得・処理・解析方法の高度化を図っていく。

## 2. 結果の概要

核燃料照射後試験を念頭に、 $\gamma$  線不感処理式イメージングプレートの原理を提案した。酸化ジスプロシウム (Dy203) を揮発性発光体 (PSL 体) に混ぜ込んだイメージングプレート (Dy-IP) を製作し、機能の検証、特性の評価、最適仕様の確定などを進めた。開発した Dy-IP を、照射後の核燃料、スポレーションターゲット、核融合材料の非破壊透視検査に実用的に応用した。

(1) 緒言：中性子イメージング技術を科学研究手段として高度化するために、散乱中性子除去および  $\gamma$  線カブリ評価に関する手法の確立につづいて、更なる中性子イメージング技術の高度化と実用的応用のために、核燃料の照射後試験に使用可能な  $\gamma$  線不感式撮像法の開発に取り組んだ。

(2) 背景：BAS-ND (酸化ガドリニウム入り IP) の開発と商品化は中性子科学研究に関わるイメージング手法に飛躍的な高度化をもたらした。しかし、実験場における IP 画像の  $\gamma$  線によるカブリは、BAS-ND にとって避けられない解決すべき課題であった (図 1a)。ジスプロシウム (Dy) と X 線用イメージングプレート (XIP) を組み合わせる間接中性子イメージング法 (図 1b) でこの問題を克服し、マルチチャンネルコリメータ (MC) による散乱中性子除去法を併用して科学研究への応用に必要とされる定量性の確保を検証した。この間接撮像手法を高度化するために、Dy を XIP 内に混ぜ込むことで、 $\gamma$  線不感処理式中性子イメージングの新概念を提案した。

(3) 原理：中性子イメージングデバイスとしての Dy 入り IP (Dy-IP) による撮像原理を示す (図 2 左)。中性子イメージング過程において、照射中性子線量に比例して Dy-IP 中の Dy が放射化されると同時に、PSL 体自身も  $\gamma$  線やベータ線に感光する。時には飽和して画像情報を失う。そこで中性子照射直後に可視光線を当てて IP の潜像を一旦消去する。続いて遮光した状態で放射化した Dy からの  $\beta$  線によって IP を自己露光させ、二次元潜像を形成させる。最後に IP 読み取り器でデジタル画像化し、画像解析を行う。

(4) 検証：揮発性発光体 (PSL 体:BaFBr:Eu) と Dy203 を等モル比に混ぜた Dy-IP を試作し、JRR-3M TNRF において、標準的には、1-10 秒間照射、5-15 分間可視光下  $\gamma$  線カブリ消去、遮光下 1-24 時間自己露光後、IP 読み取り・画像解析を行って中性子透視画像が得られることを検証した (1)。Dy/XIP の組み合わせの間接撮像法に比べてより良好な中性子イメージが得られた。更に MC を併用して散乱中性子の影響を取り除くことによって高い定量性が確保できることを検証した。

(5) 評価: Dy-IP の感度・空間分解能の蛍光体層厚さおよび(Dy203/PSL 体)混合比依存性を明らかにした(図3)。さらに Gd203 層を PSL 体層に裏打ちして IP 後方からの散乱中性子の影響を除去することで、更により定量性が確保できることを明らかにした。PSL 体に Dy203 を 40 モル%混合した 150  $\mu$  厚さの蛍光体層と 100  $\mu$  厚さの Gd203 後方散乱中性子吸収体層からなる Dy-IP が最適仕様である。

(6) 応用: スイス ポールシェラー研究所 (PSI) の中性子イメージング施設 NEUTRA にて、照射後核燃料ピンの中性子イメージングに応用し(図2b)、燃料ペレット・ジルカロイ被覆管の寸法、ジルカロイ被覆管壁の水素析出物、燃料濃縮度(U-235 換算)の評価を行った(図4)。PSI 中性子源 SING や世界各国のスポレーションターゲット開発のために、鉛、水銀などの照射後ターゲットの中性子イメージングに Dy-IP を応用した(図5)。現在、次世代ターゲットの照射後試験を進めている。また、照射後核融合炉材料の中性子透視試験にも Dy-IP を応用した。

(7) 結言: 開発した Dy-IP は定量性を確保できる高性能中性子イメージングデバイスであり、核燃料、核融合材料およびスポレーションターゲットの照射後非破壊透視検査に有用であることを確認した。

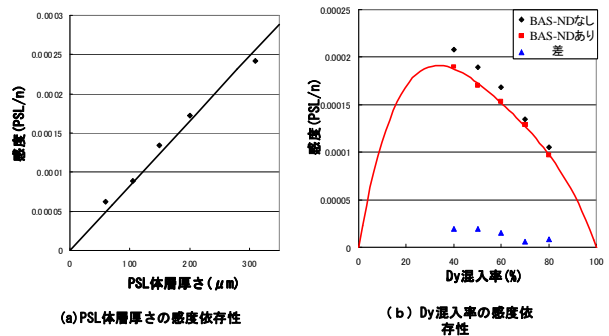


図3 Dy-IPの感度評価

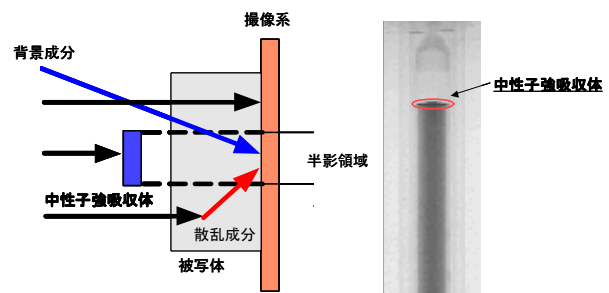


図4 半影法によるウラン濃縮度の評価

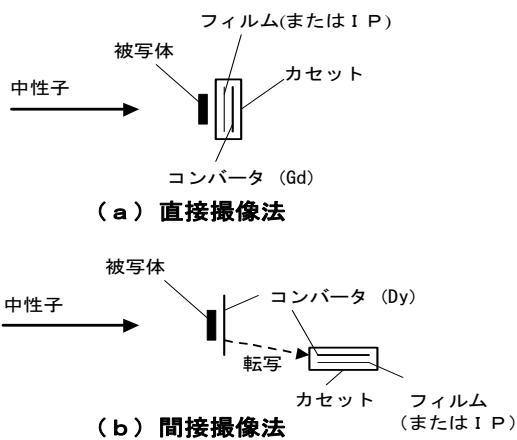


図1 中性子ラジオグラフィ撮像法

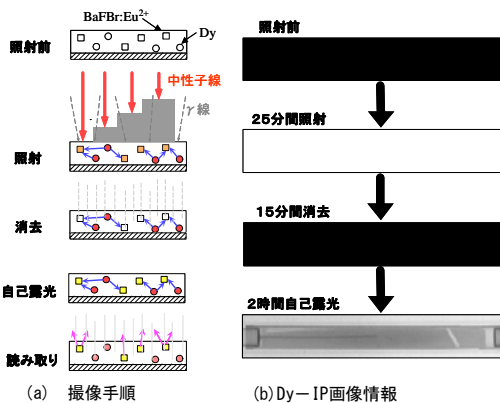


図2 Dy-IPによる撮像原理

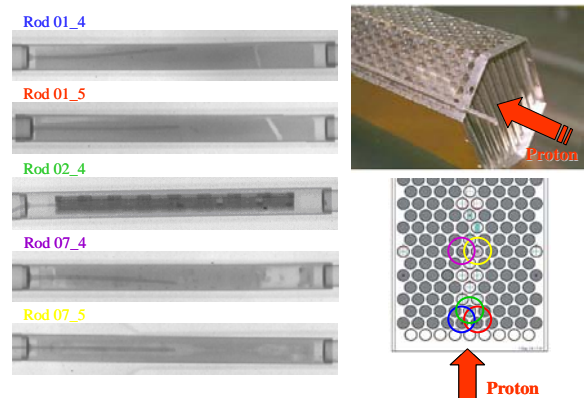


図5 スポレーションターゲットNR像と集合体内配置

### 3. 本研究の成果

- (1) Masayoshi Tamaki, "Conceptual monochromatic digital neutron radiography using continuous cold neutron", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A32-37 (2005).
- (2) Masayoshi Tamaki, Kazuhiro Iida, Noriaki Mori, Eberhard H. Lehmann, Peter Vontobel, Mirko Estermann, "Dy-IP characterization and its application for experimental neutron radiography test under realistic conditions", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A320-323 (2005)