平成 17 年度

原研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

一般研究

<u>1. 原子核をプローブとする物理・化学研究</u> メスバウアー分光法による無機化合物の研究(V)	継	15	17	東邦大学	高橋	正
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 宇宙空間における絶縁材料の内部帯電計測装置の開発 陽電子消滅法による原子炉圧力容器鋼およびそのモデル合金などの電子線照射欠陥の研究 大強度放射線場に対応したシリカコアファイバの開発研究 カソードルミネッセンス及び電子スピン共鳴によるウラン鉱床形成年代測定の試み 放射線を照射した生分解性プラスチックの電気的特性	継継継継継	16 15 15 15 15	17 17 17 17 17	武蔵工業大学 東北大学 東北大学 金研 筑波大学 八戸工業大学	田長藤 藤 室 山	康 電 幸 郎 世 義
<u>3. 生物に対する放射線効果</u> 中性子捕捉療法の新しい展開のための基礎的・臨床的研究 イオンビーム照射による農作物変異体の作出	継継	15 15	17 17	筑波大学 鹿児島大学	松村 石黒	明 悦爾
<u>4.1 中性子利用分析(宇宙地球科学)</u> ネパールのカトマンズ盆地で採取された堆積物コア試料の放射化分析 遺跡年代測定のための放射化分析による年間線量の評価 珪長質火成岩の全岩化学分析 汽水域堆積物および大気浮遊粉塵試料の放射化分析 大気環境試料における微量元素の定量とその挙動 中・長寿命核種を用いた微量成分の放射化分析による黒曜石の産地推定のためのデータベース構	継継継継継継	16 15 15 15 15 15	17 17 17 17 17 17	北海道大学 北海道教育大 東京経済大学 東京大学 武蔵工業大学 立教大学	豊雁新松本鈴	和好裕基照正 弘博尚之幸男
4.2 中性子利用分析(ライフサイエンス・環境) 機器中性子放射化分析による堆積岩標準試料中の微量元素の定量 都市近郊に棲息する野生哺乳動物に蓄積する有機態ハロゲン(EOX) 生体内における抗酸化機構に関する金属元素の動態解析 胎児期および成長期における亜鉛欠乏がその後の発育に与える影響(皿) 森林生態系での微量元素および放射性核種の動態 炭酸塩標準とサンゴ試料の放射化分析 環境γ線量推定のための地表試料の放射化分析	継継継継継総新	16 15 15 15 15 15 17	17 17 17 17 17 17 17	群馬大学 愛媛大学 昭和薬科大学 静岡大学 人間環境大学 琉球大学 国際基督教大学	相河遠矢片大久澤野藤永山出保	省公和誠幸 謙
4.3 中性子利用分析(方法・材料) コンクリート試料の放射化分析 放射性金属フラーレンの合成と応用 金属材料及び環境資料における微量元素分析の標準化に関する研究	継継継	16 15 15	17 17 17	高エネルキ [・] ー加速器研究機 筑波大学 武蔵工業大学	松村 末木 平井	宏 啓介 昭司
<u>5. 中性子利用分析・即発ガンマ線</u> PGAとINAAを併用した大気浮遊粒子(PM10,PM2.5)の元素組成定量 サンゴ骨格中のホウ素の即発ガンマ線分析	継継	15 15	17 17	東京都立大学 琉球大学	大浦 大出	泰嗣 茂
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 中性子イメージ・インテンシファイアを用いた動画撮像システムの開発 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 木材中に導入された置換基や防腐薬剤の分布状況の中性子ラジオグラフィによる可視化 新型電池用無機固体材料中の水素ならびにリチウムの定量と拡散挙動の解明	継継継継	16 16 15 15	17 17 17 17	武蔵工業大学 東京大学 宇都宮大学 鳥取大学	持木沢 羽 江 坂	幸一 直人 享男
協力研究						
<u>1. 原子核をプローブとする物理・化学研究</u> イオン注入による ¹³³ Xe内包フラーレンの生成と内包された原子の電子状態の研究	継	15	17	信州大学	村松	久和
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 粒子線照射によるナノ領域材料プロセシングの計算機実験 純金属ナノ結晶のX線回折による粒界構造の研究 カルコゲン系半導体ガラスの局所構造に及ぼすγ線照射効果	継継継	15 15 15	17 17 17	茨城大学 広島国際学院大学 千葉大学	篠嶋 前田 岩舘	妥 裕司 泰彦

<u>1. 原子核をプローブとする物理・化学研究</u> β線検出NMR-ONによる核物性の研究	新	17	19	新潟大学	大矢 進
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 高速中性子と高エネルギーイオン照射による機能性セラミックスの改質と特性向上 イオン照射による新磁性材料の創生に関する研究 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 断層破砕物質から検出される格子欠陥中心の r線照射効果と年代測定への応用 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 核酸の迅速な化学修飾を目的とする反応性繊維の開発 年代測定法に基づいた急激な地殻上昇速度推定法の開発 先端半導体材料とデバイスの放射線損傷機構	新新継継継維新新	17 17 16 16 16 16 17 17	19 18 18 18 18 18 19 18	東京大学 東海大学 高エネルキー加速器研究機 山口大学 愛知工業大学 熊本大学 岡山理科大学 熊本電波工業高専	寺松鈴福岩城豊大 井村木地田 昭 田山 隆義健龍博典 英 幸人訓郎之
3.生物に対する放射線効果 悪性腫瘍に対する硼素中性子捕捉療法の臨床的研究 悪性脳腫瘍に対する非開頭硼素中性子捕捉療法 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 中性子捕捉療法の難治性癌治療への適応拡大に関する基礎的・臨床的研究 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	新継継新新	17 16 16 17 17	19 18 18 19 18	京都大学 東京大学 東京大学 東京大学 学習院大学	小野 公二 藤堂 具紀 石川 正純 柳衛 宏宣 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 地圏環境における元素分布・循環の研究(Ⅲ)ーヒ素とクロムー 宇宙化学的試料の微量元素存在度に関する研究 九州四万十帯堆積岩類に関する放射化分析とFT年代測定 中性子放射化分析による九州地方の火山活動を含む物質循環のキャラクタライゼーション 断層破砕物質から検出される格子欠陥中心のγ線照射効果と年代測定への応用	継継新新新継	16 16 17 17 17 16	18 18 19 19 19 18	立正大学 名古屋大学 東京都立大学 鹿児島大学 熊本大学 山口大学	福岡 孝岡 田中老原 牽剛 金木 達利昭 福地 龍郎
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 植物・土壌試料の元素分析 地質特性が河川水質に及ぼす影響に関する研究 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 大気試料の主成分および海洋試料の放射化分析 縞状炭酸塩堆積物(トゥファ)の層別元素分析 畑地における有機性廃棄物に由来する土壌改良資材の施用が各種元素の土壌蓄積と作物吸収に 及ぼす影響 酸性温泉周辺地域におけるヒ素の動態調査	継継継継継新 新 新	16 16 16 16 17 17 17	18 18 18 18 19 19 19	北東京大学 海京大学 鹿児島大学 日本大学 日九州葉大学 上智大学	関中穴百永杉 鈴 木川四、四、三、四、四、四、三、四、三、三、三、三、三、三、三、三、三、三、三、三
工場跡地における土壌汚染浄化法の検討 4.3 中性子利用分析(方法・材料) α線トラックによる各種鉄鋼材料中微量ボロンの観察 高速中性子と高エネルギーイオン照射による機能性セラミックスの改質と特性向上	新継新	17 16 17	19 18 19	武蔵野学院大学 東京大学 東京大学	川西 幸子 小関 敏彦 寺井 隆幸
5. 中性子利用分析・即発ガンマ線 イランおよびインドに分布する火山岩の即発γ線分析 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) 南極隕石試料の即発γ線分析 火山岩、堆積岩試料の即発γ線分析	新継継継	17 16 16 16	19 18 18 18	富士常葉大学 東京大学 東京都立大学 熊本大学	佐野 貴司 松尾 基之 海老原 充 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 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 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 樹木の防御反応と水分動態 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 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 JRR-3M熱中性子を利用した混相流の動態計測法の高度化-II 中性子捕捉療法の難治性癌治療への適応拡大に関する基礎的・臨床的研究	継継新新新新新新	16 16 17 17 17 17 17	18 18 19 18 18 19 19	東神関東 京戸西京大学学 大大大学学 大学学 大学 大学 東京大学 東京大学	中竹小山玉玉三柳 西中澤田置置嘉 之

緒言

これは平成17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重要です。

平成17年10月、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 力研究開発機構が設立されました。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17年度については、総数421件、内訳は一般研究404件(東海研利用60件、 高崎研利用16件、中性子散乱328件)、協力研究(助成)9件、連携重点研究8件であ りました。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した。また、従来ありました、「中性子利用分析専門員会」は、「一 般共同研究専門委員会」と拡大改組し、中性子利用分析以外の一般共同研究も課題審査を 行うこととしました。

本共同利用システムをより有効に進めていくためには今後次の諸点に留意する必要があ ります:

・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学術会議などでとりまとめ、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 17 年度 利用実績

本共同利用は表一に示す日本原子力研究所 の東海研究所及び高崎研究所内の研究用原子 炉など大型研究施設を利用する「一般共同研 究」を軸に「協力研究」(助成)を付加して行われ、 平成 15 年度からの研究課題として「連携重点研 究」が行われている。「連携重点研究」は大学、 原研及び産業界の連携を重視して、現在 8 つの 研究課題が行われている。

「協力研究」は平成 10 年度から原研・企画室 に「研究協力推進室」が設けられて、多くの協力 研究が「施設利用協力研究」に指定されて原研 を窓口として申し込まれるようになった。これに 伴って「施設利用協力研究」は原子力専攻の取

東海研究所	JRR-3
	JRR-4
高崎研究所	コバルト 60 照射施設
	電子線加速器(1号)
(TIARA)	AVF サイクロトロン
	3MV タンデム加速器
	3MV シンク゛ルエント゛加速器
	400kV 静電加速器
協力研究(助成)	
連携重点研究	

表一 共同利用研究施設

り扱いから外れることになったが、それ以外の単発の「協力研究」に対して原子力専攻は"助成"を行う 形で引き続き支援を続けている。

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 17 年度 利用実績

平成 17 年度の研究課題数は 総数 421 件(前年度比 -2 件)であ り、その内訳は表二に示すとおり である。

図ーは、昭和 36 年の共同利用 開始から平成 17 年度までの来所 者の統計である。JRR-3 が改造を

表二 平成 17 年度 研究課題数

		研究課	題総件数 421
		東海研 利用	*60
秝	一般研究 404	高崎研 利用	*16
裡		中性子散乱	328
別		協力研究(助成)	9
		連携重点研究	8
		ᅋᆃᆄᅖᇂᆂᄹᆌᄪ	

(*2 件は、東海研・高崎研の重複利用)

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、平成9年頃から協力研 究が大幅に減少しているのは、既に述べたように、窓口が原研に移行した結果である。「核燃料サイク ルバックエンド化学プロジェクト共同研究」及び「放射線高度利用研究」は平成13年度をもって終了した ため以後のデータはない。また、連携重点研究での来所者数は294名で下記グラフには抜き四角印で 示す。





表三に平成 17 年度の月別の来所延べ人数を示す。総数 6,364 名は前年度比凡そ 1,000 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、例年だと 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 四のようになる。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三 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8件が実施され、生物照射実験も4回行うなど医療関係の共同利用も順調に行われた。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。

	種別乀月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合 計
 რл	東海研	33	16	71	136	112	213	100	161	80	51	58	6	1,037
硕	高崎研	1	45	8	31	5	3	42	53	33	25	28	3	277
究	中性子散乱	365	145	555	671	609	857	676	719		6	10	19	4,654
協力	東海研			1			6	15	30		20	16	10	98
研 究	高崎研					2	2							4
連携	隽重点研究	21	44	51	24	3	37	13		63	6	10	22	294
	合 計	420	250	686	862	731	1,118	846	963	176	108	122	60	6,364

表三 平成 17 年度 月別来所者のべ人数 (人/日)



図2 月別来所者数の推移

表四 平成 17 年度 照射利用実績

	施	設別乀月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	合計
		単純照射(試料個数)	6	15	28	43	28	14	31	37	51	45	81		379
		(郵・輸送件数)	4	7	10	23	21	10	20	12	21	26	33	5	192
		実験照射(試料個数)		18	60	187	57	110	65	284	202	134	138		1255
审		(日数)		1	2	6	2	3	3	8	6	5	5		41
	P	JRR-3 (日数)	5		3	6	4	7	9						38
「海」	GA	JRR-4 (日数)													
ज 利	NF	RG (日数)	3	1	9	5	16	7	10						56
用		医療照射(日数)					2			3			1	2	8
	NE	生物照射(日数)		1		1			1	1					4
	θF	αトラック (日数)			2	2	2		2	2	2				12
		照射筒 (日数)										3			3
	R	4簡易照射筒(時間)										5		25	30
		Co-60(時間)			15				65.9	133.5	142	1	51.0		408.6
查		1 号加速器(分)	87	322	770	263	73	85	235	902	707	349	261		4054
高崎五		AVF サイクロトロン(分)					129					258	334		721
研 利 用	3N	Ⅳ タンデム加速器 (分)		478		1025			770		1127		1043		4443
	;	BMVシゾルエイが加速器(分)													
		400kV 付ン注入装置(分)			989	1063		395	1896	1993		1871	1099	554	9860

2. 大学開放研究室の現状

大学開放研究室は、原研・東海研究所から27スパンの部屋を借用している。

東海研究所・コバルト照射棟に接続する建屋

大学開放研究室事務室、主任室、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

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

・ JRR-3 建屋



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名は高崎研究所駐在) に加えて、定員内職員が 1 名である。更に、原子力研究総合センター本部の共同利用係がこれを支援 する形になっている。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」は原研の原子炉施設、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、8件の研究課題の応募があり、現在でも、各グループは活発に活動している。

4. 委員会、研究会等

原研施設共同利用は、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 「原研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、中性子利用分析 専門委員会、連携重点研究専門委員会の2つの専門委員会がある。最後に平成 17 年度の研究炉運転 計画を記載する。

<u>2005 年</u>

- 07月06日 第17回中性子利用分析専門委員会
- 07月08日 第5回連携重点研究専門委員会
- 07月14日 第71回原研施設利用共同研究委員会
- 12月14日 第18回中性子利用分析専門委員会
- 12月13日 第06回連携重点研究専門委員会

<u>2006 年</u>

01月11日 第72原研施設利用共同研究委員会



	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1/3	2月	3月
Ι.	3				21			11	25	1	19	5
J	1				1				1		1	1
R											点検・	
R			##201076(1020)	_		施設定	即自主検査		mate(cal)	******	(7週) 保守	ARHARE
1						1	2週間	Hill Hill			2,818	
4								官庁立会検査	*	8		

	共同利用	31週間	Ŷ	5 1	週	第	2	週		第	5	週	в	月	火	水	*	金	±
JRR-3	施設定期目主検査 点検 ·保 守 年 末 年 始	15週間 5週間 1週間	月火	* *	金 土 日	月火 12	* *	金 土 5 6	<u>₿</u> ~	月 火 22 23 2	* * 1 4 25 2	1 ± 1	F	実	в	同	同	同	F
JRR-4	共 同 利 用 施設定期自主検査 点 検 · 保 守 年 末 年 始	36週間 12週間 3週間 1週間	熊射試料取出し・挿入	以応度測定	認設の保守・点検・整備	- 炉蓮転開台	26	日間・201	wæl	運転	炉運転停止	zor使山		験準備又は運転	中運転·夜間停止	左	左	左	

平成 17 年度終了課題

一般研究

平成 17 年度終了課題

一般研究

原子核をプローブとする物理・化学研究

メスバウアー分光法による無機化合物の研究(V)

Mössbauer Spectroscopic Studies on Inorganic Compounds Part V

東邦大学理学部 高橋 正,北代邦彦,綾部剛也,井上祐維,東舘 緑,北澤孝史,竹田満洲雄 Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University Masashi Takahashi, Kunihiko Kitadai, Takanari Ayabe, Yusuke Inoue, Midori Higashidate, Takafumi Kitazawa, Masuo Takeda

(1) はじめに

メスバウアー分光法は 45 元素, 91 核種について観 測されるが,鉄,スズおよびユウロピウム以外の元 素については,市販の線源がないことや低温(通常 液体窒素温度以下)での測定が必要なため,化学的 には有用な情報を与えると期待されても,研究に用 いられない元素が少なくない.この研究は,そうい った余りなじみのない元素のメスバウアー分光法を 用いて,結合や構造に関する情報を得ることを目的 としている.この3年間にわたる研究では,(1)¹²⁷I メスバウアー分光を用いて超原子価ヨウ素化合物の 研究を続けた,(2)¹⁵⁵Gd メスバウアー分光法を用い て Gd(III)錯体の結合についての系統的な研究をお こなった,(3)¹⁹⁷Au メスバウアー分光法を用いて, ヒ素を含む環状有機金錯体やジチオールを含む有機 金化合物の研究を研究を進めた.

(2)¹²⁷I メスバウアー分光

ヨウ素のメスバウアー分光法の特色の一つは、ヨウ 素化合物におけるヨウ素原子の価電子のポピュレー ションを見積もることができるということである. これまでに置換基を持つ(ジクロロヨード)ベンゼ ン $R-C_6H_4ICl_2$ の電子状態について、 ^{127}I メスバウア ー分光法により詳細に検討している. 今回は、 $CH_3-C_6H_4IF_2$ (ToIIF₂)を、 PhICl₂系と比べた.

[実験]¹²⁷I メスバウアー線源^{127m}Te/Mg₃¹²⁶TeO₆(半 減期 109 d)は、¹²⁶Te から調製した Mg₃¹²⁶TeO₆を JRR-3M BR-1 で1サイクル照射、2ヶ月クーリング 後、AI 箔を用いて密封して作成した.メスバウア ースペクトルの測定は、大学開放研の低温メスバウ アー測定装置を用いて、20K でおこなった.

TollF₂は, Toll を原料として, TollO を経て合成 した. X 線構造解析は, CCD 検出器付自動回折計 Bruker SMART-APEX で-55℃で測定したデータを, 常法により解析しておこなった.



Fig. 1 Crystal structure of TolIF₂

[結果と考察] Fig. 1 に結晶構造を示す. 結晶学的 に異なる 2 分子が結晶内に存在している. 予想され るような直線状の F-I-F 超原子価結合をもつ分子構 造をもつ. I-F_{av} = 2.000, 2.004 Å であり, $C_6F_5IF_2$ の 値 1.991 Å と違わなかった. I-C = 2.083, 2.074 Å で あり, $C_6F_5IF_2$ の値 2.068 Å とは違わないが, PhICl₂ の値 2.107 Å よりは有意に短くなっている. それら 同士の間に, I…F の弱い相互作用 (secondary bond) が存在しており, I…F = 3.097, 3.137 および 3.268, 2.940 Å であった.



Fig. 2 127 I Mössbauer spectra of TolIX₂ (X = F, Cl)

研究施設・装置:JRR-3M (BR-1), JRR-4 (T パイプ),低温メスバウアー装置 研究分野:メスバウアー分光法,錯体化学,有金属化学,有機典型元素化学

Fig.2 に¹²⁷I メスバウアースペクトルを示す.四 極相互作用により分裂したスペクトルを与えている. メスバウアーパラメータは δ (vs KI) = -0.85 mm s⁻¹, $e^2 q Q = 2764$ MHz, $\eta = 0.93$ であり, TolICl₂のパラメ $-\beta lt\delta = -0.83 \text{ mm s}^{-1}, e^2 q Q = 2339 \text{ MHz}, \eta = 0.73 \text{ °C}$ あった. これらのパラメータをもとに見積もった, ヨウ素原子の価電子のポピュレーションは、5s^{1.87} $5p_x^{0.38} 5p_y^{1.13} 5p_z^{2.0}$ (TolIF₂), $5s^{1.94} 5p_x^{0.73} 5p_y^{1.23} 5p_z^{2.0}$ (TolICb)であった. これらの価は 32-1G による ab *initio* 計算による Natural Atomic Orbital Population 解 析結果と、よく一致していた.5s 軌道がわずかで はあるが結合に関与していること、C-I 結合が直交 する X-I-X 結合の影響を受けることがわかった. これはベンゼン環とフッ素原子間の相互作用を示唆 している. MO 計算ではベンゼン環と X-I-X 結合 が同一平面にある構造が安定である. 分子構造が MO による安定構造と一致しないのは、分子間に存 在する secondary bond の影響と思われる.

(3)¹⁵⁵Gd メスバウアー分光

¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトルの特色は, 異性体シ フトと四極結合定数から、電荷分布や結合について の議論ができることにある.これまでにβ-ジケトン, EDTA, ポリエチレングリコールなどの Gd(III)錯体 および CN 架橋 Gd(III)配位高分子などのメスバウ アースペクトルの系統的な研究から, 窒素原子が配 位すると異性体シフトが小さくなる傾向を見いだし た. これは Gd(III)と配位子の結合に共有結合性が あり、配位子からの電子が Gd(III)の 6s 軌道に収容 されるためと考えた.そこで、このことを確認する ために含窒素配位子の錯体のメスバウアー測定をお こなった. 配位子としては Scheme 1 に示したもの を用いた. また Schiff 塩基に基づくコンパートメン ト配位子 (Scheme 1) を用いた 3d-4f および 4f-4f' 二核錯体が最近報告されたので、これらの錯体中で の Gd(III)についても研究を進めた.

[実験] 線源は既に報告した線源, すなわち JRR-3M HR-1 で 67 h 照射して作成した ¹⁵⁵Eu/SmPd₃(半減期 4.96 y)を用いて測定した.測定は, 110 mg の Gd を含む試料について,東邦大の装置を用いて 12 K で測定した. 異性体シフトの値 δ は,線源基準の値 として表した.

配位子のうち、dotaH₄ および dpen は既知の方法に より合成した. Pr-BTB の錯体および二核錯体は、 共同研究者から提供された試料を用いた.



Scheme 1 Ligands used for Gd Mössbauer studies

Table 1155Gd Mössbauer parameters of Gd(III)complexes at 12 K

complex		δ	$e^2 q Q$	Г
		$mm s^{-1}$	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹
[GdCl ₂ (tpen)] ClO ₄	N_6Cl_2	0.61	2.37	1.43
Na[Gd(dota)H2O]·4H20	O N ₄ O ₅	0.61	3.85	1.67
[Gd(Pr-BTB) ₃](OTf) ₃	N_9	0.50	3.00	1.62
LCuGd(NO ₃) ₃	O_{10}	0.64	4.79	1.78
L'CuGd(NO ₃) ₃	O_{10}	0.62	4.82	1.54
LNiGd(NO ₃) ₃	O_{10}	0.63	4.40	1.37
L'NiGd(NO ₃) ₃	O_{10}	0.62	4.42	1.58
L"GdCe(NO ₃) ₃	N_4O_3	0.59	4.11	1.56
L"GdNd(NO ₃) ₃	N_4O_3	0.57	4.48	1.24
L"GdEu(NO3)3	N_4O_3	0.60	4.39	1.56
L"GdGd((NO ₃) ₃	N_4O_3	0.59	4.25	1.11
	O_{10}	0.65	8.80	1.14
L"DyGd(NO ₃) ₃	O_{10}	0.66	6.62	2.10
L"ErGd(NO ₃) ₃	O_{10}	0.65	5.66	1.92
L"YbGd(NO ₃) ₃	O_{10}	0.64	6.56	1.81



Fig. 3 155 Gd Mössbauer spectra of [Gd(Pr-BTB)₃](OTf)₃.



Fig. 4 Relation between isomer shift values and coordination atoms.

[結果と考察] Fig.3 に[Gd(Pr-BTB)₃](OTf)₃の¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトルを示す.Gd(III)錯体に普通 に見られるスペクトルで,四極相互作用によって分 裂したスペクトルである.¹⁵⁵Gd は I_g =3/2, I_e =5/2 の 間の遷移であるが, Q_g = 1.30×10⁻²⁴, Q_e = 0.112×10⁻²⁴ cm² と Q_g >> Q_e なので,見掛け上二重線のように見 える.解析は I_g =3/2, I_e =5/2 間の遷移として,おこ なった.得られたメスバウアーパラメータを Table 1 にまとめた.

表にはこれまでに測定したデータも合わせてまと めている. Pr-BTB および tpen の Gd(III)錯体のδの 値は 0.61 mm s⁻¹であり,8または9配位の錯体とし ては小さめの値である.また全ての配位原子が窒素 である Pr-BTB 錯体のδの値は0.50 mm s⁻¹であった. 酸素,窒素両原子が混合配位している錯体ではわず かに,窒素原子のみで配位している錯体では明らか にδの値が小さい.このことは Fig.4 がよく示して いる.以上のことから窒素原子が配位すると,δが 減少することが再確認できた.¹⁵⁵Gd では $\Delta R/R < 0$ なので,δの減少は核位置での電子密度の増加を示 している. これは d または f 電子密度の減少に由来 する遮へい効果よりも, 6s 軌道に窒素からの電子 が収容されるためと考えた方が, 自然に見える.



Fig. 5 ¹⁵⁵Gd Mössbauer spectra of L"GdLn'(NO₃)₃ and L"LnGd(NO₃)₃ at 12 K.

H₂L, H₂L', H₃L''はいずれもフェノール性酸素原子 が架橋原子として働き、二核錯体を作ることが知ら れている. H₂LやH₂L'とは遷移金属イオン M²⁺ (M= Cu, Ni)とランタノイドイオンLn³⁺ (Ln = Gd, Euなど) の二核錯体, LMLn(NO₃)₃ または L'MLn(NO₃)₃ を生 成することが報告されており、M-Ln 間に強磁性的 相互作用が存在する. また H₄L''はランタノイドイ オンのヘテロ二核錯体 L''LnLn'(NO₃), (Ln=Gd, Ln'=Ce, Nd, Eu, Gd; Ln=Dy, Er, Yb, Ln' = Gd) を生成 する. メスバウアースペクトルの測定は、これらの うち Gd を含む錯体について行った. スペクトルの 例 と し て , L''GdCe(NO₃)₃, L''GdGd(NO₃)₃, L''DyGd(NO₃)₃を Fig. 5 に示した. メスバウアーパ ラメータは Table 1 にまとめた. LMGd(NO₃)₃の δ は, 0.62~0.64 mm s⁻¹の値であり、この値は上で見たよ うに、酸素原子で配位した錯体に見られる値の範囲 に収まっている.このことは、Gd³⁺は配位子の外側 の O₄ サイトに収まっており, さらに NO₃-も配位し ていることを示唆している.同時にMは内側のN₂O₂ サイトに収まっていることも示唆される. メスバウ アースペクトルから推定されるこの構造は、結晶構

造解析の結果と一致している.またδは単核の酸素 配位の錯体と違わないことから、フェノラート部位 を介した M-Ln の相互作用は¹⁵⁵Gd メスバウアース ペクトルで検知できるほど大きくないこともわかる.

L''GdGd(NO₃)₃には, Fig. 5 に示すように, 2 種類 の Gd サイトが観測された. すなわち $\delta = 0.59, e^2 q Q =$ 4.25 mm s⁻¹のサイトA と δ = 0.65, e^2qQ = 8.80 mm s⁻¹ のサイト B である. パラメータと配位子の構造の 比較から、サイトの帰属が可能である.既に見たよ うに窒素原子が配位するとδが小さくなることから, サイト A は配位子の内側の N₄O₃ サイトに, δの値 が大きなサイト B は配位子の外側の O₆ サイトにあ り, さらに NO₃-が配位していることが推定される. L''GdLn' (NO₃)₃(Ln' = Ce, Nd, Eu)のパラメータはサ イトAに, L''LnGd(NO₃)₃ (Ln = Dy, Er, Yb)はサイト B の値に近い. これらのことから, ランタノイドイ オンがどちらのサイトを占めるかは、イオン半径に よって決まっていて,小さな重ランタノイドイオン が内側の窒素原子を含むサイトに位置し,大きな軽 ランタノイドイオンが外側の酸素配位のサイトを占 めていることがわかる. 内側のサイトの方がコンパ クトなために $e^2 q Q$ が小さくなっており, 外側のサ イトは配位子の末端側になるため構造上の歪みが誘 起されやすくなって e^2qO が大きくなっていると理 解できる.磁気測定によれば、低温では Ln-Ln'間 に強磁性的もしくは反強磁性的相互作用が存在する. メスバウアースペクトルではやや線幅が広く見える ものの,有意な磁気分裂としては観測されなかった. これは¹⁵⁵Gdの核磁気モーメントがµ_e = -0.259, µ_e = -0.525 μ_N と小さいことが一つの原因と思われる. L''ErGd(NO₃)₃の¹⁶⁶Erメスバウアースペクトルでは, 磁気緩和が観測される可能性がある.以上のように、 二核錯体の¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトルでは,金 属イオン間の相互作用については情報を得ることが できなかったが、配位環境の違いを $\delta e^2 q Q$ の値を 基に知ることができることがわかった.

(4)¹⁹⁷Au メスバウアー分光

¹⁹⁷Au スペクトルの測定は比較的容易で,これまで も多くの研究が行われてきた.われわれは,環状二 核金錯体や有機金化合物の研究に,¹⁹⁷Au メスバウ アースペクトルを用いてきた.

既にリン原子を含む環状二核金錯体について詳細 な検討を行っていたが,新たにリンをヒ素に置き換 えた錯体について,系統的な研究をすすめた (Scheme 3, 4). その課程で得られた金化合物につ いて¹⁹⁷Au メスバウアースペクトルを測定した.



Scheme 2 Reactivity of 5-methyl-substituted gold complex







Fig. 6 ¹⁹⁷Au Mössbauer spectra for **1As**, **2As**, **5As**, **6As** and **9As–12As**.

Table 2 ¹⁹⁷Au Mössbauer parameters for **1As–12As**

	oxidation	δ	Δ	А
	state	mm s ⁻¹	$mm s^{-1}$	%
1As	Au ^I	4.22	8.82	100
2As	Au ^{II}	3.04	5.20	100
3As	Au ^{II}	3.09	5.21	100
4As	Au ^{II}	3.05	5.50	100
5As	Au ^{II}	3.05	5.36	100
6As	Au^{I}	1.67	6.60	100
7As	Au^{I}	1.57	6.37	100
8As	Au^{I}	1.53	6.44	100
9As	Au^{I}	4.16	8.79	100
10As	Au^{I}	1.87	6.66	34
	Au ^{III}	4.02	4.38	66
11As	Au^{I}	1.95	6.61	47
	Au^{I}	4.15	8.66	53
12As	Au^{I}	1.77	6.54	43
	Au ^I	4.03	8.92	57

[実験]¹⁹⁷Auメスバウアー線源は,¹⁹⁷PtをJRR-4T パイプで照射して作成した.東邦大の低温メスバウ アー分光器 (Wissel 社の MDU-1200, MDV-1200, DFG-1200 からなる)を用いて,100~200 mgAu cm⁻² の吸収体厚みの試料について測定した.1回の線源 の作成で,4~5 スペクトルを測定することができ た。異性体シフトの値は,線源基準で表した。化合 物は,既報の方法により合成した.

[結果と考察] 代表的な二核金錯体の¹⁹⁷Au メスバ ウアースペクトルを Fig. 6 に示し、メスバウアーパ ラメータを Table 2 にまとめた. 一般的に¹⁹⁷Au メ スバウアースペクトルでは,δと四極分裂Δの関係 から金原子の酸化数を決めることができ(Fig. 7), それが予想と一致することを確認した. 10As のよ うに混合原子価状態も容易に識別できた.吸収強度 が Au(I)サイトよりも Au(III)サイトの方が大きいの は、他の混合原子価錯体でもしばしば見られること で、配位数の違いからくる無反跳分率の違いによる ものである. 1As と 9As のパラメータが違わないこ とは、置換基の位置による電子的な影響がないこと を示しているが、同時に置換基が存在しないときよ りもδ, Δが大きく, メチル基の電子供与性を反映し ている.同じことは、対応するリン錯体でも見られ た. Au-Au が 2.9543 Å と短く金原子間に aurophilic な相互作用があると考えられる 9As の δ や Δ は, Au-Auが 3.2510 や 3.1304 Å と長い 11As や 12As の 値と変らない. このことは, aurophilic な相互作用



Fig. 7 Plot of Δ (Q.S.) against δ (I.S.) for a series of binulcar gold complexes.

は,¹⁹⁷Au メスバウアースペクトルでは検出できな いことを示している. しかしながら As-Au-C 結合 をもつ1As, 9As, 11As-2, 12As-2のδやΔは, As-Au-X 結合を持つ 6As-8As, 10As, 11As-1, 12As-1 よりも明 らかに大きく, 配位子の電子供与能の違いを敏感に 反映することを示している. すなわち炭素のような ソフトな配位子の方が, ハロゲンのようなハードな 配位子よりも多くの電子を供与している. ビフェニ イル錯体 6As-8As は、ハロゲンが異なるだけであ る. ハロゲンの硬さからは δ や Δ は Cl < Br < I の順 になると予想されるが、実際は逆になっている.こ のことは, 配位子からの供与と配位子への逆供与の 微妙なバランスのうえに,結合が成り立っているこ とを示唆している.いっぽうで, Au(II) 錯体 2As-5As ではハロゲンによる違いは有意には見られない. こ れは、Au(II)-Au(II)相互作用が強く効いて、ハロゲ ンの違いが見えなくなっていることを示している. 最後に、ヒ素配位の錯体のδとΔは系統的に対応す るリン配位の錯体よりも小さい. これは配位原子か ら金原子への供与がヒ素の方が少なく、P-Au 結合 に比べて As-Au 結合の共有結合性が減少している ことを示している.

1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン (dppf)は、フェロセン部位の配座の自由度が高く、 架橋配位子としてもキレート配位子としても働くこ とができる.dppf が架橋した二核錯体[dppf(AuCl)₂] を用いた多核錯体の構築をめざして研究をおこなっ た. [(dppf)(AuCl)₂]と S^{2-} またはジチオール類 (HS(CH₂)_nSH; n = 2-6)の反応によって環状二核 金(I)錯体[(dppf)Au₂{S(CH₂)_nS}], [(dppf)Au₂S]を得、 その構造解析と¹⁹⁷Au メスバウアースペクトルの測 定を行なった。



Fig. 8 Crystal structures of [(dppf)Au(prdt)] (a) and [(dppf)Au(hxdt)] (b).



Fig. 9 Plot N_z against ΔN_s estimated from Mössbauer parameters

Fig. 8 に, 1,3- プロパンジチオラト錯体 [(dppf)Au₂(prdt)]と 1,6-ヘキサンジチオラト錯体 [{dppf}Au₂(hxdt)]の結晶構造を示す.いずれも Au^I 原子間をジチオラト配位子が架橋した構造であるが, [(dppf)Au₂(prdt)]では aurophilicity によって Au-Au が 3.028 Å となっている.同時に Au 周りは歪みが 大きな構造で, P-Au-S 角は 165.1°である.同様な Au-Au 相互作用は, [(dppf)Au₂S]においても見られ た. この相互作用は, 1,4-ブタンジチオラトよりも 長いジチオールでは, 見られなくなった. [{dppf}Au₂(hxdt)]では Au-Au は 7.070 Å にまで遠ざ かっていた. [{dppf}Au₂(hxdt)]では Au 周りの歪み は小さく, P-Au-S 角は 177.4 °とほぼ直線である.

Table	3	¹⁹⁷ Au	Mössbauer	parameters	of
[(dppf)Au	ı(dithio	1)]		

	dithiol	δ	Δ	$\Delta N_{ m s}$	N_z
		$mm s^{-1}$	$mm s^{-1}$		
13	(SH) ₂	2.79	7.53	0.50	0.34
14	S	2.98	7.69	0.52	0.34
15	etdt (<i>n</i> =2)	3.23	8.08	0.56	0.36
16	prdt (<i>n</i> =3)	3.41	8.05	0.58	0.36
17	budt (n=4)	3.52	8.52	0.59	0.38
18	pndt (n=5)	3.56	8.42	0.60	0.38
19	hxdt (<i>n</i> =6)	3.66	8.61	0.61	0.38



Fig. 10 Relation between ${}^{31}P{}^{1}H$ NMR chemical shifts and Mössbauer σ parameters

Table 3 にメスバウアーパラメータをまとめた。 δ と Δ は、これらの錯体でも直線関係が見られた. ジ チオールの長さが延びるにつれて少しずつ増加して いて、メチレン鎖からの電子の供与が増加している ことが確認できた. Sham の方法にしたがってパラ メータを解析し、6s、6p のポピュレーションの変化 ($\Delta N_{s}, N_{z}$)を見積もった. Au を基準とすると、6s 電子の増加は0.52 – 0.51 e、6p 電子は0.34 – 0.38 e の増加と見積もられ、Au 6s 軌道への供与の方が、 6p 軌道への供与よりも優勢であることがわかった (Fig. 9). またメスバウアーパラメータから供与さ れた電子数を見積もってみると、ホスフィン部位の ³¹P{¹H} NMR の化学シフトとよい相関が見られる. Fig. 10 には Sham らが提唱した σ パラメータ (ΔN_s と N_z の和の 1/2) と ³¹P{¹H} NMR の化学シフトの 関係を示した. 図からわかるように、³¹P NMR の化 学シフトよりもメスバウアーパラメータの方が変化 に敏感であることがわかった.

成果の公表

学術雑誌

- K. Kitadai, M. Takahashi, M. Takeda, S. K. Bhargava, M. A. Bennett, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79, 886 – 888 (2006): ¹⁹⁷Au Mössbauer spectroscopic study of binuclear cycloaurated complexes containing bridging (2-diphenylarsino-*n*methyl)phenyl (*n* = 5 and 6).
- M. Takeda, J.Wang, M. Takahashi, T. Shishido, A. Yoshikawa, A. Nakamura, *J. Alloys Comp.* 408-412, 371 – 374 (2006): ¹⁶⁶Er and ¹⁵⁵Gd Mössbauer spectroscopy of R-Rh-B (R=Er, Gd) system.
- D. B. Akolekar, S. K. Bhargava, G. Foran, M. Takahashi, J. Mol. Catal. A 238, 78 – 87 (2005): Studies on gold nanoparticles supported on iron, cobalt, manganese, and cerium oxide catalytic materials.
- A. Nakamura, H. Otobe, J. Wang, M. Takeda, J. *Phys. Chem. Solids*, 66, 356 – 363 (2005): ¹⁵⁵Gd Mössbauer spectroscopic and x-ray diffraction study of the Zr_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} (0 < x < 1.0) system.
- M. Takeda, J. Wang, T. Nishimura, K. Suzuki, T. Kitazawa, M. Takahashi, *Hyperfine Interactions.*, 156, 359 364 (2004): ¹⁵⁵Gd Mössbauer isomer shifts and quadrupole coupling constants of gadolinium complexes.
- Y. Tanabe, F. Tanaka, M. Takahashi, T. Iiyama, N. Miyajima, S. Fujisawa, E. Yasuda, *Carbon*, 42, 1555 1564 (2004): Sorption behavior of iodine vapor into piches and its stablilizing mechanisum below the melting temperature of the pitches.
- 7. J. Wang, A. Nakamura, M. Takeda, *Solid State Ionics*, **164**, 185 – 191 (2003): Structural properties of the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the Gd2O3–ZrO2 system xGdO_{1.5}(1–x)ZrO₂ with 0.18 ≤ x ≤ 0.62.

 J. Wang, H. Otobe, A. Nakamura, M. Takeda, J. Solid State Chem., 176, 105 – 110 (2003): Correlation of crystal structures with electric field gradients in the fluorite- and pyrochlore-type compounds with in the Gd₂O₃–ZrO₂ system.

国際会議講演

- K. Kitadai, M. Takahashi, M. Takeda, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (Dec. 2005): Oxidative addition reaction of binuclear cycloaurated complexes containing bridging and bidentate (2diphenylarsino-*n*-methyl)phenyl groups.
- Y. Kang, M. Takahashi, M. Takeda, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (Dec. 2005): Gold-197 Mössbauer spectra of [µ-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]digold(I) complexes with dithiolates.
- T. Ayabe, M. Takahashi, M. Takeda, 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (Dec. 2005): ¹⁵⁵Gd Mössbauer spectra of gadolinium(III) polyaminocarboxylato complexes.
- M. Takeda, J. Wang, M. Takahashi, T. Shishido, A. Yoshikawa, T. Fukuda, A. Nakamura, Rare Earth '04 in Nara, Nara (Nov. 2004). ¹⁶⁶Er Mössbauer spectroscopic study of Er–Rh–B and related systems.
- F. Casper, V. Ksenofontov, M. Takahashi, M. Takeda, C. Felser, XVIIth Workshop on Rare Earth Chemistry, Bayreuth, Germany (Dec. 2004): Substitution effects in rare earth half-Heusler compounds.

学会講演

- 綾部剛也,高橋 正,竹田満洲雄,日本化学会 第86春季年会,船橋(2006.3):4f-3d,4f-4f^{*}へ テロニ核錯体の¹⁵⁵Gdメスバウアースペクトル.
- 竹田満洲雄,2005日本放射化学会年会・第49回 放射化学討論会,金沢(2005.9):多くの核種 のメスバウアー分光による無機化合物の構造と 結合状態に関する研究.(学会賞受賞講演)
- 北代邦彦,高橋 正,竹田満洲雄, S. K. Bhargava, 2005日本放射化学会年会・第49回放射化学討論 会,金沢(2005.9):ヒ素を含む架橋配位子を

用いた環状二核金錯体の¹⁹⁷Auメスバウアースペクトル.

- 康 論基泰,高橋 正,竹田満洲雄,2005日本 放射化学会年会・第49回放射化学討論会,金沢 (2005.9):ジホスフィンとジチオールで架橋 した二核金(I)錯体の¹⁹⁷Auメスバウアースペクト ル.
- 5. 北代邦彦,高橋 正,竹田満洲雄,S.K.Bhargava, 第43回アイソトープ・放射線研究発表会,東京 (2005.7):ヒ素を含む架橋配位子を用いた環 状二核金錯体の¹⁹⁷Auメスバウアー分光法による 研究.
- 竹田満洲雄,第22回希土類討論会,大阪 (2005.5):ランタノイドとアクチノイド元素 の化学結合のメスバウアー分光法による研究.
- 綾部剛也,高橋 正,竹田満洲雄,第22回希土 類討論会,大阪(2005.5):環状ポリアミノカ ルボン酸が配位したGd錯体の合成および¹⁵⁵Gd メスバウアー分光.
- 高橋 正,竹田満洲雄,北澤孝史,川崎武志, 中田正美,佐伯正克,日本原子力学会2005年春 の年会,平塚(2005.3):メスバウアー分光法 によるアクチノイドとランタノイド錯体の化学 結合の研究.
- 綾部剛也,高橋 正,竹田満洲雄,太田俊明, 日本化学会第85春季年会,横浜(2005.3):環

状ポリアミノカルボン酸が配位したGd錯体の合成および¹⁵⁵Gdメスバウアー分光とX線分光.

- 北代邦彦,高橋 正,竹田満洲雄,S.K. Bhargava,
 S. Priver, M.A. Bennett, 2004日本放射化学会年 会・第48回放射化学討論会,東京(2004.10):
 ヒ素を含む架橋配位子を用いた環状二核金錯体 の合成と電子状態.
- 康 諭基泰,高橋 正,竹田満洲雄,2004日本 放射化学会年会・第48回放射化学討論会,東京 (2004.10):1,1'-ビスジフェニルホスフィノフ ェロセン(dppf)を骨格とする多核金錯体の合 成と¹⁹⁷Auメスバウアースペクトル.
- 12. 康 論基泰,高橋 正,竹田満洲雄,第41回理 工学における同位元素・放射線発表会,東京 (2004.7):1,1'-(ビスジフェニルホスフィノ) フェロセン(dppf)を骨格とする多核金錯体の 合成と¹⁹⁷Auメスバウアースペクトル.
- 北代邦彦,高橋 正,竹田満洲雄,S.K. Bhargava,
 S. Priver,日本化学会第84春季年会,西宮 (2003.3):ヒ素を含む架橋配位子を用いた環 状二核金錯体の合成と電子状態.

平成 17 年度終了課題

一般研究

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

宇宙空間における電子線およびプロトンが宇宙機絶縁材料におよぼす 影響に関する研究

Study for Irradiation Effect of Electron and Proton Beam in Space environment on Insulating Materials for Spacecraft

武蔵工業大学 工学部 (Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology) 田中康寛、渡邉力夫、三觜健太、籾山弘行(Y. Tanaka, R. Watanabe, K. Mitsuhashi, H. Momiyama) 宇宙航空研究開発機構(JAXA)

三宅弘晃(Akihiro Miyake)

(1) 研究の目的と意義

宇宙空間利用は国際宇宙ステーション (ISS) の建 設、衛星放送・通信の発達、さらにはナビゲーショ ンシステムの GPS 利用など、幅広くかつ身近なもの になりつつある。しかし、ひとたび太陽フレアなど が発生すると、大量の宇宙線照射により、人工衛星 などの絶縁材料、すなわち太陽電池パネルのカバー ガラスや宇宙機を覆い温度を安定化させる熱制御材 などが帯電し、放電事故を起こし、衛星自体が利用 不能になるケースが生じる。例えば、平成 15 年 10 月25日に宇宙航空研究開発機構(NASDA:現JAXA) の環境観測技術衛星(ADEOS-II)「みどり II」は、 太陽フレアの活発な活動と時期を同じくして運用異 常が発生し、ついには復旧が断念された。これは、 太陽電池パネルと衛星本体を接続するパドルハーネ スにおいて、ハーネスをカバーする絶縁材料が宇宙 放射線により帯電し、帯電した絶縁体からのハーネ ス内部への放電が引き金となって短絡事故を起こし たため、衛星本体への電極供給がストップし、制御 不能に陥ったためだと推測されている。この事故の 原因としては、衛星の設計自体にも問題があった可 能性が指摘されているが、故障の契機となったのは、 宇宙放射線による絶縁材料の帯電現象であると考え られていることより、宇宙機を活用した安定したシ ステムを運営するためには、高エネルギー宇宙放射 線と絶縁材料の相互作用を計測する技術が必要不可 欠である。また、宇宙空間に関するミッションは、 スペースシャトルや ISS などの比較的低軌道の宇宙 機から、比較的高エネルギーの粒子線が存在する静 止軌道、さらには衛星探査や惑星探査のための外宇 宙へとその関心が高まっており、今後は、高エネル ギーの粒子線と材料の相互作用に注目が集まること は明らかである。静止軌道衛星などの高軌道では数 MeV 程度の比較的高エネルギーの粒子線が対象と

なるので、原研の照射施設が必要となる。したがっ て、本研究において電子線を模擬した電子やプロト ンを照射した絶縁材料中の電荷分布測定装置の開発 が必要不可欠である。宇宙空間における人工衛星な どの宇宙機が、電子や陽子などの高エネルギー線に 曝された場合、宇宙機を構成している絶縁材料内部 に電荷が蓄積し、帯電する。この帯電現象を解明す るための基礎研究として、数 MeV 程度の比較的高 エネルギーの電子や陽子が照射された絶縁体中に蓄 積する電荷分布を計測するシステムを開発すること を本研究の第一の目的とする。さらに、高エネルギ 一電子線が照射された絶縁材料中では、電子線照射 により材料の温度が上昇し、材料に熱的損傷を与え る可能性があるが、電子線照射により発生する熱の 伝搬機構などは、詳細検討された例が少ない。そこ で、感温液晶を用いた熱分布測定システムを開発し、 上述した電荷分布測定装置とあわせて分布測定する ことにより、電子の挙動と熱の発生を解析するシス テムを開発することを第二の目的とする。

(2) 研究手法と主な計測例

(2-1) 電荷分布測定システム

我々の研究では、荷電粒子が照射されている絶縁材 料中の電荷分布を測定できる装置を開発することを 目的としている。その第一段階として、電子線を照 射中に試料内部の電荷分布を測定できる装置の開発 を行ってきたが、電子線に数+keV~数 MeV までの エネルギーを有する電子線照射下で、試料に蓄積す る電荷分布を測定できる測定装置を開発した。開発 した測定装置を使って、試料にプロトン照射中の電 荷分布測定を行うことが今回の実験の目的である。

図 2-1-1 に我々がパルス静電応力 (PEA: Pulsed Electro-acoustic) 法[1]と呼んでいる測定方法の原理 の概略図を示す。

使用装置:日本原子力研究開発機構 高崎研究所、1号加速器およびタンデム加速器 研究分野:誘電・絶縁材料、電荷分布計測



この手法では、電荷が蓄積している試料に数 ns~ 数十 ns 程度のきわめて幅の狭い高電圧パルスを印 加する。電荷には電界による静電応力を受けて、微 小に変位し圧力波を発生する。発生した圧力波は試 料中や電極を伝搬して、電極背後に設置された圧電 素子により観測される。発生する圧力波は電荷量に 比例し、また、パルス電圧印加時から圧力波が圧電 素子に到達するまでの時間は、伝搬する距離に比例 するので、圧電素子の経時変化を観測することによ り、試料内部の電荷分布を計測することが出来る。 この PEA 法では、試料を設置する部分と計測用の圧 電素子を設置する部分が電気的なシールドにより分 離されているので、試料中で電磁ノイズをともなう 絶縁破壊などが発生しても継続して測定が可能であ ることが特徴である[1]。

図 2-1-2 は、日本原子力研究所、高崎研究所 1 号 加速器により電子線を試料に照射しながら、試料中 の電荷分布を計測するために開発した PEA 測定装 置の概略を示している。この装置が通常の PEA 装置 と異なる点は、電極上部に電子線照射用の照射窓が 設けられている点である。

電子線照射中の試料内部の電荷分布を測定するこ とが可能になった。今後はこの装置を用いることに より、宇宙機に使用する材料を評価することが可能 である。

今回の実験ではこの装置をプロトン照射した試料

中の電荷分布測定に適用した。測定試料に石英ガラ ス(旭硝子製)および高分子材料である PMMA(ポリ メタクリル酸メチル:アクリル樹脂)を用いた。これ らの材料は衛星に直接使用はされていないが、PEA 法において測定経験が豊富な材料であるため、本研 究を進めていく上での基本データを取得するために 用いた。試料の厚さは全て 1mm である。また各試 料とも、照射面に AI 蒸着を施しているものと施して いない物の2種を用いた。プロトン照射は真空下で 行い、照射条件は、加速電圧をそれぞれ 1, 3, 6 MV とし、電流密度 3.3nA/cm²、照射時間 30 分とした。 Al 蒸着試料においてはその蒸着面を設置した状態 でプロトン照射を行った。照射 2 時間(冷却時間)後 に照射チャンバーから取り出し PEA 法により材料 内部の帯電分布測定を行った。また、Al 蒸着石英に 関してはプロトン照射中の内部帯電計測を 1MeV に おいて行った。照射装置に日本原子力研究所高崎研 究所 3MV タンデム加速器を用いた。

石英ガラスと PMMA の内部帯電分布測定結果を それぞれ図 2-1-3 に示す。同図(a)、(b)、(c)より PMMA(蒸着あり・無し)、石英ガラス(蒸着無し)と もに試料内に正電荷の蓄積が観察された。しかしな がら、同図よりすべてのエネルギーにおいて、石英 ガラス(蒸着なし)では正イオンであるプロトンを照 射しているにもかかわらず、試料内に正電荷蓄積は 観察されなかった。

同図中に示した PMMA 内の正電荷のピーク位置 は、1,3,6 MeV において、それぞれ 22,94,432 µm であり、石英ガラスでは 25,72,234 µm であった。 プロトンの飛程については、シミュレーションによ る計算が行われており、IRACM (日本原子力研究所 開発の放射能・線量等の評価シミュレーション[2-4]) を用いて算出したプロトン飛程値は表 2-1 のように なる。実験で得られた正電荷のピーク位置と比較す ると、差が約 8%以内でほぼ一致しており、観察さ れた正電荷信号は照射により試料内に進入し、エネ ルギーを失ってトラップされたプロトンが観察され たものと考えられる。

表 2-1-1 正電荷のピーク位置とシミュレーション (IRACM)による飛程の比較

照射エネルギー		1 [MeV]	3 [MeV]	6 [MeV]
PMMA	実験	22 µm	94 µm	432 µm
	IRACM	20	124	412
石英	実験	25	75	255
ガラス	IRACM	20	72	234



図 2-1-3 プロトン照射試料中の電荷分布測定結果

次に、プロトン照射中の内部帯電計測を試みた。 照射条件は、プロトンの照射エネルギーは1MeV で、 電流密度 3.3nA/cm²、照射時間 30 分とした。試料内 の電荷分布の経時変化を図 2-1-4 に示す。図の縦軸 は測定時間の経過、横軸は試料の厚さ方向の位置を 示す。また、図中右に示したカラーバーは帯電量を 示すスケールであり、正帯電を暖色系、負帯電を寒 色系、無帯電を緑色で示している。またプロトンの 照射は、図中赤線(測定開始 480 秒後)から開始し、 白線(測定開始 2280 秒後)で照射を終了している。試 料は、蒸着電極を設置した石英ガラスである。図 2-1-4より、プロトン照射中にも図4に示した照射後 の結果と同様に正帯電は観察されない。すなわち、 Al 電極を蒸着した石英ガラスにプロトン照射する と、正電荷が試料内に蓄積しないことが分かる。な お、この原因については今後、引き続き検討する予 定である。

今回の実験により、PEA 測定装置を用いてプロトン照射しながら電荷分布を測定できることが確認できた。今後は、さらに電荷分布を精度よく計測できるように、システムを改良する必要がある。



図 2-1-4 プロトン照射下における石英ガラス中 の電荷分布の経時変化

(2-2) 感温液晶を用いた温度分布計測システム

図 2-2-1 に示すように、コレステリック液晶は分 子の配向が一定である層が重なり合う際に、空間配 列に緩やかな歪みをともなう。そのため、分子の配 向方向を表すディレクタはらせんを描く。この配向 が 180 度回転して再び重なるまでの層の厚さをピッ チ(p)と呼び、p は熱によって変化する。また、図 2-2-2 に示すように、液晶膜に対して一定の角度 ¢ で入射 する光が同一ディレクタの各層で反射される場合、 反射角 ¢ を固定すれば、一定の波長 λを有する光が強 調され観測される。その際、この液晶層に対して入 射角 ¢、反射角 ¢、反射光の波長 λ、液晶の屈折率 n、 およびピッチ p の間には式(1)の関係が成り立つ[5]。



図 2-2-1 コレステリック液晶の分子配向



図 2-2-2 コレステリック液晶による光の反射





図 2-2-4 エポキシ樹脂試料内部の温度緩和

図 2-2-2 より ¢ を一定に保って、白色光を入射し 一定角 ¢ の反射光を観測すると、熱に応じて p が変 化し、式(1)を満たした波長 λの反射光が観測される。 すなわち、反射される可視光の色により p に比例し た温度を測定することができる。今回の実験では、 図 2-2-3 に示すように、ユリア樹脂やゼラチンでマ イクロカプセル化した感温液晶を使用する。なお、 このカプセルの直径は 20~30µm である。また、この カプセルをエポキシ樹脂に重量比 0.1%で混合した ものを試料として用いた。

前述した感温液晶マイクロカプセルを、エポキシ 樹脂内部に均一に分散させて試料を作った。この試 料により、温度分布観測が可能か否かを確認する。 この試料を温水に入れて十分温めた後、温水から取 り出し、温度緩和させ、側面からスリット光を照射 したときの感温液晶の断面的な反応を図 2-2-4 に示 す。本紙面では白黒なのでこの図より判断はできな いが、実際には温度の低い試料外側は赤色に、温度 の高い試料内部は青色に反応している。すなわち、 試料の色は温度分布を反映していると考えられるの で、この試料を用いて電子線照射下における試料内 部の断面的な温度分布を観測することとした。

温度分布測定装置の上面図と側面図を図5に示す。 測定試料の両側面から白色光を入射し、上面から高 エネルギー電子線を照射する。その際、正面に設置 した CCD カメラにより、試料内部の断面的な感温 液晶の色の変化を撮影する。試料寸法は 30mm× 30mm×10mm であり、電子線照射条件は、加速エネ ルギーを 1.0, 1.5, 2.0MeV と変化させ、電流密度 130 nA/cm²、照射時間 300 秒でそれぞれ大気中での照射 を行った。試料内部の感温液晶の変化の画像をそれ ぞれ図 2-2-6, 7, 8 に示す。なお、図中 300 秒までは 電子線照射中であり、それ以降は照射終了後の結果 を示している。また、照射室内温度は 17℃である。

図 2-2-6 より、電子線の照射開始約 120 秒後に、 試料上部で感温液晶が変色していることが確認でき る。なお、電子線照射60秒後にも試料内の色が変化 しているように見えるが、これは電子線による着色 であり、電子線照射後でも恒久的に観測される変化 である。時間が経過すると感温液晶の変色領域は下 方へ拡がり、照射終了後、変色領域が減少していく 様子がわかる。つまり、電子線照射によって試料内 部で発生した熱が伝搬し、照射終了後は試料内の熱 が拡散し、試料周辺部から空気中へ放出される過程 を視覚的に表示できていると考えられる。熱の発生 は、加速された電荷が持つ運動エネルギーが試料内 部で熱エネルギーに変換されることが原因であると 考えられる。一方、電子の加速エネルギーを1.5,2.0 MeV と増加させると電子の注入深さが大きくなる。 実験結果では加速エネルギーの増加にともなって感 温液晶が変色する領域が拡がっていることがわかる。



 照射前
 0秒
照射開始
 60秒

 120秒
 180秒
 240秒

 120秒
 180秒
 240秒

 300秒
照射終了
 310秒
 320秒

 330秒
 340秒
 350秒

図 2-2-6 1.0 MeV の電子線照射による感温液晶の変化



(2-3) 温度変化と電荷分布

前項の実験で用いた試料と同様の、感温液晶を混 合したエポキシ樹脂試料に、1.0, 1.5, 2.0MeVの加速 エネルギーの電子線を照射し、PEA法により電荷分 布を測定した結果を図 2-3-1, 2, 3 にそれぞれ示す。 また、得られた電荷分布と感温液晶システムで観測 した画像とを比較した。ここでは、電子線を照射し て感温液晶の変化が最初に確認できた際の画像と、 同じ時間に得られた電荷分布を比較している。具体 的には、加速エネルギー1.0, 1.5, 2.0MeV において電 荷分布と比較した実験結果の照射開始からの時間は、 それぞれ電子線照射開始約 120, 70, 70 秒である。

図 10(b)より、加速エネルギー1.0MeV のとき電 荷蓄積のピーク位置は 2.5mm であるのに対して、同 図(a)で示された感温液晶の反応領域は照射面から 1.6mm である。同様に、図 2-3-2,3より、加速エネ ルギー1.5,2.0MeV のとき、電荷蓄積ピーク位置はそ れぞれ 4.2mm,5.5mm であり、反応領域は3.0mm, 3.7mm であった。今回の実験では、電荷の蓄積する ピーク位置と、温度の上昇している領域に差が生じ ていたことがわかった。



図 2-3-1 1.0 MeV の電子線照射による 120 秒後の 温度分布と電荷分布



Position [mm]

図 2-3-2.1.5 MeV の電子線照射による 70 秒後の 温度分布と電荷分布



図 2-3-3. 2.0 MeV の電子線照射による 70 秒後の 温度分布と電荷分布

- (3)本研究に関する評価と今後の方針
- (3-1) プロトン照射試料の電荷分布測定

プロトン線照した試料について、照射後の電荷分 布を、PEA法を用いて測定することができたが、プ ロトン照射中の電荷分布計測のデータにまだ信頼性 が低いので、今後、照射中の電荷分布計測を制度よ く行うための若干の装置の改良が必要であると思わ れる。

(3-2) 感温液晶を用いた温度分布計測システム

感温液晶を用いた温度分布測定システムにより、 電子線照射中の反応領域の変化を観測することがで きた。正確な温度分布への校正手法が未だ確立され ていない。電子線照射試料における、感温液晶によ る散乱光の色変化を観測することはできたが、この 色分布がどのような温度に対応しているかを正確に 算出するために、画像処理などを用いた温度構成方 法を考案して、正確な温度分布を計測した後に、シ ミュレーションなどにより、熱の発生、伝播機構を 明らかにする必要がある。

参考文献

- [1] Y. Li, M. Yasuda and T. Takada : Pulsed Electroacoustic Method for Measurement of Charge Accumulation in Solid Dielectrics, Trans. DEL, Vol. 1, No. 2, pp. 188-198 (1994).
- [2] 田中進、福田光宏、西村浩一、渡辺博正、山野直樹: JAERI-Data/Code 97-019 "IARACM :イオン及び中性子に よる生成放射能の計算コードシステム"(1997).
- [3] Tanaka S., Fukuda M., Nishimura K., Hosono M., Watanabe H. and Yamano N.: "The IRAC Code System to Calculate Activation and Transmutation in the TIARA Facility", J. Nucl. Sci. Technol. Suppl. 1, 840 (2000).
- [4] Yamano N., Fukuda M. and Tanaka S.: "Isotope Production Cross Section Library for Use of Transmutation Calculation in the IRAC Code System for the TIARA Facility", J. Nucl. Sci. Technol. Suppl. 1, 718 (2000).
- [5] 中田一郎、堀文一、向尾昭夫: 1992 年 液晶入門 4-8,26-28

成果の公表

- Y. Tanaka, F. Fukuyoshi, N. Osawa, H. Miyake, T. Takada, R. Watanabe and N. Tomita, "Acoustic Measurement Techniques for Bulk Charge Distribution in Dielectrics irradiated by Electron Beam", Proc. 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, (8th ICSD), Vol. 1, pp. 940-943, 2004 (July at Toulouse, France)
- Y. Tanaka, Y. Usui, K. Umemura, T. Takada, R. Watanabe and N. Tomita, "Optical Measurement Techniques for Surface and Bulk Charge

Distribution", Proc. 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, (8th ICSD), Vol. 1, pp. 201-204, 2004 (July at Toulouse, France)

- 三宅弘晃、田中康寛、高田達雄、「プロトン照射 絶縁材料の正電荷蓄積」、平成17年電気学会全国 大会、2-010、p.13(平成17年)
- 三觜健太、臼井悠輔、吉田憲平、田中康寛、高田 達雄、渡邉力夫、冨田信之、室岡義広、「Kerr 効 果と PEA 法を用いた同時電荷分布計測装置の開 発」、平成17年電気学会全国大会、2-011、p.14 (平成17年)
- T. Takada and Y. Tanaka, "Pulse Acoustic Technology for Measurement of Charge Distribution in Dielectric Materials for Spacecraft", Proc. 9th Spacecraft Charging Technology Conference (April, 2005 at Tsukuba, Japan)
- K. Mitsuhashi, Y. Usui, K. Yoshida, Y. Tanaka, T. Takada, R. Watanabe, N. Tomita and R. Liu, "Development of Optical Measurement System for Internal Charge Distribution in Insulating Materials", Proc. 9th Spacecraft Charging Technology Conference (April, 2005 at Tsukuba, Japan)
- 7) H. Miyake, Y. Tanaka, T. Takada and R. Liu, "Characteristics of Charge Accumulation in Glass Materials under Electron Beam Irradiation", Proc. International Symposium on Electrical Insulating Materials 2005, Vol. 1, B1-2, pp.49-52 (June, Kitakyushu, Japan)
- 8) H. MIyake, Y. Tanaka, T. Takada and R. Liu, "A New Method for Determination of Trap Energy Depth from PEA Measurement Alone", Proc. 14th International Symposium on High Voltage Engineering, H-49, (August, Beijing, R.P. China)
- 9)田中康寛、「絶縁材料研究の宇宙環境への応用」、
 電気学会、誘電・絶縁材料研究会資料、DEI-06-43、
 pp. 35-40(平成 18 年 3 月)
- 10) 三觜健太, 籾山弘行, 田中康寛, 松井康平, 高 田達雄, 鈴木敬久, 福永香, 「感温液晶を用いた 電子線照射下における高分子絶縁材料内部の温 度分布測定システムの開発」、平成 18 年電気学会 全国大会、1-119、p. 147(平成 18 年)

陽電子消滅法による原子炉圧力容器鋼およびそのモデル合金などの 電子線照射欠陥の研究

Study of electron irradiation defects in nuclear reactor pressure vessel steels and their model alloys by positron annihilation measurements

東北大学 金属材料研究所 長谷川雅幸、永井康介、唐政、井上耕治、畠山賢彦、 外山健、片岡弘康、細田裕司、伊藤泰弘、津戸昭良

Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

本研究は、主として陽電子消滅法を用いて、電子 線照射損傷の基礎過程を調べることを目的とする。

よく知られているように、正の電荷を持つ陽電子 は、正イオンの抜けた空孔型欠陥(空孔や空孔集合 体)に敏感に捕獲され、その情報を与えてくれる。 最近我々は、陽電子が空孔型欠陥だけでなく、空孔 型欠陥を含まないある種の微小析出物(「陽電子親和 性」析出物)も敏感に検出できることを発見し、照 射によって生ずる空孔のみならず、照射誘起析出物 も陽電子消滅法で詳細に研究できることを明らかに した。

陽電子消滅法としては、従来から用いられてきた 陽電子寿命法がある。この方法は、空孔型欠陥のサ イズ(単空孔、空孔集合体)や、その(相対的な) 数密度に関する情報が得られる。我々は、陽電子寿 命法に加えて、同時計数ドップラー広がり法を用い た。この方法は、陽電子消滅時に放出される2本の γ線のドップラー広がりを同時に測定することによ って、内殻電子の高運動量成分の分布を調べ、陽電 子がいる位置での元素を同定(内殻電子状態は元素 固有)するものである。これによって、空孔型欠陥 のサイズだけでなく、空孔-不純物複合体の同定や、 陽電子親和性析出物の原子・電子構造、構成元素の 分析も可能になった。

本研究で調べた対象物質は多岐にわたるが、本報 告書では、原子炉圧力容器鋼モデル合金と硼素酸化 物ガラスの電子線照射欠陥に絞って報告する。欠陥 を導入するために、原研機構高崎の1号および2号 加速器を用いて、電子線照射を液体窒素温度で行っ た。

原子炉圧力容器鋼モデル合金では、原子炉圧力容 器鋼の照射脆化のメカニズムの解明を念頭に、圧力 容器鋼に含まれる不純物・添加元素を含んだ2元系 合金を電子線照射し、空孔-不純物(添加元素)複 合体の形成を調べた。

ガラス中の照射欠陥は、高レベル放射性廃棄物ガ

ラス固化体の重要課題である放射性核種の安定閉じ 込めにとって、そのメカニズムを解明することは重 要である。放射性廃棄物ガラス固化体の基本酸化物 の1つである硼素酸化物(B2O3)ガラスの照射欠陥 について、陽電子消滅および電子スピン共鳴法によ って調べた。

2. 原子炉圧力容器鋼中の空孔・不純物複合体の移 動および結合エネルギーの測定

本研究は、原子炉圧力容器鋼中に含まれる不純 物・添加元素と空孔の複合体を、陽電子消滅法、特 に空孔サイトの元素分析ができる同時計数ドップラ 一広がり法と陽電子寿命法を用いて検出し、複合体 のFe中での移動および結合エネルギーを直接求め ることを目的とする。低温(液体窒素温度)電子線 照射試料は、温度を上げることなく、液体窒素温度 を保持したまま試料ホルダーへ装着し、空孔の焼鈍 挙動を詳細に調べることによって、複合体が動き出 す温度を測定し、移動および結合エネルギーを評価 した。

2-1 純 Fe の低温電子線照射

2元系合金の前に、まず純Feの照射後等時(20 分)焼鈍回復挙動(100K~450K)の結果について 述べる。図1に陽電子寿命の結果を示す。陽電子寿 命スペクトルは、250K以下では2成分、400K以上 では完全に照射前の状態に回復しており1成分でよ く解析できた。空孔への捕獲を示す長寿命成分(τ_2) は、100K~230Kの温度領域で175ps程度であり、 単空孔(V₁)に対応している。すなわち、230K以下 では空孔は動かないことを示している。240K以上で は完全に回復するまで、 τ_2 は280ps程度となる。こ れは空孔クラスターV9程度に相当する。240Kがステ ージIIIと呼ばれ、空孔が動いて空孔同士が結合して クラスターを作り安定化することを示している。

1号および2号加速器(高崎)、陽電子消滅法による照射欠陥の解析

また、長寿命成分の強度I₂をみると、240K付近で 減少している。これは、上述のように、空孔の一部 は結合して空孔クラスターを作るが、その他はシン クで消滅するためである。注目すべきは、空孔が動 く温度よりも低温(100K~200K)でI₂が大きく減 少していることである。これは、格子間原子、格子 間原子クラスターの移動によってその一部が空孔と 再結合し空孔を消滅させる過程を示す。



図1:電子線照射した純Feの陽電子寿命の等時焼 鈍回復挙動。

100K~200Kの温度領域を、より精度よく調べる ために、図2(a)にCDB測定で得られたS-W相関、図 2(b)にS,Wパラメータの等時焼鈍回復を示す。試料 が純Feなので、S-W相関は照射直後の点から照射前 の点に向かって、直線上を移動している(図2(a))。 S(W)パラメータは、まず 100K~150Kで一度減少

(増加)し、次に170K~200Kで再び減少(増加) している。これらはそれぞれ、過去に電気抵抗測定 により報告されているステージID, Eおよびステージ IIによく対応している。前者は、はじき出し損傷に よってできた格子間原子が移動して空孔と再結合す る過程、後者は、ステージIの後にできた小さな格子 間原子集合体が移動して空孔と再結合したり、さら に大きな格子間原子集合体を形成する過程である。

2-2 Fe-0.05wt%Cu 合金の低温電子線照射

2-1の純Feの結果をふまえて、Fe^{-0.05wt%Cu} 合金の等時焼鈍回復挙動(100K~600K)の結果を 述べる。図3に陽電子寿命の結果(赤)を示す。比 較のため、純Feの結果(黒)も示す。陽電子寿命ス ペクトルは、500K以下では2成分、550K以上では 1成分でよく解析できた。空孔への捕獲を示す長寿 命成分(τ_2)は、2成分解析ができた全温度領域で 175ps程度であり、単空孔(V₁)に対応している。

まず、100K~200Kでは、長寿命成分の強度が若



図2:(a) 電子線照射した純 Fe に対する S-W 相 関の焼鈍回復挙動と、(b) S, W パラメータの焼鈍 回復挙動。

干減少するが、純 Fe の場合と比べると減少がかな り抑制されていることがわかる。これは、格子間原 子、あるいはその集合体の移動が、Cu 原子によっ て抑制されていることを示している。Fe 原子よりも 原子サイズが大きい Cu 原子は、従来、格子間原子 との相互作用は考えられていなかった。しかしなが ら、本研究の結果、実は相互作用があり、空孔メカ ニズムだけではなく、例えば混合ダンベルの形で Cu 原子が移動する、という可能性が初めて見いだされ た。原子炉圧力容器鋼の照射脆化で問題となる Cu の照射促進析出過程を考慮する上で、格子間原子も 重要である可能性が示された。

次に、240K以上の温度領域では、τ2は 175ps程 度のままである。純Feとは大きく異なり、空孔集合 体は形成せず単空孔のままであることがわかる。こ れは、空孔が移動しても、シンクで空孔が消滅する 前に、空孔-Cu複合体を形成し、安定化して動きに くくなることによる。空孔-Cu複合体についての議 論は、CDBの結果の部分でおこなう。550K以上で はもはや陽電子寿命は2成分には解析されないが、



図3:電子線照射した Fe-0.05wt%Cu の陽電子寿 命の等時焼鈍回復挙動。

照射前のバルクの寿命よりも 5ps程度長い。これは Cu原子が原因で、純Feの場合に比べて転位が多量に 生成した可能性を示唆するが、詳細は今後の課題で ある。

図4に CDB 比率曲線の一部を示す。低運動領域 の増大と高運動量領域の低下はどの曲線についても 見られた。これは陽電子が空孔型欠陥に捕獲された ことを示している(Sパラメータの増加とWパラメ ータの減少に対応する)。しかし、Cuに特有の幅の 広いピークは見られなかった。これは、電子線の照 射量が少ない(フレンケル対生成が数+ppm 程度) ために、空孔濃度が低く、検出できなかったと考え られる。照射量を増やせば比率曲線にピークが観察 できると考えられる。

図 5 (a)に CDB 測定で得られた S-W 相関、図 5 (b)



図4:電子線照射した Fe-0.05wt%Cu に対する CDB 比率曲線の焼鈍挙動。

に S, W パラメータの等時焼鈍回復を示す。図4の 比率曲線から予想されるとおり、S-W 相関は照射直 後から照射前の点に向けてほぼ直線上を移動してい るが、300K~330K 付近のみ直線からはずれ、直線 の上方に移動している。これが僅かな Cu の信号と 考えられる。図5(a)のSパラメータの変化を詳しく 見ると、まず、100K~170K で一度減少し、次に 220K~250Kの焼鈍で再び減少する。2度目の減少 がステージ III での空孔の移動に対応する。



図 5 : (a) 電子線照射した Fe-0.05wt%Cu に対する S-W 相関の焼鈍回復挙動と、(b) S, W パラメータ の焼鈍回復挙動。

純Feの場合と異なり、空孔集合体を作らないので(陽電子寿命より)、空孔-Cu複合体を形成し安定 化していると考えられる。300Kになると、空孔-Cu 複合体も解離し、より安定と考えられる空孔-Cu2等 が生成していると思われる。300Kを空孔-Cu複合体 が解離する温度と考えると、空孔-Cu複合体の結合 エネルギーはおよそ 0.4eV程度と見積もられる。こ の値は従来考えられている値(0.1~0.2eV)に比べると大きいが、Cuの析出過程が非常に早いことを説明するには、結合エネルギーが大きい方がよい。

3. B2O3ガラス中の照射欠陥

高レベル放射性廃棄物の最終処分として、ガラス 固化体化し 1000 年間程度以上健全に保つことが検 討されている。ガラス固化体は、その内部の高レベ ル放射性核種からの放射線(アルファ、ベータ、ガ ンマ線、中性子)を受けることになる。ガラス固化 体中の放射性核種は、SiO2やB2O3から構成されるネ ットワーク構造の揺らぎである構造空隙に閉じ込め られていると考えられる。長期間には原子はじき出 しに由来する照射欠陥や構造変化が生じ、ガラス中 の放射性核種の安定閉じ込めやガラス固化体の安定 性に影響が出る恐れがある。このため、長期間の照 射によってガラス固化体にどのような照射欠陥、構 造変化が起こっているかを原子スケールで理解、評 価することが重要となる。ところで放射性廃棄物ガ ラス固化体の模擬ガラスは非常に多くの酸化物成分 を含有し複雑な構造である。その照射効果を理解す るためには、SiO₂、B₂O₃、Na₂O等の基本酸化物(ホ スト成分)から構成される単純な1成分もしくは2 成分モデルガラスについての基礎的理解が必要不可 欠である。本研究では、100%B2O3からなるモデル ガラスを作製し、空孔型欠陥に敏感な陽電子消滅法 および常磁性欠陥に敏感な電子スピン共鳴

(Electron Spin Resonance:ESR) 法を併用して、 電子線照射欠陥について調べることを目的とする。

100%B₂O₃モデルガラスに室温(<200°C)で電子 線照射(エネルギー:3MeV、フルエンス:1× 10¹⁸e/cm²)した結果、ESR信号は観測できなかった。 また陽電子消滅寿命スペクトルも照射前後でほとん ど変化がみられなかった。

液体窒素温度(77K)で電子線照射(エネルギー: 2.5MeV、フルエンス: 9×10^{17} e/cm²)したB₂O₃ガ ラスのESRスペクトル(照射したままおよび 120K ~360K、30分等時焼鈍後)を図6に示す。照射試 料を液体窒素温度に保持したまま試料ホルダーへ装 着し、80Kで測定を行った。低温(77K)で電子線 照射した場合には照射欠陥成分によるESR信号が 観測できた。370Kの焼鈍後、照射欠陥によるESR 信号は観測できなくなった。図7に照射欠陥に由来 するESR-Active全スピン濃度の焼鈍温度依存性を 示す。スピン量の定量は、あらかじめスピン量の分 かっている標準試料(テンポール(C₅H₁₈NO₂)をベ ンゼン溶液に溶かしたもの)を用いてその信号強度 と比較することによって行った。

 B_2O_3 ガラスにおいて、室温(< 200℃)電子線照 射ではESR信号が観測されず、低温(77K)電子線 照射では図6のような信号が観測された。図7に示 すように、室温よりもかなり低い 150K付近から常



図 6:電子線照射したB₂O₃ガラスのESRスペクト ルの等時焼鈍挙動。



図 7:電子線照射したB₂O₃ガラスの全スピン濃度の 焼鈍温度依存性。

磁性欠陥の回復が始まり、スピン濃度が減少してい ることがわかる。そして 370Kで焼鈍するとESR信 号は観測されなくなる。このことから、室温電子線 照射でESR信号が観測できなかったのは、照射によ って常磁性欠陥が生成するが、照射によって 200℃ 近くにまで試料温度が上昇し、欠陥回復に十分な温 度であるため、その場で欠陥が回復するためである と考えられる。SiO₂ガラスの照射欠陥の回復温度が 700~800℃程度であることに比べると、B₂O₃ガラ スではかなり低い温度で照射欠陥が回復することが わかる。

低温電子線照射したままの状態で観測された ESRスペクトルの形状は、Grisom [J. Non-Cryst. Solids, 149 (1992) 137.]によって光ファイバー材 (コア:100%SiO₂、クラッド:25%B₂O₃-75%SiO₂) で観測された"five-line-plus-shoulder"のESRスペ クトル形状に良く似ている。従って本研究で観測さ れた欠陥は主として光ファイバー材と同様に Boron-Oxygen Hole Center (BOHC) $=B-O \cdot$

(ここで "="は2つの酸素原子との結合を、"・" は不対電子を表す。)であると思われる。

ESR が BOHC のみの常磁性欠陥を検出している のであれば、焼鈍回復の過程でスペクトルの波形は 変化せず、強度だけが減少していくはずであるが、 図8に代表的な焼鈍温度でのスペクトルの拡大図を 示すように、焼鈍温度によってスペクトルの形状が 変化していることがわかる。つまり BOHC 以外の 常磁性欠陥成分が存在することがわかる。例えば、 300KのESR スペクトルを、照射したままの状態と 340K のスペクトルの重ね合わせで表現すると図 9 のようになり、300K のスペクトルの形をかなり再 現していることがわかる。おそらく、BOHC 以外の 欠陥成分による ESR スペクトルは340Kのスペクト ルのような形をしているものと考えられる。照射し たままの状態の ESR スペクトルが BOHC のみのス ペクトルで、焼鈍によって 340K のような ESR スペ クトルを持つ欠陥が出現するのか、それとも照射し たままの状態にその成分が少量ではあるが存在する のかは今後詳しく解析する必要がある。



図 8: 電子線照射したB₂O₃ガラスの代表的焼鈍温 度でのESRスペクトル。

陽電子寿命3成分解析結果を図10に示す。低温 照射の場合、照射によって陽電子と電子の束縛状態 であるポジトロニウムの強度I₃が減少しポジトロニ ウムを形成せずに陽電子が電子と対消滅する成分の 強度I₂が増加している。これは陽電子が照射欠陥に 捕獲され、ポジトロニウム形成が抑制された結果と 考えられる。照射により減少した長寿命成分の強度 I₃は焼鈍温度とともに徐々に未照射の強度へ戻って いく。長寿命τ₃に変化がない。平均寿命は焼鈍温度 の上昇とともに徐々に未照射の値へ近づいていく。 360K付近でほとんど未照射の状態に回復する。陽電 子寿命スペクトルの回復挙動はESRスペクトルの 回復挙動とは異なり、照射直後から回復が始まって



図 9:電子線照射したB₂O₃ガラスの 300K焼鈍後の ESRスペクトルと、As-irradと 340Kによる合成ス ペクトルとの比較。



図 10:電子線照射したB₂O₃ガラスの陽電子寿命 3 成分解析結果。

いる。おそらく陽電子はESRでは検出できない反磁 性の空孔型欠陥を検出と思われる。今後再測定を行 い詳しく検証する

B₂O₃ガラス中のオルソポジトロニウムの寿命 τ₃ (=1.7ns)は、室温および低温電子線照射によって、 寿命値に変化がほとんどなかった。ガラス中のオル ソポジトロニウムの寿命は、ガラスの構造空隙の寸 法に敏感である。その寿命が照射前後で変化がほとんどないことは、照射によって空隙寸法の変化は起きていないことを示している。

4. 今後の方針

原子炉圧力容器鋼に関しては、3元系以上のモデ ル合金に陽電子消滅法を適用する。例えば、原子炉 圧力容器鋼には Mn が含まれており、照射脆化に影 響を及ぼすといわれているが、その詳細は不明な部 分も多い。Mn の添加効果の基礎的理解を深めるた めにも、Fe-Cu に Mn を添加した試料について、Cu 析出や空孔-Cu 複合体に及ぼす Mn の添加効果につ いて調べる。さらに、陽電子消滅の結果を、3次元 アトムプローブと比較し、より詳細な照射誘起析出 物の解析を行い、脆化機構を明らかにする。

ガラスに関しては、SiO₂とB₂O₃の組成割合を変化 させた2成分系SiO₂-B₂O₃モデルガラスについて、 空孔型欠陥に敏感な陽電子消滅法および常磁性欠陥 に敏感な電子スピン共鳴法を併用して、電子線照射 欠陥について、その形成過程や組成依存性を調べる。

半導体に関しては、Si や SiGe などについて(単) 空孔が動く温度以下である液体窒素温度での電子線 照射を行い、100K 程度の低温から陽電子消滅の焼 鈍実験を行う予定である。

5. 成果の公表

本研究の成果は、以下の通りに公表した。

5-1 学術誌

- T. Onitsuka, M. Takenaka, H. Abe, E. Kuramoto, H. Ohkubo, Y. Nagai, M. Hasegawa: Mater. Sci. Forum 445-446 (2004) 168-170, "Irradiation-Enhanced Cu-Precipitation in Fe-Cu Alloys Studied by Positron Annihilation Spectroscopy and Electrical Resistivity Measurement".
- 2) T. Toyama, Y, Nagai, Z. Tang, H. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Hono: Mater. Sci. Forum 445-446 (2004) 195-197, "Irradiation-Induced Defects and Cu Precipitates in Ternary Fe-Based Model Alloys for Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels Studied by Positron Annihilation and 3D Atom Probe".
- M. Hasegawa, Z. Tang, Y. Nagai, T. Chiba, E. Kuramoto, and M. Takaneka: Phil. Mag. 85 (2005) 467-478, "Irradiation Induced Vacancy and Cu Aggregations in Fe-Cu Model Alloys of Reactor Pressure Vessel Steels: State-of-the-Art Positron Annihilation Spectroscopy".

国際会議

- Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, H. Ohkubo, and M. Hasegawa: "Positron Annihilation Study of Vacancy-Cu Aggregations in A533B Reactor Pressure", 22nd Symposium on Effect of Radiation on Materials(ASTM), Jun. 8-10, 2004, Boston, USA.
- M. Hasegawa, Y. Nagai and Z. Tang: "Formation and evolution of nanovoids and nano-precipitates in irradiated Fe-Cu model alloys and RPV steels ", "Radiation Effects in Solids", The International School of Solid State Physics and NATO Advanced Study Institute, Jul.17-29, 2004, Erice, Italy (招待 講演).
- 3) M. Hasegawa, Y. Nagai and Z. Tang: "Positron annihilation methods in the studies of irradiation-induced defects in metals and semiconductors: Identification of the defects by positron annihilation", "Radiation Effects in Solids ", The International School of Solid State Physics and NATO Advanced Study Institute, Jul.17-29, 2004, Erice, Italy (招待講演).
- 4) K. Inoue, M. Imai, Y. Nagai, Z. Tang, and M. Hasegawa: "Vacancy Clusters and Vacancy-Impurity Complexes in Electron-Irradiated Si Positron Annihilation, Electron Spin Resonance and Hall Coefficient Measurement", The 4th International Workshop on Positron Studies of Semiconductor Defects (PSSD-2004), Nov.7-12, 2004, Idaho, USA.
- 5) M. Hasegawa, Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, Y. Nishiyama, M. Suzuki, T. Ohkubo, and K. Hono: "Effects of irradiation flux on embrittlement mechanisms on reactor pressure vessel steel: Cu nano-precipitates and defects studied by positron annihilation and 3 dimensional atom probe", International Workshop "Influence of Atomic Displacement Rate on Radiation-induced Aging of Power Reactor", Oct. 2-8, 2005, Samara, Russia (招待講演).
- 6) Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, Y. Hosoda, K. Inoue and M. Hasegawa : "Application of Positron Annihilation Spectroscopy to RPV Materials --- Methodological Point of View towards Quantization ---", IGRDM-12, Apr. 11-15, 2005, Arcachon, France.

国内学会

 井上耕治、今井賢、永井康介、唐政、長谷川雅 幸:「陽電子消滅法による電子線照射 Si 中の空 孔型欠陥の研究―電子線照射した FZ-Si の Pの 添加効果について―」、日本物理学会 2004 年第

5-2 学会発表

59回年次大会 2004年3月27~30日(九州大学).

- 今井賢、井上耕治、永井康介、唐政、長谷川雅 幸:「陽電子消滅法による電子線照射した P 添 加 FZ-Si 中の空孔型欠陥の研究—P の添加効果 について一」、日本金属学会 2004 年春期大会 2004 年 3 月 30 日~4 月 1 日(東京工業大学).
- 大窪秀明、永井康介、井上耕治、唐政、長谷川 雅幸、竹中稔、蔵元英一:「陽電子消滅法によ る Fe 合金の低温電子線照射焼鈍回復実験」、日 本金属学会 2004 年春期大会 2004 年 3 月 30 日 ~4 月 1 日 (東京工業大学).
- 井上耕治、今井賢、片岡弘康、永井康介、唐政、 長谷川雅幸:「電子線照射した P 添加 FZ-Si 中の 空孔型欠陥の研究」、第 41 回理工学における同 位元素・放射線研究発表会 2004 年 7 月 7~9 日(東京・日本青年館).
- 5) 畠山賢彦、永井康介、大窪秀明、長谷川雅幸、 竹中稔、蔵元英一、宝野和博:「電子線照射された Al-Ag、Al-Zn 合金における析出促進」日本金属学会 2004 年秋期大会 2004 年 9 月 28~ 30 日(秋田大学).
- 永井康介、外山健、長谷川雅幸、大久保忠勝、 宝野和博:「Fe-Cu-X (X=Mn,Ni,P)モデル合金中 の照射誘起 Cu クラスター:陽電子消滅と3次 元アトムプローブ」、日本物理学会2005年秋 季大会2005年9月21~23日(同志社大学)
- 7) 永井 康介、外山 健、長谷川 雅幸、大久保 忠勝、宝野 和博:「陽電子消滅と3次元アトムプローブによる Fe-Cu-X (X=Mn, Ni, P) モデル合金中のCuクラスター解析」、日本金属学会2005年秋期大会2005年9月28~30日(広島大学).

5-3 その他

- Y. Nagai, K. Takadate, Z. Tang, H. Ohkubo and M. Hasegawa: The Effect of Radiation on Materials: 21st International Symposium, ASTM STP 1447, M. L. Grossbeck, T. R. Allen, R. G. Lott, and A. S. Kumar, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, (2004) 590-602, "Irradiation Induced Vacancy-Cu Aggregations in Fe-Cu Model Alloys of Reactor Pressure Vessel Steels Studied by Positron Annihilation".
- 2) 永井康介、長谷川雅幸:まてりあ(日本金属学会報) 第44巻 第8号 (2005) 667-673、「陽電子をプローブとしたナノ・サブナノスケールの局所分析」(解説).
- 永井康介、長谷川雅幸:日本物理学会誌 Vol.60、 No.11 (2005) 842-849、「自己探索プローブであ る陽電子による物質内部のナノ領域分析」(解説).

大強度放射線場に対応したシリカコアファイバの開発研究 Research and development of optical fiber for heavy irradiation environment 東北大学金属材料研究所 藤健太郎、土屋文、永田晋二、四竈樹男

1. 研究の目的と意義

軽水炉等の核分裂炉や現在開発研究が進められて いる核融合炉においては、炉内(炉心)における中 性子線等の放射線の線量・エネルギー情報を取得す ることは安全な運転管理において非常に重要である。 これらの炉内は高温であり、かつ強い電磁場が発生 しているために使用できる測定器が限定される。特 に従来型の電気計測を用いる場合は、電磁場による 強いノイズが生じるため、新たな計測システムの開 発が進められており、電磁場の影響を受けない測定 技術の一つとして、光計測技術が考えられている。 放射線照射により励起発光現象を生じる蛍光体(シ ンチレータ)は中性子、ガンマ線等のすべての放射 線に対して感度を有し、その強度、エネルギー情報 を取得することができるため、炉内放射線管理のた めの優れた検出素子となりうる。また、光伝達手段 として光ファイバを用いることにより、電磁場によ るノイズを受けない信号伝達が可能となると考えら れる。そのため、放射線センサー部にシンチレータ、 信号伝達部に光ファイバを用いることにより、強い 電磁場におけるノイズレスな測定が実現できると考 えられる。

シリカ(SiO₂)を主成分とした光ファイバには大 強度の放射線に曝されると着色し、光の透過損失が 大きくなる照射誘起損失という欠点がある。近年の 研究で耐放射線光ファイバとして、ヒドロキシル基 (-OH)やフッ素(F)を添加した耐放射線性の優 れたファイバが開発されたが、それぞれ長所欠点が あり、実用に向けての明確な仕様が得られていない のが現状である。そこで本研究では、耐放射線性の 優れた(大強度放射線に曝されても着色しにくい) 光ファイバに関する開発研究を行った。大強度放射 線に対する評価(照射誘起損失の測定)の一環とし て、日本原子力研究開発機構のCo-60 照射施設にお いてγ線照射を行った。

2. 研究方法

石英コア光ファイバに対する放射線照射を行い、 耐放射線性に関する研究を行った。照射実験の概略 を図1に示す。γ線照射下での光ファイバの特性評 価のため、日本原子力研究開発機構(原子力機構) 高崎量子応用研究所のコバルト 60 照射施設におい て照射を行った。使用した線源の強度は3.7PBqであ り、照射位置での吸収線量率は2.6Gy/sである。また、 実際の照射環境を考慮すると、γ線だけではなく、 他の放射線種による照射効果も検討する必要がある。 そこで比較のため、中性子照射も行った。中性子照 射は原子力機構東海研究開発センターの核融合中性 子工学用中性子源施設(FNS)において行った。FNS で照射される中性子のエネルギーは 14MeVであり、 中性子束は 2.6 x 10⁹ n/cm²sである。

使用した光ファイバは純粋石英コア光ファイバで ある。コアの主成分はSiO₂であり、FやOHといった 不純物はほとんど含まれていない。ここで、光ファ

コバルト 60 ガンマ線照射施設、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

イバに光伝送特性を保持させるため、クラッドには 微量のFを添加し、屈折率を減少させている。コア / クラッド径は 0.2 / 0.25mmである。図1に示すよう に 10mの光ファイバを直径 100mmの環状にして照 射を行った。光ファイバサンプルと光源および測定 器との距離(光伝送部距離)はγ線照射環境におい ては 10m、中性子線照射環境においては 40mと異な るが、光ファイバ固有の伝送損失は非常に小さく、 また、光伝送部は極低レベル放射線環境下に設置し ているので照射損傷は考慮に入れる必要がなく、光 伝送部距離が異なっても問題はない。



図1 照射実験概略図

本研究では、2 つの耐放射線性向上技術に関する 検討を行った。詳細は下記の通りである。

● 照射前熱処理

ほとんどの光ファイバは、母材(プリフォーム) を高温で線引きすることによって作成される。この 高温での線引き過程によって、光ファイバ内には必 ず構造欠陥、原子欠損等が生じる。これらが照射損 傷を引き起こす種、すなはち、照射による着色中心 (カラーセンター)の前駆体として働く。そこで、 カラーセンターの前駆体を排除するという目的で、 光ファイバ線引き後、照射前に熱処理を行い、その 後照射を行って照射誘起損失の測定を行った。 ● フォトブリーチング (光退色)

フォトブリーチングは光によってカラーセンター、 およびその前駆体を減少させる技術である。これま でSiO₂に対する紫外線のフォトブリーチング効果の 研究がなされ、未照射のSiO₂に固有に含まれる欠陥 を減少する有効な技術であることが確認されている が、放射線照射下における石英コア光ファイバに対 するフォトブリーチング効果に関する研究はこれま で行われていない。そこで、ここでは照射結城損失 に対するフォトブリーチング効果を確認した。

3. 結果およびその評価

● 照射前熱処理

放射線照射下において光ファイバに生じる照射誘 起損失の要因は、主としてカラーセンターの生成に よる光伝送量の減少である。種々あるカラーセンタ ーの中でも、大きく伝送損失の要因となるものは E' センター、非架橋酸素正孔センター (NBOHC)、OH 結合などであり、それぞれ 215、630、1390nm に大 きな吸収ピークを持っている。ここでは、イメージ ガイド等の可視化装置として利用する際に重要であ る可視光領域の波長として 630nm、および信号伝送 媒体として利用する際に重要である OH 結合に着目 した。γ線照射下における可視光領域、および OH 結合による照射誘起損失を図 2(a)、(b)に示す。それ ぞれの図において、縦軸は照射誘起損失(dB)、横 軸は照射前に実施した熱処理温度(℃)である。す べての照射前熱処理は3時間行った。同様に中性子 照射下における可視光領域、および OH 結合による 照射誘起損失を図 3(a)、(b)に示す。

コバルト 60 ガンマ線照射施設、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


図 2 γ線照射下における(a)可視光領域、および(b)OH 結合による





照射誘起損失の照射前熱処理温度依存性

コバルト 60 ガンマ線照射施設、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

図2、3より、照射前熱処理によって照射誘起損失を 抑制することができるということが分かる。また、 照射誘起損失を抑制できる最適な温度が存在し、y 線照射下では約200℃、中性子線照射下では100℃前 後であることを見積もることができる。照射前熱処 理温度が最適値を持つということに関して、そのメ カニズムは今のところは解明できていない。しかし ながら、光ファイバ中に固有に含有されている欠陥 が照射前熱処理により減少するだけではなく、逆に 生成過程も生じている、例えば、熱処理によって Si(Ⅲ)欠陥(≡Si-Si=)が熱処理によりSiO₂光ファ イバネットワーク (≡Si-O-Si≡) に変化するだけ ではなく、≡Si-O-Si≡に対して過剰に酸素が供給 されパーオキシ結合(≡Si-O-O-Si≡)が生成さ れ、パーオキシ結合が新たにカラーセンターの前駆 体として働くといった現象が生じているのではない かと考えている。最適な照射前熱処理温度は線種に よって異なるのは、その照射効果の違いにより生じ ていると考えられる。γ線のエネルギーは 1.17、 1.33MeVであり、y線照射効果は主としてコンプト ン効果とそれにより生じる二次電子による励起効果 であり、中性子線のエネルギーは14MeVであり、中 性子線照射効果は主として原子との弾性衝突である。 よって、γ線照射下では主として光ファイバ固有の 欠陥により損失が生成するが、中性子線照射下では それだけではなく、SiO₂ネットワークの切断等によ る新たな欠陥の生成も考えられる。言い換えると、 y線照射時の主な前駆体は光ファイバ固有の欠陥、 中性子線照射時の主な前駆体は光ファイバ固有の欠 陥およびSiO₂ネットワーク自身であり、このような 前駆体の違いが照射前熱処理効果の違いを生じさせ ていると考えられる。

● フォトブリーチング

フォトブリーチングは光ファイバ内の欠陥を起因 として生成した損失を光を用いて減少させる手法で ある。ここでは、照射誘起損失に対するフォトブリ ーチング効果を確認するため、γ線、および中性子 照射下におけるフォトブリーチング効果を調べた。 ここで、使用した線源、光ファイバの種類、着目す る波長領域は照射前熱処理の実験と同様である。

y線照射下における可視、および紫外線領域での 照射誘起損失を図 4(a)、(b)に示す。また、中性子線 照射下における可視、および紫外線領域での照射誘 起損失を図 5(a)、(b)に示す。すべての図において、 黒(●) がフォトブリーチングなし、白(○) がフ オトブリーチングを行ったときに得られた照射誘起 損失(dB)を示している。可視光領域では、フォト ブリーチングを行うことで照射誘起損失が減少する ことが分かる。可視光領域の照射誘起損失は、主に 二つのカラーセンター、すなはち、E'センターおよ びNBOHCに起因している。これらは照射により生 じた電子がそれぞれの前駆体により捕獲されること によって生成する。フォトブリーチングによって与 えられたエネルギーによりカラーセンターに捕獲さ れた電子が開放されたため、フォトブリーチングし ない場合に比べ照射誘起損失が小さかったと考えら れる。線種が異なっても同様のフォトブリーチング 効果が得られたのは、可視光領域の照射効果が主と して放射線の電離・励起作用に起因しているためで あると考えられる。γ線照射下においてのみ損失が 逆に増加しているのは、損失の要因が中性子とは異 なり、γ線による照射誘起拡散が生じているからで ある。

コバルト 60 ガンマ線照射施設、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



照射誘起損失に対するフォトブリーチング効果

照射前熱処理および、フォトブリーチングが照射誘 起損失を抑制する技術として有用であることが確認 できた。光ファイバの透過光利用時にこれらの技術 を併用することで、照射下において2倍以上の耐放 射線性を保持できる(2倍以上に使用寿命が延びる) と考えられる。

成果の公表

<u>学術誌</u>

● K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Yamauchi and T. Nishitani", Effect of photobleaching on radiation-induced transmission loss of fused-silica-core optical fibres under gamma-ray and 14 MeV neutron irradiation", Measurement Science and Technology, Volume 17, Issue 5, 1 May 2006, Pages 955-959.

●K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Suzuki,
K. Okamoto, N. Shamoto, M. Yamauchi and T. Nishitani,
"Optical characteristics of aluminum coated fused silica
core fibers under 14 MeV fusion neutron irradiation",
Journal of Nuclear Materials, 329-333 August 2004,
Pages 1495-1498.

● K. Okamoto, K. Toh, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Suzuki, N. Shamoto and T. Shikama, "Temperature dependence of radiation induced optical transmission loss in fused silica core optical fibers", Journal of Nuclear Materials, 329-333 August 2004, Pages 1503-1506.

<u>学会発表</u>

●藤健太郎、四竈樹男、永田晋二、土屋文、山内通 則、西谷健夫、「シリカコア光ファイバの放射線誘起 伝送損失に対するフォトブリーチング効果」、第 52 回応用物理学関係連合講演会 さいたま

● K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Yamauchi, T. Nishitani, "Photo-bleaching effect on gamma-ray and 14 MeV fast neutron induced transmission loss of fused silica core optical fiber", 17th International Conference on Optical Fibre Sensors, (2005), Bruges, Belgium

●藤健太郎、本田明裕、永田晋二、土屋文、四竈樹

男、「PMMA プラスチックファイバのγ線環境下へ の適応」、第 66 回応用物理学会学術講演会 徳島 ●本田明裕、藤健太郎、永田晋二、土屋文、四竈樹 男、「石英コア光ファイバーの大強度放射線場・高温 環境下での熱発光特性」、第 66 回応用物理学会学術 講演会 徳島

● K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, M. Yamauchi, T. Nishitani, T. Suzuki, K. Okamoto, M. Ishihara, ""Heat-treatment effect of fused silica optical fiber for improvement of radiation-resistance", Second European Workshop on Optical Fiber Sensors, (2004), Santander, Spain

●岡本圭司,藤健太郎,永田晋二,土屋文,鈴木徹也, 四竃樹男,"光ファイバーの照射前熱処理による耐放 射線性の向上",第5回核融合エネルギー連合講演会, (2004) 仙台

●岡本圭司、藤健太郎、永田晋二、土屋文、鈴木徹 也、四竃樹男, "光ファイバの放射線照射前熱処理に よる耐放射線性向上", 第 41 回理工学における同位 元素・放射線研究発表会, (2004) 東京

●K. Toh, T. Shikama, S. Nagata, B. Tsuchiya, T Suzuki, K. Okamoto, N. Shamoto, M. Yamauchi, and T. Nishitani, "Optical Characteristics of Aluminum Coated Fused Silica Core Fibers under 14 MeV Fusion Neutron Irradiation", 11th International Conference on Fusion Reactor Materials, (2003) Kyoto, Japan.

● K. Okamoto, K. Toh, S. Nagata, B. Tsuchiya, T. Suzuki, N. Shamoto, T. Shikama, "Temperature Dependence of Radiation Induced Optical Transmission Loss in Fused Silica Core Optical Fibers", 11th International Conference on Fusion Reactor Materials, (2003) Kyoto, Japan.

コバルト 60 ガンマ線照射施設、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

カソードルミネッセンス及び電子スピン共鳴によるウラン鉱床形成年代測定の試み

An attempt to determine the formative ages of uranium deposits by cathodoluminescence (CL) and electron spin resonance (ESR) methods

小室光世¹・豊田 新²・西戸裕嗣³・金子敏明²・奥村 輔³・初谷和則¹・鈴木伸哉¹・ 堀川循正¹・矢口 昌¹・宇佐美輝朗²

(1 筑波大学生命環境科学研究科, 2 岡山理科大学理学部, 3 岡山理科大学自然科学研究所)

Kosei Komuro¹, Shin Toyoda², Hirotsugu Nishido², Toshiaki Kaneko², Tasuku Okumura³, Kazunori Hatsuya¹, Shinya Suzuki¹, Yoshitada Horikawa¹, Masashi Yaguchi¹ and Teruo Usami²

(1 Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, 2 Department of Applied Physics, Okayama University of Science, 3 Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science)

1. はじめに

ウラン鉱床など天然地質体において,放射性核種 を含む鉱物と接する石英には、放射線損傷が認めら れる.これらの放射線損傷より、ウラン鉱床の形成 年代を明らかにすることは、鉱床の形成過程や形成 プロセスの解明,鉱床の探査指針の構築のみならず, 放射性廃棄物を地層処分した場合に放射性元素の地 質体中で挙動評価においても重要な課題である. こ れまでの研究成果によれば、ウラン鉱床中の石英に は明るいCL (カソードルミネッセンス) リムおよび 大線量の放射線によって生成される常磁性格子欠陥 が観測され、これらの強度はおおまかに形成年代と ウラン濃度の積との間に正の相関が見られる.また、 CLリムは外部からの α線によって生成される (Komuro et al., 2002)のに対し,酸素空孔に関 連した常磁性格子欠陥 (ESR(電子スピン共鳴)信号) は, βおよびγ線によって生成された可能性が高い (Toyoda et al., 1996). 本研究では, 天然のα粒 子を模擬したHe⁺イオン照射をさまざまな種類の石 英に対して行い、石英ごとの生成効率の差異を検討 した. また, ESR信号の性質を調べることによって, 酸素空孔に関連したE₁'中心の信号の生成過程を明 確にすることを試みた. こうした基礎的な研究成果 の上に、年代測定手法の確立を目指す.

2. CL 測定

産地産状を異にする各種天然石英を対象に,U系列 の²³⁸U核種を模擬した4MeVのHe⁺イオンを照射し,CL 測定を行った.CL測定は,ルミノスコープ(冷陰極 型CL測定装置)と走査型電子顕微鏡に分光器を組み 込んだSEM-CLシステムが一般に用いられる.ルミノ スコープでの測定はCL強度が経時変化するなど

タンデム加速器,1号電子加速器(高崎) 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 の定量を行う上での検討事項が多いものの放射線損 傷の可視化や定量には有効であり、一方、 SEM-CL システムでの測定は照射電流密度が低いことから検 出限界がルミノスコープより劣ることが考えられる 反面、スペクトルの情報から発光メカニズムの解明 に資することが期待できる.そこで本研究では、そ れぞれの有効性を明らかにする観点から両 CL 装置 を用いることにした.

用いた石英は、稲田、土岐(花崗岩)、宮守、花園 山、山の尾、苗木(ペグマタイト)、荒川、高取、乙 女、水晶峠、暁、ブラジル・ミナスジェライス(熱 水鉱脈)、今市(火山岩)、別子(変成岩)、アメリカ・ ハーキマー(続成)、ジンバブエ・カニヤンバ(砂岩) である. He⁺イオンの照射は日本原子力研究所高崎研 究所内のタンデム加速器を用いて行った. ビーム条 件は、4 MeV、0.3 p μ A、1.87×10¹² ions/sで行っ た. He+イオン照射量は7.5×10⁻⁷ C/cm²から1.3×10⁻³ C/cm²までとした.

2-1. ルミノスコープによる測定

暗室中に設置した 01ympusR BX-60 顕微鏡に, CL 発生装置 Luminoscope ELM-3R と CL 検出用 BitranR BS-30C 冷却 CC カメラを装着したものを用いた.測 定条件としては,0.7mA,15kV で,試料に同一の均 質な電子線が照射できるよう試料位置とビーム径を 調整した.石英は電子線照射における経時変化が著 しいため,電子線照射 20 秒後から,15 秒間の計測 とした.また,同一薄片における他の場所における 分析を可能とするとともに,周辺の発光による影響 を小さくするため,A1 板により周囲のマスキングを 行い,直径 1mm 以下のピンポイント領域へ電子線照 射した.発光強度は,ハロ部から石英内部を差し引 いた色差(Δ R, Δ G, Δ B)として計測した.

照射した石英の断面を観察すると,全てに CL ハロ が認められた.ハロの幅は約 14 µm であり,ブラッ グの理論的な飛程と一致する. CCD 画像の解析によ れば,発光強度は外部から内部にかけて指数関数的 に増加し、ブラッグ曲線と良く一致する(図1).また、ハロの色合いは、カニヤンバ鉱床のウラン鉱石に含まれる石英のCL ハロ(小室ほか、1993)と同じく、発光強度は R>G>B となり、全体的に赤い色を呈している.

全試料のHe⁺イオンの照射量とΔR,ΔG,ΔBを図2 に示す.ハロの発光強度はR,G,Bの全てにおいて、い ずれの石英においてもHe⁺イオンの照射量の増加に つれて増加する.照射量が増加するにつれ増加率は 減少傾向であり、対数関数で近似できる.He⁺イオン 照射後の様々な産地の人工石英のHe⁺イオンの照射 量とΔRの関係を図3に示す.単位照射量あたりの発 光強度は石英によって様々であるが、起源によって 類似した傾向を持つ.単位照射量当たりの発光強度 は、花崗岩>ペグマタイト>熱水鉱脈である.

この研究により、天然石英においてもHe⁺イオンの 照射量とルミノスコープで測定したCLハロの発光強 度の間に明瞭な関係が認められる.各石英について He⁺イオンの照射量とCLハロの発光強度の関係を求 めておけば、天然岩石中の石英のCLハロは地質線量 計や年代計として利用できることが明らかになった.

2-2. SEM-CL による測定

CLスペクトル測定は、走査型電子顕微鏡(Jeol: JSM-5410LV)に回折格子分光器 (Oxford: Mono CL2) を組み込んだSEM-CLを使用した. 試料ステージは, 液体窒素とヒーターを用い温度制御可能である.加 速電圧 15 kV, 照射電流 0.2~2.00 nAの条件で, 波 長 300~800 nmの発光スペクトルを光電子倍増管に よりフォトンカウンティングした. また, 顕微ラマ ン分光による結晶構造の検討も併せて行った. Thermoelectron: Almegaを使用し, 出力 20 mWのYAG: Ndレーザーを用いスペクトル分析ならびに 2Dマッ ピングを行った.測定には、光学材料用に選別され た不純物濃度および構造欠陥濃度の低いブラジル・ ミナスジェライス産石英の単結晶を供した.厚さ1 mmの四角板状(8x8 mm)のチップに切り出し, 鏡面研 磨した表面に 4 MeVのHe⁺イオンを 1.772x10⁻⁵から 3.544x10⁻⁴ C/cm²の線量密度になるように制御し照 射した.

He⁺イオンを照射した石英の断面を観察すると,全 てにおいてCLハロが認められた(図4).ハロは,照 射線量密度によらず表面から14μmの幅をもって いる.この幅は,人工石英に対して同様の照射実験 を行った結果と良く合い(Komuro et al., 2002), また238U核種の壊変によるα粒子の理論飛程(Owen, 1988)とも矛盾しない.このことは,石英にみられる CLハロがα粒子により生成したことを示す.また, パンクロマチックCL像より,照射する線量密度の上 昇とともにCL発光強度の増加が認められた.この現 象は,Komuro et al. (2002)が既に報告している. ハロ断面のCLスペクトル強度変化は,いずれの照

射線量密度においても同じような挙動がみられる.

この計測は、SEM-CLの線分析機能を使っており、各 分析点($\leq \phi 1 \mu m$)での測定条件は一定に保たれてい て電子線照射時間の影響は受けていない.強度は, 試料表面から内部に向かって指数関数的に増加し, 13~14µmの深さで最大となり、それ以深では急激に 低下しバルク石英の値を示す(図4d). これは、He⁺ イオンが物質内部で電離阻止される過程をあらわし ていて,ブラッグ曲線によりよく近似できる.表面 から 7µm, 14µmおよびバルク石英のCLスペクトル において、いずれも青色領域(390 nm付近)および赤 色領域(650 nm付近) にブロードなピークをなすバン ド発光が認められた(図 4c). 従来から報告のある天 然石英のCLスペクトル結果に基づけば、前者は [A10₄/M⁺]⁰中心 (M⁺: H⁺, Na⁺, Li⁺) あるいは自己束 縛励起子(STE),後者は非架橋酸素正孔中心(NBOHC) に帰属できる可能性がある. CLハロ発光の強い部分 は、明らかに青色発光領域のスペクトルピーク強度 が高い.しかしながら、赤色領域のCL発光スペクト ルは、ハロ部分あるいはバルク石英において差がほ とんどみられなかった. したがって、 α粒子による CLハロは、青色領域の発光中心に起因していると推 察される.

一方,低温下(液体窒素温度)では,石英のCL発 光強度は著しく増加する現象が知られている(例え ば, Hanusiak and White, 1975: Luff and Townsend, 1990). 低温で青色領域の 450~500 nmに非常に強い 発光がみられ、しばしばダブレットのピークをもつ ブロードなスペクトルを示す. -192 ℃でのCL強度 は、室温でのものに比べて数百倍以上に達すること がある.このような低温下でのCLの増光効果は、他 の鉱物では見られないほど大きなもので、石英に特 異な性質である.今回の試料を低温下でCL像観察を 行ったところ,バルク石英は青色の強い発光を示し たが、ハロの箇所は微弱な発光にとどまった. した がって、ハロCLは、試料温度効果による低温での増 光現象を示さない. このような例は、天然石英から は未だ知られていない. He⁺イオン照射により生じた ハロの原因となった発光中心は、従来から推定され ていた[A10₄/M⁺]⁰中心あるいは自己束縛励起子(STE) に該当しないことも考えられる.

ハロ断面のCL線分析結果を用いて、He⁺イオン照射 量とハロCL発光強度の関係を調べた.CL発光強度曲 線からバルク石英の発光強度をバックグラウンドと して差し引き積分強度を求め、各He⁺イオン照射条件 下におけるハロCL強度とした(図5).CL発光は、He⁺ イオン照射量の増加とともに強くなり、その変化率 は次第に減少する.Komuro et al. (2002)は、人工 石英を同様の照射条件で生成させたハロCLを冷却 CCDで観察し、色分解により各色成分の強度を比較し ている.その結果では、He⁺イオン照射量に対する赤 色成分(Δ R)の変化が大きく、今回CLスペクトルから 得られた強度の変化傾向と似ている.しかしながら、 スペクトル解析の結果から、ハロCL発現は青色領域 の発光(中心)に起因していることが判明している. この点については、さらなる検討が必要である.

ハロ断面を顕微ラマン分光法によりラマンスペク トルを測定するとともに2Dラマンマッピングを行 った(図 6). ハロ部分のラマンスペクトルピークは, バルク石英のピークに比べ強度が低下しピーク幅が 大きくなっているのが認められた. Si-O-Si伸縮振動 に帰属される 464 cm⁻¹のピークに,その傾向がよく 現れている.しかしながら,ピーク位置に変化はな く,またアモルファス化に伴うブロードなピークも 検出されなかった.このことは,He⁺イオン照射によ りSiO₂のフレームワーク構造が大きく壊されること はなく,酸素欠損や結合の断点が生じたり,それに 伴う構造欠陥や転移構造の存在が示唆される.恐ら く,これらがハロCLを発現させる発光中心として作 用している可能性がある.

本研究により、CL スペクトルを用いてハロを定量 的に評価できることがわかった.しかしながら、CL を発現させる発光中心を特定するには至っていない. この点については、ラマンスペクトルの詳細な解析 や ESR などの手段により今後検討する必要があると 考えられる.

3. ESR 測定

ESR (電子スピン共鳴) は,物質中の不対電子を測 定する物理的な方法である.電子はスピンの持つ磁 気モーメントは,磁場中に置かれると磁場の向きに 平行あるいは反平行の2つの向きに量子化され,そ れぞれの向きに対応する位置エネルギーを持つこと になる (ゼーマン分裂).磁場に平行の状態にある電 子スピンは,このエネルギーレベルの差に等しいエ ネルギーの光子を吸収して反平行の状態に遷移する. これが電子スピン共鳴である.自然放射線によって 鉱物中に不対電子が生成し,結晶の格子欠陥や含ま れる不純物の近くで準安定に存在できる.このよう な常磁性格子欠陥が地質学的時間スケールの間に鉱 物中に蓄積する.試料中に観測される不対電子の量, すなわち ESR 信号の強度は直接的には自然放射線の 線量に関連している.

以前に筆者らは、ジンバブエのカニヤンバウラン 鉱床及びオーストラリアのクンガラウラン鉱床中の 石英のCLハロ及び酸素空孔に関連した格子欠陥であ る E_1 、中心(図7)のESR信号を測定し、ウラン鉱床 におけるウランの濃集過程と、それらの強度が定性 的あるいは定量的に対応することを示した(Toyoda et al., 1998;豊田他 2000).一方、花崗岩の年代 とそこに含まれる石英に観測される、酸素空孔に関 連した E_1 、中心の信号強度との間に、10⁷年から 10⁹ 年の範囲で相関が見出されている(Odom and Rink, 1989, Toyoda and Hattori, 2000).

これらのことは,花崗岩石英に酸素空孔が,何ら かの作用によって時間的に蓄積していったことを示 し,その原因として自然放射線の作用が考えられる. Rink and Odom (1991) は、石英にごく微量に含まれ るウラン、トリウム及びそれらの娘核種のα壊変に 伴う反跳核種によって酸素空孔を生成されると提案 した.それに対して、Toyoda et al. (1996) は、外 部のガンマ及びベータ線が酸素空孔を生成すると提 案し、放射年代と年間線量率から計算される β 線及 び γ 線の線量を人為的にガンマ線として照射した場 合に生成する酸素空孔の量が、実際の花崗岩石英に 観測される酸素空孔の量が近いことを示した.しか し、これらの結果では、これらの過程が酸素空孔を 生成したとして矛盾がないことを示しただけで、そ の過程であったことを積極的に示すものではない.

そこで,今回,生成する酸素空孔及びE1'中心の性 質を調べることで、どちらの過程によって自然の石 英中に酸素空孔が生成するか検討した. その結果は すでに公表されている(Toyoda et al., 2005). 高取 鉱山の熱水石英を厚さ約 1mmのチップに切り出した. 高い線エネルギー付与(LET)をもつα反跳核種を模 擬するために、4MeVのHe⁺イオンをタンデム加速器に よって 0.4-1.5×10¹⁴ ions/cm² の範囲で石英上に 照射した.同時に, 0.3-2.8×10¹⁷ electrons/cm²の 範囲で 0.5MeVの電子線を照射した石英試料, 5.4MGv のγ線を照射した試料,砂岩型ウラン鉱床(カニヤ ンバウラン鉱床)から抽出した石英、自然の花崗岩 の石英を用意した.パルスESRによってスピン-スピ ン緩和時間を測定すると共に、加熱実験により、信 号の減衰の性質を調べた.スピン-スピン緩和時間 とは, 不対電子に磁場をかけた時に起きる歳差運動 の周期が、付近の別のスピンによる磁気によって乱 される典型的時間である.局所的に不対電子の濃度 が高い場合には相互作用が大きいため、緩和時間が 短くなり、濃度の低い場合には緩和時間が長くなる ので、緩和時間を測定することで局所的なスピン密 度を相対的に議論することができる.一方,試料を 加熱すると通常、不対電子をもつ常磁性格子欠陥は 熱活性化過程によりホールと結合することによって 消滅する.しかし、E,'中心の信号の,他の不純物中 心の信号と異なり,加熱によりその強度が増大する. E, 中心は、各段階15分の段階加熱実験では30 0℃までいったん強度が増大してから、それ以上の 温度で減少する (e.g. Toyoda and Ikeya, 1991). これは、加熱によって、ホール中心(照射によって 生じた電気的なホールを不純物などがとらえたも の)から解放されたホールが動き回り,電子を2個 持つ酸素空孔の電子の1個と再結合し,酸素空孔が E' 中心になるためであると考えられている (Jani et al., 1983). 石英ガラス中では同様の信号が観測 されるが、加熱によって増大することはなく、単調 に減少するのみである.

パルスESRによる測定結果を図8に示す.He⁺イオ ン照射,電子線照射の試料については,それぞれの 飛程を考慮し,その範囲の領域の試料中に一様にス ピンが存在すると仮定した時のスピン濃度を横軸に

とっている.同種の照射ごとに比較した時に、この スピン濃度が増大するにつれて、緩和時間が短くな っているのは、前述のようにスピン相互の距離が短 くなるために、磁気的な相互作用が大きくなり、歳 差運動が乱れるまでの時間が短くなることに対応し ている.しかし,He⁺イオンを照射した試料のE₁'中 心の緩和時間が 2µs 程度であるのに対して、それ 以外の試料は 5µs より大きくなった. 実際には, スピンースピン緩和時間は、スピンの平均濃度では なく、局所的なスピンの密度に対応しているので、 この結果は, LETの大きい粒子線(He⁺イオン) 照射 によってE₁'中心が高密度で生成しているのに対し, 他の試料ではE₁'中心の密度が局所的にそれほど高 くないことを示している.つまり,花崗岩の石英, ウラン鉱床の酸素空孔は、LETの大きいα反跳核種で はなく,LETの小さいB線やy線によって生成したこ とを示唆する.

段階加熱によるE₁'中心の信号強度の変化を調べたところ,図9に示すように,He⁺イオンを照射した 試料のみが単調に減少し,他の試料のように 300℃ まで増大するという傾向は見られなかった.結晶質 の石英ではE₁'中心の信号強度は加熱によって 300℃ まで増大するのに対し,石英ガラスの場合には単調 に減少することから,He⁺イオン照射によって,E₁' 中心は,その大きなLETによってアモルファスになっ た領域に生成したことを示唆するのかもしれない. 加熱実験によっても,花崗岩の石英及びウラン鉱床 の石英のE₁'中心の性質は,He⁺イオンによって生成 したE₁'中心ではなく,電子線によって生成したE₁' 中心に似ていることから,自然の石英中には,外部 のβ線及びγ線によって酸素空孔が生成したと結論 できる.

He⁺イオン照射によって石英中に生成したE₁'中心 を,単結晶のまま測定した.He⁺イオン照射によって E, 中心が, アモルファスになった領域に生成したの であれば、結晶の構造が破壊されているので、その 方向依存性が失われているはずであると考えたから である. 石英の結晶軸を確認し、その方向と磁場の 方向を制御し, ESR測定の際の空洞共振器の中でゴニ オメータを用いて結晶の方向を変えながらE₁'中心 のESR信号を観測した.その結果、しかしながら、明 らかな信号位置の方向依存性が確認され、E,'中心は 結晶構造を保った石英の領域に生成していることが わかった.後述の顕微ラマン測定によって、He⁺イオ ン照射による損傷の大きい領域は,結晶性が破壊さ れているものの結晶構造は保たれていることが示さ れており,このような中間的な原子配置の構造を反 映した結果なのかもしれない.

上述のことから,ウラン鉱床中の石英の内部に含 まれるウラン,トリウムによって生成する酸素空孔 は無視できることがわかった.そして,外部の放射 性核種から放出されるβ線及びγ線によって酸素空 孔が生成する.しかし,同時に外部に接する石英の 領域には α 粒子による損傷があるはずである. タン デム加速器によるHe⁺イオンの照射実験において,照 射量を増加させれば,当然であるがE₁'中心の信号強 度は増大した(Toyoda et al., 2005). しかし,ウ ラン鉱床の石英中には外部の α 粒子によって生成し たと思われるE₁'中心は観測されていない. この原因 については今後検討を重ねていくべき興味深い課題 である.

本研究によって,花崗岩石英及びウラン鉱床石英 中に観測される酸素空孔の生成過程を特定すること ができた.次には,酸素空孔の線量応答を確立すれ ば年代測定が可能になる.現時点で,いくつかの年 代既知の花崗岩について,付加線量法によって酸素 空孔の増大から年代を求める予備的な試みを行った. しかし,いずれも既知の年代より大幅に若い年代が 求められている.今後,信号再生法による被曝線量 の定量の高精度化,冷却過程と閉鎖温度の検討,年 間線量率の適当性の検討などが課題であると考えて いる.

4. 年代測定に向けての議論

4-1. 照射実験と天然との対応

タンデム加速器を用いてHe⁺イオンを照射した実 験は、ウラン鉱床における外部からのα線の照射を 模擬したものであるが、実験と実際のウラン鉱床の 状況との対応は必ずしも自明ではない.定量的に対 応を行うために、数値計算を行った.

数値計算の基礎となるのは、単一のエネルギーの He⁺イオンを石英表面に照射したときに、石英の内部 に与えられるエネルギーの分布である.これは、阻 止能のブラグのピークとしてよく知られており、簡 単な数値計算を行うと、8MeVの場合に図10のよう に求められた.

これは、単一のエネルギーの粒子が石英表面に垂 直に照射された場合である。自然のウラン鉱床中で は、石英粒子の中にはウランが含まれないため a 粒 子は発生しないが、外側のマトリックスのさまざま な距離からさまざまな方向に放射された a 粒子が表 面に当たる.マトリックス中で a 粒子のエネルギー は吸収されるため、a 粒子のもともとのエネルギー が単一であっても、石英表面ではさまざまなエネル ギーを持つことになる.また、ウラン系列から放出 される a 粒子のエネルギーにはさまざまな種類があ る.これを解析するために、まず、単一のエネルギ ーのもののみを考える.

石英表面あるいは内部のある点を考え,この点に 到達する可能性のある α 粒子の放射される点を考え る. α 粒子の飛程を R とすると,この点から半径 R の球体内ということになる.α 粒子のもともとのエ ネルギーが同一であれば,考えている点に到達した 時のエネルギーは距離のみの関数となるので,その 点から同一の距離となる薄い球殻を考え,そこから 来る α 粒子は同一のエネルギー従って同一のエネル ギーをその点に与えると考えてよい.その球殻の面 積は、考えている点からの距離の2乗に比例する. 次に、 α 線を放出するその球殻上の点を考える、そ こから α 粒子は全立体角方向へ放出されるので、問 題としている石英表面あるいは内部の点に α 線が到 達する確率は、距離の2乗に反比例することになる. しかし、石英内部の点を考える場合は、半球内の石 英部分からは α 粒子が発生しないので、この分の体 積を差し引く必要がある.以上をまとめると、単位 体積内で C 個の α 粒子が発生したとすると、問題と している点に r から r+dr の間の距離からその点に 到達する α 粒子の数は、

$$\frac{C}{2}(1-\frac{x}{r}) dr \qquad (x < r < R)$$

となる. ここで、考えている石英内部の点の石英表 面からの距離を x とした.

次に, rの距離から発した α 線がこの点に到達した時に,この点に与えるエネルギーをf(r) (eV/ μ m)とすると,この点に与えられるエネルギーの合計は,

$$\int_{x}^{R} dr \frac{C}{2} \left(1 - \frac{x}{r}\right) f(r) \qquad (eV / \mu m^{3})$$

となる. f(r) は図10に与えられているので、この 式を図10 とあわせて数値的に積分すればよい. 8MeVの α 線に対するその結果を図11に示す.石英表 面からの深さに対して、与えられる単位体積あたり のエネルギーが求められた.ただし、これは、1 μ m³ あたりに1個の α 粒子が発生した場合の結果である.

実際のウラン鉱床においては、ウラン系列の各核 種から12種類のエネルギーのα粒子が放出される. それぞれのエネルギーに対する*f(r)*は、図10から 求められる.つまり例えば 6MeVのα粒子に対する阻 止能の分布は、α粒子のエネルギーが 6MeVになった ところを原点として図10を書き直せばよい.この ようにして、各々のエネルギーに対する図11に相当 するものを計算し、全部を足し合わせると、図12 に示すようになる.これは、1μm³あたりに放射平 衡にある²³⁸U原子が1個壊変した(8個のα粒子が発 生した)場合の結果である.

この結果を用いて、タンデム加速器の実験と、ウ ラン鉱床の状況とを対応させることを試みた.図12 からわかるように、正確にはウラン鉱床の石英に観 測されるCLあるいはESR信号について、石英表面から の距離を考慮し、それぞれの距離における信号強度 を比較しなければならない.しかし、現時点でそこ まではできていないので、石英に与えられる全エネ ルギーについてのみ考察する.図12のすべての領域 を積分すると、石英表面1 μ m² あたり、143MeVのエ ネルギーが通過することがわかる.一方ウランの濃 度が1ppmの場合、1 μ m³ あたりに含まれるウラン原 子数は955 個であるので、壊変定数をかけて、年間 1 μ m³ あたり、1.48x10⁻⁷ 個が壊変することになる. 従って,石英表面 1 μ m² あたり,21.2 eV,1cm² な らば 2120MeV が与えられることになる.一方タンデ ム加速器での照射は,1カウントあたり 10⁻⁸C が 4cm² に照射されており,これは,6.25x10¹⁰ MeV/cm² に相 当する.従って,1カウントあたり,ウランの濃度 が 1ppm であれば,2.9x10⁷ 年に相当することにな る.

実験的には、CLのハロが観測される限界は、天然 のウラン鉱床中の石英では、ウランの濃度が 1000 ppm の場合におおよそ $1x10^7$ y くらいである. 照射 量としてはこれらの積が問題になるので、 $1x10^{10}$ y ppm ということになる. 一方、He⁺イオン照射実験で は、4cm² あたり、5000 カウントくらいであるので、 上記の計算よりハロの観測限界は、 $1.5x10^{11}$ y ppm となり、大きな矛盾はない.

4-2. 年代測定法の確立に向けての課題

本研究により、CLハロは外部のα線によって生成 し,酸素空孔に関連したESR信号は外部のβ及びγ線 であることが確立した.次には、どのように線量の キャリブレーションをしていくかである.ESRについ ては上記に述べたような点を検討していかなくては ならない.一方CLについては、試料によるCLハロの 生成強度の差が大きいことがわかったので、年代測 定をしようとする各試料についてどのようにそれを 補正していくかが問題である. ウラン鉱床から採取 した石英試料そのものにHe⁺イオン照射を追加照射 をすればよいのであるが、μm単位の部分にどのよ うに照射を行うか、技術的な問題がある.しかし、 切断をどれだけ精度よく行うかだけの問題であるの で、それほど困難ではないであろうと予想される. しかし、ハロ強度の空間分布については注意が必要 であろう.図1や図4dに示されるように、ブラグの ピーク部分でハロ強度の飽和が起こっており、これ が積分をとった線量応答(図2)における飽和の原 因であると考えられる. ブラグのピークでの欠陥生 成密度が非常に高いためにこのようなことが起こっ ていると考えられるが、これが実際の石英試料で予 想される分布との対応で線量応答がどのようになる かは、単純ではないと思われる.

引用文献

- Hanusiak, W. M. and White, E.W. (1975) SEM cathodoluminescence for characterization of damaged and undamaged alpha-quartz in respirable dusts. Proc. 8th Ann. Scanning Electron Microscopy Symp., 125-132.
- Jani, M. G., Bossoli, R. B. and Halliburton, L. E. (1983) Further characterization of the E_1 ' center in crystalline SiO₂. Physical Review B, 27, 2285-2293.
- Komuro, K., Horikawa, Y. and Toyoda, S. (2002) Development of radiation-damage halos in

low-quartz: cathodoluminescence measurement after He⁺ ion implantation. Mineralogy and petrology, 76, 261-266.

- 小室光世・大塚保夫・山本正博(1993)ウラン探査 岩石試料の放射線損傷解析.動燃技報, no. 86, 70-74.
- Luff, B.J. and Townsend, P.D. (1990) Cathodoluminescence of synthetic quartz. Journ. Phys. Condensed matter., 2, 8089-8097.
- Odom, A. L. and Rink, W. J. (1989) Natural accumulation of Shottky-Frenkel defects: implications for a quartz geochronometer. Geology, 17, 55-58.
- Owen, R. (1988) Radiation-damage halos in quartz. Geology, 16, 529-532.
- Rink, J. W. and Odom, A. L. (1991) Natural alpha recoil particle radiation and ionizing radiation sensitivities in quartz detected with EPR: implication for geochronometry. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 18, 163-173.
- Rudra J. K. and Fowler, W. B. (1987) Oxygen vacancy and the E1' center in crystalline SiO2. Physical Review B, 35, 8223-8230.
- Toyoda, S. and Hattori, W. (2000) Formation and decay of the E_1 ' center and of its precursor. Applied Radiation and Isotopes, 52, 1351-1356.
- Toyoda, S. and Ikeya, M. (1991) Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history. Geochemical Journal, 25, 437-445.
- Toyoda, S., Komuro, K., Sato, K., Ikeya, M. and Yoshida, H. (1998) ESR and CL observed in quartz grains from uranium deposits: implications for uranium migration in natural hydrogeological environment. Radiochemica Acta, 82, 331-334.
- 豊田新・小室光世・磯部博志(2000)ウラン鉱床に おける石英中の格子欠陥の生成過程 – 放射 性核種の"流路"の解明は可能か?-.黎明研 究報告書,日本原子力研究所.
- Toyoda, S., Rink, J. W., Schwarcz, H.P. and Ikeya, M. (1996) Formation of E₁' precursors in quartz: applications to dosimetry and dating. Applied Radiation and Isotopes, 47, 1393-1398.
- Toyoda, S., Takeuchi, D., Asai, T., Komuro, K. and Horikawa, Y. (2005) Spin-spin relaxation times of the E_1 ' center in quartz with and without irradiation: implications for the

formation process of the oxygen vacancies in nature. Radiation Measurements, 39, 503-508.

- 成果の公表 (学術雑誌等)
- 小室光世(2003) 放射線損傷と地質線量計. 資源環 境地質学-地球史と環境汚染を読む-. 資源 地質学会, 271-274.
- 小室光世・笹尾英嗣(2004) わが国のウラン鉱床に関 するナチュラル・アナログ研究-特に東濃ウ ラン鉱床について-. JNC TY7400 2004-003, 697p.
- 小室光世(2004) 放射線損傷を利用した地質環境に おけるウラン鉱床の長期安定性の研究.月刊 地球,2004-5,493-498.
- 中田正隆・小室光世(2004) 地球表層環境における岩 石からのウラン・トリウムの溶出挙動.月刊 地球,2004-5,486-492.
- 豊田新(2004)ウラン鉱床の生成過程及び古環境変 動についての研究への応用-石英中の酸素空 孔に関連した ESR 信号を用いて-. 放射線と 産業,101,18-24.
- 豊田新(印刷中)石英中の酸素空孔に関連した ESR 信号の古環境変動研究への応用. 蒜山地質研 究所記念誌.
- S. Toyoda, D. Takeuchi, T. Asai, K. Komuro, and Y. Horikawa (2005) Spin-spin relaxation times of the E₁' center in quartz with and without irradiation: implications for the formation process of the oxygen vacancies in nature. Radiat. Meas., 39, 503-508.
- S. Toyoda (2005) Formation and decay of the E₁' center and its precursor in natural quartz: Basics and an application to paleoenvironmental research. Proceedings for the National Conference on Luminescence and its Applications, 12, 28-31.
- S. Toyoda (2005) Formation and decay of the E₁' center and its precursor in natural quartz: basics and applications. Appl. Radiat. Isot., 62, 325-330.
- T. Usami, S. Toyoda, K. Mizoguchi, T. Shimamoto, and T. Hirose (submitted) Decay of the ESR signals in quartz by the high-speed friction experiments: Basis for dating of fault movements. Radiat. Meas.
- (学会発表等)
- Nishido, H., Okumura, T., Komuro, K., Toyoda, S. and Ninagawa, K.: Cathodoluminescent characterization of radiation-damage halos in quartz after He⁺ ion implantation, 16th Goldschmidt Conference 2006 (Melbourne), Abstract S1-02, 2006.

Toyoda, S., Komuro, K., Nishido, H. and Okumura, T.: Dating of uranium ore by cathodoluminescence: experimental basis by He ion implantation in relation to the radiation effects detected by ESR. International Mineralogical Association, Kobe, 2006.

- 笹尾英嗣・小室光世: 堆積学的に見た東濃ウラン鉱 床の鉱床生成機構. 資源地質学会,2006.6,東 京.
- 豊田新・小室光世: ウラン鉱床及び花崗岩の石英中 の酸素空孔の生成過程.日本地球惑星科学連合 2006 年大会,2006 年 5 月,幕張メッセ.
- 島田愛子・高田将志・豊田新・齊藤公一: 起源の異 なる石英粒子の電子スピン共鳴(ESR)信号特性 一堆積物の供給起源推定に向けて-.日本地球 惑星科学連合 2006 年大会,2006 年 5 月,幕張 メッセ.
- Toyoda, S.: The oxygen vacancies in quartz in investigations of paleoclimatic research. International Symposium on Material Science and History of Earth and Sister Planets. March, 2006, Open Research Center, Okayama University of Science, Okayama
- 豊田新: 自然の石英中に酸素空孔の生成過程とその古環境変動研究への応用. 第 22 回 ESR 応用 計測研究会,2005 年 12 月,奈良教育大学.
- 島田愛子・高田将志・豊田新: ESR 信号特性からみ た石英粒子の供給起源推定. 第 22 回 ESR 応用 計測研究会, 2005 年 12 月, 奈良教育大学.
- Hameau, S. ・豊田新・F. Semah・A. M. Semah: イン ドネシア東ジャワ更新世考古遺跡の ESR 及びウ ラン系列法による年代測定. 2005 年日本第四 紀学会大会, 2005 年 8 月, 島根大学.
- 島田愛子・高田将志・豊田新: ESR 信号を用いた石 英粒子の供給起源推定に向けて.2005年日本 第四紀学会大会,2005年8月,島根大学
- 笹尾英嗣・小室光世: 我が国の地質環境における放射性核種の移行に関するナチュラルアナログ研究.資源地質学会,2005年6月,東京
- 笹尾英嗣・中田正隆・小室光世: 東濃ウラン鉱床 周囲の瑞浪層群の重鉱物組成とウランの供給 源.資源地質学会,2005年6月,東京
- 笹尾英嗣・小室光世・中田正隆: 東濃ウラン鉱床 におけるウラン鉱石の酸化. 資源地質学会, 2005年6月,東京
- Toyoda, S.: Formation and decay of the E₁' center and its precursor in natural quartz: Basics and an application to paleoenvironmental research, National Conference on Luminescence and its Applications, Feb, 2005, Bangalore University, Bangalore, India.

- 宇佐美輝朗・豊田新: 酸素空孔を用いた花崗岩の 年代測定の試み 第21回ESR応用計測研究会 2004年6月,大阪大学.
- 初谷和則・小室光世・堀川循正・豊田新: カソー ドルミネッセンス地質線量計の開発:様々な石 英におけるHe⁺イオン照射線量とCL色の関係.地 球惑星科学関連学会 2004 年合同大会,2004 年 5月,幕張メッセ.
- 小室光世・初谷和則: 地質環境におけるウラン鉱 床の長期安定性: カソードルミネッセンス地 質線量計の応用.地球惑星科学関連学会 2004 年合同大会,2004年5月,幕張メッセ.
- 中田正隆・初谷和則・清水香織・服部将也・小室光 世: わが国の地質体におけるウラン,トリウ ムの溶出挙動I: 溶出実験.地球惑星科学関 連学会 2004 年合同大会 2004 年 5 月 幕張メ ッセ.
- 中田正隆・小室光世: わが国の岩石におけるウラン,トリウムの溶出挙動 II:ペグマタイトのナチュラルアナログ研究.地球惑星科学関連学会2004年6同大会,2004年5月,幕張メッセ.
- 中田正隆・小室光世: わが国の岩石におけるウラン,トリウムの溶出挙動 III:砂鉱のナチュラルアナログ研究.地球惑星科学関連学会 2004 年合同大会 2004 年5月 幕張メッセ
- 小室光世・豊田 新・堀川循正・竹内大輔・浅井貴 之: ウラン鉱床中の石英に生成する格子欠陥 のカソードルミネッセンスによる可視化と定 量化.第12回東京大学原子力研究総合センタ ーシンポジウム 2003年12月,東京.
- Toyoda, S. : Formation and decay of the E₁' center and its precursor in natural quartz: Basics and applications (invited), The 6th International Symposium on ESR Dosimetry and Applications, Oct, 2003, Hotel Quatre Saisons, Campos do Jordao, Brazil.
- Toyoda, S., Takeuchi, D. and Komuro, K.: The process to create oxygen vacancies in quartz of granites and uranium ores: investigation by pulsed ESR measurements. 第20回ESR応用 計測研究会, 2003年9月, 岡山理科大学.
- Horikawa, Y. and Komuro, K.: Cathodoluminescence color profile of radiation-damage halo in quartz by CCD image analysis. 地球惑星科学 関連学会 2003 年合同大会, 2003 年 5 月,幕張 メッセ.
- 豊田新・竹内大輔・小室光世・堀川循正:ウラン鉱 床及び花崗岩に含まれる石英中の酸素空孔の 生成過程-パルス ESR 測定による緩和時間の 測定.地球惑星科学関連学会2003年合同大会, 2003年5月,幕張メッセ.



図1 He^+ イオン照射後の花園産石英(照射量: 1.4x10⁻⁴ C/cm²)のCCD画像の ΔR , ΔG , ΔB 色断面.



図2 試料のHe⁺イオンの照射量と ΔR , ΔG , ΔB の関係. ハロの発光強度はR, G, Bの全てにおいて、いずれの石英においてもHe⁺イオンの照射量の増加につれて増加する.



図2 (続)



図3 He⁺イオン照射後の様々な産地の人工石英のHe⁺イオンの照射量とΔRの関係.単位照射量あたりの発光強度は 石英によって様々であるが,起源によって類似した傾向を持つ.単位照射量当たりの発光強度は,花崗岩>ペ グマタイト>熱水鉱脈である.



図4 He+イオン照射後の天然石英(照射量: 3.544x10⁻⁴ C/cm²)

a: 断面の SEM 像 b: 断面の CL 像, X-Y は線分析位置, 1~3 はスペクトル分析位置 c: CL スペクトルの比較 d: 線分析による CL 強度変化, b と対応している



図5 He⁺イオン照射量とハロのCL強度の関係



図6 He⁺イオン照射後の天然石英のラマン分光分析(照射量: 3.544x10⁻⁴ C/cm²)

a: 断面のCL像 b: 464 cm⁻¹ラマンピークの強度を用いた 2Dラマンマップ, 1~3 はラマンスペクトル分析位置 c: ラマンスペクトルの比較 d: 464 cm⁻¹ラマンピークの比較



図7 石英の結晶格子の一部(左)とE₁' 中心のモデル (Rudra and Fowler, 1987)





図 8 パルスESRによるスピンースピン緩和時間の測 定結果. LETの大きいHe⁺イオン照射によって生成した E_1 中心の緩和時間のみが他の試料から離れて短くな っていることがわかる (Toyoda et al., 2005).

図 9 段階加熱実験によるE₁'中心の信号強度変化. He⁺ イオン照射によって生成したE₁'中心は単調に減少し, 他の試料のように 300℃まで増大することはなかった (Toyoda et al., 2005).



図10 数値計算によって求められた,8MeVのHe⁺イオンを石英表面に照射した場合の阻止能の分布.ブラグのピー クとしてよく知られた形である.



図 11 8MeVの a 粒子がランダムな方向から石英表面に入射した時に,石英の内部に与えられる単位体積あたりのエネルギーを,石英表面からの距離の関数として表したもの.1 µm³ あたりに 1 個の a 粒子が発生した場合の結果である.



図 12 放射平衡にあるウラン系列の各核種から放出された α 粒子が石英に与えるエネルギーを足し合わせた結果. 1 μ m³ あたりに放射平衡にある²³⁸U原子が1個壊変した(8個の α 粒子が発生した)場合の結果である.

放射線を照射した生分解性プラスチックの電気的特性 Electrical Properties of Irradiated Biodegradable Plastics

八戸工業大学 信山

Hachinohe Institute of Technology

1. まえがき

電気電子及び情報通信産業の発展に伴い、高分子材料 の電気絶縁材料としての利用は益々増加しているが、こ れらの大半は使用後廃棄され大きな社会問題となってい た。そこで、近年になって鉛フリーのエコ電線が開発さ れ、リサイクル事業が活発になり、環境への負荷は軽減 されつつある。しかし、電気絶縁材料の完全リサイクル 化は未だ実現していない。そこで、申請者は生分解性プ ラスチックに着目した。生分解性プラスチックはリサイ クルが可能であり、使用後環境中に放出されても微生物 の働きによって水と二酸化炭素に分解される。また、燃 焼させても発生熱量が低くダイオキシンなどの有害物質 が放出されることもない。さらに、使用中は従来のプラ スチックと同質の機能を持っている。したがって、環境 調和型マテリアルである生分解性プラスチックを積極的 に使用すれば、地球環境を保護することができる。

生分解性プラスチックは、大別すると微生物生産系、 化学合成系、天然物系の3種類となるが、その中でも化 学合成系のポリ乳酸(PLA)はトウモロコシなどの発酵 でできた乳酸を重合させて生成するバイオマス由来の生 分解性プラスチックであり、米国での量産化によってコ ストダウンが期待できるため、特に脚光を浴びている。 しかし、PLAの電気絶縁性はほとんど明らかにされてい ないため、電気絶縁材料としての実用化は進んでいない。 一方、PLAは透湿度が高く、アルカリ性または酸性条件 下で加水分解を受けやすいため、使用時の寿命が問題と なる。そこで、本研究では放射線照射による PLA の改質 を行い、照射による電気的特性の変化を調べた。

2. 試料および実験方法

試料として、東セロ(株) 製2軸延伸フィルム PLA (Palgreen LC)を用いた。図1に PLA の化学構造式を示 す。試料への電子線照射は、独立行政法人日本原子力研

1号加速器(高崎) 環境材料工学



克義

図1 PLAの化学構造式





究開発機構高崎量子応用研究所の電子加速器(加速電圧 =1.5MV)を用いて空気中及びHe ガス中で行った。また、 線量を 3k, 10k および 30kGy の 3 種類とし、線量率は 0.2kGy/s とした。照射後、図2に示す測定回路で直流電 圧(1kV/sec)を印加し、絶縁破壊電圧を試料厚さで除し て絶縁破壊強度を求めた。また、直流電界を印加し電流 密度の電界依存性も調べた。

実験結果および検討

図3に電子線照射によるPLAの絶縁破壊強度(E_B)の変化を示す。測定は室温(25° C)で行った。空気中で電子線を照射した場合、 E_B は電子線を照射することによって多少低下した。一方、Heガス中で電子線を照射した場



図3 電子線照射による PLA の絶縁破壊強度



図4 電子線照射試料の絶縁破壊強度の比較

合、線量を3kGyとすると E_B は未照射よりも1MV/cm程度高くなった。また、線量をさらに高くすると E_B は緩やかに低下するが、30kGyの場合でも未照射の E_B と同程度であった。

図4に示すように電子線照射試料の E_B の比較を行った。比較試料として、石油由来の生分解性プラスチックであるPET共重合体(PET copolymer)と低密度ポリエチレン(LDPE)を用いた。いずれの線量においても、PLAの E_B はLDPEおよびPET copolymerより高い値を示した。なお、LDPEの E_B は電子線照射によって高くなるが、架橋反応が起きたためと考えられる。

図5に電子線照射した PLA の電流密度(J)の電界依存性を示す。測定は室温(25℃)で行った。空気中で電子線を照射した場合、Jは全般的に増加する傾向が見られた。一方、He ガス中で電子線を照射した場合、Jは未照





図5 電子線照射による電流密度の変化



図6 絶縁破壊強度の温度依存性

射よりも3kGy照射試料の方が減少した。また、線量をさらに高くすると未照射のJと同程度となった。

PLA は崩壊型の高分子であるため、電子線照射による 改質は期待できなかったが、電子線照射を非酸化雰囲気 中(He ガス中)で行い、また線量を 3kGy 程度とするこ とで電気絶縁性能を向上できることがわかった。

図6にHeガス中で電子線を照射したPLAの E_B の温度依存性を示す。この図からわかるように、60°C付近の温度領域において電子線照射による E_B の低下が見られた。PLAのガラス転移温度 (T_g)は66°C付近であることから、 T_g 付近の温度領域において E_B にもたらす電子線照射の影響が大きいと言える。なお、100°C付近になると、いずれの試料においても電子線照射による E_B の変化はほとんど見られなくなった。この結果から、線量を3kGy程度とすることでPLAの電気絶縁性能向上を期待できる温度領域は、60°C付近までであると言える。

4. あとがき

バイオマス由来の生分解性プラスチックとして脚光を 浴びているポリ乳酸(PLA)に電子線を照射し、電気的 特性の変化を調べた結果、次のようになった。

- (1) PLAに空気中で電子線を照射後、室温にて絶縁破壊 強度(E_B)を調べた結果、 E_B は電子線を照射するこ とによって多少低下するが、Heガス中で電子線を照 射した場合、線量を3kGyとするとPLAの E_B は未照射 よりも1MV/cm程度高くなった。また、電子線照射 したPLAの E_B は、LDPEよりも高い値を示した。
- (2) 電子線照射した PLA の電流密度(J) の電界依存性 を室温(25℃)で調べた結果、空気中で電子線を照 射した場合、J は全般的に増加する傾向が見られる が、He ガス中で電子線を照射した場合、J は未照射 よりも 3kGy 照射試料の方が減少した。
- (3) Heガス中で電子線を照射したPLAの E_B の温度依存 性を調べた結果、60℃付近の温度領域において電子 線照射による E_B の低下が見られた。

PLA は崩壊型の高分子であるため、電子線照射による 改質は期待できなかった。しかし、本研究において電子 線照射を非酸化雰囲気中で行った結果、60℃付近までの 温度領域であれば、線量を 3kGy 程度照射することによ って電気絶縁性能を向上できることを明らかにした。

成果の公表

- 信山・藤田:「生分解性プラスチックの電気伝導と誘電 特性」,電気学会論文誌A, Vol. 125, No. 3, pp.204-208 (2005)
- K. Shinyama and S. Fujita: "Mechanical and Dielectric Breakdown Properties of Biodegradable Plastics", *IEEJ Trans. FM*, Vol. 126-A, No. 1, pp.31-36 (2006)
- 信山・藤田:「生分解性プラスチックに及ぼす電子線 照射の影響」,平成18年電気学会全国大会講演論文 集[2],2-011, p. 13 (2006)
- 4) 信山・藤田:「電子線照射した生分解性プラスチックの電気的特性」,平成18年度電気関係学会東北支部 連合大会講演論文集,115, p.330 (2006)

平成 17 年度終了課題

一般研究

生物に対する放射線効果

「中性子捕捉療法の治療効果改善と適応拡大のための基礎的・臨床的研究 Basic and clinical research for development of Boron Neutron Capture Therapy

松村 明¹ 山本哲哉¹ 柴田 靖¹ 遠藤 聖¹ 吉田文代¹ 中井 啓¹ 鶴田和太郎¹ 松田真秀¹ 水谷太郎² 高橋 宏² Akira Matsumura¹, Tetsuya Yamamoto¹, Yasushi Shibata¹, Kiyoshi Endo¹, Fumiyo Yoshida¹, Kei Nakai¹, Wataro Tsuruta¹, Masahide Matsuda¹, Taro Mizutani², Hiroshi Takahashi²

Department of Neurosurgery, Graduate school of human comprehensive sciences, Functional and Reg. Medical Sciences, University of Tsukuba

Department of , Graduate school of human comprehensive sciences, Functional and Reg. Medical Sciences, University of Tsukuba

1筑波大学・大学院人間総合科学研究科 機能制御医学専攻(脳神経外科学)2筑波大学・大学院人間総合科学研究科(麻酔・蘇生学)

(1) 研究の目的と意義

- 目的:脳腫瘍に対する中性子捕捉療法を行い、安全 性と治療効果に関する適正な条件を明らかに する。新規ホウ素薬剤とその投与方法、脳腫 瘍領域以外での応用を目指した基礎的データ の収集を行う。
- 意義:悪性脳腫瘍は難治性の疾患であるが、中性子 捕捉療法により一定の治療効果が得られてい る。中性子捕捉療法での治療効果、線量分布、 照射条件を詳細に解析することによって、よ り高い安全性と治療効果が期待される。また、 新規ホウ素薬剤の開発、スクリーニング、Drug delivery systemの開発によりさらに高い治 療効果が期待される。脳腫瘍以外の腫瘍での ホウ素動態、関節や血管組織でのホウ素動態 を解析することにより、他の疾患についても 本治療法の展開が可能となる。

(2) 方法

基礎研究

H18 年度から H19 年度の2 年間で新規放射線増 感剤と中性子捕捉療法の併用効果、ホウ素の血 管組織分布、関節組織内分布に関する in vitro、 ex vivo の実験を行う。方法としては回転照射 装置を用いた細胞照射後のコロニー形成試験、 コメットアッセイと、即発ガンマ線分析を用い た組織内ホウ素測定を行う。 H20 年度には新 規ホウ素薬剤、Drug delivery system に関し、 回転照射装置を用いた細胞照射後細胞生存率 を比較する。

臨床研究

H18-20 年度の3 年間に15 例の初発および 再発悪性脳腫瘍患者に対し、中性子捕捉療法を 行う。治療終了後は定期的に外来受診し、状態 を観察する。JCDS (JAERI Computational Dosimetry System)を用いた線量評価、画像 所見、副作用、腫瘍縮小効果、効果持続期間、 再発形式、生存期間について解析する。

基礎研究

3–1; Effects of combined treatment using sodium borocaptate (BSH) and buthionine sulfoximine (BSO)

in a rat tumor model

Fumiyo Yoshida, Tetsuya Yamamoto, Kei Nakai, Yasushi Shibata, Akira Matsumura

In a previous study, we reported that sodium borocaptate (BSH) uptake was enhanced in combination with buthionine sulfoximine (BSO) in vitro. This report investigated the effect of the combination in vivo. In our results, the boron levels in blood and tissues were preserved highly in the BSO +BSH group, in comparison with the BSH only group. BSO has the potential to improve boron uptake in BNCT.

1. Introduction

BSH is widely used for boron neutron capture therapy (BNCT) of brain tumors. In a previous report, we investigated the sulfhydryl moiety of this compound in vitro. Downregulation of glutathione (GSH) by BSO in cultured cells resulted in increase of BSH uptake [1]. In this study, we investigated influence of BSO on BSH distribution in vivo.

2. Material and Methods

 10^6 cells/100µl 9L gliosarcoma cells were subcutaneously inoculated to right leg of Fisher 344 rats (weight c.a. 200g). After 2 weeks, the tumor-bearing rats were divided into 3 groups. The BSO(+) group received injection of BSO (SIGMA-Aldrich Japan) of 5mmol/kg via the tail vein while simultaneously receiving 100mg/kg BSH intraperitoneally. The BSO(-) group received BSH intraperitoneally. An untreated group was used as a control. The tumor-bearing rats were sacrificed at 6 hours or 12 hours after injection, and samples of blood, subcutaneous tumor, muscle, skin, liver, and kidney were obtained.

The tissue samples were liquefied using 10% nitric acid. A thermo-alumi-bath (ALB-121, ASAHI TECHNO GLASS, Tokyo) was used for digestion, and the boron concentration was measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES).

3. Results and Discussion

BSH is an important and essential drug for neutron capture therapy. It is widely used, particularly for brain tumors [2, 3]. However, the mechanism of uptake by the tumor remains unclear.

In a previous study, we investigated the sulfhydryl moiety of these compounds in vitro. A representative sulfhydryl compound is glutathione, and it is known that synthesis is inhibited by BSO [4, 5]. By depleting glutathione using BSO, uptake of BSH increased in tumor cells in vitro.

In this in vivo study, the blood boron concentration of the BSO(+) group varied from 3.45 µg/g to 31.75 µg/g at 6 hours and 1.42µg/g to 65.12µg/g at 12 hours. On the other hand, in the BSO(-) group, it was 2.79µg/g to 4.27µg/g and 1.03µg/g to 1.59µg/g, respectively. At 6 hours, the ratio of subcutaneous tumor boron to blood boron was 0.57 in the BSO(+) group and 0.36 in the BSO(-) group.

Uptake of BSH increased in vitro when intracellular GSH was decreased by BSO addition. There was the same trend for BSO addition in vivo. [1]. The mechanism of the BSH uptake increase by BSO is not yet clarified. This subject should be investigated in future studies.

4. Conclusions

The use of BSO with BSH may increase the blood boron concentration at 6 and 12 hours. Consequently, use of BSO in addition to BSH may increase the tumor boron concentration at 6 and 12 hours in comparison to using BSH only. It may also increase the T/B boron ratio in certain conditions.

Acknowledgement

This study was supported by a Research Grant-in-aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture of Japan (17591245).

<u>Reference</u>

[1] F. Yoshida , A. Matsumura et.al., "Enhancement of sodium borocaptate (BSH) uptake by tumor cells induced

by glutathione depletion and its radiobiological effect," Cancer Lett., 215, 61-67, 2004

[2] H. Hatanaka, Y. Nakagawa, "Clinical results of long-surviving brain tumor patients who underwent boron neutron capture therapy", Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., 28, 1061-1066, 1994

[3] D. Haritz, D. Gabel, R. Huiskamp, "Clinical phase-1 study of $Na_2B_{12}H_{11}SH$ (BSH) in patients with malignant glioma as precondition for boron neutron capture therapy (BNCT)", Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., 28, 1175-1181, 1994

[4] K.Ono, D. C. Sherieve, "Effect of glutathione depletion by L-buthionine sulfoximine on the cytotoxicity of cyclophosphamide in single and fractionated dose to EMT6/SF mouse tumors and bone marrow", JNCI, 79, 811-815, 1987

[5] O.W. Grifith, "Mechanism of action, metabolism, and toxicity of buthionine sulfoximine and its higher homologs, potent inhibitors of glutathione synthesis", J. Biol. Chem., 257, 13704-13712, 1982

Boron Concentration of Tumor and blood



Fig. 1: Boron concentration associated with BSO administration at 6 hours. Values are means±SD (n=7)

3-2; Application of HVJ envelope system to boron neutron capture therapy (BNCT)

Kei Nakai, Tetsuya Yamamoto, Akira Matsumura, Masaaki Kurooka, Yasufumi Kaneda and Tomoyuki Asano

1. Introduction

Therapeutic effects of BNCT on micro-invasive cells still Two tumor are unclear. drugs. p-boronophenylalanine (BPA) and sulfhydral borane (BSH), have been used for clinical trial. BPA is incorporated into tumor cells via a metabolic pathway of amino acids, but resting tumor cells do not uptake BPA and avoid radiation damage following BNCT. BSH does not cross the blood-brain barrier in the normal brain, but accumulates in malignant brain tumor due to defects in the barrier. From the viewpoint of clinical trials, these drugs seem to be taken up preferentially in solid tumors, because BNCT successfully controls local lesions to a degree [1]. However, it is uncertain whether therapeutic quantities of boron atoms are taken up by micro-invasive or distant tumor cells. High accumulation and high selective delivery of boron into the target tumor tissue are the most important requirements to achieve efficient BNCT for malignant tumors. Therefore, а tumor-targeting boron delivery system is eagerly awaited and trials of various boron delivery methods have been reported.

We developed a novel fusion-mediated gene delivery system based on the envelope of inactivated hemagglutinating virus of Japan (HVJ) [2]. HVJ is a mouse parainfluenza virus and is not pathogenic to humans. Because the inactivated HVJ (HVJ-envelope, HVJ-E) retains the ability to fuse with mammalian cell membranes, this system is a fusion-mediated gene delivery system. Although we developed this vector system for gene transfer, it can also deliver proteins, synthetic oligonucleotides, and drugs. Here we apply the HVJ-E delivery system to the boron delivery into cultured cells.

2. Material and Methods

2.1 Cell lines

Mouse squamous cell carcinoma SCCVII, human glioblastoma cells U87, hamster cell line BHK-21, which is of kidney origin, and rat gliosarcoma 9L.

2.2 Preparation of HVJ-E containing BSH

Frozen-thawed HVJ was inactivated by UV irradiation using a UV cross-linker. Inactivated HVJ (HVJ-E) was suspended in 15 μ l of TE buffer with 1 mg / ml of protamine sulfate. The suspension was mixed with BSH solution and Triton X-100. The mixture was centrifuged. After the pellet was washed with 1 ml of balanced salt solution, the HVJ-E was resuspended in 300 μ l of phosphate-buffered saline (10000 HAU/300 μ l).

Preparation of HVJ-liposomes

The bare liposomes were prepared from phosphatidylcholine, phosphatidyl ethanolamine, sphingomyelin, cholesterol, cholesteryl and 3B-N-(dimethylaminoethyl)carbamate. All lipids were dissolved in chloroform. The organic solvent was removed by evaporation. Then BSH solution was added to the dried lipid film, and small vesicles were prepared by vortex dispersion. The liposome suspension was filtered through a 0.45 and 0.20 µm cellulose acetate filter. HVJ-E was added to the liposome suspension and it was incubated at 37°C for 1 hour with shaking.

3. Results and Discussion

Two distinct glycoproteins of the viral surface are required for cell fusion. One is the hemagglutinin-neuraminidase (HN) protein, and the other is the fusion (F) protein. The HN protein binds to the sialic acid receptor on the cell surface. The F protein induces cell fusion. Immunoelectron microscopy confirms the presence of the F protein on the surfaces of HVJ-E HVJ-liposomes and (Fig. 1).



Fig. 1 Immunoelectron microscopy of hemagglatianting virus of Japan (Left) and HVJ-liposome (Right)

The cellular boron concentrations delivered by HVJ-E containing BSH and cultured with BSH solution are shown in Fig. 2 and Fig. 3. Figure 2 shows the boron concentrations of BHK-21 cells. Figure 3 shows those of SCC VII cells. Closed circles are the values of HVJ-E; closed squares are the values of BSH solution. The average boron concentration from HVJ-E was 24.9 μ g / g cell pellet for BHK-21, and 19.4 μ g / g cell pellet for SCC VII.



Fig. 2¹⁰B concentration of BHK-21 cells

- cultured with the HVJ-E containing BSH for 60 min.
- cells to which BSH solution was added in medium for 60 min.



Fig. 3¹⁰B concentration of SCC VII cells

- cultured with the HVJ-E containing BSH for 60 min.
- cells to whtch BSH solution was added in medium for 60min.

These values of HVJ-E groups are higher than those with 60 min incubation in medium containing BSH 100 μ g ¹⁰B/ml medium. These results indicate HVJ-E fused cells and rapidly delivered boron into cytoplasm.

described As previously [2], HVJ-liposome hybridized both the liposome and HVJ-E. To disrupt tumor cells following boron neutron capture therapy, boron must e present at more than 10^9 atoms per cell or 20-35 µg¹⁰B/g tissue. Although HVJ-E has a low encapsulation rate for small molecules, we plan to utilize the HVJ-liposome, which has a larger encapsulation volume than does HVJ-E. We measured the encapsulation efficiency of HVJ-E and HVJ-liposome by fluorescent measurement with encapsulated calcein. Although the DNA encapsulating efficiency of HVJ-E was reported as 15% to 20% [2,3], low-molecular drugs such as calcein (M.W. =622.53) or BSH (M.W. =208.9) show low encapsulating efficiency. The encapsulating efficiency of HVJ-E by calcein measurement is 1.6%. That of HVJ-liposome and that of bare liposome are 17.4% and 17.8%, respectively. Figure 4 shows the cellular boron concentrations delivered by liposome and HVJ-liposome. The liposome suspension used for this experiment was 92 ppm boron, and that of the HVJ-liposome was 830 ppm boron. The boron concentration of HVJ-liposome was higher because the uncapsuled BSH was not removed. HVJ-liposome

Bar =200 nm. Black dots are gold colloidal particles labeled F protein of vesicle surface.

achieved over 30 μ g/ g pellet cell weight with 6 hr incubation.



delivered by liposome and HVJ-liposome

● 9L cell with HVJ-liposome ■SCC VII cell with HVJ-liposome ○ 9L cell with liposome containing BSH, □ SCC VII cell with liposome containing BSH. All cells were incubated for 6hr with liposome or HVJ-liposome.

This measurement supports the use of HVJ-liposome in further experimentation. Other large boron-rich molecules, such as borono-porphyrin would be adopted for encapsulating boron agents into HVJ-E or HVJ-liposome. The disadvantage of the HVJ-E system is the difficulty with intravenous injection due to hemagglutinating activity. A possible solution to this problem is the development a transgenic virus or remodeling surface glycoprotein. Regarding further development of the HVJ-liposome, the reconstituted liposome with F protein alone is tested because the hemagglutinating activity was depleted without the HN protein.

Another major problem is that HVJ-E is not an active targeting delivery system. It can also fuse with normal cells or tissues, Local injection has been used for experiments *in vitro*. The development of a tumor targeting system with HVJ-E is also occurring by modification of the HVJ surface by transgenic protein with single-chain antibody or transferrin or polymer conjugation [4]. Plans are underway to begin the neutron radiation experiments *in vivo* and *in vitro*.

4. Conclusions

These results indicate HVJ-E delivered boron into cells rapidly and that the HVJ-mediated delivery system could be applicable as a tumor cell delivery agent of boron for BNCT. These results support further studies to develop more suitable drug delivery agents based on HVJ-E.

References

- [1] Yamamoto T, Matsumura A, Nakai K, Shibata Y, Endo K, Sakurai F, Kishi T, Kumada H, Yamamoto K, Torii Y. Current clinical results of the Tsukuba BNCT trial. Applied Radiation and Isotopes 2004; 61: 1089-1093.
- [2] Y. Kanda, S. Yamamoto and T. Nakajima, Development of HVJ envelope vector and its application to gene therapy, Adv Genet., 53, 307-332 (2005).
- [3]Y. Kaneda, S. Yamamoto and K. Hiraoka, The hemagglutinating virus of Japan-liposome method for gene delivery, Methods in Enzymology, 373, 482-493(2003).

[4] H. Mima, R. Tomoshige, Y. Tabata, S. Yamamoto, S Ito, K. Tamai and Y. Kaneda, Biocompatible polymer enhances the *in vitro* and *in vivo* transfection efficiency of HVJ envelope vector. J Gene Med, **7**, 888-897 (2005).

臨床研究

3-3;再発グリオーマに対する BNCT の経験 Boron neutron capture therapy without craniotomy for recurrent glioma : A case report

中井 啓、山本哲哉、高野晋吾、坪井康次、松村 明 悪性グリオーマは治療困難な疾患で、その治療成 績は、20年前と比較して大きな改善が得られていな い。硼素中性子捕捉療法(Boron Neutron capture Therapy,以下BNCT)は浸潤性の腫瘍に対して、硼素 薬剤による腫瘍選択性をめざした放射線治療である。 全身麻酔下、開頭で行われた術中BNCTについては、 症例は少ないものの、生存期間の中央値は約 20 ヶ月 と良好な経過を報告してきた。^{2,3)}今回、放射線治療 および化学療法治療後の再発グリオーマに対する非 開頭照射を用いたBNCT治療を行ったので、経過を報 告する。

[症例]

32 歳の男性、既往歴に特記なし。2001 年 4 月に 意識消失を伴う痙攣で発症。脳 CT 及び MRI 検査で左 前頭葉に ring like enhancement され、一部石灰化 を 伴 う 脳 腫 瘍 を 指 摘 さ れ る (図 1)。



開頭腫瘍摘山帆を施行され、病理組織診断は Anaplastic Oligodendroglioma (MIBI 14.3%)であ った。肉眼的全摘出ののち、後療法として、放射線 治療64Gy (30分割)および化学療法(Procarbazine, ACNU, Vincristine 併用療法)を2コース施行。発症 から2年間は外来通院、経過良好であったが、2003 年7月、小さな造影領域が手術部辺縁に出現した。 2004 年3月、腫瘍再発に対して、再度腫瘍摘出術、 化学療法 (Cisplatin, Etoposide 併用療法)2コー スを追加施行した。しかし局所のコントロールには 至らず、腫瘍は増大し、神経症状を生じたため、2004 年7月再度入院となった。

再入院時の神経学的所見は KPS 40%, 頭蓋内圧 亢進症状、左片麻痺、失語の状態で、Dexamethasone 8-16mg/day の点滴静注が必要な状態であった。脳 MRI では、左前頭葉に大きな造影効果と、周辺浮腫 を 伴 う 腫 瘍 を 認 め た (図 2)。



追加治療の検討がされたが、化学療法に関しては、 副作用の点で、継続は困難と考えられた。放射線治 療として 40GyのX線局所照射の追加が検討された が、十分な効果が得られにくいと判断された。手術 的治療では症状の改善が困難であり、麻痺、失語増 悪の可能性があり、患者ならびに家族は再手術を希 望されなかった。可能な手段としてpalliationとし てのBNCTを選択し、症状の改善と、在宅介護を目指 すこととなった。施行に先立ち、JAERI Computing Dosimetry System(JCDS)¹⁾を用いて線量および照射 方向のシミュレーションを行った。今回の照射では、 硼素濃度や中性子線量の測定値から、腫瘍部分の平 均線量は 46Gy、正常脳に対しての平均線量は 6Gy と算出されている。

[照射後経過]

照射前に Dexamethasone の漸減を試みたところ 意識レベルの低下を一時的に認めた。再度ステロイ ドおよびグリセオールの投与したところ徐々に改善 し再度漸減を行った。図3に示すように、照射後約 3 週間で点滴治療を終了でき、経口ステロイド剤を 少量継続服用となった。失語は若干残るものの、自 宅に独歩退院できた。脳 MRI では、2 週間後、一ヶ 月後と徐々に腫瘍が縮小する経過が示されている。



[考察]

本例のような再発グリオーマに対しては、最小限 の侵襲、短期治療で最大の効果を得る必要がある。

初発例に対しては開頭照射を施行していたが、こ れを非開頭、無麻酔として、低侵襲な治療をこころ みた。また、X線を用いた分割放射線治療と比較し、 BNCT は一回照射のため、BNCT治療は実質一日と 短期間で終了する。

非開頭照射では開頭BNCTとくらべて皮膚と頭蓋 骨の厚みの分、中性子の深部到達には不利になる。 効果的な照射を行うために、深部到達度のよい熱外 中性子を用いることで対応した。⁴⁾またホウ素化合 物も細胞周期非依存性のBSHに加えて、細胞周期依存 性といわれているBPAを併用して、組織内分布の改善 を試みた。

これらの工夫のもとに、治癒は見込めないまでも 神経症状の改善が認められたことで、本症例は一時 退院が可能となった。再発グリオーマに対する BNCT は palliation としても有効であることが示唆され た。

[結語]

再発悪性グリオーマに対して、非開頭 BNCT を施 行し、腫瘍縮小効果を認め、患者の ADL 維持が可能 であった。

[参考文献]

1. Kumada H, Yamamoto K, Matsumura A, Yamamoto T, Nakagawa Y, Nakai K, Kageji T.: Verification of the computational dosimetory system in JAERI(JCDS) for boron neutron capture therapy. Phys Med Biol. 2004;49:3353-3365.

- Ono K, Masunaga Y, Kinashi Y, Takagaki M.: Results of BNCT to Brain Tumores in KUR. In: Sauerwein W, Moss R, Wittig A, editors. Research and Development in Neutron capture therapy. Bologna: Monduzzi Editore; 2002. p. 1097-1100.
- 3. Yamamoto T, Matsumura A, Nakai K, Shibata Y, Endo K, Sakurai F, Kishi T, Kumada H, Yamamoto K, Torii Y.: Current clinical results of the Tsukuba BNCT trial. Appl Radiat Isot. 2004;61(5):1089-93.
- Yamamoto T, Matsumura A, Yamamoto K, Kumada H, Hori N, Torii Y, Shibata Y, Nose T.: Characterization of neutron beams for boron neutron capture therapy: in-air radiobiological dosimetry. Radiat Res. 2003;160(1):70-6.

3-4; ²⁰¹Tl/^{99m}Tc-MIBI SPECT to Evaluate Therapy Effect of BNCT with BSH and BPA for malignant brain tumor

Yasushi Shibata, Wataru Katayama, Tetsuya Yamamoto, Kei Nakai, Kiyoshi Endo, Masahide Matsuda, Akira Matsushita, Akira Matsumura

1. Introduction

²⁰¹Thallium(TI) and ^{99m}Technetium-Methoxyisobutylisonitrile (MIBI) Single Photon Emission Computed Tomography (SPECT) are imaging modalities to evaluate the malignancy and viability of brain tumor[1,2]. SPECT has low spatial resolution, however its sensitivity and specificity for tumor evaluation are better than CT or MRI. We examined these SPECT findings for the patients with brain tumor before or after BNCT, and evaluated the usefulness of SPECT.

2. Patients

The study include total 11 patients, 8 with glioblastoma, 2 with anaplastic astrocytoma and 2 with anaplastic oligodendroglioma admitted in our hospital between 1999 and 2005. Pathological diagnosis of one patient progressed from anaplastic oligoastrocytoma to glioblastoma. Tl and/or MIBI SPECT were examined before BNCT in 8 patients, within 3 month after BNCT in 4 patients and at the time of recurrence for 8 patients. BNCT modality are thermal neutron with BSH and craniotomy for 7 patients, epithermal neutron with BSH and craniotomy for 1 patient and epithermal neutron with both of BSH and BPA without craniotomy for 3 patients (2 recurrent and 1 initial tumor). The treatment protocol in Tsukuba-JAERI BNCT team is presented in other paper [3,4].

3. Methods

SPECT was examined 15 minutes and 3 hours after intravenous injection of ²⁰¹Tl chloride 74MBq or MIBI 740MBq with multidetector SPECT (E.CAM, Siemens, Malvern, PA, USA). Region of interests were set on tumor and contralateral white matter with the reference of gadolinium-DTPA enhanced T1 weighted magnetic resonance imaging (Gd-MRI). Radioactivity ratios of tumor and contra lateral normal tissue were calculated as Tl and MIBI indexes[1,2].

4. Representative Case

Thirty-one year-old man had an onset of general convulsion on March 2001. Figure 1 shows Gd-MRI, Tl and MIBI SPECT (upper: early, lower: delayed image) before initial surgery.



Fig. 1 Gd-MRI, Tl and MIBI SPECT (upper: early, lower: delayed image) before initial surgery on March 2001



Fig. 2 Gd-MRI and Tl and MIBI SPECT after initial therapy on June 2003

All SPECT images showed hot uptake at right frontal tumor. Early and delayed Tl and MIBI indexes were 2.65, 3.23, 3.29 and 2.95. The tumor was surgically removed and the pathological diagnosis was Oligodendroglioma. The patient received conventional X-ray radiotherapy of 56Gy and standard chemotherapy consisted with procarbazine, ACNU and vincristine. Figure 2 showed Gd-MRI and Tl and MIBI SPECT on June 2003. No residual tumor was recognized both of Gd-MRI and Tl, MIBI SPECT. On March 2004 the local recurrence was seen on both Gd-MRI and Tl, MIBI SPECT (Fig. 3). Early and delayed Tl, MIBI indexes were 3.19, 2.84, 4.67 and 7.01. We surgically removed recurrent tumor and the pathological diagnosis was Anaplastic Oligodendroglioma.



Fig. 3 Gd-MRI and Tl, MIBI SPECT at the time of recurrence on March 2004



Fig. 4 Gd-MRI and Tl, MIBI SPECT after BNCT on November 2004

The tumor developed rapidly and we selected closed epithermal BNCT on August 2004 as a palliation therapy. The condition of patient was stable for a while. On April 2005, he died from intracranial dissemination. Figure 4 showed Gd-MRI and Tl, MIBI SPECT after the BNCT. Early and delayed Tl, MIBI indexes were 2.90, 3.16, 2.68 and 4.42. Figure 5 showed longitudinal change of early and delayed Tl-, MIBI-indexes. All indexes are increased at the time of recurrence and both of initial therapy and BNCT were effective to decrease all indexes. Delayed MIBI index showed most sharp change and useful to diagnose tumor volume, malignancy and viability.



Fig. 5 Longitudinal change of Tl and MIBI indexes

5. Results

Figure 6 showed pre-BNCT SPECT indexes. For patients with no residual tumor in MRI, Tl and MIBI indexes showed low value. For patients with large residual tumor the indexes were high and for the patients with recurrent tumor the indexes were very high. Early and delayed MIBI indexes were higher than Tl indexes. Delayed MIBI indexes were higher than other indexes at the time of recurrences.



Fig. 6 Pre-BNCT SPECT indexes

Figure 7 showed the change of SPECT indexes before and after BNCT for each patients. Most indexes showed clear decline and 2 indexes showed remarkable



decline. No patients showed the increase of the indexes.

Fig. 7 Pre- and Post-BNCT SPECT indexes

Figure 8 showed mean SPECT indexes at Pre- and Post-BNCT and at the time of recurrence. SPECT indexes examined within 3 months after BNCT decreased for 2 patients among 4 patients. For 8 patients with recurrent tumor at 5-14 months after BNCT, the indexes were increased. Early and delayed MIBI indexes showed sharp change and MIBI SPECT images were clear and useful to evaluate recurrence.



Fig. 8 Mean SPECT indexes at Pre-, Post-BNCT and the time of recurrence

Figure 9 showed correlation between Tl, MIBI indexes before BNCT and overall survival after BNCT.



Fig. 9 Correlation between Tl, MIBI indexes before BNCT and overall survival after BNCT

Figure 10 showed the correlation between Tl, MIBI indexes before BNCT and progression-free survival. SPECT indexes showed good correlation with overall survival and progression-free survival. The patient with low SPECT indexes can be expected longer survival with effective BNCT.



Fig. 10 Correlation between Tl, MIBI indexes before BNCT and progression-free survival

6. Discussion

In this report we retrospectively analyzed Tl and MIBI SPECT findings in the patients with brain tumor treated with BNCT. The results demonstrated the ability of Tl and MIBI SPECT to evaluate malignancy, viability, survival and recurrence of malignant glioma in BNCT. The comparative study between Tl, MIBI SPECT and other imaging modalities or BNCT and other radiotherapy should be planned.

Our patient population was small to definitely identify the difference between Tl and MIBI. In the correlation between survival and SPECT indexes, we analyzed both of Tl and MIBI indexes together. In future the difference between Tl and MIBI should be clarified with larger patient population data. In our analysis with limited patient population, both of Tl and MIBI SPECT were useful to evaluate residual tumor malignancy and to estimate patient survival. MIBI SPECT showed clear image and sharp change of indexes comparing with Tl SPECT.

P-Glycoprotein is the membrane protein act as multidrug resistance efflux pump. Some *in vitro* studies reported the expression of p-glycoprotein affect the MIBI uptake into tumor cells[5]. Clinical study showed the effect of p-glycoprotein is small and the diagnostic efficacy of MIBI SPECT is not affected by the expression of p-glycoprotein[6].

In our BNCT protocol, total radiation dose for tumor and normal brain tissue were almost same. In future the analysis of SPECT findings compare with dose distribution will be required.

The limitation of Tl and MIBI SPECT is relatively poor spatial resolution. In future the technical improvement or co-registration of SPECT images with MRI will break the disadvantage of SPECT.

7. Conclusion

Tl and MIBI SPECT have high sensitivity and specificity to evaluate malignant glioma. These are valuable to evaluate malignancy, viability, survival and recurrence of malignant glioma in BNCT.

References

[1] Y. Shibata, Y. Yoshii, T. Yamamoto, et al., Technetium-99m MIBI SPECT for the diagnosis of viability and malignancy of brain tumors. *Progress in Computed Imaging*, **18**, 215-221 (1996).

[2] Y. Shibata, Y. Yoshii, T. Nose, et al., Technetium-99m MIBI SPECT for the diagnosis of viability and malignancy of brain tumors; Differential diagnosis of recurrent tumor and radiation necrosis. *Progress in Computed Imaging*, **20**, 11-16 (1998).

[3] A. Matsumura A, T. Yamamoto, Y. Shibata, et al., "Intraoperative Boron Neutron Capture Therapy using Thermal/Epithermal Mixed," *Proc 10th Int Symp on Neutron Capture Therapy for Cancer*, Monduzzi Editore, Bologna, 2002, p.1073-1078

[4] A. Matsumura, Y. Shibata, T. Yamamoto, et al., "Clinical protocol using new neutron irradiation facility (JRR4) at JAERI,", *Proc 8th Int Symp on Neutron Capture Theray for Cancer*, Plenum Press, New York, 2001, p.283-287

[5] D. Piwnica-Worms, M.L. Chiu, M. Budding, et al., "Functional imaging of multidrug-resistant p-glycoprotein with an organotechnetium complex," *Can Res* **53**, 977-984 (1993).

[6] Y. Shibata, A. Matsumura, T. Nose, "Effect of Expression of P-glycoprotein on Technetium- 99m Methoxyisobutylisonitrile Single Photon Emission Computed Tomography of Brain Tumors," *Neurol Med Chir (Tokyo)*, **42**, 325-330 (2002).

3-5;Failure Patterns of High-Grade Glioma Treated with BNCT

Masahide Matsuda, Tetsuya Yamamoto, Kei Nakai, Kiyoshi Endo, Hiroaki Kumada, Teruyoshi Kageji, Akira Matsumura

Introduction

The glioblastoma (GBM) is a radioresistant malignant brain tumor that shows wide microscopic invasion to the surrounding normal brain tissue. Investigations have revealed the presence of microscopic invading cells at distances of 2 to 3 cm or even further from the main tumor mass that can be clinically identified by contrast enhancement area on a magnetic resonance image (MRI), and that are found in the microsurgical field during surgical operation ([1],[2],[3]). A dose of 90 Gy in accelerated fractionation with photon and proton irradiation almost completely central prevented recurrence, extending the MST of GBM patients treated by this modality to 20 months. Recurrence occurred in areas immediately peripheral to the 90 Gy volume, mostly in the 70-80 Gy volume, and radiation necrosis also frequently occurred (4). Extensive surgical resection or high-dose radiation therapy sufficient to cover microscopic invasion into the healthy brain tissue inevitably leads to some degree of post-therapeutic neurological deterioration. Consequently, 80-90% of GBM recur within 2 to 3 cm around the main tumor mass, indicating the need for more intensive and tumor-selective local therapy ([1]). To describe failure patterns of malignant gliomas underwent BSH-mediated intraoperative BNCT, tumor response, recurrence, and dose distribution were compared in this study.

Materials and methods

Patient selection. Twelve patients with a supratentorial unilateral tumor—a tumor no deeper than 6 cm from the brain surface, which has histologic proof of high-grade glioma (WHO grade III or IV astrocytic tumor)—were enrolled in the study. Selection criteria also included a

Karnofsky Performance Score (KPS) of 70 or more, no previous chemotherapy or radiotherapy, and no double cancer. Patients ranged in age from 18 to 70.

BSH administration and boron measurement.

Prior to neutron irradiation, BSH in 500ml saline solution was intravenously injected over 1 to 1.5 hours to deliver 100 mg BSH /kg body weight. The mean blood boron level during the irradiation was estimated based on a clearance curve delineated by using serial blood samples. These blood samples were measured by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) and Prompt Gamma-ray Spectroscopy (PGA).

Intraoperative irradiation. Neutron irradiation was performed in a single fraction using a mixed thermal/epithermal or epithermal beam of JRR-4. The in-air beam characteristics, thermal (< 0.53eV), epithermal (0.53eV-10keV) and fast (> 10keV) neutron flux and the γ ray absorbed dose for the epithermal beam were 3.6 x10⁸ n cm⁻²sec⁻¹, 2.2 x10⁹ n cm⁻²sec⁻¹, 1.1 x10⁸ n cm⁻²sec⁻¹, and 1.86 Sv/h, at reactor power of 3.5 MW, respectively; for the thermal/epithermal beam, they were 2.0 x10⁹ n cm⁻²sec⁻¹, 9.0 x10⁸ n cm⁻²sec⁻¹, 3.6 x10⁵ n cm⁻²sec⁻¹,and 3.6 Sv/h, respectively, at a reactor power of 3.5MW (5).Following the open craniotomy, a lithium thermoplastic cover was applied around the craniotomy to eliminate the neutron exposure of the normal structure. Neutron irradiation was carried out under open craniotomy with general anesthesia to irradiate the post-surgical cavity directly.

Patient follow-up and data analyses. All of the patients were followed-up clinically and by MRI every 1-3 months. Based on pre-irradiation CT and MRI data, JCDS was optimized by comparing the dose calculation to the direct measurements of the remaining gold wires that were removed from the brain after irradiation. Neurological events and MRI findings were compared to the dose distributions of the individual dose components. A tumor-to-blood 10B concentration ratio of 1.0 was used to estimate the boron dose delivered to the tumor tissue.

Results and discussion

The mean blood boron concentration during irradiation was 32.1 ± 10.7 ppm (18.5-50.0). The mean minimum tumor dose in GTV (enhanced area by contrast medium on T1-weighted MR image) and CTV_{-2.0} (GTV plus 2 cm) were 26.3±8.8 GyEq (13.3-40.0) and 14.6±3.8 GyEq (7.2-21.8), respectively. The total BNCT dose had been planned not to exceed a given peak dose to the normal brain, in cases with higher blood boron levels related to higher tumor boron dose and lower non-boron dose content.

The post-diagnosis median survival time of all 12 patients, 7 grade IV patients and 5 grade III patients were 19.8 months (range 3.3-47.2), 19.2 months and 16.3 months, respectively. In the first 6 months of follow-up period, 4 cases of local control (LC) and 8 failures including 3 local recurrences (LR), 3 distant intraparenchymal recurrences (DR) and 2 subarachnoid disseminations (SD) were recorded. No difference was seen in the pathology, extent of surgical resection, or blood boron level at irradiation among the 4 groups.

The minimum tumor dose in LC, LR and DR were 36.3, 27.8 and 23.1 GyEq, respectively. The mean minimum tumor dose was higher in LC than in LR and DR. However, SD still occurred at the higher minimum tumor dose The differences in the non-boron dose component in the minimum tumor dose among LC, LR and DR were higher than boron dose (Fig. 1). This indicates that higher minimum of tumor control, while clinical tumor responses might depend on the non-boron as well as the boron dose component.

tumor dose is associated with a greater probability



Fig. 1 The minimum tumor boron dose and non-boron dose of 12 patients and their failure paterns.

Theoretically, а homogeneous preferential accumulation of boron-10 in the tumor cells is essential for tumor control in BNCT. In the clinical situation, dose escalation, simultaneous use of BPA and BSH, or a longer time of infusion were attempted for this purpose (6, 7). In our series, the calculated boron dose, compared to the non-boron dose, does not fully explain the difference of the failure patterns, implying an underlying heterogeneity of microdistribution of the boron compound. For improving tumor control by BNCT, further modification of BSH and/or BPA administration is needed. The clinical impact of non-boron dose components and combinations with other modalities should be also assessed before defining the ideal boron distribution in BNCT.

Conclusion

In the group treated with the intraoperative BSH-mediated BNCT, the post-diagnosis median survival time and the median progression-free survival time were 19.8 months and 11.6 months, respectively.

According to the analysis of the failure patterns, the mean minimum tumor dose in LC, LR and DR were 36.3 (25.8-47.8), 27.8 (14.7-36.4) and 23.1 (13.9-34.4) GyEq, respectively. This indicates that a dose of at least 26 GyEq is necessary for LC.

References

[1] Oppitz U, Maessen D, Zunterer H, Richter S, FlentjeM: 3D-recurrence-patterns of glioblastomas after
CT-planned postoperative irradiation. Radiotherapy and Oncology 53:53-57, 1999.

[2] Gasper, L.E., Fisher, B.J., Macdonald, D.R., et al., Supratentorial malignant glioma: Patterns of recurrence and implications for external beam local treatment. Int J Radiat Oncol Biol Phys 24, 55-57 (1992).

[3] Wallner KE, Galicich JH, Krol G, Arbit E, Malkin MG: Patterns of failure following treatment for glioblastoma multiforme and anaplastic astrocytoma. J Radiat Oncol Biol Phys 16: 1405-1409, 1989.

[4] Fitzek, M.M., Thornton, A.F., Rabinov, J.D., Lev, M.H., Pardo, F.S., Munzenrider, J.E., Okunieff, P., Bussiere, M., Braun, I., Hochberg, F.H., Hedley-Whyte, E.T., Liebsch, N.J., Harsh, G.R 4th. Accelerated fractionated proton/photon irradiation to 90 cobalt gray equivalent for glioblastoma multiforme: results of a phase II prospective trial. J Neurosurg. 91, 251-260 (1999).

[5] Yamamoto T, Matsumura A, Yamamoto K, et al. Characterization of neutron beams for boron neutron capture therapy: In-air radiobiological dosimetry. Radiat Res 160: 70-76 (2003).

[6] Miyatake S, Kajimoto Y, Kawabata S, et al. Modified boron neutron capture therapy for malignant gliomas performed using epithermal neutron and two boron compounds with different accumulation mechanisms: an efficacy study based on findings on neuroimages. J Neurosurg 103, 1000–1009 (2005).

[7] Witig, A., Hideghety, K., Paquis, P., et al. Current clinical results of the EORTC-study 11961. In: Surewein W, Moss R, Wittig A, editors. *Research and Development in Neutron Capture Therapy*. Bologna: Monduzzi Editore; 2002. p.1117-22

3-6;Combination of Fractionated Photon Radiation and BNCT

Tetsuya Yamamoto, Teruyoshi Kageji, Kei Nakai, Kiyoshi Endo, Masahide Matsuda, Rhosuke Masuda, Akira Matsumura.

INTRODUCTION

Successful BNCT is highly dependent on the selective accumulation of boron-10 in tumor cells. There have been only two boron delivery agents available for clinical BNCT trials for high-grade glioma, *p*-dihydroxyboryl-phenylalanine (BPA) and the sulofhydryl borane Na₂B₁₂H₁₁SH (BSH). At the moment, no clinical BNCT methods, including boron drug dose escalations, a combination of BSH and BPA, and long-term infusion, have not fully resolved a problem of the boron concentrations in the infiltrating tumor and the main tumor mass which are insufficient and heterogeneous to a certain degree. Although of multimodal treatment for brain tumors, There have been relatively few investigations on the efficacy of combinations between BNCT and other modalities such as boost radiation or chemoradiotherapy. In this paper, we will report the clinical course, dose distribution, tumor response, and adverse events of our earlier series of glioblastoma patient who were treated with the combination of fractionated photon radiation and BNCT.

MATERIALS AND METHODS

Patient selection. Patients 15 to 80 years of age with supratentorial unilateral tumor (tumor no deeper than 7 cm from the brain surface, with histological proof of glioblastoma), who presented with a Karnofsky Performance Score (KPS) of 50 or more, and who had no previous chemotherapy or radiotherapy, no double cancer, and no previous therapy for any other cancers were evaluated for eligibility for the protocol.

BSH and BPA administration and boron measurement. Twelve hours prior to neutron irradiation, BSH in 500 ml saline solution was intravenously injected over 1 to 1.5 hours to deliver 100 mg BSH /kg body weight. BPA-fructose complex (250 mg BPA/ kg) was administered for 1 hour. Several blood samples were drawn to estimate blood boron levels derived from BSH and BPA based on a biphasic clearance curve; blood samples were also taken immediately following the irradiation to correct the mean blood boron level during irradiations. The blood samples were measured by the Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) and Prompt Gamma-ray Spectroscopy (PGA).

Neutron source and dose planning. Neutron irradiation was performed in a single fraction using an epithermal beam of JRR-4. The beam characteristics have been described elsewhere ([1]). Briefly, in-air thermal (< 0.53eV), epithermal (0.53eV-10keV), and fast (> 10keV) neutron flux and γ ray absorbed dose for the beam were 3.6 x10⁸ n cm₋₂sec₋₁, 2.2 x10⁹ n cm₋₂sec₋₁, 1.1 x10⁸ n cm₋₂sec₋₁, and 1.86 Sv/h, at a reactor power of 3.5 MW, respectively. In dose planning, the projection dose for the normal brain and scalp through a single session of BNCT was restricted to 13 GyEq or less. Within these limits, the BNCT doses to GTV (enhanced mass on MRI or 5-mm margin in the post surgical cavity) and to CTV₋₂ (enhanced area by contrast medium plus 2 cm) were planned to achieve 20.6 and 10.6 GyEq, respectively. The irradiation time was adjusted to approximately 30 to 40 minutes at the reactor power from 2.0 to 3.5 MW. Fractionated photon radiation at a dose of 30 Gy/15 fr or 30.6Gy/17 fr was planned to cover CTV-3 (T2 high-intensity area with/without margin).

Patient follow-up and data analyses. All patients were followed-up clinically and by MRI every 1-3 months. Neurological events and the MRI findings were compared to the dose distributions of individual dose components. To estimate the boron concentrations in tumor tissue from a blood boron level, a tumor-to-blood ¹⁰B concentration ratio of 1.0 was assumed for BSH and a T/N value for BPA was calculated for each BPA-PET study.

RESULTS AND DISCUSSION

The median follow-up time for the 6 patients who underwent BNCT by this protocol was 23.4 weeks (2.6-51.1). The mean blood boron concentrations derived from BSH and BPA were estimated as 35.1 ± 8.4 and 17.4 ± 2.4 ppm, respectively. The minimum tumor dose in GTV and CTV-2 averaged 30.5 GyEq and 15.2 GyEq, respectively. The maximum dose for normal brain and the scalp averaged 11.4 GyEq and 9.6 GyEq, respectively. Serial MR images and neurological examinations of each patient showed no progression of disease during the follow-up period. One patient underwent a scheduled second surgery because of possible residual tumor that had remained stable for approximately 5 months after the first emergent partial resection associated with a cyst opening against the left temporal tumor, causing impending cerebral herniation. The histopathological specimen obtained from the second surgery showed tumor necrosis with viable tumor cells. Transient oculomotor palsy (grade 3) and temporal swelling (grade 2) were observed 3 days after BNCT in a patient with frontal tumor. No other adverse events have been recorded. Since the addition of epithermal neutron beam irradiation to BNCT for the treatment of high-grade gliomas, a sufficient number of thermal neutrons have been delivered to most unilateral deep-seated tumors. The main key to successful BNCT for high-grade gliomas is a homogeneous preferential accumulation of boron-10 in the main tumor mass as well as in the infiltrating tumor cells. The clinical protocol, either BPA or BSH used, assumed that infiltrating tumor cells were loaded with equivalent amounts of boron-10 as the main tumor mass. However, once the tumor volume reduction on MRI was achieved, local recurrences occurred in the majority of subjects treated with the external beam BNCT, while both local and distant recurrence occurred in the subjects receiving IOBNCT ([3],[4],[5]). These observations imply that the boron concentrations in the infiltrating tumor and the main tumor mass are insufficient and heterogeneous to a certain degree. In vivo data suggested the presence of similar situations, and a longer infusion time may improve this situation ([6],[7]). At the moment, no clinical BNCT methods, including boron drug dose escalations, a combination of BSH and BPA, and long-term infusion, have not fully resolved this problem. Although there have been a number of reports of the efficacy of multimodal treatment for brain tumors, there have been relatively few investigations on combinations between BNCT and other modalities. An in vivo study revealed that a photon radiation boost after BNCT could significantly enhance the survival of F98 glioma and MRA 27 melanoma-bearing rats after administration of BPA and BSH ([1]). Because of the relatively low normal brain dose, BNCT allows additional photon radiation sufficient to maintain a total normal brain dose below the tolerance limit. In our earlier series, additional photon radiation was well-tolerated. Clinically, photon boosts have been used in recent protocols to ensure a sufficient BNCT dose to deep-seated lesions ([2]). In our protocol, boron-unloaded subpopulations of tumor cells, even in a combination of BSH and BPA, were assumed to be irradiated by non-selective components of BNCT and fractionated photon radiation, and a boron dose by ${}^{10}B(n, \alpha)^{7}Li$ was assumed to boost these non selective doses in the boron-loaded tumor cells. This concept is different from previously reported protocols in which X radiation was used to supplement insufficient dose delivery to deep-seated lesions. Additional treatments for boron-unloaded cells and the impact of additional modalities on survival benefits will likely be shown through further investigation.

REFERENCES

[1] Yamamoto T, Matsumura A, Yamamoto K, et al. Characterization of neutron beams for boron neutron capture therapy: In-air radiobiological dosimetry. Radiat Res 160: 70-76 (2003).

[2] Barth R.F., Grecula, J.C., Yang, W. et al. Combination of boron neutron capture therapy and external beam radiotherapy for brain tumors. Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys.58, 267-277 (2004).

[3] Miyatake S, Kajimoto Y, Kawabata S, et al. Modified boron neutron capture therapy for malignant gliomas performed using epithermal neutron and two boron compounds with different accumulation mechanisms: an efficacy study based on findings on neuroimages. J Neurosurg 103, 1000–1009 (2005).

[4] Yamamoto T, Matsumura A, Nakai K, et al. Current Clinical Results of the Tsukuba BNCT Trial. Applied Radiation Isotopes 61, 1089-1093 (2004).

[5] Witig, A., Hideghety, K., Paquis, P., et al.Current clinical results of the EORTC-study 11961. In: Surewein W, Moss R, Wittig A, editors. *Research and Development in Neutron Capture Therapy*. Bologna: Monduzzi Editore; 2002. p.1117-22

[6] Diaz, A.Z. Assessment of the results from the phase I/II boron neutron capture therapy trials at the Brookhaven National Laboratory from a clinician's point of viewJournal of Neuro-Oncology 62, 101–109 (2003).

[7] Joel, D.D., Coderre, J.A., Micca, P.L., Nawrocky, M.M. Effect of dose and infusion time on the delivery of p-boronophenylalanine for neutron capture therapy. J Neurooncol. 41,213-221 (1999).

[8] Smith, D., Chandra, S., Barth, R., Yang, W., et al. Quantitative imaging and microlocalization of boron-10 in brain tumors and infiltrating tumor cells by SIMS ionmicroscopy: relevance to neutron capture therapy. Cancer Res 61,8179-8187 (2001).

(4) Publications

論文発表

- Matsumura A, Zhang T, Nakai K, Endo K, Kumada H, Yamamoto T, Yoshida F, Sakurai F, Yamamoto K, Nose T. Combination of Boron and Gadolinium Compounds for Neutron Capture Therapy. An in vitro Study. Journal of Experimental and Clinical Cancer Research 2005; 24: 93-98.
- 2. 熊田博明、山本和喜、松村 明、中川義信:中 性子捕捉療法のための線量評価システム、JCDS の開発。放射線 31 (4):287-297、2005

口頭発表

- 遠藤 聖,中井 啓,山本 哲哉,柴田 靖,松村 明,熊田 博明,山本 和喜,酒井 卓郎,佐藤 隆博,及川 将一,小原 祥祐,石井 慶造.大立 法角マイクロ PIXE を用いた 9L gliosarcoma 培養 細胞におけるホウ素・ガドリニウム分布の測定.第 二回日本中性子捕捉療法研究会 つくば 2005 8.30-31
- 山本 哲哉,中井 啓,柴田 靖,松田 真秀,遠 藤 聖,徳植 公一,橋本 孝之,高野 晋吾,松 村 明.悪性神経膠腫に対する中性子捕捉療法 一治療成績とプロトコール.第二回日本中性子捕 捉療法研究会 つくば 2005 8.30-31
- 3. 影冶 照喜,溝渕 佳史,永廣 信次,中川 邦夫, 松村 明,山本 哲哉,中井 啓,遠藤 聖,熊田 博明.再発悪性神経膠腫に対する非開頭BNCT
 . 第二回日本中性子捕捉療法研究会 つくば 2005 8.30-31
- 4. 中井 啓,山本 哲哉,柴田 靖,松田 真秀,坪 井 康次,高野 晋吾,松村 明,熊田 博明,山 本 和喜,影冶 照喜.再発悪性グリオーマに対 する非開頭中性子捕捉療法の経験.第二回日本 中性子捕捉療法研究会 つくば 2005 8.30-31

- 柴田 靖,片山 亘,山本 哲哉,中井 啓,遠藤 聖,松村 明. 201T1/Tc99m MIBI SPECT による悪 性脳腫瘍の中性子捕捉療法治療効果の検討.第 二回日本中性子捕捉療法研究会 つくば 2005 8.30-31
- 6. 松村 明,山本 哲哉,柴田 靖,中井 啓,遠藤 聖,高野 晋吾,熊田 博明,松田 真秀.中性子 捕捉療法における今後の展望.第二回日本中性 子捕捉療法研究会 つくば 2005 8.30-31
- 中井 啓,山田 隆,山本 哲哉,高野 晋吾,坪 井 康次,松村 明.非開頭中性子捕捉療法を行 った再発グリオーマ2症例.第23回筑波脳神経外 科研究会 2005.
- 中井 啓,山本哲哉,柴田 靖,松田真秀,坪井康 次,高野晋吾,松村 明,熊田博明,山本和喜,影 冶照喜.再発悪性glioma に対する非開頭硼素中 性子捕捉療法(Boron Neutron Capture Therapy: BNCT) 4 例の経験.第64回日本脳神経外科学会 総会 2005.10.5-7 横浜
- 9. 山本哲哉,中井 啓,松村 明,影冶照喜,遠藤 聖,高野晋吾,柴田 靖.ホウ素中性子捕捉療法 を行った悪性グリオーマにおける再発様式の検討.
 第 23 回日本脳腫瘍学会 2005. 10.30-11.2 鹿 児島
- 柴田 靖,片山 亘,山本哲哉,中井 啓,遠藤 聖,松村 明.悪性脳腫瘍の中性子捕捉療法にお ける 201T1/Tc99mMIBI SPECT の役割.第23回日 本脳腫瘍学会 2005. 2005. 10.30-11.2 鹿児島

JRR-4, neutron beam facility, boron neutron capture therapy

イオンビーム照射による農作物変異体の作出

石黒悦爾・坂田祐介・佐藤宗治・福徳康雄・橋本文雄・一谷勝之・清水圭一・尾上昌平 (鹿児島大学農学部)

Ion beam irradiation to agricultural crops for their new mutants

Etsuji Ishiguro, Yusuke Sakata, Muneharu Sato, Yasuo Fukutoku, Fumio Hashimoto, Katsuyuki Ichitani, Keiichi Shimizu and Masahira Onoue (Faculty of Agriculture, Kagoshima University)

1.はじめに

平成 10 年度までに,東海研究所の Co-60 照射室 で実験を行い, デルフィニウム種子発芽時の照射 は,その生育ステージで感受性が異なったこと, 多芽体など胚様体などの植物培養細胞では照射線量 の増加に伴う生存率の極端な低下並びに生育障害が 生じたこと, アワの照射では多くの変異体作出に 成功したこと,を報告した.引き続き,平成 11 年 度から 12 年度のイオンビームの照射実験から, トルコギキョウの発芽処理前の種子に対する照射が, 比較的効果的で花冠などの変異体が得られたこと,

イネの乾燥種子に対して発芽に影響を与えなかっ たが,発芽後の根伸張が抑制されたこと, 耐暑性 タバコ選抜のための培養細胞の照射では,照射線量 に応じて生育障害が生じ,40 の培養条件下では耐 暑性培養細胞は選抜されなかったこと,を報告した.

本研究では,これまでの知見を踏まえ,有用な変 異個体を効率的に作出するためのモデル系を確立す ることを目的とする.具体的には,穀類ではイネ, 花き類ではトルコギキョウについて,イオンビーム を用いた育種の可能性を検討した.

2.イネにおけるイオンビームを利用した新 規突然変異遺伝子の誘発と解析

a. 新規突然変異遺伝子の誘発および遺伝解析

イネ品種密陽 23 号とアキヒカリの交雑後代に由 来する組み換え自殖系統(農林水産省 福田善通 博士より分譲を受ける)計 191 系統から出穂期が互 いに近い 50 系統を選抜し,それらの剥皮種子に 25Gy の炭素イオンビームを照射し, M₁世代を育 成した.穂毎に自殖種子を収穫し, M_2 世代を展開 したところ,HYF81系統の1個体の3穂中2穂で, ビレッセント(白緑)個体が分離した(正常22: ビレッセント3,および正常32:ビレッセント1 2).ビレッセント個体は幼苗の段階で正常個体に 比べて草丈が短かった(図1).発芽後4週間で,ビ レッセント個体の葉の色は白から正常型より濃い緑 に変化し,生育後期までその色を保った.また草丈 は正常個体の約1/3であり 粒形は丸くなった(図 2,3,4).すなわち,この M_2 集団では,ビレ ッセントと大黒型矮性のように粒形を丸くする矮性 形質とが同時に分離していることが明らかになった.



図1.生育初期の分離集団における矮性・ビレッセント個体と野生型個体.



図2. 成熟期における矮性・ビレッセント個体と原 系統.



図3.矮性・ビレッセント個体の種子.



図4.原系統の種子

M₃世代を展開したところ,変異個体の後代から は変異個体のみが出現し,正常個体の後代からは, 正常個体のみ出現する系統と正常個体と変異個体の 両方が分離する系統が出現した.このことから,変 異形質は劣性であることが明らかになった . M3 世 代の分離系統でも,ビレッセントと大黒型矮性のよ うに粒形を丸くする矮性形質とが同時に分離してい ることが分離した.この2変異形質が1変異遺伝子 の多面発現によって生じているのか,連鎖する2変 異遺伝子によるものかを明らかにするために,M₄ 世代で変異個体が分離する系統を供試して 2932 個 体栽培し,ビレッセントのみ,矮性のみの組み換え 型が出現するかどうか調査したが 出現しなかった. このことから,矮性とビレッセントは1遺伝子の多 面発現の可能性が高く,2遺伝子の密接連鎖だとす ると,互いに非常に近接しているはずである.1遺 伝子の多面発現の場合には,これまでこのような遺 伝子は知られておらず,葉緑素の合成および草丈の 制御に同時に関わる植物の生育上重要な遺伝子の可 能性が高い.また,2変異遺伝子の密接連鎖の場合 には,そのような変異を引き起こす DNA レベルの 変化が大きな欠失によるものか,別の機構によるも のか,その変異誘発の分子機構は大変興味深い.こ のような観点から,変異遺伝子の本体を明らかにす るため,ポジショナルクローニングを目指して連鎖 解析を行った.変異個体は穎花が小さく交配が困難 なため,分離集団から正常個体を無作為に選んで, 密陽 23 号とアキヒカリの両品種との間で DNA 多

型を高頻度で示すインド品種カサラスと交配した. 後代検定により,変異遺伝子をヘテロでもつことが 判明した個体とカサラスとの雑種第一代を栽培し, F_2 種子を得た.変異個体が出現した F_2 集団を連鎖 分析に供試した.その結果,変異遺伝子は第3染色 体の DNA マーカー C63279 と密接に連鎖すること が判明した(供試した 96 個体中,組み換え型は1 個体).今後は,3点検定を行い,座乗位置を明ら かにするとともに,供試個体数を増やして高密度連 鎖解析を実施する予定である.

b. イネ突然変異体系統の作出・維持

上記の組み換え近交系を用いた目的は,突然変異 誘発の品種間差異の遺伝機構を探ることであり,上 記変異遺伝子以外にも変異遺伝子が得られているの で,それらの座乗位置を明らかにするとともに,突 然変異誘発に関わる遺伝子の探索を進める予定であ る.

一方で,イオンビームによる突然変異誘発頻度の 高さに着目し,イネの遺伝学でよく用いられる台湾 品種「台中 65 号」に 25Gy, 30Gy の炭素イオンビ ームを照射して,突然変異系統の作出,維持に努め ている.これまでの所,矮性,矮性かつ短根,粒形 の変異を伴う矮性,晩生,葉色変異(アルビノ,キ サンタ,霜降巻葉,ビレッセント,クロリナ,細胞 質遺伝と思われるキメラのアルビノ),栄養生殖を 続け出穂しない,その他の生育異常(図5に1例) が得られている.これらの変異系統は,ゲノムの全 塩基配列が明らかになったイネの遺伝子の機能を調 べる上で,有用な材料になると思われる.特に興味 深い変異体については,遺伝することを確認した上 で,前述の方法で,それらの染色体上の座乗位置を 調査する予定である.



図5.台中65号に誘発された新規と思われる変異体の一例.生育初期は葉色が薄くて巻くが,生育中期には回復する.しかし,種子稔性はない.

3.トルコギキョウの変異花

40 と 20Gy を照射した区で比較的多数の種子で発 芽が見られたが,最終的には数個体が生育したにと どまった.その内,一個体に変異が認められた.開 花は6月下旬に始まり,4から6花程度が咲いた. 開花した花のうち,ひとつの花について,花弁が八 つに割れていることが観察された(図1).他の花 は正常の通り,5~6つの花弁であった.この花に ついて,自家受粉を行い,採種した.



図1.トルコギキョウの変異花

採取した種子を平成 16 年度に更に照射を行った. 照射は,5.0,2.5,1.0,0.5,0.1Gyのビームを照射した. 変異個体数の出現の程度を表1にまとめた.

表1.各照射区での変異個体の出現率(%)

イオンビーム照射量 (Gy)	変異個体数	給個体数	出現率 (%)
5.0	8	51	15.7
2.5	5	36	13.9
1.0	11	55	20.0
0.5	10	56	17.9
0.1	3	24	12.5
0	2	41	4.9
control	D	14	D

イオンビームを未照射(0 Gy)の区では,2個体 の変異体が出現した.その程度は,4.9%であって, 全てのビーム照射区と比較して,低い値であった. コントロール(花弁は5~6に割れる)は,変異体 を出現させた親株であり,変異個体は出現しない. 特に,1Gy 照射区では,20%もの変異体が出現し た.

次に,株長と着花数を調査した結果を表2に示す. 調査した個体数は,2~6株を調査した.1Gyの 照射区で92.3cm と最も高い株長となった.0Gyの 着花数は16.5 個であったのに対し,0.5G と 5.0Gy では着花数は減少した.コントロールは12.3 個と 比較的少なく,0.1Gy 照射区では22.3 個と約2倍 程度に沢山の花を着けた.

イオンビーム照射量 (Gy)	株長 (cm)	着花数 (個)	調査個体数

表2.変異体の株長と着花数の比較

5.0	80.0 ± 9.4	11.5 ± 4.2	n = 4
2.5	82.8 ± 6.7	18.8 ± 4.4	n = 5
1.0	92.3 ± 2.9	15.0 ± 4.2	n = 4
0.5	76.3 ± 13.5	11.3 ± 6.7	n = 4
0.1	77.3 ± 15.0	22.3 ± 6.7	n = 3
D	81.0 ± 14.1	16.5 ± 3.5	n = 2
control	70.3 ± 14.8	12.3 ± 9.0	n = 6

これらの変異体の花色を表3に示した.変異体の 花色は、コントロールやイオンビーム未照射のもの とほぼ同様であった.細かく観察すると、コントロ ールは彩度が、86.5 と非常に鮮やかであったのに対 して、照射区の変異体は、10 程度鮮やかさが減少 する傾向が認められた.また、コントロールの色相 は、-20 程度で紫赤色であったものが、-16.7~-18.5 の赤紫色の範囲になり、赤みを帯びる傾向が観察さ れた.

表3.変異体の花色の比較

イオンビーム輻射量 (Gy)	1+ (現成)	C* (若度)	上(漁相角)	調査備体験	
5.0	23.5 ± 3.4	77.5 ± 10.1	-16.7 ± 3.2	n - 4	
2.5	24.4 ± 1.9	76.7 ± 7.8	-18.5 ± 4.3	n = 5	
1.0	20.8 ± 2.6	82.9 ± 2.9	-17.8 ± 2.1	n - 4	
0.5	22.5 ± 3.3	83.7 ± 19.7	-17.6 ± 2.4	n = 4	
0.1	22.5 ± 2.0	78.7 ± 10.5	-16.8 ± 2.2	n = 3	
0	22.9 ± 4.2	76.1 ± 17.1	-17.5 ± 0.4	n = 2	
control.	22.9 ± 3.3	86.5 ± 9.0	-19.6 ± 2.4	n = 6	

平成17年度最後に照射したトルコギキョウの実 生の生育状況について,図2~4に示す.0Gy は未 照射の種子(図2の右半分)で,通常の通り生育し たのに対して,20Gy を照射したものは,生育が劣 っていた(図2の左半分).



図2.実生の育成状況(左半分 20Gy, 右半分 0Gy)

40Gy 照射では,まだ生存する個体も多かったが (図3の右半分),60Gy になるとその数は激減した (図3の左半分).80Gy 及び100Gy になると,残 存する個体はごく少数に限られ,特に,100Gy にな ると生存する個体は認められなかった(図4).

今回の結果,イオンビームの照射がトルコギキョウの形質に与えた変異として,特に,花冠の形質への 変異がある.引き続き,現在も実生の育成途中であ り,変異体の固定化を試みる.



図3.実生の育成状況(左半分60Gy,右半分40Gy)



図4.実生の育成状況(左半分100Gy,右半分80Gy)

4.参考文献

- Hashimoto, F., Uddin, A. F. M. J., Shimizu, K., Sakata, Y. Multiple Allelism in Flavonoid Hydroxylation in *Eustoma grandiflorum* (Raf.) Shinn. Flowers. J. Jpn. Soc. Hortic. Sci., 73 (3), 235-240 (2004)
- Uddin, A. F. M. J., Hashimoto, F., Shimizu, K., Sakata, Y. Monosaccharides and Chitosan Sensing in Bud Growth and Petal Pigmentation in *Eustoma grandiflorum* (Raf.) Shinn. *Scientia Horticulturae*, 100 (1-4), 127-138 (2004)
- Uddin, A. F. M. J., Hashimoto, F., Miwa, T., Ohbo, K., Sakata, Y. Seasonal Variation in Pigmentation and Anthocyanidin Phenetics in

Commercial Eustoma Flowers. *Scientia Horticulturae*, *100* (1-4), 103-115 (2004)

- Ichitani, K., Takayama, Y., Sato, M., Hashimoto, F., Ishiguro, E., Sakata, Y. Induction of Mutants Related to Agronomic Characters by Gamma-Ray Irradiation in Foxtail Millet (*Setaria italica* (L.) P. Beauv.). *Mem. Fac. Agric. Kagoshima. Univ.*, 38, 9-16 (2003)
- Ichitani, K., Takayama, Y., Sato, M., Hashimoto, F., Ishiguro, E., Sakata, Y. Effect of Irradiation Conditions on Mutation Rate Induced by Gamma-Ray Irradiation in Foxtail Millet (*Setaria italica* (L.) P. Beauv.). *Mem. Fac. Agric. Kagoshima. Univ.*, 38, 1-8 (2003)
- Uddin, A. F. M. J., Hashimoto, F., Nishimoto, S., Shimizu, K., Sakata, Y. Flower Growth, Coloration and Petal Pigmentation in Four Lisianthus Cultivars. J. Jpn. Soc. Hortic. Sci., 71 (1), 40-47 (2002)
- Uddin, A. F. M. J., Hashimoto, F., Kaketani, M., Shimizu, K., Sakata, Y. Analysis of Light and Sucrose Potencies on Petal Coloration and Pigmentation of Lisianthus Cultivars (*in vitro*). *Scientia Horticulturæ*, 89 (1), 73-82 (2001)

平成 17 年度終了課題

一般研究

中性子利用分析(宇宙地球科学)

ネパールのカトマンズ盆地で採取された堆積物コア試料の放射化分析

Neutron Activation Analysis of sediment core samples from Kathmandu Basin in Nepal

豊田和弘・任忠完・篠塚良嗣・宮田一成・西岡謙吾・郡司昌宜(北海道大学・大学院環境科学院) Kazuhiro Toyoda, Chungwan Lim, Yoshitsugu Shinozuka, Kazunari Miyata, Kengo Nishioka, Masanori Gunji (Graduate school of Environmental Science, Hokkaido Univ.)

<u>はじめに</u>

この施設利用共同研究に本研究題目(課題番号 5125)で申請したのは、平成16年に九大の酒井治孝 教授が代表者として申請した科研費基盤A「インド モンスーンの変遷とヒマラヤの上昇に関する層位・ 古生物学的研究」に、豊田が研究分担者として参加 するためだったが、その科研費申請は未採択だった。 そこで本報告書(平成16-17年度)では、平成16 年度で終了した科研費基盤B「古カトマンズ湖のボ ーリングによるモンスーン変動の研究」(代表者:酒 井教授)で得られた試料の結果を以下の項目1とし て報告することにした。

その項目1とは別に、琵琶湖と水月湖のコア堆積 物について以前の本共同研究で得られたデータを解 析した結果、下記に記述した項目2の結果が得られ た。その成果をさらに発展させようと、豊田が代表 者として申請した科研費(基盤B)「日本海深海底コ アの高密度な放射化分析によるアルカリ岩質テフラ 降下履歴の高感度検出」(平成17年度〜20年度)は 採択されたので、平成18年度からは同じ課題名で本 利用共同を申請して、現在遂行しているところであ る。平成17年度までの期間にその予備研究として行 った研究内容を以下の項目3に記述した。なお、本 書に記載された放射化分析はすべて原子力機構施設 利用共同研究を活用させていただいたもので、施設 関係者及び大学開放研の皆様にまずは心より感謝致 します。

JRR-4 Tパイプ、堆積物の放射化分析、

<u>項目1:古カトマンズ湖のボーリングコア</u>

中央ヒマラヤ・ネパールの首都カトマンズが位置 するカトマンズ盆地は、北側の変成岩や花崗岩から なる山地と、南側の主に堆積岩からなる山地とで取 り囲まれた、直径 25km ほどの大きさの盆地である。 この盆地の西部から南部にかけて河成層まじりの厚 い湖底層が堆積している。現在は干上がっているが、 約 100 万年前にカトマンズ盆地の南方のマハバーラ ト山地が上昇を開始したために、盆地から流出する 川が堰き止められて、古カトマンズ湖が誕生した(酒 井ら、2002)。「古カトマンズ湖掘削計画」として、 カトマンズ盆地周辺の古気候・古環境復元を目的に これまで数地点で掘削コアが採取されており、学際 的な研究が行われている。

そのうち、2000~2001年にカトマンズ盆地西部・ ラビバーワンで掘削された総延長 218m のコアの岩 相は主に3つに分けられ、上位から約 10m の砂質河 成性堆積物、約 190m の層厚の有機質な泥質湖底堆積 物、再び約 15m の層厚の砂質河成性堆積物からなる (酒井, 2001)。掘削深度 83~90m には砂質堆積物が 突如挟まっているおり、深度 180~188m は砂礫まじ りのシルト層がある。大部分は湖成泥質堆積物であ ることから、その掘削地点は過去数十万年間のうち のかなりの期間中、湖の深淵部だったと考えられ、 古環境復元に適している。この掘削コア試料も古地 磁気、花粉、珪藻化石、有機分子、粘土鉱物などの 各項目について測定が行われている。

y線スペクトロメトリー

本研究ではこのラビバーワン掘削コアの掘削深度 10mから200mから、掘削深度10m~40mは25cm毎に、 掘削深度40m~200mはほぼ50cm毎に、10cm長の試 料を分取、混合、乾燥を行い,ICP発光分析と中性 子放射化分析に供した。ICP発光分析によりケイ素 を除く主成分元素を、放射化分析でトリウム、ハフ ニウム、スカンジウムなどの10個の微量元素につい て定量を行い、それらの元素含有量や元素含有量比 の垂直分布、垂直分布同士の相関、及び花粉分析な どの他の測定項目などとの比較を行った。

まず、掘削深度13m以浅ではトリウム/ハフニウ ム比が 0.5 なのにたいして、13m 以深では比が 2.5 と大きく異なっている。また深度170m以深ではチタ ン/アルミニウム比が不連続的に大きくなっていた。 トリウム、ハフニウム、スカンジウム、チタン、ア ルミニウムなどの風化過程でもなかなか溶脱しない 元素同士の含有量比は、供給源の物質の寄与の割合 の指標となる。したがって、コア深度 13m と 179m 付近で堆積物の供給源が大きく変動したことが示唆 される。さらに供給源がどのように変化したのかに ついて考察するために、コア掘削地点の周囲の、分 水嶺内の各地域の代表的な化学組成を持つ試料につ いても分析した。その結果、花崗岩系の試料と堆積 岩系の試料との間にかなり明瞭な Th/Hf 比の相違が 見られた(図1)。この結果は深度13m以浅の時代 にはコアへ堆積岩系からの供給が優勢である事とも 一致する。

次に、ラビバーワンコアの掘削深度 50m~170m で は燐含有量の変動は花粉から求められた気候変動と 強く相関していた。これは温暖な時期には生物生産 性が高く、燐の沈降量が多かったためと考えた。併 せて、この掘削深度 50m~170m での堆積期間中は、 深度 80m~90m の砂質堆積物層を除いて、この地点は 湖の深淵部だったため、堆積速度に大きな変化はな かったためと推測できる。それにたいして、コア深 度 20m~50m では燐含有量の変動と花粉分析から推 定された気候変動との相関がよくないが、これは湖 全体が埋没期になったために他の要因からの影響を 受けやすかったためと推測している。



図1.カトマンズ盆地周辺の岩石の化学組成の相違

また、ラビバーワンコアの有機質泥層中のトリウ ム/スカンジウム比(Th/Sc比)の変動は燐含有量 の変動とよい相関関係にある。これは温暖な気候の 時には降水量が多く、周囲からトリウムなどを濃縮 した重鉱物成分がより多く流入してくるためと考え ている。これを確認するため、Th/Sc比の比較的高 い有機質泥層試料を粒度別に分けた試料についても 放射化分析を行った。その結果、Hf は重鉱物に濃集 しているのに対して、Th は粘土鉱物やコロイドにも 濃集しているという意外な結果が得られた。

一方、ラビバーワンコアの20m以浅、80m~87m、 170m以深のような堆積物の粒度の粗い深度では燐 の含有量に相関なくTh/Sc比の値が高い。それらの 粗粒の層を除いた泥質層を全体的に見てみると、 Th/Sc比下位の1.3前後から上位の1.0前後へと 徐々に小さくなっており、テクトニクスにより供給 源が徐々に変化した事を示唆するものと考えられる。 つまり、コア南方の堆積岩系の地域の隆起に伴い, トリウム/スカンジウム比の小さいコア南方の堆積 岩系の物質の寄与が、少しずつ増大してきた事を意 味するものと考えられる。ハフニウム/スカンジウ ム比の変動も考え合わせると、ラビバーワンコアの 20m 以浅、80m〜90mの粗粒層は南の堆積岩系の影響 が強く、200m 以深の粗粒層は北の花崗岩系の影響が 強いと結論できた。

本コア中には磁性鉱物が少ないために磁気測定が 困難で、古地磁気測定による MIS ステージ(海洋の 浮遊性有孔虫の酸素同位体比年代層序)と本コアで の掘削深度との対応関係が未確定のため、学術論文 へ投稿できないでいるが、年代が定まり次第投稿し たい。

<u>項目2:湖のコア中の隠れたテフラ層の検出</u>

日本海南西端の鬱陵島から東南東にかけて分布す る鬱陵隠岐テフラ(U-0ki)の降下時期はおよそ 9,300 yrs¹⁴C BPと推定されている。これは最終氷 期末期の急激な海水面上昇の時期でもあり、U-0ki は広域テフラとして重要な時間指標となっている

(大場ら、1991)。ところが最近、U-Okiの前後でAT とK-Ahとの間に、未知のアルカリ岩質のテフラが存 在する可能性が指摘させている。たとえば、若狭湾 沖の海底コアを2cm毎に水洗すると、肉眼で確認で きたU-Okiよりも34-40cm上位に、アルカリ岩質火 山ガラスがあったと報告されている(堂満ら、2002)。 また、島根県沿岸の掘削からU-Okiより数百年前に 漂流した鬱陵起源の軽石発見された(沢田ら、1997)。 これらの日本海南部に降下したアルカリ岩質火山灰 は、鬱陵島またはその近隣の火山に由来したと考え られる。

しかし、鬱陵島の火山噴火は比較的小規模である ため、肉眼では区別できないような薄い層厚のテフ ラも検出して層序を対比する必要があり、これまで 鬱陵島系起源のテフラについては不明な点が多かっ た。一方, 鬱陵島での路頭観察からはこれまで7回 の大規模な軽石層の堆積(U1 ~U7)が確認されてお り(町田ら、1984)。また、鬱陵島から採取した軽石 層中の試料の炭素14年代研究(中村ら、2004)から、 U4の軽石層はおよそ1万年前~1万2千年前、U4 の軽石層はおよそ7千5百年前~8千年前、とU2 の軽石層はおよそ約5千年前にも噴火されたものと 測定された。いずれも未補正の炭素14年代である。 そのことから降下時期が未補正年代で9,300 yrs¹⁴C BPと推定されているU-0kiテフラはU4の軽石層の 堆積と同じ噴火によるものと考えられるようになっ た。

大陸性の給源火山をもつU-0ki テフラは日本の通 常のテフラとは化学組成が大きく異なり、火山ガラ ス中のタンタルとスカンジウムの含有量はそれぞれ 15 ppm 程度、1 ppm 程度と報告されている(福岡、 1988)。一方、通常の堆積物中のタンタル/スカンジ ウムの含有量比は0.1以下で、U-0ki テフラ中のそ れとは2桁ほど異なる。そのため、タンタルとスカ ンジムなどの迅速かつ高感度な定量法である放射化 分析により隠れたアルカリ岩質テフラを高感度に検 出できる。

本研究では、琵琶湖中央部で採取された十数 m 長 のピストンコア試料を連続して中性子放射化分析し た。鬱陵隠岐テフラ(U-Oki)層以外にもU-Okiより 32 cm と 177 cm 下位の 2 層準で Ta/Sc 比の異常値が みられた.この層準では肉眼でも帯磁率測定でもテ フラの混入は認められなかったが、この高い Ta/Sc 比の値は鬱陵火山起源に特有なアルカリ岩質テフラ のわずかな混入を示すと考えられる。また、ハフニ ウムやトリウムなどの微量元素の含有量から、重鉱 物からの寄与を差し引いても、アルカリ岩質の物質 の混入が確認できた。次に水月湖の年稿堆積物コア のU-Oki降下前の約5500年間の試料を時間高分解能 に放射化分析したところ、ここでも数個の Ta/Sc 比 琶湖で検出された2つのアルカリ岩質テフラの降下 のうち、上位の異常の時期は、水月湖で検出された U-0ki 降下の600年程前の異常値に対応していると 推測した。琵琶湖の高島沖掘削コアではU-0kiより 50 cm下位にアルカリ岩質の火山ガラスの存在が報 告されている(吉川と井内、1993)が、本研究で検 出した層に相当すると考えている。



図2.水月湖 SG コア中の Ta/Sc 比の垂直分布

なお、この研究内容はEarth and Planetary Science Letters という雑誌に投稿中である。

<u>項目3:日本海コア中のアルカリ岩質テフラ層</u>

前述の項目2の研究結果をふまえて、さらに産業 総合研究所の研究航海中により採取された日本海南 域の2地点のコア中の数千年から1万数千年の堆積 年代の試料について放射化分析を行った。この2本 のコアから分取した約四百個の試料中の微量元素を 定量した。一つのコア(GH872-308;北緯35度58 分東経134度47分)のタンタル/スカンジウム比の

垂直分布からは、鬱陵隠岐(U-0ki)のすぐ上下の層に いくつかの異常が検出された。U-Oki テフラより 10cm ほど下位の層の異常は、琵琶湖コアで検出され た異常と一致すると考えられる一方、このコア中の U-0ki テフラの上位の異常の多くは乱泥流によるテ フラの再堆積による可能性が高いと考えている。も う一つのコア (GH87-2-KT;北緯 36 度 23 分東経 134 度 47 分)からは U-0ki テフラとは別に、その 20cm ほど上位の層にも強い異常が検出された。この異常 層の試料から分離した火山ガラス粒を走査電子顕微 鏡で化学分析したところ、確かにアルカリ岩質であ ることが確認された。このアルカリ岩質テフラはU3 の軽石層の噴火によりもたらされたものであると考 えている。本研究で検出されたタンタル/スカンジ ウム比の異常のある試料はすべてトリウム、ハフニ ウム、軽希土類元素にも富んでおり、これらの元素 比もすべてアルカリ岩質テフラの混入を示唆する。

このコア2本の結果に加え、平成18年度からはさ らに日本海南部全域のコア(GH86-2-D、GH86-4-510、 GH88-2-303など)について分析しており、その結果 とも対比する事で、晩氷期/完新世に日本海南域に 降下した複数のアルカリ岩テフラの分布と層序が明 確になると考えている。この成果も2006年中に、学 術論文に投稿予定でいる。

<u>成果の公表</u>

 2006年5月15日日本地球惑星科学連合大会(幕張)にて
 ○豊田和弘,郡司昌宣,藤井理恵,酒井治孝「中央ヒマラ ヤ・ネパールにあった古カトマンズ湖の堆積環境の変遷
 に関する無機地球化学的研究」

- ○任忠完、豊田和弘、Jong-Hwa Chun、篠塚良嗣、池原研 「日本海南部コアから放射化分析により検出された複 数の鬱陵島系起源のアルカリ岩質テフラ層」
- ○豊田和弘, 篠塚良嗣, 竹村恵二, 北川浩之, 安田喜憲「琵琶 湖と水月湖の堆積物コア中から放射化分析で検出した 複数の鬱陵島テフラとその噴出年代」

遺跡年代測定のための放射化分析による年間線量評価 Annual dose measurement of excavations using neutron activation analysis for

雁沢 好博* Yoshihiro Ganzawa*

* 北海道教育大学函館校 *Hakodate School, Hokkaido University of Education

はじめに

赤外線ルミネセンス(IRSL)年代測定の大 きな特徴は、火山灰や火山岩などに加え、 他の年代測定法では測定が困難な堆積物の 年代測定が可能な点である.そのため、遺 跡の年代測定を行う場合、人類が加工した 遺物を直接に測定対象とする場合に加えて, 遺物を包含する地層を対象として年代測定 を行うことも可能である. 重要な遺物が包 含される場合,後者の方法が有用であるし, 試料も多数採取できる利点がある.一方, ルミネセンス法では、その測定原理から年 間線量の測定が不可欠である.そのため, 筆者は少量の試料で効率よく、しかも精度 の良い放射化分析法に注目し、東大原研施 設総合共同研究を利用して, U および Th の定量を進めてきた. これまで基礎的な測 定手法の確立し、その後、遺物包含層を含 めた様々な試料の測定を進めてきた.本論 では北海道今金町ピリカ遺跡包含層の IRSL 年代測定を試みた概要を述べる.

施設の概要と実験方法

これまで利用した原子炉はJRR-4(中性子 束: 7.0x10¹³n/cm²・sec, Cd比=4)で,

JRR-4 Tパイプ

照射設備はTパイプである.照射には未知 試料とともに,標準岩石試料としてJB3, JA3, JG1a, JG2, JG3, JR1, JR2 の7 種類を用いている.標準試料のUとThの 含有量はそれぞれ 0.48~11.3ppm および 1.27~31.2ppm の範囲にあり,未知試料の 測定値も,すべてこの範囲内にあった.

照射試料は1試料あたり約80-100mgを ポリ袋に封入し,標準試料を含め,計約20 試料を1回の照射に供した.Tパイプでの 照射時間は7分,冷却時間は144時間,計 数測定時間はライブタイムで5000~10000 秒である.測定にはASC-42を利用した. また,波高解析にはSAMPOを用いた.測 定エネルギーはUが228kevおよび278kev, Thが312kevである.

測定結果

a)IRSL 年代測定

IRSL 測定装置は, 独自に開発したもので, 光励起部, 受光部, 試料格納部, 全体をコ ントロールする制御部からなっている. こ のうち, 光励起部は赤外線レザー IRLD(SDL-5342H1)で構成され, その出力波 長は 852±5nm である. 受光部には光電子増

考古遺物関連試料放射化分析

倍管として R585(浜松フォトニクス)を用い, U340 を 2 枚(厚さ 6mm)受光部先端に取り付 け,受光中心波長を 260nm~390nm に調整し てある.受光した信号はフォトカウンティ ングボードを通して,パソコンに送られデ ータ格納が行なわれる.

測定は, 試料を予め 215℃5 分間プレヒ ートした後, 測定ゲート数は 1000 (0.1 秒 /1 ゲート) にとり, IR 照射を 100 秒間行な った. IR 照射中, ディスクは 50℃に保った. データとして用いたルミネセンス強度は 100 秒間の積算値から, バックグラウンド (90.1~100 秒までの積算値の 10 倍の値)を 差し引いた値とした.

b) SAR 法

用いた実験手法は, single aliquot regeneration dose 法(以下 SAR 法)である. SAR 法は測定用のディスク1皿を用いて, 繰り返し IRSL 測定と放射線(γ 線) 照射

(15Gy~100Gy)を行なう手法であり、少量の試料から年代測定ができる利点がある。
 第1図に SAR 法で得られた減衰曲線 (shine down cureve)の一例を示す。



第1図 ピリカ遺跡包含層の IRSL 信号

c)標準岩石試料を用いた年間線量の評価

照射時間や冷却時間,利用測定装置の試 行錯誤から、上記で述べた最も良好な測定 条件を決定した.また,解析プログラム SAMPO を利用することで、ピークを確認 しながらのエリアルカウントも有効であっ た. その結果, UおよびTh がそれぞれ 1ppm および 3ppm 以下の低濃度でも,比較的正 確な測定を行うことができるようになった. ピリカ遺跡包含層の場合, U および Th は 2ppm あるいは 9ppm 以上であり、十分信 頼のおける測定値を得ることができた. 年 間線量(Da)は、U, Th, K および宇宙線(CR) から Adamiec and Aitken(1998)に基づいて 決定した. なお含水率は, 鴈澤ほか(2001) に基づいている. 各試料の蓄積線量(De)お よび年間線量(Da)値を第1表にまとめた. 誤差は IRSL の感度変化の実験から、およ そ15%と見積もった

d)年間線量測定の問題点

実際の年間線量測定を行う場合, 厄介な 問題がある. それは地層には少なくない水 が含まれており, 放射線を吸収する問題で ある. そのため, 地層中の含水率により, 年間線量は大きく変動する. 第2図は放射 性元素含有量が同じで, 含水率(含水重量/ 乾燥重量)が異なる場合, 年間線量がどの 程度異なるかを示した例である. ここには 洞爺火山灰を例に, 火砕流と降下火山灰で どの程度含水率が異なるかを付記した. こ のように同じ火山起源の試料でも産状によ って含水率は異なっている.

日本は降水量が高い国であるが,地域に よっても,同じ地域でも年間を通しても降 水量は異なる.まして,万年オーダーの地





層を扱う場合,地層中の含水率変化を推定 することはほとんど不可能である.

そこで、これまで異なる地域と異なる時 期の遺跡包含層の試料を採取し、これらの 含水率測定を進めてきた(鴈澤ほか、2001). 第3図はその後のデータを加えた結果であ る.図はWc(含水率=含水重量/乾燥重量) が乾燥容積重(DBD)に大きく依拠してい ることを示している.また、図の結果は採 取地点や採取季節も様々なので、

平均的な Wc と DBD の相関を示している と言える.そこで、本論では含水率の評価 にこの相関関係を用い、年間線量の評価を



行った.

e) 今金町ピリカ遺跡 2 地点, D および K の IRSL 年代測定例

本論で示した方法に従い,今金町ピリカ 遺跡包含層の IRSL 年代測定を 2 地点で行 った. このうち, D 地点の年代は, III層下 部(2PK-3L): 10.2-11.1ka, IVa 層上部 (2PK-4aU): 14.5-18.3ka, IVa 層中部 (2PK-4aM): 13.5-20.6ka である. 層序とよ く対応している. このうち,遺物が最も集 中する層位, III層最下部からIVa 層上部 (16.9±2.8ka)が,旧石器層準年代として もっとも信頼がおけると考えられる. また,

Location	Unit	Sample code	Disk. No	蓄積線量(De)	U(ppm)	Th(ppm)	K ₂ O(%)	含水率(WC)	年間線量(Da)	IRSL年代(ka)
			1	31.3±4.85						10.2 ± 1.7
	Ш	2PK-3L	2	34.2 ± 5.25						11.1 ± 1.8
			Ave.	32.7±5.05	3.08 ± 0.07	10.59 ± 0.13	2.36 ± 0.01	0.67 ± 0.08	3.08 ± 0.38	10.6±1.8
			3	61.0±9.45						17.0±2.8
			4	63.5 ± 9.94						17.7±3.0
	IV	2PK-4aU	5	52.1 ± 8.05						14.5 ± 2.4
Point.D			6	65.6±10.41						18.3 ± 3.1
			Ave.	60.5±9.46	3.34 ± 0.09	12.23 ± 0.12	1.99 ± 0.01	0.40 ± 0.05	3.59 ± 0.44	16.9±2.8
	N		7	67.0±10.58						18.8 ± 3.1
			8	48.1±7.63						13.5 ± 2.3
		2PK-4aM	9	65.4±10.20						18.3 ± 3.1
			10	73.4±11.73						20.6 ± 3.5
			Ave.	63.5±10.0	3.49 ± 0.11	11.2 ± 0.10	1.99 ± 0.01	0.40 ± 0.05	3.57 ± 0.44	17.8±3.1
	v	V 5PK-5	11	33.9 ± 5.12						14.3 ± 2.3
			12	34.2 ± 5.15						14.4 ± 2.3
Point.K			Ave.	<u>34.1±5.14</u>	2.93 ± 0.09	11.81 ± 0.09	1.47 ± 0.01	0.87±0.10	2.38±.29	<u>14.3±2.3</u>
		T 50K-6	13	36.7 ± 5.54						14.5 ± 2.4
	vī		14	35.8 ± 5.41						14.2 ± 2.3
	41		15	42.1 ± 6.35						16.6 ± 2.7
			Ave.	38.2 ± 5.77	2.44 ± 0.08	9.13±0.10	1.47 ± 0.01	0.60 ± 0.07	2.53 ± 0.32	15.1 ± 2.4

第1表 北海道今金町ピリカ遺跡のIRSL年代測定結果

宇宙線(CR)=0.21mGY/Yr

K地点のIRSL年代は、V層(5PK-5): 14.3-14.4ka, VI層(5PK-6): 14.2-16.6kaで ある. K地点いついてこれまで十分な年代 情報がないが、D地点IVa層においては「峠 下2類+湧別技法(札滑型)」に相当する遺 物が発見されており、そこで採取された炭 化木片のAMS¹⁴C年代(14.5-15.0ka)は、 本論のIRSL年代と比較的よく一致すると いえる.

終わりに

原子力機構施設利用共同研究を通して, 確実に U,Th の定量ができつつある.一方, 本研究に欠くことのできないルミネセンス 測定装置も改良を進め,実用的な段階に至 ってきた. 今後,さらに年代測定応用研究 を進める段階に来ている.

成果の公表

〈学会発表〉

- RTL dating of Quaternary sediments using quartz grains. Yoshihiro Ganzawa, Midori Shinohara, Tsuyoshi Azuma, national conference of luminescence dating. 2004, Hakodate.
- A new designed TL equip- ment for Red TL dating. Tsuyoshi Azuma, Yoshihiro Ganzawa , national conference of luminescence dating. 2004, Hakodate
- An application of RTL to dating of middle Pleistocene sediments.
 Y.Ganzawa, T.Azuma, M.Shinohara, 11th international luminescence and ESR dating. 2005.7.
- 石英単粒子による海成段丘のRTL年代測 定. 東剛・雁沢好博, 2005 年度フィッ

ショントラック研究会, 2006.1.

- RTL年代測定装置の開発とテフラの年代測 定. 雁沢好博,2005年度フィッショント ラック研究会,2006.1.
- RTL感度変化と感度補正テフラ年代測定. 雁 沢好博, 臼井里沙, 田中瞳, 2005年度ル ミネセンス年代測定研究会, 2006.3.
- 熱ルミネッセンス法による海成段丘堆積 物の年代測定~レビュー 篠原緑,雁 沢好博,2005 年度フィッショントラッ ク研究会,2006.1.
- 石英単粒子による海成段丘堆積物の RTL 年 代測定. 篠原緑,東剛,雁沢好博,2005 年度ルミネセンス年代測定研究会, 2006.3.

〈公表論文〉

Single grains dating of volcanic quartz from pyroclastic flows using Red TL. Y.Ganzawa, H.Furukawa, T.Hashimoto, S.Sanzelle, D.Miallier and Th.Pilleyre, Radiation Measurements, 39,479-488 (2005)

北海道駒ヶ岳の最初期テフラの発見と初期 今金町ピリカ旧石器遺跡の IRSL 年代測定. 北海道旧石器文化研究, 10, 1-8 (2005).

瀬戸内火山岩の珪長質火成岩の微量元素組成

Trace element compositions of the felsic igneous rocks of the Setouchi Volcanic Rocks

新正裕尚(東京経済大学)・角井朝昭(産総研・地質情報研究部門)

Hironao Shinjoe (Tokyo Keizai University)

Tomoaki SUMII (Geological Survey of Japan, AIST)

(1) はじめに

西南日本弧の瀬戸内〜外帯区において,中期中 新世の1500万年前頃を中心として広域的な火成 活動がおこった.これは日本海の拡大にともなう 西南日本弧の時計周り回転により引き起こされ た,四国海盆の沈み込みとほぼ同時期である.従 ってこの火成活動の成因は形成まもない地温勾 配の大きなスラブが強制的に沈み込んだことと 関連があると考えられている.このような若く高 温のスラブが沈み込む場では,沈み込むスラブ自 身の融解に伴うマグマ生成が起りうることに近 年注目が集まっている.

著者らはこれらの火成活動の全容を掴み,中新 世の西南日本弧のテクトニクスへの制約条件を 与えるために,広域的な試料収集と全岩化学組成 分析,放射年代測定をここ数年にわたり続けてき た.中性子放射化分析は全岩化学組成分析の一手 段として,とりわけ希土類元素等のマグマ成因の 解明に重要な情報をもたらす微量元素の定量を 目的として継続的に行なっている.分析の対象と している岩石は,多岐にわたるが,本報告では, 特に瀬戸内火山岩に特徴的にみられる,重希土類 元素に枯渇した珪長質火成岩に関する議論に対 象を絞って報告する.

(2) 西南日本前弧の中新世火成岩

中期中新世の西南日本弧では海溝に近接した 地域での広範な火成活動が起こった(Figure1). それらは海溝から遠い順に従来瀬戸内火山岩,外 帯花こう岩質岩,外縁帯の火成岩類におおまかに 区分される.そしてこれら三者の岩石群がまとま って見られるのは紀伊半島から九州東部にかけ ての地域である.瀬戸内火山岩はマントル由来の 高Mg安山岩およびかんらん岩ソレアイト質玄武 岩のほかに中間質〜珪長質の火成岩を大量に伴 う.外帯花こう岩質岩は,海溝から離れた側に I タイプ,海溝に近い側にSタイプ花こう岩が分布 するという組成変化が古くから注目されてきた. 現在露出している岩体から判断すると,Sタイプ 花こう岩に属するものが量的には多い.外縁帯の 火成岩については,岩体によりアルカリ玄武岩 (斑れい岩),ソレアイト質玄武岩(斑れい岩) に属するものがある.本共同利用研究および過去 に行われた共同利用研究においては,これら三者 の岩石群から広く代表的な試料を選別して中性 子放射化分析をすすめてきた.本報告ではそのな かでも瀬戸内火山岩に特徴的に見られる重希土 類元素に枯渇する珪長質火成岩およびそれに対 比するために外帯花こう岩についての分析結果 の一部を紹介し,そのマグマ成因について議論す る.



Figure 1 西南日本弧の海溝寄り地域に分布する中新世火 成岩類.

(3) 分析方法

メノウ乳鉢で細粉化した岩石試料150~250mg をポリエチレンバイアルに融封しさらにポリエ チレン袋に融封したものを照射試料とした. JRR-4原子炉の定格運転時にTまたはSパイプ, あるいはJRR-3原子炉のPN-1のいずれかにおい て20分間の照射を行なった.約1週間冷却後に 開封を行い,ガンマ線測定をおこなった.さらに 照射およそ1ヶ月後に長寿命核種のガンマ線測定 を行なった.測定にはいずれも大学開放研究室の

JRR-4T, Sパイプ, JRR-3 PN-1 地球科学試料放射化分析

ASC20 を利用した. なお産業技術総合研究所の 岩石標準試料(JB-1, JR-2, JA-3)を未知試料と 同時に照射しこれらを標準試料として,相対法に より定量をおこなった. なお産業技術総合研究所 の岩石標準試料のうち上記以外のものや,米国地 質調査所の標準試料も適宜同時に照射,測定をお こない,分析の確度のチェックを行なった.

(4) 結果と議論

瀬戸内火山岩に出現する重希土類元素に枯渇 するデイサイト〜流紋岩については新正・角井 (2004:原研施設利用共同研究成果報告書,平成 14年度)において,讃岐平野および小豆島に産す るものについて詳細に報告した.それらは急な右 下がりの希土類元素パターンを示し,(La/Yb)N比 が大きく,Eu負異常は欠けるかきわめて小さいと いう特徴を持つ,本研究においてさらに対象地域 を広げて分析をすすめたところ,四国西部から紀 伊半島にわたる範囲で同様の特徴を持つ岩石が 見られることが判った.すなわちこのような地球 化学的特徴を示す岩石は、瀬戸内火山岩を特徴づ ける岩石種の一つであると言える。Table1に代表 的な試料の中性子放射化分析結果を示す.

(ppm)	DN1	SNK80	EHI05	EHI13
Sc	1.5	2.2	1.3	3.6
Cr	1.9	1.8	2.2	4.5
Со	0.5	0.7	0.7	3.9
Hf	3.0	3.3	2.3	3.2
Ta	0.8	1.0	0.7	0.5
Rb	138.2	142.8	107.1	75.5
Cs	10.7	12.0	5.2	4.3
Th	10.6	11.4	9.5	5.6
U	2.4	3.0	2.1	2.0
La	24.6	21.3	29.0	22.8
Ce	59.0	46.4	54.1	34.0
Nd	21.7	15.7	21.8	16.6
Sm	4.5	2.4	3.6	3.0
Eu	0.74	0.56	0.85	0.97
Tb	0.34	0.17	0.25	0.39
Yb	0.07	0.30	0.21	1.00
Lu	0.02	0.05	0.04	0.14

Table 1 瀬戸内火山岩にみられる,重希土類元素に枯渇す る珪長質火成岩の中性子放射化分析結果. DN1:奈良県二 上山ドンズルボーのピッチストン(新正ほか,地質学雑誌 投稿中),SNK80:香川県高松市二子山のざくろ石黒雲母 流紋岩(新正・角井,2004;原研施設利用共同研究成果 報告書,平成14年度),EHI05:愛媛県伊予市明神山の 黒雲母流紋岩, EHI13:愛媛県松山市中島小浜のホルンブ レンド黒雲母デイサイト.

そして Figure2a にいくつかの岩石の希土類元 素パターンを示した.また比較のために外帯花こ う岩質岩の希土類元素パターンを Figure2b に示 した.これらは重希土類元素はコンドライトの 10 ~20 倍程度の濃度でフラットなパターンを示し, 明瞭な Eu 負異常をもつ.



Figure2 西南日本中新世火成岩の希土類元素パターンの 例. a:瀬戸内火山岩の重希土類元素に枯渇する珪長質火成 岩, b:九州〜四国の外帯花こう岩質岩.

新正ほか(地質学雑誌,投稿中)において,こ のような希土類元素パターンの異なる珪長質マ グマの成因についてモデル計算を行なった.すな わち四国海盆から沈み込む陸源堆積物(Plank and Langmuir, 1998)を出発物質として,部分融 解が起った際の希土類元素組成をバッチ融解を 仮定して求めた.融解残渣としては PatinoDouce and Beard (1995)による黒雲母片麻岩の融解実験 にもとづき,0.7~1.0GPaの圧力下における斜長 石を 14~20%含みざくろ石を含まないもの, 1.5GPa の圧力下における斜長石を含まずざくろ 石を 19%含むものを採用した.結果を Figure3 に 示す.このように外帯花こう岩質岩および瀬戸内 火山岩の重希土類元素に枯渇するデイサイト~ 流紋岩の希土類元素パターンの違いは堆積岩類 の異なる圧力下での,異なる鉱物相からなる融解 残渣をもつ部分融解で説明することができる.

なお、これらのモデル計算に用いた部分融解の 圧力(深度)については以下のような傍証がある. すなわち外帯花こう岩質岩のSタイプ花こう岩に 含まれる片麻岩様包有物からは、最大で0.74GPa 程度の変成圧力が得られている(Shinjoe, 1997). また中新世当時のものと直接対応するか判らな いが、例えば四国の瀬戸内火山岩分布域の現在の スラブ深度は、40km あまりである(たとえば Obara, 2002).すなわち、現在の四国海盆スラブ 程度の深度でスラブ表面にある堆積岩の融解に より瀬戸内火山岩の重希土類元素に枯渇するデ イサイト〜流紋岩質マグマは生成可能である.



Figure3 堆積岩のバッチ融解モデルで求めた希土類元素 組成と紀伊半島の瀬戸内火山岩の流紋岩,外帯花こう岩の S-type 花こう岩質岩のそれの比較(新正ほか,地質学雑 誌投稿中).

(5) 今後の研究方針

瀬戸内火山岩のなかでもマントル由来の高 Mg 安山岩はこれらスラブ融解に由来する珪長質メ ルトとマントルかんらん岩が、反応することによ り生成したと言う考えが、広く受け入れられつつ ある(たとえば巽, 2003).したがって本報告で 述べた, 重希土類元素に枯渇する珪長質火成岩の 成因は, 瀬戸内火山岩全体のマグマ成因を理解す る上での出発点でもある. さらに微量元素組成の 面からの議論を深めるために, 瀬戸内火山岩の高 Mg 安山岩を中心とした幾つかの試料について, 通常の中性子放射化分析以外の分析方法も試み ている.その一つとしては、本研究と別に採択さ れている共同利用研究に研究協力者として参加 し行なっている、JRR-3 原子炉における即発ガン マ線分析によるホウ素含有量の測定である.また 平成 18 年度から新たに採択されている共同利用 研究において,照射試料をカドミウムで包装し,

熱外中性子による放射化を利用してより精度良 く, ヒ素, アンチモン, ウランなどを定量するこ とを試みている, これらの元素は堆積岩に比較的 豊富に含まれ, 流体相によって移動しやすい性質 を持つ. 従って, 堆積岩由来成分がマントルかん らん岩に付加する際に, メルト, 流体相の何れの 寄与が大きいかについての情報をもたらしてく れることを期待している.

その他に新たに平成 18 年度からの共同利用研 究において進めていることとして、堆積物の全岩 組成分析がある.西南日本外帯の四万十帯から頁 岩,砂岩等を地域及び堆積物の年代を違えて採取 した試料について、中性子放射化分析等を行い、 数十試料規模の微量元素組成のデータセットを 作成することを目指している.これは珪長質マグ マの成因を議論するうえでは部分融解の起源物 質そのものの組成を拘束することに繋がり、高 Mg 安山岩マグマの成因に対しては、スラブ由来 成分の一つの単成分を押さえる上で欠かすこと のできないものである.

これら今後の研究で得られることが期待でき るデータとこれまでの瀬戸内火山岩,外帯花こう 岩質岩の全岩組成分析結果をすり合わせること により,高温の四国海盆スラブ沈み込みに伴うマ グマ成因について,島弧横断方向でのマグマ組成 変化を矛盾なく説明するモデルを作成すること を目指している.

(6) 成果の公表

新正裕尚・折橋裕二・和田穣隆・角井朝昭・中井 俊一(投稿中)紀伊半島中新世珪長質火成岩類の 全岩組成の広域的変化.地質学雑誌.

新正裕尚・角井朝昭 (2004) 四国中央部柳野デイ サイトの全岩化学組成.東京経済大学人文自然科 学論集,118,45-52.

新正裕尚・角井朝昭(2006) 鹿児島県薩摩半島に 分布する中新世花こう岩質岩の全岩化学組成.東 京経済大学人文自然科学論集, **121**,13-21.

新正裕尚・下田 玄・福岡孝昭・角井朝昭 (2005) 紀伊半島大峯花こう岩質岩から見いだされた Mg に富む火成包有物. 岩石鉱物科学, **34**, 15-23.

Activation analysis of estuarine sediments and airborne particulate samples

松尾基之・久野章仁・片岡正樹1・平林幹啓1・高橋統・

小豆川勝見・長谷川篤2・田野島三奈3・中村明日子4・諸町大地4

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 ¹東京大学大学院理学系研究科化学専攻 ²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 ³国際基督教大学教養学部理学科 ⁴東京大学教養学部広域科学科

1. はじめに

環境試料および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 てきた環境を理解する上でも重要な課題と考え られる。放射化分析法は、多元素同時定量分析が 可能なため、多くの元素の分布を総合的に判断す るのに最適な分析法と言える。我々はこれまで 57Feメスバウアー分光法を用い、鉄の化学状態を 指標として河川や干潟底質の化学的環境、特に酸 化還元状態を推定してきた。本研究では、放射化 分析により、出来るだけ多くの微量元素の分布を 調べ、メスバウアー分光法により得られた鉄の化 学状態との比較検討を行った。また、大気浮遊粉 塵については、人間活動から排出される粒子とし て、自動車関連粒子に着目して検討を行った。こ のような観点から、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

研究施設と装置名

JRR-4、気送管、Tパイプ、γ線ヘペクトロメーター

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、機器中性子放射化分析 (INAA)、および中性子誘起即発 y 線分析(PGA) 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(FeS2)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】試料は谷津干潟および三番瀬猫実川河口 付近において、アクリルパイプを用いて底質を垂 直方向に約50cm採取した。これを3cmごとに切 り分け、酸化を防ぐためN2中に封入した。得られ た試料はN2を用いた加圧濾過により間隙水を取 り除き、その一部をメスバウアー測定に用いた。 さらに残りの試料に凍結乾燥を施し、めのう乳鉢 で粉砕したものを INAA の測定に用いた。照射に は、日本原子力研究開発機構の JRR-4 を用いた。 短寿命核種は 100kW の低出力運転時に気送管で 1分間照射し、約 10 分間冷却後、γ線を測定し た。中、長寿命核種については 3.5MW 定格出力 時にTパイプで5分間照射し、中寿命核種は約3 日間冷却後、長寿命核種は約2週間冷却後、大学 開放研究室の TD-ASC もしくは ASC にてγ線の 測定を行った。

【結果及び考察】谷津干潟底質においては、深さ約25cmを境に含水率や鉄の化学状態、元素分布が大きく変化していた。具体的には含水率とともに硫酸還元菌の活動を示すパイライトの割合、As, Ce, Cs, Dy, Gd, H, K, S など多くの元素濃度が約25cmより上層の部分で高く、それより下層で低くなっていた(図1)。



図1 谷津干潟底質中の Cs, Dy の垂直分布

逆に Ca, Co, V など一部の元素は上層で少なく、下層で多く検出された(図2)。



図2 谷津干潟底質中の Ca, Co の垂直分布

これらの変化は埋め立てによる影響と考えられ る。底質上層は下層より明らかに粒度が小さくな っており、四方を埋め立てられたことで、干潟内 の流速が低下し、堆積粒子が小さくなったものと 思われる。これにより堆積粒子への吸着の様子が 変化したと考えられる。また、鉄の化学状態より、 埋め立てによって干潟内がより嫌気的な環境と なったことがわかる。これにより干潟内での化学 反応の一部が変化し、また、硫酸還元菌の活動が 活発になり硫化水素との反応量が増えたと推測 される。一方、三番瀬底質においては谷津干潟の ような大きな変化は見られなかった。三番瀬は現 在でも東京湾の一部として存在するため、周辺の 埋め立による影響が小さかったものと考えられ る。

3. 遠洋性海洋堆積物中の元素と化学状態の垂直 分布(汽水域との比較対象として)

【序】海洋堆積物は海洋環境の履歴を保存するよ いプローブになる。とりわけ遠洋性海洋堆積物は、 一般的に堆積速度が低速(1-10mm/1000year)で あり、短いコアでも長期の海洋環境の変動を推定 することが可能になる。本研究では、国立極地研 究所、東京大学海洋研究所の協力を得て、南極海 (ロス海、ウェッデル海)と南太平洋(ニュージ ーランド沖)から採取された遠洋性海洋堆積物を 入手した。これらのコアに対して、機器中性子放 射化分析(INAA)、中性子誘起即発ガンマ線分析 (PGA)を用いておよそ 36 元素の定量を堆積年 代方向に行った。また堆積時における酸化還元状 態を推定するために、FeやMnなど主要金属元素 に対してX線吸収微細構造(XAFS)法や⁵⁷Feメス バウアー分光法を用いた状態分析を堆積年代方

【実験】南極海で採取された堆積物は、石油公団 (JNOR)による「南極地域石油天然ガス基礎地質 調査」TH97 航海によって採取された。コア長は およそ 420cm である。ついでニュージーランド 沖で採取されたコアは(独)海洋研究開発機構 (JAMSTEC)所属の白鳳丸による KH04-05 航海 にて 2005 年に採取された。コア長はおよそ 30cm である。これらの堆積物試料は南極海コアに関し

向に行った。

てはおよそ 2.7cm ステップ、ニュージーランド沖 のコアでは 0.5-1.0cm ステップで切り分け、低温

(4℃)かつ湿潤を保ち XAFS などの状態分析を 行った。状態分析測定後には、試料を 105℃、2 時間で乾燥し、秤量した 50mg 程度を INAA の測 定に用いた。測定条件は、前出のものとほぼ同様 である。

【結果及び考察】INAA、PGA の多元素分析によ って鉛直方向に濃度分布を得ることが出来た。現 在、南太平洋コアは堆積年代が求められていない が、周辺海域からの得られたコアから推定すると、 南極海コアの堆積速度の 1/150 程度である。これ は下記グラフの横軸がほぼ同一スケールである ことを示している。南極海、南太平洋の両海域に おいて特徴的な変動をとる元素を挙げる。

・Caについて

生物遺骸(CaCO₃)が濃度変動の主たる原因であ るが、南太平洋コアでは 8cm程度(~10⁴year) ま でほぼ一定であるが、中層域から濃度が増加する 傾向が見られ、コアボトムで再び減少する。一方 で南極海コアではコアトップからコアボトムに かけて減少する傾向が見られる。これらの傾向は 陸源Caを除く目的でAl規格化した場合でも同様 にみられた。深度のある海底ではCaCO3の溶脱が 盛んに行なわれるが、海域特有の複数のパラメー タがその溶脱速度に関連するため、一概に両者を 比較は出来ない。しかしながら、両コアともに海 水と接し最も溶脱が進行するコアトップでのCa 濃度が 1%程度でほぼ一定であることから、生物 遺骸の沈降速度と溶脱速度が平衡していると思 われる。同様に南太平洋コア中層域では溶脱速度 よりも高速で生物遺骸が沈降してきたと推定で きる。



図3 南太平洋コア中の Ca の垂直分布





·Na, Cl について

南太平洋コアにおける Na と Cl の濃度分布は特徴 的である。Na、Cl ともに高い相同性をもち相関 係数は 0.95 をとる。Na、Cl ともにその多くが海 水起源であり、また鉛直方向に変動が縮小するこ とから間隙水・堆積物間の相互作用に起因すると 推測している。なお南極海コアではこのような変 動は見られなかった。現在、南太平洋コアに関し て、定量できた 36 元素を 36 次元ベクトルと見な して主成分分析を行っている。





南極海コアはINAAやPGAによる多元素分析で はCaを除いて主要金属元素に大きな変動は見ら れなかったが、南極半島沖のサンプルについては、 ⁵⁷Feメスバウアー分光法による堆積物に含まれる Fe化学種のスペシエーションによれば、初生的な 海緑石が生成している可能性を見いだした。また 堆積年代とともにその存在量が変化する点も特 徴である。一般的に海緑石のようなフィロ珪酸塩 鉱物は生成に 10⁵year程度の時間が必要であると されているが、南極海コアの堆積年代(40kyr.) から、初生的な鉱物が生成される可能性があると 考えられる。

4. 大気浮遊粉塵試料の放射化分析

【序】健康影響が懸念されている大気浮遊粉塵に よる汚染は、さまざまな対策により除々に改善さ れてきているが、問題解決にはまだ一層の努力が 必要である。大都市ではエアロゾル濃度に対する 人為発生源の寄与率が大きいと考えられている。 そこで、人間活動から排出される粒子の実態と大 気中での挙動を把握するため、移動発生源である 自動車に着目し、自動車交通量の多い沿道で微小 粒子の採取をおこない、沿道大気環境における自 動車関連粒子の基礎データを得ることを目的と した。

【実験】沿道大気中の粒子状物質の組成分析を実施するため、神奈川県川崎市川崎区池上町の産業 道路池上新町交差点において、2002年9月20日 から2002年9月27日にかけて試料採取を行った。 産業道路は、平日は特に交通量が多く大型車の混 入率が高い。試料採取地点から約150m離れたと ころに設置されている自動車排気ガス測定局で は、全国有数の大気中粒子状物質(SPM)濃度が観 測されている。試料採取地点をFigure 6に示した。 粒子状物質はロープレッシャーインパクタを用 いて、粒径ごとに(~0.06µm)メンブランフィルタ ー上に採取した。



Figure 6. Location of the sampling site.

採取した試料は折りたたみ、清浄なポリエチレン袋で2重に封入したのち、機器中性子放射化分析(INAA)法により金属成分の定量を行った。短寿

命核種として V など 13 元素、中寿命核種として Zn など 16 元素、長寿命核種として Fe など 15 元素の定量を行った。短寿命核種は、日本原子力 研究開発機構 JRR-4 の 350kW 運転モード時に、 気送管照射設備(PN)を用いて 2 分間の中性子照 射を行い、約 10 分間冷却後、γ線を測定した。 中・長寿命核種は、日本原子力研究開発機構 JRR-4 の 3.5MW 運転モード時に、水力照射設備 (TB)を用いて 15 分間の中性子照射を行った後、 大学開放研究室のオートサンプルチェンジャー 付 Ge 半導体検出器を用いてγ線の測定を行った。

【結果及び考察】測定を行った元素のうち約 20 元素の定量を行うことができた。多くの金属成分 では、粒径が大きい方に濃度のピークを有するも のが多かったが、バナジウム(Figure 7)、ヒ素、 臭素、亜鉛等は小さい粒径の側で濃度が高い傾向 が見られた。一般に、土壌や海塩由来の成分は、 粒径の大きい側に分布し、燃焼などによって生じ る人為由来の粒子は粒径の小さい側に分布する 傾向がある。今回の測定結果もこれまで報告され る測定結果と同様の傾向を示していると考えら れるが、微小粒子側では、採取量が極めて少なく なるため、定量的な議論をするためには、測定精 度の面からの検討やさらなるデータの蓄積が必 要であると考えられる。



Figure 7. The elemental analysis result of vanadium in airborne particulate.

5. 成果の公表

紀要等

 "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、<u>36</u>(4), 6-8 (2006)

学位論文

- "大気中粒子状物質の放射性炭素同位体比及 びX線吸収微細構造に基づく発生源推定に関 する研究"、平林幹啓、東京大学大学院理学系 研究科化学専攻博士論文(2003年12月)
- "河口域底質に含まれる多元素の濃度及び化 学状態の変動に関する研究"、高橋統、東京大 学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士論 文(2004年1月)
- 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)
- 5. "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)
- 6. "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)
- 7. "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)

学会発表

- "河口域底質中に含まれる多元素の濃度及び 化学状態の垂直分布"、高橋統・片岡正樹・久 野章仁・松尾基之、日本分析化学会第52年会 (2003年9月)
- "河口域底質中の元素の垂直分布"、高橋統・久 野章仁・杉森賢司・松尾基之、第47回放射化 学討論会(2003日本放射化学会年会)(2003年

10 月)

- 11. "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)
- 12. "57Fe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)
- 14. "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)
- 15. "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)
- 16. "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)
- 17. "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)
- 18. "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)
- 19. "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)
- 20. "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)

大気環境試料における微量元素の定量とその挙動

Determination and behavior of trace elements in atmospheric samples

研究代表者:本多照幸(武蔵工業大学原子力研究所) 研究協力者:廣瀬勝己(気象研究所) 木川田喜一(上智大学理工学部)

Teruyuki HONDA

(Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology) Katsumi HIROSE (Meteorological Research Institute) Yoshikazu KIKAWADA (Faculty of Science and Technology, Sophia University)

I. はじめに

大気環境を巡る状況は、18~19世紀の産業革命以 来著しく変動してきており、殊に二酸化炭素等の温 室効果ガスの放出に伴う地球温暖化の問題は、地球 規模の課題として提起されている。

しかしながら、大気環境の動態を正確に評価する には温室効果ガスの変動(濃度上昇)のみならず、 微量元素や人工及び天然放射性核種等を用いた大気 環境物質の起源並びに挙動を正確に把握し、評価す る必要がある。

そこで本研究では、大気環境を探る上で重要とな る降下物および粒子状物質(Particulate Matters, PM) を試料として採取し、それらに含まれる微量元素並 びに放射性核種を分析、解析し、その結果を用いて、 大気降下物並びにPMの起源を解明し、さらに、検出、 定量された放射性核種や微量元素の振舞いを通じて、 大気環境物質がどのように挙動しているのかを明ら かにすることを目的とした。

本研究に供する試料は、3種類ある。①降下物に ついては、気象庁(気象研究所)が全国で採取して いる、つくば、長崎や福岡の全降下物(乾性、湿性 の両方を含む)及び武蔵工大(原子力研究所)で採 取した全降下物月間試料であり、②PMについては、 武蔵工大(原子力研究所)において、ハイボリウム・ エアサンプラーにより採取した週間試料である。さ らに、③それらとの比較のために、寄与が大きいと 考えられている黄砂並びに土壌の試料を加える。

なお、本研究では微量元素の定量に当該共同利用 による中性子放射化分析を適用した。

Ⅱ. 中性子放射化分析

本研究では、2種類の試料を用意した。

先ず、(1)全降下物については、①雨水を含む試料を蒸発乾固し、②専用の容器(V7)に封入した。 (2) PMについては、①ハイボリウム・エアサンプ ラーにて石英フィルターに収集し、②一部をパンチ で打ち抜き、放射化用試料とした。

それらの試料について、JRR-4の気送管並びにT パイプを用いて照射を行い、適当な冷却時間を経た 後、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)、バナジ

JRR-4 T-パイプ、PN(気送管) 地球科学試料放射化分析

表1 中性子照射及びガンマ線の測定条件

照射場所	出力(MW)	最大熱中性子束 [n/c㎡・s]	照射量 (mg)	照射時間	冷却時間	測定時間(sec)	定量元素
Tパイプ	3.5	4.0 • 10 ¹³	30	20min	1,4weeks	1500, 7000	Na,Sc,Cr,Fe,Zn,Br,Mo,Sb,Ba,La,Ce, Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Yb,Tm,Lu,Hf,Ta,Th,U
気送管	0.35	3.2 • 10 ¹²	10	30sec	4,40min	200, 300	Al,Cl,Ti,V,Mn,Dy

ウム (V)、マンガン (Mn) 等の短寿命核種は、当 日、原子力機構(JRR-4)にて測定し、他の中・長寿 命核種については武蔵工大原子力研究所に郵送した。 然る後、武蔵工大にて γ 線スペクトロメトリを実行 し、臭素 (Br)、アンチモン (Sb)、ランタノイドお よびトリウム(Th)、ウラン (U) 等の微量元素の分 析・定量を行った。

照射及び測定条件を表1に記載する。

Ⅲ. 成果の概要

1. 大気粒子状物質における微量元素の挙動

本研究では、2002 年 10 月から 2003 年 10 月の 1 年間(51 期間)を通し、武蔵工業大学原子力研 究所(川崎市)内で採取した大気粒子状物質(PM) について、微量元素を中心とした含有元素を中性 子放射化分析法を用いて定量した。さらに比較の ため、黄砂についても中性子放射化分析法を用い て含有元素を定量した。

中性子放射化分析法により、採取した PM において、最大 17 種類の元素が定量でき、以下の知見を得た。

- ①各元素間における相関係数より、Br、Sb は高い 相関を示し、また Sc、Fe、La についても、それぞ れ高い相関を示した。
- ②PM10 (粒径 10 μ m 以下の粒子状物質) における 粒径分布を考慮すると、Br、Sb また Sc、Fe、La については、それぞれ PM10 による寄与が大きい ものと考えられた。
- ③風向による各元素の元素濃度の比(南風時/北風時)より、Na、V、Ce、Uは高い値となった。殊にNaは南風が吹いた時の平均風速との相関が良く、サンプリング地点は南方に海洋があるため、海塩粒子による影響を受けているものと想定された。

 ④PM中のThと 2000 年つくば、長崎降下物中の ¹³⁷Cs放射能濃度の時系列変化より、2000 年降下物 中の¹³⁷Csは主に3月から5月に検出されており、
 PM中のThも同期間に検出されたことより、PM中 のThは主にアジア大陸からの黄砂による寄与であ ることが示唆された(図1参照)。



図 1 PM中のThと 2000 年つくば、長崎降下物中の¹³⁷Cs の時系列変化

⑤地殻規格化パターンより、Sc、V、La、Th は地 殻に比べて PM 中に少なく、反対に Br、Sb は PM 中に多く含まれていることが分かった(図2参照)。 また水に対する溶解度の違いより、La は他のラン タノイド元素と異なる挙動を示した。



図2 PM 試料の地殻規格化パターン

2. 大気降下物における微量元素の挙動

(1) 2000 年長崎及びつくば降下物

本研究では主に 2000 年長崎における月別の降下 物試料を取り上げ、ランタノイド元素等の含有元素 を中性子放射化分析法を用いて定量した。また、比 較のため、つくば月別降下物の試料と長崎で採取さ れた黄砂などの定量も行った。

その結果、中性子放射化分析法では2000年の長崎 における降下物試料中で13から14の元素が定量 できた。以下に本研究で得られた知見を要約する。

- ①長崎降下物試料を3月の定量結果で規格化(各月の定量値/3月の定量値)した値を見ると、陸起源の指標とされているSc、ランタノイド元素は2月から5月にかけて1前後の値を示しており、このことより2月から5月にかけて陸起源物質が多く長崎地方に降下していることが推測できる。
- ②長崎降下物試料の月別のランタノイド元素パター ンを見ると、3月から5月が黄砂のパターンに非常 に近いことが判明した。このことより長崎降下物試 料の3月から5月は黄砂の影響を強く受けている ものと考えられる。
- ③長崎降下物試料を黄砂で規格化した値(各月の定量値/黄砂)を用いて、長崎降下物試料に黄砂がどの程度寄与しているのか概算した。その結果、長崎降下物中の黄砂フラックスは3月では6.8~10g/m²、4月では2.4~3.3g/m²、5月では3.9~4.9g/m²なる値を得た。
- ④地殻に存在している元素の存在比を用いて規格化すると、長崎降下物試料中のSbとBrが特に大きな値を示しており、これらは燃焼起源元素であることから都市化(人為活動)の影響を表しているものと考えられる(図3参照)。

(2) 1964 年及び 2000 年福岡降下物

本研究では、1964 年及び 2000 年の1月~12月 まで福岡管区気象台にて採取した降下物試料、また 2003 年 9月~2004 年 12月まで川崎の武蔵工業大 学原子力研究所で採取した降下物試料を用い、微量 及び主成分元素を中性子放射化分析及び ICP-AES、



図3 長崎降下物試料(3月)の地殻規格化パターン

炎光発光分光分析で定量し、また放射性核種をγ線 スペクトロメトリにて定量した。これらの結果と近 年降下物である 2000 年長崎、2000 年及び 2001 年 つくば降下物の結果から、1964 年福岡降下物の特性 を解明することを目的とした。

本研究により得られた知見の概要は、以下の通り である。

①1964年福岡降下物試料の全降下量(固形分)は、近年の他の試料よりも通年において数倍から十数倍多く、特に7月、8月は2000年福岡降下物と比して13倍以上と他の月より格段に多い事が分かった。
 ②近年降下物における全降下量のピークは、川崎試料を除いて春季における黄砂の飛来する時期と一致した。また、どの試料においても wash out 現象が観測された。

③本研究試料において全降下量と土壌起源元素(主 成分元素ではSi、Al及びFe等、微量元素ではSc、

ランタノイド等)の増減が一部を除いてほぼ一致し たことから、降下量は土壌起源元素の寄与が大きい ことが判明した。このことから、1964年福岡試料 の全降下量が多いのは、土壌成分の寄与が大きいた めと考えられる(図4、図5参照)。

④1964年試料のU元素濃度は、2~6月で他の土壌 起源元素と明らかに増減が一致せず、¹³⁷Cs放射能 濃度とほぼ一致した(図6、図7参照)。これは、 土壌起源のUの他に、1961~62年を中心とした米 ソによる大気圏内核実験に由来するフォールアウ トUの寄与が大きかったことを示唆している。







⑤1964年試料中のUを降下量でみると、他の土壌 起源元素と比較して増減があまり変わらなかった (図8参照)。これは、先述の土壌起源元素が降下 量を強く支配しているため、過剰Uは土壌中のU に変動を消されているためと考えられる。

⑥1964年福岡降下物中の¹³⁷Cs放射能濃度は、11月から上昇する傾向にあった。この時期、1964年10月16日に中国のロプノルでは第1回大気圏内核実験が行われていた。しかし、¹³⁷Csの対流圏における半減期は約30日であり、¹³⁷Cs濃度が10月より11月及び12月に高くなっていることから、中



図 6 1964 年福岡試料における土壌起源元素濃度と 放射能濃度







国核実験の影響はほとんど考えられない。

IV. 今後の課題

以上のように、大気環境試料中の主要・微量元素 の分析及び放射性核種の分析により、我が国を取り 巻く大気環境物質の起源を解明し、さらに放射性核 種や微量元素等の振る舞いを通じて大気環境物質が どのように挙動しているのか、重要な知見を得るこ とができた。しかしながら、大気環境を巡る謎は多 く、深い。従って、今後解明すべき点は依然として 存在している。本研究に関わる今後の主な課題を以 下に要約する。

(1)本研究により、大気環境物質の時間・空間分 布は一部解明されたが、データ数はまだ僅かである。 従って、今後さらにデータを積み重ね、より精度の 高い時間・空間分布を求め、大気環境物質の動態を 総合的に明らかにする必要がある。

(2) PM 試料の採取では、一部 PM10 を採取し実 験に供したが、まだまだデータ数は少ない。また、 粒径についてもさらに細分化して採取する必要があ る。降下物試料については、本研究では乾性と湿性 の両方を含む全降下物を採取したが、今後は、乾性 と湿性の成分を分けて採取し、性状別に放射性核種 や微量元素の起源と挙動を明らかにすることが望ま れる。

(3)本研究に供した全降下物月間試料では元々の 化学形を表していないので意味が無いが、PM 試料 を用いて、SO x や NOx 等のうち陰イオンを形成し ているイオン種をイオンクロマトグラフィ等により 分析することにより、化学形を含めた考察が可能と なる。その結果と本研究の分析データを合わせるこ とにより、大気環境物質の起源並びに挙動について 正確かつ重要な事実が解明できるであろう。

(4)大気は地球全体を覆っており、大気環境を試料面(地表付近のPMや降下物の他、上空大気を含む)からも、分析する核種・元素の面からも総合的に捉えることは、大気や陸地のみならず、地表の70%を占める海洋の環境動態を解明する上でも極めて重要な指標を与えることになろう。

(5) 以上のような研究結果並びに必要な他のデー タを用いることにより、どのような環境下で、どの ような物質が、どの程度輸送されるのか、等につい てモデリングを行い、大気環境について精度のよい 将来予測を行なう必要がある。

[成果の公表]

- I. 学術誌
- 本多照幸,後藤仁美,北原照央,2003-2004
 年川崎大気環境中の²¹⁰Pbおよび⁷Beの存在量と挙
 動,フィッション・トラック ニュースレター, 第19号,2006(印刷中)
- 2.鈴木美咲、本多照幸、伊勢湾並びに大阪湾海底 堆積物中のウラン、トリウムおよびランタノイド の分布と挙動、フィッション・トラック ニュー スレター、第19号、2006(印刷中)
- 本多照幸,佐藤裕介,鹿児島湾並びに島原湾に おける鉛 210 およびウラン,トリウム等微量元素 の分布と特徴、フィッション・トラック ニュー スレター、第 18 号、37-40(2005)
- 北原照央、本多照幸、廣瀬勝己、五十嵐康人、 青山道夫、1964 年福岡降下物中のウラン、トリウ ム及び核分裂生成物、フィッション・トラックニ ュースレター、第18号、41-45(2005)
- K. Hirose, T. Honda, S. Yagishita, Y. Igarashi and M. Aoyama, Deposition behavior of ²¹⁰Pb, ⁷Be and thorium isotopes observed in Tsukuba and Nagasaki, Japan, Atmospheric Environment, vol.38, 6601-6608(2004)
- 6. P. P. Povinec, K. Hirose, T. Honda, T. Ito, E. M. Scott and O. Togawa, Spatial distribution of ³H, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs and ^{239,240}Pu in Surface waters of the Pacific and Indian Oceans GLOMARD database, Journal of Environmental Radioactivity, vol.76, 113-137(2004)
- Y. Kikawada, M. Uruga, T. Oi and T. Honda, Mobility of lanthanides accompanying the formation of alunite group minerals, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,

vol.261 · No.3, 651-659(2004)

- 8.氏家雅美,本多照幸,噴火湾海底堆積物の堆積
 年代と含有元素の挙動,フィッション・トラック
 ニュースレター,第17号,37-39(2004)
- 本多照幸,五十嵐康人,青山道夫,廣瀬勝己, 大気降下物中の²¹⁰Pbおよび⁷Be濃度の変動とその 要因,フィッション・トラック ニュースレター, 第17号,47-49(2004)
- 10. T. Honda and H. B. L. Pettersson, Determination of lanthanoids and uranium in groundwaters from southern Sweden by neutron activation analysis and their behavior, Bull. Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, No.30, 12-20(2004)
- 本多照幸,木村賢一郎,森本隆夫,鈴木頴介, 噴火湾海底堆積物の鉛210堆積年代と昭和新山の 形成,フィッション・トラック ニュースレター, 第16号,31-33(2003)
- 本多照幸,木村賢一郎,東京湾,陸奥湾および 噴火湾海底堆積物における主要並びに微量元素の 分布と挙動,日本海水学会誌,第57巻(第3号), 166-180(2003)
- Ⅱ. 口頭発表
- 本多照幸,後藤仁美,北原照央,2003-2004
 年川崎大気環境中の²¹⁰Pbおよび⁷Beの存在量
 と挙動,第 30 回日本フィッション・トラック研究会,2006
- 2. 鈴木美咲,本多照幸,伊勢湾並びに大阪湾海 底堆積物中のウラン,トリウムおよびランタノ イドの分布と挙動,第30回日本フィッション・ トラック研究会,2006
- 本多照幸,佐藤裕介,鹿児島湾並びに島原湾 海底堆積物における微量元素の分布と挙動, 2005 年度第52回日本地球化学会年会講演要 旨集,p.187,2005
- 4. 北原照央,本多照幸,五十嵐康人,青山道

夫,廣瀬勝己,1964 年福岡降下物における
微量元素並びにセシウム 137 の分布と挙動,
2005 日本放射化学会年会研究発表要旨集,
p.141,2005

- 5. 北原照央,本多照幸,廣瀬勝己,五十嵐康 人,青山道夫,1964年福岡降下物中のウラン, トリウム及び核分裂生成物,第 29 回日本フ ィッション・トラック研究会, 2005
- 6.本多照幸,佐藤裕介,鹿児島湾並びに島原湾 海底堆積物における鉛 210 およびウラン,トリ ウム等微量元素の分布と特徴,第 29 回日本フ ィッション・トラック研究会,2005
- 7. T. Honda and E. Suzuki, Distribution of radionuclides and trace elements and sedimentary environment in marine sediments from coastal areas of Japan, International Conference on Isotopes in Environmental Studies, Book of extended synopses, p.530-531, 2004
- 8.本多照幸,五十嵐康人,青山道夫,廣瀬勝 己,大気降下物中の²¹⁰Pbおよび⁷Be濃度の変 動とその要因,第28回日本フィッション・ト ラック研究会,2003
- 9.氏家雅美,本多照幸,噴火湾海底堆積物の 堆積年代と含有元素の挙動,第 28 回日本フ イッション・トラック研究会, 2003
- 10.本多照幸、川村茂、中性子放射化分析法による東京湾海底堆積物中のランタノイド、トリウム及びウランの定量とその挙動、2003日本放射化学会年会研究発表要旨集、p.48、2003
- 11. 鈴木健二,本多照幸,愛知県内15地点に おける浮遊粒子状物質の中性子放射化分析, 2003日本放射化学会年会研究発表要旨集,p.49, 2003
- 12. 本多照幸,石田幸三,五十嵐康人,青山道 夫,廣瀬勝己,2001 年つくば降下物におけ る主要並びに微量元素濃度とその特徴,第50 回日本地球化学会年会講演要旨集,p.1,2003

 本多照幸,木村賢一郎,東京湾,陸奥湾および噴火湾海底堆積物における主要並びに 微量元素の分布と堆積環境,第50回日本地球 化学会年会講演要旨集,p.42,2003 Progress Report of the Inter-University Collaborative Use of JAEA Facilities (2005)

Constructing Data-Base for Sourcing Archaeological Obsidians by INAA Using Middle- and Long-lived Nuclides

Masao Suzuki, Keita Watanabe, and Kenji Tomura (Rikkyo University)

平成17年度『原子力機構施設利用共同研究成果報告書』

中・長寿命核種を用いた微量成分の放射化分析による 黒曜石の産地推定のためのデータベース構築

鈴木 正男・渡辺 圭太・戸村 健児(立教大学)

Purpose:

There are two aspects in Obsidian Studies; the first is the study of Geologic obsidian, including outcrops. Kawano (1950) started his study on geologic obsidian as part of Resource Development.

The second is the study of Archaeological obsidians, including the characterization of geologic obsidian and then the application of the result to sourcing archaeological obsidians recovered from archaeo- logical sites. In its early stage, sourcing was done empirically by observation by raw eyes, or by observing microcrystalline properties under microscope.

From the end of 1960s analytical obsidian study started using FT measurement of eruption age and uranium content of obsidian. Also, the obsidian hydration method was applied. Thus, time-space analysis of prehistoric human activity was reported by Suzuki (1973, 74).

As analytical technology proceeded, new techniques of EDXRF and INAA came into use for obsidian studies (eg. Suzuki, 1983a, b). In responding to the request proposed by archaeologists working in the field that source discrimination should be more precise, from outcrop group to individual outcrop, the number of measured nuclides increased from 5 elements to 7, then to 23 in INAA. The result of these 23 elements INAA applied to 1,444 specimens from 14 outcrops in Nagano was reported elsewhere (Ambiru et al., 1999). This report is the succession of this orientation to create a database for archaeological obsidian sourcing covering major sources in Japan.

・研究の目的と意義

黒曜石研究には,2つの側面があり,第1は,地 質学的黒曜石研究で,露頭など黒曜石の産出現場の 研究である。日本においては,地質調査所の河野義 礼(1950)が資源開発の一環として行った報告をもっ て嚆矢とする。

第2は,遺跡で得られる考古学的黒曜石の産地推 定についての研究で,初期には,経験的に基づいた 肉眼観察による鑑定や,顕微鏡を用いた晶子形態の 観察によって行われていた。

1960 年代末頃から,分析的な黒曜石研究が行われ,黒曜石の噴出年代とウラン濃度を用いて関東・ 中部地方の考古学的黒曜石の産地を推定し,同時に 黒曜石水和層年代測定法を適用して,先史時代の交 流・交易を時空的に分析した結果が報告された (Suzuki, 1973, 74)。

その後,測定技術が進展するにつれて,EDXRF や INAA が考古学的黒曜石分析に適用されるように なった(例えば Suzuki, 1983a, b)。

さらに,現場で活動している考古学者から提案された露頭群から露頭単位への産地推定の精度向上の 要請に応えるため,INAAでは測定する核種の数を, 5 核種から 7 核種へ,さらに 23 核種に拡充された (Cristino *et al.*, 1999)。

長野県の 14 露頭に産出する黒曜石の INAA による 23 核種, 1,444 点の測定結果は, 安蒜らによって報告されている(Ambiru *et al.*, 1999)。

本報告は、これを継承して、日本全国の主要な黒 曜石産地を網羅した INAA による産地推定のための データベース構築の成果の報告である。

JRR-4 T-パイプ,地球科学・考古科学試料放射化分析

Process:

The costs of Irradiation and postal fee for transporting irradiated samples from JAERI to Rikkyo Institute for Atomic Energy were covered by this grant-in-aid.

The costs for excursions for collecting samples for analysis and the payment for part-time workers collecting INAA data were supported by Meiji university MEXT academic frontier project, Rikkyo university MEXT high-tech research project, and Rikkyo university fund-in-aid for the research promotion.

(Specimens for analysis)

Five field surveys for collection samples were carried out, twice in Hokkaido (2003, 2004), twice in Kyushu (2003, 2004), and one in Nagano (2003). Excursion fees were mainly supported by Meiji University MEXT academic frontier project as mentioned above.

In the case that we couldn't collect samples directly from outcrops, samples were provided by Akihiko Mochizuki (Numazu College for Technology) and Nobuyuki Ikeya (Numazu Municipal Board of Education) from their collections.

Hokkaido: Shirataki, Oketo, Tokachi, Akaigawa, Akangawa, Toyoizumi, Shoro, etc.

Tohoku-Hokuriku: Gassan, Tashirozawa, Dekishima, Okazakihama, Hchimoriyamakoen, Kanagasakionsen, Wakimotokaigan, Orii, Negishi, Yunokura, Akiho, Itayama, etc.

Kanto-Chubu: Kajiya, Hatajuku, Ashinoyu, Kashiwatoge (Hakone-Amagi), Sanukazaki, Nagahama, Maehama, Ombasejima (Kozushima), Takayama, Hoshigadai, Hoshigato, Omegura, Shinwadatunnnel-west, Wadatoge (Nagano-Kirigamine), Tsumetayama, Mugikusatoge (Yatsugatake)

Chugoku: Okinoshima

Kyushu: Koshidake, Himejima, Muta, Hoshigahanto, Furusato, Hariojima, Aso, Nitto, Gomeki, Kuwakizuru, Shirahama- rindo, Obana, Mifune, Kamiushihana, Hirakiba, Kamiaoki

See sampling site map in Watanabe and Suzuki (2006).

・その研究をどのように行ったか

本プロジェクトでは,平成 15・16 年度に INAA の ための中性子照射料及び原子力研究所から立教大学 原子力研究所への郵送費について研究費の配分を受 けた。平成 17 年度は,廃止措置中の立教大学原子 力研究所が非密封試料を扱わない方針を打ち出した ので,配分された研究費は執行しなかった。

その他の,試料採集旅費,測定補助謝金等については,明治大学文部科学省学術フロンティア推進事業費,立教大学ハイテクリサーチ事業費,及び立教 大学研究奨励助成金によった。

[分析試料]

本報告で分析した試料は,文部科学省学術フロン ティア推進事業「石器時代における黒耀石採掘鉱山 の研究(研究機関/明治大学人文科学研究所:2000 年度から2004年度)のサププロジェクト:『黒耀石 研究の理論と方法』(グループ代表:鈴木正男,鶴 丸俊明)の「黒曜石産地分析のためのデータベース 構築」の一環として実施された黒曜石原産地巡検で 採取したものが主体である。

黒曜石試料の採取は,北海道2回(2003年,2004年),長野県1回(2003年),九州2回(2003年,2004年)の計5回行った。これによって,従来 INAA では分析されていなかった新たな産地が追加された。

直接採取できなかった東北・北陸地方や,箱根, 神津島,隠岐島産の黒曜石については,望月明彦(沼 津高専),池谷信之(沼津市教育委員会)の両氏か ら提供を受けた。

北海道:白滝・置戸・十勝・赤井川・阿寒川・豊泉 ・ 庶路など 東北・北陸地方:月山・田代沢・出来島・岡崎浜・ 八 森山公園・金ヶ崎温泉・脇本海岸・折居・根岸 ・湯 ノ倉・秋保・板山など 関東・中部地方:鍛冶屋・畑宿・芦の湯・柏峠(箱 根 ・天城),砂糠崎・前浜・長浜・恩馳島(神津

島), 鷹山・星ヶ台・星ヶ塔・男女倉・新和田ト ンネル西 ・和田峠(長野県霧ヶ峰),冷山・麦草 峠(八ヶ岳)

中国:隠岐島

九州:腰岳・姫島・牟田・星鹿半島・古里・針尾島
 阿蘇・日東・五女木・桑木津留・白浜林道・小浜・
 三船・上牛鼻・平木場・上青木

分析試料の採取地点は Watanabe and Suzuki (2006)を参照されたい。
(Analytical Method)

Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) is a highly sensitive technique used in both qualitative and quantitative analyses of major, minor, and trace elements in various kinds of samples. Each element was measured by identifying the nuclide from this energy and comparing it with the discharge of the γ ray of peculiar energy (activation) by the nuclide with the number of counts of the standard sample γ rays. For each sample, a 0.1 - 0.2g portion was cut, weighed, and irradiated for 10 minutes by thermal neutrons $(5.3*10^{13} \text{n/cm}^2/\text{s})$, fast neutrons $(1.3*10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s})$, the rate of cadmium (3.8) at the T-pipe (water-powered) of the Japan Research Reactor No. 4 (JRR-4) nuclear reactor of the Inter-University Laboratory for the Common Use of Nuclear Facilities for Atomic Energy, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Ibaraki. After the radioactivity cooled for 7 days, radioactive elements were determined for one hour using a Ge counter at the Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, Yokosuka, Kanagawa.

Two kinds of obsidian substandard samples were used: NBS-278 (National Bureau of Standards, Obsidian Rock) from the United States Department of Commerce standard bureau and obsidian from Easter Island, which had already been checked for chemical constituents against international standard material (G-1 and AGV-1) and compared to chemical constituents among archaeological samples (Cristino *et al.* 1999).

As the elements of Eu, Zn, and Zr are not included in NBS-278, so we also used the obsidian of Motu Iti (Easter Island). The INAA method allowed us to determine the concentrations of 23 element, short- and medium-lived ones (Na, As, Ba, La, Lu, Nd, Sm, U and Yb) and long-lived ones (Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn and Zr), many with high precision.

Results:

In addition to 1,444 specimens from 14 outcrops from Nagano previously reported elsewhere (Ambiru *et al.*, 1999), 3,704 specimens from 56 outcrops were analyzed. Means and standard deviations for each outcrop were shown in Table 1 <Means and SD.pdf>, and the result of each measurement was shown in Appendix <INAA Database.XLS: Appendix>.

Evaluation:

Evaluation of the result can be self-checked by

[分析法]

機器中性子放射化分析(INAA)は,多様な試料 中の主要,微量核種分析を定性的かつ定量的に分析 を行うために有用な高感度分析法である。INAAは, 種々の核種に熱中性子を照射すると核種により固有 のエネルギーの線を放出するようになること(放 射化)を利用した分析方法で,このエネルギーから 核種を同定し,標準試料の線のカウント数と比較 することにより各核種を定量する。各試料から0.1 - 0.2gの小片を切り出し,重量を量った。

熱中性子の照射は,日本原子力研究所(JAERI: Japan Atomic Energy Research Institute) 4 号炉 (JRR-4)にて,Tパイプ(水力),熱中性子束(最大) 5.3*10¹³n/cm²/s,速中性子束(最大)1.3*10¹³n/cm²/s, カドミ比 3.8,10 分間照射を行い,7 日間冷却した 後,立教大学原子力研究所に郵送して 線スペクト ルを1時間計数した。

標準試料として,米国商務省基準局から出されて いる黒曜石標準試料 NBS-278 を用いた。NBS-278 中に含まれない Eu, Nd, Ta, Tb, Zn, Zr の核種では, 米国地質調査所標準試料及び原子吸光標準試料によ って較正されたイースター島 Motu Iti 産の黒曜石を 用いた。この2つの標準試料を用いて, As, Ba, Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn, Zr の23 核種の含有量が測定 された。詳細は, Cristino *et al.* (1999)に記載されて いる。

・どのような結果を得たか

既に報告した 1,444 点 (Ambiru *et al.*, 1999)のデー タに加えて,今回 56 産地 3,704 点の測定を行った。 総計 70 産地,合計 5,148 点の産地ごと,核種ごと の平均値と標準偏差は表 1<Means and SD.pdf>に示 した。個々の測定データは末尾に付表<INAA Database.XLS: Appendix>として付けた。

・その結果に対する評価

結果の評価は,多変量解析判別分析による判別テ

discrimination test using Discriminant Analysis included in multivariate analyses (<INAA Database.XLS: Table 2 Discriminant Test>). A comparison of discrimination precision with other methods, order of precision becomes LA/ICP-MS, INAA, EDXRF in descending order. INAA is evaluated as a potential tool for sourcing archaeological obsidians, though it has a disadvantage of large-scale facilities, equipments requirement (Suzuki *et al.*, 2006). ストで評価できる。結果を表 2<INAA Database.XLS: Table 2 Discriminant Test>に示した。

他の分析法と比較すると,判別精度は LA/ICP-MS > INAA > EDXRF となり, INAA は大型設備・施設・機器を必要とすること,非破壊分析ではないこと等の難点はあるものの十分に実用的であると評価される(Suzuki *et al.*, 2006)。

Publications (and References):

「成果の公表」(及び引用文献)

- Ambiru, M., Enomoto, Y., Kumagai, M., Otake, N., M., Stevenson, C. M. and Suzuki, 1999: Analytical Data of Nagano Geologic Obsidians by INAA. IAERU-9904, 1-32.
- Cristino, C. F., Enomoto, Y., Kumagai, M., Ninomiya, S., Stevenson, C. M., Suzuki, M., Teshirogi, M. and Tomura, K., 1999: Analytical Data of Rapa Nui Geologic Obsidians by INAA and EDXRF. IAERU-9901, 1-21.
- Kawano, Y. (1950): Natural glasses in Japan. Report of the Geological Survey of Japan, 134: 1-29. (in Japanese)
- Liritzis I., Suzuki M., Yamashina A., Otake N., and Watanabe K., 2006: SIMS(+) Profiling of Japanese Obsidians. In Obsidian Summit (eds. Suzuki, M., Ambrose, W., and Summerhayes, G.) (in press)
- Suzuki, M. 1973: Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan, Part I -- Framework for reconstructing prehistoric human activity in obsidian. J. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec. V., 3, 241-318.
- Suzuki, M. 1974: Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan, Part II Time space analysis of obsidian transportation. J. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec V., 4, 395-469.
- Suzuki, M. 1983a: Basic data for identifying the source of archaeological obsidian by activation analysis and discriminant analysis. St. Paul's Review of Science, 4, 99-110.
- Suzuki, M. 1983b: Intrasite obsidian analysis of the Suzuki site, Tokyo. St. Paul's Review of Science, 4, 111-120.
- Suzuki M., Allen C.M., Ambiru M., Ambrose M., Campbell I., Ikeya N., Mochizuki A., Ono A., Otake N., Sato S., Shimada S., Tomura K., Tsurumaru T., Watanabe K., and Yamashina A., 2006: Comparison of EDXRF, INAA, and LA/ICP-MS for Sourcing Archaeological Obsidians. In Obsidian Summit (eds. Suzuki, M., Ambrose, W., and Summerhayes, G.) (in press)
- Watanabe, K. and Suzuki, M., 2006: Analytical Data of Geologic Obsidians from Japan by INAA. .IAERU- 0601 (in press)

一志	罢	=		罢	=		罢	=		罢	=		至		
儿杀	<u>目</u> 0 70	<u> </u>	0.004		<u> </u>	0.001		<u> </u>	0.266		<u> </u>	0.245		<u> </u>	0.004
AS	3.73		0.294	4.71	<u>±</u>	0.291	4.31	<u>±</u>	0.300	4.72	<u>±</u>	0.345	3.00	<u>±</u>	0.321
ва	1331	± 1	104	947	±	/8.6	879	±	11.5	979	±	55.2	1319	±	86.8
Ce	45.0	±	3.83	42.4	±	2.41	39.3	±	3.86	44.2	±	2.61	44.3	±	2.40
Cr	2.95	±	0.664	2.97	±	0.427	2.99	±	0.588	2.82	±	0.491	2.96	±	0.590
Cs	6.96	±	0.560	5.54	±	0.376	5.27	±	0.562	5.69	±	0.351	6.95	±	0.414
Eu	0.404	±	0.0934	0.580	±	0.110	0.533	±	0.0987	0.598	±	0.123	0.381	±	0.0891
Fe	0.770	+	0.0338	0.947	±	0.048	0.917	±	0.0657	0.978	+	0.0919	0.760	±	0.0432
Hf	3 42	+	0 212	3 85	+	0.266	3 67	+	0.376	4 04	+	0 402	3 37	+	0 185
	25.0	÷.	1 76	22.7	÷	1 10	22.01	÷	1 64	22.0	÷	1 90	24.0	÷	1 11
La	25.0	±	1.70	23.1	Ŧ	1.10	22.3	Ŧ	1.04	23.9	Ŧ	1.09	24.0	Ŧ	1.41
LU	0.463	±	0.0292	0.434	±	0.0238	0.404	±	0.0329	0.437	±	0.0236	0.453	±	0.0280
Na	2.88	±	0.161	3.25	±	0.145	3.11	±	0.153	3.28	±	0.225	2.83	±	0.162
Nd	18.6	±	3.28	18.9	±	3.96	17.6	±	3.54	18.5	±	3.72	19.2	±	3.05
Rb	138	±	12.0	102	±	6.96	96.5	±	11.0	102	±	12.0	141	±	10.7
Sb	0.471	±	0.099	0.566	±	0.109	0.573	±	0.110	0.627	±	0.112	0.579	±	0.0366
Sc	3 48	+	0 166	3 48	+	0 154	3 31	+	0.223	3 55	+	0.252	3 47	+	0 167
Sm	3 32	-	0.270	3 25	-	0.158	3 08	-	0.202	3 37	-	0 162	3 30	-	0 178
	0.607	<u> </u>	0.270	0.541	<u></u>	0.130	3.00	<u><u> </u></u>	0.202	0.510	<u> </u>	0.102	3.30	<u></u>	0.170
Ta	0.607	±	0.174	0.541	±	0.217	0.497	±	0.208	0.518	±	0.207	0.59	±	0.164
dl	0.541	±	0.103	0.503	±	0.109	0.511	±	0.111	0.544	±	0.0792	0.507	±	0.0858
Th	13.3	±	1.15	10.2	±	0.510	9.36	±	0.851	10.4	±	0.545	13.0	±	0.729
U	3.89	±	0.320	2.77	±	0.231	2.58	±	0.295	2.70	±	0.206	3.88	±	0.362
Yb	2.66	±	0.170	2.58	±	0.130	2.43	±	0.205	2.65	±	0.132	2.67	±	0.170
Zn	32.2	+	6 16	39.0	+	8 87	48.6	+	12.9	40.9	+	14 1	29.7	+	6 18
211 7r	02.0	÷.	25.7	110	÷	42.2	102	÷	24.7	112	÷	25 4	01.0	÷	24.0
I	93.9	Ť	30.7	110	Ŧ	42.2	103	Ŧ	34.7	112	Ť	35.4	91.0	Ť	34.0
	<u>ب</u>	注		<u>ب</u>	立		<u>ب</u>	<u>`</u> ±		<u>ب</u>	<u>)</u>		, <u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>	1,32	
兀系)甩	0.740		电	0.000		疤	0 500		<u></u> 浭	0.010)甩	0 107
As	4.34	±	0.712	4.25	±	0.266	4.54	±	0.520	4.38	±	0.312	4.78	±	0.427
Ba	1176	±	84.9	1128	±	85.5	1170	±	104	1185	±	57.9	265	±	31.2
Ce	47.6	±	14.2	43.3	±	2.38	47.6	±	6.11	43.9	±	2.02	34.5	±	2.77
Cr	3.42	±	0.756	2.98	±	0.548	3.41	±	0.639	3.24	±	0.420	3.65	±	0.535
Cs.	10.5	+	1 19	9.69	+	0.634	10.4	+	0.878	10 1	+	0 712	12.6	+	0.982
503 E.u	0 332	÷.	0.200	0.275	÷ +	0.004	0.209	÷	0.070	0.214	+	0.0975	0 161	<u>+</u>	0.0763
Lu Lu	0.332	<u> </u>	0.299	0.273	<u> </u>	0.0092	0.290	<u> </u>	0.0947	0.314	<u> </u>	0.0075	0.101	<u> </u>	0.0703
Fe	0.877	±	0.168	0.813	±	0.0349	0.877	±	0.0819	0.835	±	0.0402	0.793	±	0.0534
Hf	3.17	±	2.03	2.90	±	0.182	3.13	±	0.357	2.96	±	0.189	2.89	±	0.220
La	23.6	±	8.73	22.1	±	1.23	23.6	±	2.43	22.5	±	1.07	15.2	±	1.01
Lu	0.529	±	0.142	0.483	±	0.0195	0.525	±	0.0543	0.497	±	0.0216	0.586	±	0.0471
Na	2.98	±	0.531	2.89	±	0.137	3.07	±	0.275	2.97	±	0.133	3.06	±	0.273
Nd	20.5	+	8 49	19 1	+	2 84	18 7	+	3 33	18 3	+	2 58	15.8	+	3 64
Dh	164	÷.	10.4	15.1	÷	11 4	172	÷	17.6	160	÷	2.00	10.0	÷	17 0
KD Ch	104	±	19.4	101	±	0.0050	1/3	±	17.0	0 570	<u>±</u>	9.90	102	±	17.0
SD	0.607	±	0.07	0.565	±	0.0352	0.612	±	0.0631	0.573	±	0.0571	0.674	±	0.0839
SC	2.86	±	0.258	2.75	±	0.106	2.95	±	0.256	2.80	±	0.114	3.10	±	0.189
Sm	4.27	±	2.13	3.85	±	0.160	4.21	±	0.473	3.91	±	0.177	3.89	±	0.302
Та	0.594	±	0.553	0.584	±	0.181	0.529	±	0.210	0.554	±	0.160	0.666	±	0.209
Tb	0.730	+	0.338	0.674	+	0.0890	0.641	+	0.0936	0.657	+	0.0790	0.767	+	0.106
Th	12.6	+	0.695	11 8	+	0.575	13 1	+	1 42	12.2	+	0 585	10.9	+	0.813
	2 71	÷.	0.000	2.56	÷	0.070	2 74	÷	0.202	2.66	÷	0.303	10.5	÷	0.010
U	3.71	±	0.313	3.00	±	0.243	3.74	±	0.392	3.00	±	0.267	4.34	±	0.542
ΔY D	3.29	±	1.15	2.98	±	0.162	3.27	±	0.316	3.02	±	0.122	3.71	±	0.273
Zn	38.4	±	16.1	37.5	±	7.10	36.9	±	7.53	37.6	±	6.81	34.6	±	6.98
Zr	77.6	±	51.3	73.1	±	27.6	67.4	±	34.7	67.1	±	31.6	70.7	±	39.2
元素	白	滝		留辺]蘂		留辺]蘂		赤	井J		十勝	Έ	股
As	4.52	±	0.394	3.94	±	0.427	4.07	±	0.256	6.29	±	0.264	3.91	±	0.253
Ra	234	+	29.6	968	+ '	169	985	+	47.9	918	+	36.4	1143	+	62 0
	21 2		1 15	A7 1	<u>+</u>	Q /1	40.1		1 96	50 F		1 20	10 10	<u>+</u>	2 04
00	01.0	±	0.000	4/.1	<u>±</u>	0.41	49.1	±	0.000	02.0	±	0.450	40.12	±	2.04
Cr	3.40	±	0.692	4.32	±	0.986	4.58	±	0.660	3.21	±	0.452	3.29	±	0.456
Cs	11.9	±	0.903	8.08	±	1.68	6.12	±	0.347	11.2	±	0.308	8.24	±	0.422
Eu	0.140	±	0.0728	0.598	±	0.113	0.636	±	0.0533	0.406	±	0.0965	0.538	±	0.120
Fe	0.744	±	0.050	1.25	±	0.0780	1.27	±	0.0831	0.730	±	0.0510	0.725	±	0.0332
Hf	2.72	±	0.242	3.85	±	0.318	3.81	÷	0.198	3.42	+	0.290	3.24	±	0.235
12	14 1	+	0 775	23.5	+	3.86	25.8	+	1 20	20.7	+	0 983	24.3	+	1 05
	14.1	<u> </u>	0.115	23.3	<u> </u>	0.000	20.0	<u> </u>	0.0004	23.1	<u> </u>	0.303	24.5	<u> </u>	0.0000
LU	0.558	±	0.0297	0.452	±	0.0698	0.438	±	0.0204	0.549	±	0.018/	0.539	±	0.0202
Na	2.92	±	0.173	3.05	±	0.249	2.86	±	0.0939	2.70	±	0.0917	2.99	±	0.144
Nd	15.2	±	3.12	20.9	±	5.39	23.4	±	4.44	21.8	±	3.24	26.4	±	3.91
Rb	175	±	13.8	129	±	15.5	124	±	6.68	131	±	7.83	136	±	8.37
Sb	0.637	±	0.0706	0.5265	±	0.0975	0.540	±	0.0238	1.00	±	0.0521	0.463	±	0.111
Sc	2 95	+	0 143	3 77	+	0 755	2 07	+	0 111	2 13	+	0 0700	4 14	+	0 189
00 Cm	2.30	÷.	0.140	J.11 A 47		0.700	2.31 A 40		0.111	2.10		0.0109	7.14	-	0.103
300 T.	3.03	±	0.140	4.1/	Ŧ	0.040	4.10	±	0.100	3.40	±	0.105	4.04	±	0.209
<u> 1a</u>	0.656	±	0.183	0.5/6	±	0.308	0.379	±	0.189	0.557	±	0.199	0.639	±	0.255
Tb	0.742	±	0.102	0.603	±	0.151	0.636	±	0.0804	0.533	±	0.0882	0.792	±	0.108
Th	10.1	±	0.537	10.49	±	1.87	10.33	±	0.428	19.0	±	0.530	12.97	±	0.571
U	3.99	±	0.342	3.18	±	0.662	2.71	±	0.184	5.10	±	0.314	3.98	±	0.278
Yh	3.50	+	0.174	2 79	+	0.416	2.63	+	0.104	3.01	+	0.113	3 33	+	0.158
7n	36.5	+	6 44	45 6	+	9.76	45 /	+	2 42	20.8	+	6 18	42.2	+	6 68
7r	66.0	<u>+</u>	29.5	01 5	÷	12 6	02 1	÷.	27.0	20.0	÷.	27.2	00 7	÷.	27.2

表 1. 地質学的黒曜石の機器中性子放射化分析の結果(各露頭の平均値と標準偏差)

元素	十勝	三股	S可S	寒川	Ē	書泉		Ħ	代》	R	1	很片	ž
As	3.91	± 0.377	4.27	± 0.308	6.08	±	0.229	2.31	±	0.211	3.55	±	0.278
Ba	1181	+ 60.6	1257	+ 77.9	1053	+	49.9	1262	+	48.8	510	+	33.8
Ce	50.3	+ 2.92	51 0	+ 2.54	39 1	+	1 24	25.8	+	1 03	33.7	+	1 55
Cr	3 75	+ 0.504	3 78	± 0.485	2.67	+	0.480	3 20	+	0.461	4 47	+	0.456
	9.00	<u>+ 0.304</u>	0.00	± 0.400	2.07	<u> </u>	0.400	1 09	<u> </u>	0.401	4.47	<u> </u>	0.430
- US - F	0.90	± 0.300	9.00	± 0.309	0.546	<u> </u>	0.279	4.90	<u> </u>	0.190	0.940	<u> </u>	0.147
Eu	0.555	± 0.115	0.471	± 0.103	0.546	<u>±</u>	0.169	0.507	<u>±</u>	0.0704	1.52	<u>±</u>	0.149
Fe	0.782	± 0.102	0.832	± 0.185	0.832	±	0.0541	0.499	±	0.0327	1.29	±	0.0849
Hf	3.50	± 0.746	3.55	± 0.300	4.11	±	0.234	2.59	±	0.180	5.25	±	0.312
La	25.0	± 1.54	25.6	± 1.06	21.4	±	0.528	12.6	±	0.551	15.0	±	0.667
Lu	0.567	± 0.050	0.572	± 0.0413	0.532	±	0.0226	0.417	±	0.0148	0.762	±	0.0349
Na	3.06	± 0.361	3.20	± 0.162	2.79	±	0.0887	3.32	±	0.0758	3.71	±	0.164
Nd	24.9	± 4.48	23.7	± 3.08	16.8	±	4.65	13.0	±	2.88	22.3	±	3.94
Rb	155	± 12.0	156	± 10.1	83.9	+	4.61	105	±	4.67	26.9	±	4.66
Sh	0 614	+ 0.0865	0 633	+ 0.044	1 02	+	0.037	0 430	+	0 0246	0 524	+	0.0299
Sc	/ 31	+ 0.245	4 42	+ 0.225	2 02		0.007	2 58	÷.	0.0240	6.62	÷.	0.324
50	4.31	± 0.243	4.42	± 0.225	2.02	<u> </u>	0.143	2.00	<u> </u>	0.0710	5.02	<u> </u>	0.024
Sm	4.73	± 0.267	4.76	± 0.275	3.01	±	0.0911	2.63	±	0.0937	5.02	±	0.236
	0.629	± 0.274	0.579	± 0.171	0.186	±	0.235	0.582	±	0.177	0.271	±	0.175
Tb	0.770	± 0.144	0.709	± 0.104	0.489	±	0.0619	0.444	±	0.0773	1.08	±	0.142
Th	13.7	± 0.663	13.7	± 0.896	10.0	±	0.356	7.97	±	0.336	3.34	±	0.202
U	4.08	± 0.412	4.18	± 0.336	3.43	±	0.241	3.47	±	0.303	0.854	±	0.138
Yb	3.46	± 0.221	3.48	± 0.279	3.11	±	0.117	2.48	±	0.0905	4.98	±	0.246
Zn	40.9	± 7.25	42.1	± 6.51	41.5	±	7.18	20.6	±	5.68	78.6	±	8.78
7 r	95.0	+ 50 6	74 9	+ 32 4	99.8	+	34 1	72 3	+	32.9	131	+	34.4
<u> </u>	00.0	- 00.0	14.0	- 02.7	00.0	<u> </u>	54.1	12.0	<u> </u>	52.0	101	<u> </u>	VT.T
一志志		/ 合	+c	行 民	Í.	1 A P		ய	立	<u>=</u>	l.→		۲
兀糸	/勿	<u>/启</u>	1/		7.00	人	0.007		木	<u>⊐</u>	四 7 7 4	呵	丛 000
AS	5.28	± 0.541	4.98	± 0.986	7.08	±	0.667	3.20	±	0.215	5.71	±	0.383
ва	497	± 37.2	//9	± 63.0	369	±	49.4	1344	±	43.5	818	±	111
Ce	31.3	± 1.10	47.6	± 8.56	20.8	±	1.05	33.1	±	1.48	97.1	±	2.79
Cr	3.48	± 0.471	5.45	± 4.31	4.42	±	0.727	3.39	±	0.410	4.49	±	0.467
Cs	1.58	± 0.134	2.90	± 0.335	1.83	±	0.226	5.30	±	0.235	4.85	±	0.214
Eu	1.09	± 0.103	0.706	± 0.255	1.12	±	0.144	0.591	±	0.0750	1.13	±	0.117
Fe	1.70	+ 0.0833	1.01	+ 0.0805	1.92	+	0.252	0.538	+	0.0304	1.50	+	0.0437
Hf	4 72	+ 0.252	4 99	+ 1.00	3 20	+	1 21	2 33	+	0.168	12.0	+	0.353
12	16 1	+ 0.232	23.5	+ 5.67	0.87	÷.	0 428	15 1	÷.	0.665	12.5	÷	1 80
	0.550	± 0.970	23.3	± 0.00	9.07	<u> </u>	0.420	0.507	<u> </u>	0.003	40.1	<u> </u>	0.0252
LU	0.556	± 0.0160	0.779	± 0.209	0.64	±	0.0243	0.507	±	0.0314	0.003	±	0.0253
Na	3.28	± 0.378	3.40	± 0.5/1	3.43	±	0.0832	3.46	±	0.164	3.92	±	0.254
Nd	16.7	± 3.72	24.3	± 7.03	15.9	±	4.98	15.3	±	2.99	48.7	±	3.68
Rb	36.2	± 2.95	69.6	± 15.6	25.0	±	4.48	86.2	±	3.53	118	±	5.67
Sb	0.569	± 0.0280	0.464	± 0.0848	0.951	±	0.0593	0.522	±	0.0236	0.741	±	0.0304
Sc	8.40	± 0.449	7.96	± 3.55	13.8	±	0.972	2.08	±	0.0854	1.48	±	0.101
Sm	3.50	± 0.207	5.28	± 1.56	3.79	+	0.0852	3.37	±	0.164	9.20	±	0.319
Та	0.340	+ 0 145	0 517	+ 0.288	0 223	+	0 218	0 748	+	0 115	1 48	+	0 208
Th	0.762	+ 0.0897	0.011	+ 0.408	0.874	+	0.128	0.548	+	0.0679	1.10	+	0.108
Th	3 30	± 0.0007	7 66	± 0.400	2 57	÷.	0.120	6 48	÷.	0.361	10.78	÷.	0.100
- 111	0.755	± 0.127	7.00	± 1.75	2.31	<u> </u>	0.122	0.40	<u> </u>	0.301	10.70	<u> </u>	0.010
U	0.755	± 0.144	2.02	± 0.040	0.717	±	0.176	2.00	±	0.181	2.00	±	0.213
1D	3.51	± 0.149	5.13	± 1.93	4.31	±	0.138	2.98	±	0.183	6.00	±	0.171
Zn	66.1	± 4.79	64.0	± 21.2	86.2	±	20.6	32.4	±	3.87	104	±	7.31
Zr	137	± 42.6	108	± 64.2	74.8	±	53.3	62.9	±	29.1	391	±	52.7
元素	八森	山公園	脇本	国本	金ヶ	崎	昌泉	板∟	山牧	[場	月	ЦŦ	É前
As	5.54	± 0.472	2.87	± 0.406	3.06	±	0.282	2.32	±	0.166	2.04	±	0.120
Ba	711	± 86.3	1075	± 102	1208	±	61.0	803	±	48.9	1331	±	35.7
Ce	94.4	± 10.0	36.3	± 1.19	41.3	+	2.29	38.2	+	1.78	26.9	+	3.73
Cr	5 54	+ 0.649	2 87	+ 0 427	3 96	+	0 765	3 47	+	0.500	3 38	+	0.554
Ce.	4 08	+ 0.885	10.3	+ 0.624	11 3	- -	0 667	6 20	- -	0.286	4 65	÷	0 220
- U3 E	4.30	± 0.005	0.517	± 0.024	0 421	- <u>-</u> -	0.007	0.20	<u>-</u>	0.200	4.05	<u>-</u>	0.230
Lu Lu	1.04	± 0.100	0.317	± 0.0032	0.421	<u> </u>	0.109	0.424	<u> </u>	0.0979	0.440	<u> </u>	0.0071
ге	1.40	± 0.1/5	0.440	± 0.01/2	0.496	±	0.0290	0.503	±	0.0236	0.48/	±	0.0227
Ht	12.6	± 1.64	2.66	± 0.130	3.02	±	0.217	2.38	±	0.146	2.49	±	0.190
La	47.7	± 4.39	22.3	± 2.02	24.3	±	1.15	19.8	±	0.832	13.4	±	1.95
Lu	0.873	± 0.075	0.503	± 0.0282	0.563	±	0.0324	0.447	±	0.0179	0.404	±	0.0164
Na	3.89	± 0.233	2.93	± 0.958	3.10	±	0.164	2.78	±	0.106	3.15	±	0.132
Nd	44.1	± 6.23	16.0	± 2.69	18.3	±	4.51	14.4	±	3.80	13.3	±	2.68
Rb	119	± 11.0	158	± 7.80	177	±	9.76	164	±	8.23	101	±	3.98
Sh	0 772	+ 0.0810	0 566	+ 0.0405	0 611	+	0 0388	0 429	+	0 0311	0 423	+	0 0222
90 90	1 /1	+ 0.0514	1 22	+ 0.0400	1 /10	<u>+</u>	0 0701	20.723	- -	0 111	2 11	- -	0.0222
50	9.02	± 0.0044	2 00	+ 0.0403	2 /1	<u><u> </u></u>	0.0/01	2.00	<u>x</u>	0.111	2.44	<u>x</u>	0.0003
- SIII T-	0.93	<u>± 0.902</u>	3.09	± 0.230	0.000	±	0.10/	0.070	±	0.121	2.00	±	0.140
	1.30	± 0.323	0.802	± U.1/1	0.826	±	0.205	0.8/3	±	0.298	0.602	±	0.145
1D	1.45	± 0.202	0.505	± 0.0804	0.541	±	0.10/	0.546	±	0.122	0.435	±	0.0666
Th	10.8	± 1.78	20.6	± 0.679	23.5	±	1.10	11.8	±	0.506	7.73	±	0.482
U	2.77	± 0.613	6.28	± 0.576	6.77	±	0.369	3.64	±	0.277	3.18	±	0.194
Yb	5.77	± 0.556	2.69	± 0.153	3.04	±	0.176	2.66	±	0.103	2.34	±	0.106
Zn	108	± 18.0	26.4	± 5.41	28.7	±	8.58	26.5	±	7.84	18.8	±	3.80
Zr	390	± 81.3	105	± 36.0	103	±	42.3	73.3	±	45.3	55.6	±	20.0

元麦	里さ	7會	男も	7合	里さ	7會	男女	合	新和田	トンネル西
As	8.87	+ 1.64	7.60	+ 1.62	8,83	+ 1.75	9.46	+ 1.93	17.0	+ 3.37
Ba	391	+ 83.6	569	+ 91.7	425	+ 90.6	355	+ 91.3	104	+ 49.5
Ce	52.6	+ 4.59	51.3	+ 5.88	52.2	+ 4.16	52.3	+ 4.90	51.2	+ 4.22
Cr	6.53	+ 2.56	7 01	+ 2.80	7.39	+ 3.84	6.54	+ 2.94	7 43	+ 3.37
Cs	9.00	+ 1.06	8.09	+ 1 25	9.55	+ 1 29	10.5	+ 1.85	20.2	+ 2 24
Fu	0.524	+ 0.276	0.00	+ 0.230	0.576	+ 0.217	0 503	+ 0.213	0 314	+ 0.161
Fo	0.524	± 0.270 ± 0.0811	0.702	± 0.230 ± 0.154	0.570	± 0.217 + 0.0812	0.505	+ 0.213	0.514	\pm 0.101 + 0.115
LIF	4.69	± 0.0011	5 15	± 0.154	4 70	± 0.0012	4 64	± 0.0770	5.08	± 0.115
	4.00	± 0.320	25.5	± 0.001	4.79	± 0.312	25.7	± 0.051	2.00	± 0.455
La	20.1	± 2.10	23.5	± 2.99	23.9	± 1.00	23.7	± 2.03	22.0	± 1.09
LU	0.467	± 0.0470	0.440	± 0.0010	0.475	± 0.0470	0.490	± 0.0015	0.788	± 0.0711
Na	2.76	± 0.294	2.8/	± 0.381	2.85	± 0.218	2.79	<u>± 0.249</u>	2.93	± 0.179
NU Dh	20.2	± 0.73	20.7	± 0.00	20.0	± 1.39	20.4	± 0.42	27.5	± 0.00
RD	161	± 18.4	141	± 21.7	156	<u>± 1/./</u>	165 :	± 26.4	246	± 27.9
Sb	0.686	± 0.136	0.578	± 0.130	0.684	<u>± 0.147</u>	0.729 :	<u>± 0.192</u>	1.47	± 0.271
SC	2.95	± 0.234	2.11	± 0.316	2.92	± 0.260	3.02	± 0.346	4.92	± 0.531
Sm	4.66	± 0.398	4.54	± 0.537	4.64	± 0.338	4.66	<u>+ 0.451</u>	6.20	± 0.408
Та	0.819	± 0.426	0.691	± 0.324	0.740	± 0.312	0.881 :	± 0.326	1.57	± 0.281
Tb	0.596	± 0.172	0.573	± 0.186	0.565	± 0.161	0.589 :	± 0.165	0.950	± 0.148
Th	17.8	± 1.48	14.6	± 1.91	17.3	± 2.06	18.6	± 2.65	27.0	± 2.53
U	5.00	± 0.578	4.10	± 0.615	4.83	± 0.621	5.16	± 0.815	8.70	± 1.01
Yb	2.71	± 0.273	2.57	± 0.375	2.67	± 0.263	2.77	± 0.338	4.54	± 0.471
Zn	32.1	± 16.7	37.5	± 16.0	35.3	± 18.1	32.5	± 13.4	36.6	± 12.6
Zr	117	± 74.2	137	± 76.9	119	± 71.1	114	± 66.0	103	± 60.0
元素	新和田ト	ンネル西上	噟	БШ	X	令山	和田	峠	和	田峠
As	17.4	± 2.89	15.9	± 4.19	7.45	± 1.23	18.0	± 2.78	18.3	± 2.43
Ва	93.7	± 49.2	83.0	± 49.4	958	± 66.1	79.9	± 43.5	67.2	± 34.8
Ce	49.1	± 3.41	51.6	± 5.39	44.0	± 2.96	50.5	+ 2.97	50.1	± 3.03
Cr	10.0	± 4.20	10.2	± 3.58	4.95	± 2.58	7.67	± 3.49	7.22	± 3.22
Cs.	20.7	+ 1.85	21 7	+ 1.56	5 58	+ 0.500	21.3	+ 1.57	22 0	+ 1.51
Fu	0.290	+ 0.166	0 245	+ 0.166	0.578	+ 0.139	0.281	+ 0.154	0 246	+ 0.143
Fe	0.200	+ 0.221	0.243	+ 0.0391	0.610	+ 0.0440	0.527	+ 0.0738	0.240	+ 0.036
⊔f	5.04	± 0.221	5 29	± 0.0391	2 92	± 0.0440	5.06	± 0.0730	5 19	± 0.050
12	22.0	± 0.334	22.5	± 0.412	23.2	± 0.300	22.0	± 0.410	21.7	± 0.454
	22.0	± 1.05	22.5	± 1.39	23.2	± 1.29	22.0	\pm 1.10	21.7	± 1.11
Lu	0.790	± 0.0040	0.003	± 0.0770	0.207	± 0.0231	0.039	± 0.0313	0.655	± 0.0570
Nd	2.93	± 0.103	3.04	± 0.207	2.70	± 0.197	2.99	± 0.107	2.00	± 0.170
NO	26.7	± 0.92	27.5	± 9.91	21.1	± 5.08	21.2	± 7.60	27.4	± 7.54
RD Oh	250	± 21.7	2//	± 27.3	97.8	<u>± 9.69</u>	260	<u>+ 22.2</u>	267	± 22.2
SD	1.51	± 0.262	1.69	± 0.269	0.529	± 0.0829	1.47	± 0.265	1.52	± 0.263
SC	5.07	± 0.634	4.99	± 0.375	1.90	± 0.0910	4.99	± 0.2/1	4.86	± 0.243
Sm	6.14	± 0.383	6.81	± 0.515	3.41	± 0.197	6.27	± 0.311	6.31	± 0.343
la	1.60	± 0.263	1.64	± 0.280	0.514	$\pm 0.1/3$	1.61	± 0.329	1./1	± 0.305
Tb	0.921	± 0.168	1.02	± 0.183	0.386	<u>± 0.110</u>	0.968 :	<u>+ 0.157</u>	1.00	± 0.156
Th	27.4	± 1.99	29.9	± 2.40	8.83	± 0.629	28.1	± 1.49	28.9	± 1.49
U	8.94	± 0.843	9.75	± 0.732	2.51	± 0.231	9.23	± 0.716	9.47	± 0.695
Yb	4.60	± 0.417	5.12	± 0.414	1.66	± 0.156	4.79	± 0.368	4.88	± 0.362
Zn	37.8	± 17.5	51.9	± 28.2	31.0	± 8.01	36.4	± 19.0	36.4	± 15.6
Zr	125	± 72.8	97.4	± 61.3	78.2	± 44.4	118	± 79.7	114	± 62.1
元素	星	ヶ台	星	ヶ塔	麦	草峠	神津	島	神道	世間
As	7.43	± 1.38	7.37	± 1.23	8.70	± 2.07	1.35	± 0.518	1.43	± 0.743
Ba	440	± 44.4	431	± 40.5	952	± 111	753	± 48.2	731	± 49.3
Ce	35.5	± 2.52	35.2	± 2.01	45.8	± 2.83	37.9	± 2.54	37.7	± 2.32
Cr	6.78	± 2.95	6.98	± 3.27	8.14	± 3.41	8.52	± 1.74	8.00	± 1.51
Cs	7.45	± 0.538	7.39	± 0.547	5.90	± 1.46	2.52	± 0.303	2.30	± 0.306
Eu	0.608	± 0.163	0.596	± 0.164	0.624	± 0.153	0.475	± 0.147	0.511	± 0.141
Fe	0.437	± 0.0322	0.440	± 0.0390	0.641	± 0.0508	0.506	± 0.0659	0.527	± 0.0407
Hf	3.67	± 0.253	3.69	± 0.275	3.97	+ 0.338	2.56	+ 0.334	2.78	± 0.208
La	15.4	+ 0.812	15.2	+ 0.722	24 1	+ 1 29	19.9	+ 0.894	19.9	+ 0.941
<u></u>	0 434	+ 0.0306	0 431	+ 0.0309	0 287	+ 0.0537	0 445	+ 0.0273	0 434	+ 0.0247
Na	2.96	+ 0 180	2 96	+ 0.157	2 92	+ 0.203	3 11	+ 0.134	3 15	+ 0.194
Nd	19.9	+ 5 76	20.8	+ 6 19	21.6	+ 5.69	17 3	+ 6.09	16.0	+ 5.85
Rh	135	± 12.2	133	± 12.8	100	± 16.5	69.2	<u>+ 7.44</u>	63.3	+ 6.51
Sh	0 500	<u> </u>	0 574	± 12.0	0 554	± 0.0	0.157	- 1.44	00.0	± 0.01
30	0.000		0.0/4	± 0.100	1 00	± 0.130	0.10/ :	± 0.0003	0.100	± 0.0400
<u>১</u>	2.0/	± 0.154	2.0/	± 0.201	1.99	± 0.303	3.21	± 0.124	3.00	± 0.11/
୍ରମ T	4.4/	± 0.281	4.43	± 0.253	3.58	± 0.358	3.18	± 0.149	3.19	± 0.153
	0.692	± 0.225	0.672	± 0.24/	0.543	± 0.22	0.787	± 0.2/1	0.607	± 0.208
	0.666	± 0.106	0.6/3	± 0.111	0.418	± 0.107	0.550	± 0.164	0.561	± 0.134
ľh	10.5	± 0.609	10.5	± 0.631	9.27	± 1.99	5.05	± 0.279	4.76	± 0.272
U	3.70	± 0.351	3.64	± 0.330	2.66	± 0.658	1.75	<u>+ 0.217</u>	1.69	± 0.196
Yb	2.68	± 0.214	2.66	± 0.207	1.71	± 0.322	2.85	± 0.175	2.82	± 0.117
Zn	30.8	± 10.5	30.5	± 13.1	35.3	± 9.53	25.3	± 11.7	26.7	± 9.88
7r	75 0	+ 44 9	84 1	+ 56 6	94 0	+ 51 3	63.8	+ 45 0	58.8	+ 45.8

元素	神	ŧ島	i	神津	È	i	箱	根		箱	根		k	白岞	÷.
As	2.80	±	0.153	4.28	±	2.12	7.71	±	0.827	7.96	±	0.944	7.86	±	0.726
Ba	761	±	43.2	659	±	59.6	449	±	54.4	648	±	61.8	768	±	197
Ce	38.5	±	1.57	30.4	±	8.48	12.8	±	1.04	20.7	±	1.57	30.3	±	4.09
Cr	3.16	±	0.440	3.59	±	0.522	3.79	±	0.575	4.17	±	0.411	4.02	±	0.714
Cs	2.41	±	0.220	2.28	±	0.270	1.31	±	0.227	2.32	±	0.281	4.99	±	4.21
Eu	0.622	±	0.113	0.878	±	0.324	1.45	±	0.137	1.21	±	0.141	0.926	±	0.237
Fe	0.580	±	0.022	0.994	±	0.543	3.42	±	0.269	1.83	±	0.243	1.21	±	0.204
Hf	2.84	±	0.424	3.53	±	0.913	3.16	±	0.225	4.81	±	0.339	6.30	±	0.560
La	20.8	±	0.618	14.3	±	5.41	6.16	±	0.371	8.47	±	0.575	12.9	±	1.67
Lu	0.460	±	0.0197	0.523	±	0.110	0.564	±	0.0364	0.695	±	0.0362	0.707	±	0.0427
Na	3.32	±	0.0903	3.09	±	0.559	3.83	±	0.243	3.64	±	0.226	2.98	±	0.198
Nd	20.5	±	3.49	19.4	±	4.08	14.3	±	3.88	16.4	±	4.15	22.0	±	4.47
Rb	68.9	±	4.77	47.2	±	23.1	11.3	±	4.63	21.3	±	5.06	65.2	±	61.1
Sb	0.420	±	0.0351	0.611	±	0.235	1.02	±	0.0931	0.839	±	0.0799	1.07	±	1.19
Sc	3.19	±	0.0900	6.75	±	4.62	21.6	±	1.26	13.5	±	1.22	6.88	±	1.52
Sm	3.38	±	0.0950	3.58	±	0.656	3.75	±	0.227	4.56	±	0.238	4.87	±	0.324
	0.620	±	0.253	0.395	±	0.254	0.163	±	0.170	0.147	±	0.133	0.256	±	0.402
Ib TI	0.575	±	0.111	0.692	±	0.222	0.857	±	0.134	0.966	±	0.119	1.03	±	0.139
In	4.92	±	0.192	3.20	±	1.72	0.5//	±	0.0852	1.15	±	0.114	4.80	±	6.75
U	1.75	±	0.207	1.21	±	0.51/	0.304	±	0.141	0.504	±	0.228	1.78	±	2.07
Yb	2.85	±	0.084	3.34	±	0.836	3.74	±	0.307	4.56	±	0.222	4.60	±	0.283
Zn	35.4	±	7.21	47.2	±	22.3	130	±	10.5	87.0	±	10.5	49.4	±	10.6
Zr	73.1	±	31.3	48.9	±	40.8	40.5	±	38.9	102	±	50.8	144	±	38.7
	155	+		155	+		155	 +		1757	h +		755	u+	
兀系	同	文	0.007	1 00	文	0.044	同 1 00	呅	0.000	1 40	文	0.000	尼	迎文	0.000
AS	3.04	±	0.20/	4.02	<u>±</u>	25.2	4.09	<u>±</u>	21.0	4.49	<u>+</u>	0.300	20.7	<u>+</u>	0.300
Co	32.3	±	24.0	190	<u>±</u>	20.2	207	<u>±</u>	22.0	30.4 175	<u>±</u>	22.4	30.7	<u>±</u>	20.0
Cr	200	<u>±</u>	0 522	2 97	<u>±</u>	0.00	207	<u><u></u><u></u></u>	23.0	5.02	<u></u>	9.00	193	<u><u></u><u></u></u>	9.39
	3.99	±	0.023	3.07	<u>±</u>	0.022	4.70	<u>±</u>	0.003	3.02	<u>±</u>	0.410	4.02	<u>±</u>	0.337
<u> </u>	2.04	<u>±</u>	0.193	2.02	<u>±</u>	0.170	2.31	<u>±</u>	0.230	2.49	<u>±</u>	0.201	2.23	<u>±</u>	0.201
Eu	0.0002	<u>±</u>	0.0000	1 25	<u>±</u>	0.0570	1.52) <u>±</u>	0.0030	1 /2	±	0.0459	1 34	<u>±</u>	0.0304
LIF	12.6	<u> </u>	0.049	12.2	<u> </u>	0.0370	12.2	<u> </u>	1 00	16.9	<u> </u>	1 26	12.4	<u></u>	0.0490
10	118 20	<u> </u>	1 66	111 11	<u> </u>	1 33	11/ 20	<u></u>	12 /	94.0	<u></u>	1.20	112.4	<u></u>	1 20
	0.602	<u> </u>	4.00	0.680	<u> </u>	4.33	0 714	<u> </u>	0.0750	94.0	<u> </u>	4.19	0.697	<u><u> </u></u>	4.29
Na	3 11	<u>+</u>	0.0203	2 00	<u>+</u>	0.0232	3 31	<u>+</u>	0.0730	3 38	<u>+</u>	0.0473	3 10	<u>+</u>	0.0242
Nd	88.0	<u>+</u>	7 30	2.33 81 7	<u>+</u>	6.40	77.8	<u>+</u>	8 88	70.5	<u>+</u>	5 07	70.0	<u>+</u>	4 45
Rh	205	<u>+</u>	8 24	100	<u>+</u>	11 2	211	<u>+</u>	13 /	210	<u>+</u>	17.06	211	<u>+</u>	9.68
Sh	0.628	+	0.24	0 533	+	0 130	0 623	+	0.0406	0 537	+	0.0740	0 623	+	0.0591
Sc	1 99	+	0.0323	1 90	+	0.0769	2 33	+	0.602	0.007	+	0.0146	1 91	+	0.0818
Sm	12.7	+	0.459	12.0	+	0 448	12.00	+	1 53	13.9	+	0.0140	12.3	+	0.512
Ta	4 87	+	0.368	4 77	+	0.350	4 40	+	0 486	6 24	+	0.338	4 52	+	0.342
Th	1.63	+	0.000	1 58	+	0 144	1 53	+	0.263	1 93	+	0.000	1 56	+	0.140
Th	28.5	+	1 07	27.0	+	1 26	29.0	+	2 19	28.0	+	1 66	28.7	+	1.37
<u>U</u>	4 09	+	0.351	3 89	+	0 277	4 07	+	0.330	4 59	+	0.289	4 14	+	0.536
Yh	4.57	+	0.211	4 53	+	0.212	4 49	+	0.534	5 65	+	0.295	4 47	+	0.213
Zn	81.4	+	6.82	78.5	+	6.05	80.5	+	13.0	115	+	5.98	77.2	+	7 60
Zr	324	+	38.5	308	+	50.2	393	+	53.4	416	+	48.9	272	+	40.5
	02.	-	0010	000	-	00.2	000	-			-			-	
元素	隠	岐		腰	١		车	È⊞		2	īŧ		-	Ł۲	
As	4.82	±	0.245	7.01	±	0.469	6.83	±	0.682	6.02	±	0.442	6.08	±	0.683
Ba	68.7	±	14.9	306	±	41.4	362	±	131	580	±	144	421	±	157
Ce	145	±	3.35	43.8	±	2.32	47.2	±	7.91	51.5	±	6.65	50.4	±	9.68
Cr	3.01	±	0.430	2.77	±	0.547	2.57	±	0.430	2.94	±	0.538	2.08	±	0.815
Cs	1.77	±	0.125	12.5	±	0.839	11.9	±	1.58	7.62	±	1.60	10.9	±	1.95
Eu	0.248	±	0.130	0.200	±	0.126	0.245	±	0.111	0.275	±	0.146	0.253	±	0.137
Fe	1.40	±	0.0497	0.766	±	0.0397	0.788	±	0.0667	0.780	±	0.0594	0.785	±	0.0912
Hf	11.3	±	0.343	3.00	±	0.265	3.17	±	0.406	3.51	±	0.354	3.27	±	0.627
La	84.2	±	2.32	26.0	±	1.25	28.6	±	5.97	32.8	±	4.47	30.8	±	6.47
Lu	0.496	±	0.0160	0.373	±	0.0204	0.362	±	0.0392	0.299	±	0.0314	0.352	±	0.0539
Na	3.18	±	0.101	2.98	±	0.144	3.05	±	0.144	2.94	±	0.0906	2.96	±	0.136
Nd	57.7	±	3.88	16.9	±	4.80	17.1	±	4.24	19.1	±	4.61	20.2	±	6.11
Rb	181	±	6.39	192	±	14.3	180	±	16.4	153	±	15.3	175	±	23.5
Sb	0.632	±	0.0300	0.785	±	0.131	0.877	±	0.0741	0.582	±	0.0426	0.916	±	0.0796
Sc	3.07	±	0.120	1.85	±	0.0872	1.83	±	0.139	1.54	±	0.167	1.74	±	0.170
Sm	8.53	±	0.214	3.38	±	0.151	3.49	±	0.251	3.06	±	0.261	3.39	±	0.374
Та	3.41	±	0.0761	2.34	±	0.363	2.19	±	0.369	1.90	±	0.320	2.05	±	0.442
Tb	0.937	±	0.110	0.570	±	0.131	0.604	±	0.116	0.452	±	0.137	0.547	±	0.133
Th	24.9	±	0.651	17.3	±	0.837	17.2	±	0.881	17.1	±	0.792	16.8	±	0.932
U	4.40	±	0.263	5.06	±	0.461	4.89	±	0.594	4.10	±	0.478	4.46	±	0.643
Yb	3.14	±	0.102	2.22	±	0.123	2.22	±	0.245	1.72	±	0.233	2.10	±	0.348
Zn	54.4	±	3.26	42.5	±	10.6	44.6	±	8.62	42.0	±	12.7	38.5	±	8.82
7r	258	+	25 1	71 0	+	50 5	63.3	+	35.2	90.6	+	52.2	96.4	+	42.9

元素	E	東		Ξ	E船	L I	白浜	ŧ林	道	桑木	ミ津	留	Ŧ	女	木
As	7.59	±	0.739	3.94	±	0.409	8.29	±	0.451	6.48	±	0.394	7.68	±	0.387
Ba	874	±	75.3	756	±	58.0	766	±	94.9	719	±	51.4	885	±	69.9
Ce	66.1	±	10.12	46.4	±	2.66	75.1	±	3.65	67.4	±	6.79	67.5	±	6.29
Cr	2.72	±	0.507	2.44	±	0.366	3.29	±	0.555	3.30	±	0.582	2.96	±	0.350
Cs	14.6	±	1.11	7.52	±	0.561	17.3	±	1.49	12.1	±	0.583	14.5	±	1.32
Eu	0.645	±	0.101	0.541	±	0.0864	0.578	±	0.109	0.626	±	0.102	0.670	±	0.140
Fe	0.868	±	0.0629	0.722	±	0.0811	0.837	±	0.0780	0.597	±	0.0485	0.907	±	0.224
Hf	5.97	±	0.624	3.46	±	0.312	5.37	±	0.524	3.84	±	0.422	6.05	±	0.438
La	35.4	±	3.13	26.3	±	1.09	38.8	±	1.80	34.8	±	2.61	36.2	±	2.37
Lu	0.482	±	0.0466	0.356	±	0.0178	0.526	±	0.0275	0.567	±	0.0778	0.494	±	0.0290
Na	2.40	±	0.187	3.04	±	0.131	2.35	±	0.116	2.68	±	0.190	2.42	±	0.171
Nd	30.2	±	4.41	18.2	±	3.32	32.0	±	3.81	29.6	±	5.21	31.2	±	3.76
Rb	203	±ź	20.5	120	±	11.1	235	±	16.8	161	±	14.2	202	±	21.0
Sb	1.11	±	0.283	0.646	±	0.0586	1.20	±	0.252	0.911	±	0.0510	1.26	±	0.113
Sc	3.16	±	0.245	2.46	±	0.288	4.09	±	0.212	3.45	±	0.590	3.27	±	1.15
Sm	5.11	±	0.496	2.92	+	0.134	5.97	±	0.307	5.29	±	0.704	5.22	±	0.343
Та	0.817	±	0.239	0.720	±	0.186	0.813	±	0.185	0.778	±	0.177	0.889	±	0.209
Tb	0.656	±	0.0970	0.401	±	0.0794	0.752	±	0.0950	0.738	±	0.120	0.699	±	0.090
Th	23.6	+	2.78	10.9	+	0.535	27.2	+	1.50	18.42	+	1.25	24.1	+	2.36
U	5.63	+	0.587	2.51	+	0.195	6.41	+	0.430	4.11	+	0.417	5.83	+	0.568
Yb	2.74	+	0.264	2.08	+	0.126	3.21	+	0.201	3.39	+	0.461	2.83	+	0.179
7n	36.6	+	12.3	36.9	+	6.18	32.7	+	6.23	44.2	+	11.6	34.2	+	9.84
 7r	163	+	38.9	95.6	+	37.0	139.14	+	41.9	97.4	+	40.1	172	+	42.4
		_			-			_			_			_	
元素	平	木均	旦勿	Ŀ	牛		/	い浜		姫	島		姫	島	
元素 As	<u>平</u> 7.29	<u>木</u> 垣 生	<u>易</u> 1.49	<u>上</u> 7.01	<u>牛</u> 」 ±	<u>算</u> 1.12	// 5.14	∖浜 ±	0.447	<u>姫</u> 3.33	島 ±	0.469	<u>婚</u> 2.96	島 ±	0.155
元素 As Ba	<u>平</u> 7.29 561	<u>大均</u> 生 生	<u>易</u> 1.49 60.6	上 7.01 619	牛! ±	<u>】</u> 1.12 53.9	/ <u>/</u> 5.14 689	\浜 ±	0.447 83.6	<u>姫</u> 3.33 1055	島 土 土	0.469 49.9	<u>婚</u> 2.96 954	<u>島</u> ±	0.155 50.6
<u>元素</u> As Ba Ce	平 7.29 561 50.2	<u>大</u> 地 生 生	<u></u> 1.49 60.6 3.41	7.01 619 54.2	<u>+</u> ± ±	<u>1.12</u> 53.9 2.88	/ <u>5.14</u> 689 46.4	<u>、浜</u> 生 生	0.447 83.6 6.40	<u>婚</u> 3.33 1055 18.4		0.469 49.9 15.6	<u>2.96</u> 954 19.7	<u>島</u> ± ± ±	0.155 50.6 1.27
元素 As Ba Ce Cr	平 7.29 561 50.2 3.47	<u>末地</u> 生 生 生 生	易 1.49 60.6 3.41 0.570	7.01 619 54.2 3.27	<u>牛</u> ± ± ± ±	1.12 53.9 2.88 0.573	/ 5.14 689 46.4 2.48	<u>、浜</u> 土土土土	0.447 83.6 6.40 0.583	<u>使</u> 3.33 1055 18.4 2.01		0.469 49.9 15.6 0.635	<u>2.96</u> 954 19.7 2.82	<u>島</u> ±±±	0.155 50.6 1.27 0.972
元素 As Ba Ce Cr Cs	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98		<u>1.49</u> 60.6 3.41 0.570 1.06	<u>F</u> 7.01 619 54.2 3.27 5.39	<u>+</u> ± ± ± ± ±	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488	/] 5.14 689 46.4 2.48 8.57	<u>、浜</u> 土土土土 土土土	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57	<u>姫</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192	<u></u> 2.96 954 19.7 2.82 2.20	<u>島 ± ± ± ±</u> ±	0.155 50.6 1.27 0.972 0.178
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41		<u>1.49</u> 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166	<u>F</u> 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43	<u>牛</u> <u>+</u> <u>+</u> <u>+</u> <u>+</u> <u>+</u> <u>+</u> <u>+</u> <u>+</u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121	/] 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536	<u>、浜</u> 土土土土土 土土土土	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143	<u>姫</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748	<u></u> 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01	<u>木 ± ± ± ± ± ± ±</u> ±	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271	<u> </u>	<u>牛 +</u> + + + + + + + + + + + + + + + + + +	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160	/ 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04	<u>浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± </u>	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432	<u>姫</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234	<u>第</u> 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11	<u><u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u></u>	0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86	<u>木 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337	<u>+</u> 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44	<u>牛 +</u> + + + + + + + + + + + + + + + + + +	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390	/ 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78	<u>浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± </u>	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691	<u>使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403	<u>第</u> 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8	<u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56	7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7	<u>牛 + + + + + + + + + + + + + + + + + + +</u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13	/) 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3	<u>浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± </u>	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52	<u>使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07	使 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466	<u><u></u><u><u></u><u><u></u><u><u></u><u></u><u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u></u></u></u></u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258	7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487	<u>+</u> <u></u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252	/) 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390	<u>浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± </u>	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430	<u></u> <u>3.33</u> 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213	2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127		0.155 50.6 1.27 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37	<u><u></u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u></u></u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 3.45	<u>+</u> <u></u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144	/] 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83	浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.691 2.52 0.0430 0.175	<u>使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842	使 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8	<u><u></u><u>x</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u><u>+</u></u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175 5.68	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 3.45 30.8	<u>+</u> <u></u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65	// 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6	浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79	<u>使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65	<u> </u>	0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Rb	平. 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8 78.3	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.175 5.68 16.0	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 3.45 30.8 83.7	<u>+</u> <u></u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05	// 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136		0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1	<u>歩</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Rb Sb	Ψ. 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.175 5.68 16.0 0.169	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 3.45 30.8 83.7 0.918	<u>+</u> <u></u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108	// 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449		0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200	<u> 歩</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0 0.399		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Nd Rb Sb Sc	₩. 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08 14.7	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175 5.68 16.0 0.169 1.41	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 30.8 83.7 0.918 13.7	<u>+</u> ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108 0.695	// 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449 5.73		0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200 1.39	<u>使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345 0.963		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762 0.0361	また。 生まれた 生また		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119 0.464
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Rb Sb Sc Sm	Ψ 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08 14.7 5.44	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175 5.68 16.0 0.169 1.41 0.238	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 30.8 83.7 0.918 13.7 5.71	<u>+</u> <u></u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108 0.695 0.271	/] 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449 5.73 3.34		0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200 1.39 0.380	<u>使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345 0.963 2.47		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762 0.0361 1.06	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0 0.399 2.12 2.46		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.0944 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119 0.464 0.157
元素 Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Nd Rb Sb Sc Sm Ta	\Provide 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08 14.7 5.44 0.546	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175 5.68 16.0 0.169 1.49 0.238 0.172	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 30.8 83.7 0.918 13.7 5.71 0.662		1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108 0.695 0.271 0.206	/] 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449 5.73 3.34 0.582	浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200 1.39 0.380 0.201	使 3.33 1055 18.4 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345 0.963 2.47 1.55		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762 0.0361 1.06 0.227	度 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0 0.399 2.12 2.46 1.32		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119 0.464 0.157 0.235
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Nd Rb Sb Sc Sm Ta Tb	平 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08 14.7 5.44 0.546 0.546	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175 5.68 16.0 0.169 1.41 0.238 0.172 0.138	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 3.45 30.8 83.7 0.918 13.7 5.71 0.662 0.780	<u>牛 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±</u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108 0.695 0.271 0.206 0.100	/] 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449 5.73 3.34 0.582 0.486	浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200 1.39 0.380 0.201 0.108	<u> 使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345 0.963 2.47 1.55 0.364		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.0234 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762 0.0361 1.06 0.227 0.0974	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0 0.399 2.12 2.46 1.32 0.348		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119 0.464 0.157 0.235 0.0994
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Rb Sb Sc Sm Ta Tb Th	Ψ 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 56.8 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08 14.7 5.44 0.546 0.768 8.08	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175 5.68 16.0 0.169 1.41 0.238 0.172 0.138 1.84	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 30.8 83.7 0.918 13.7 5.71 0.662 0.780 8.77		1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108 0.695 0.271 0.206 0.100 0.427	/] 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449 5.73 3.34 0.582 0.486 12.78	浜	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200 1.39 0.380 0.201 0.108 1.92	<u> 使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345 0.963 2.47 1.55 0.364 2.17		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762 0.0361 1.06 0.227 0.0974 1.83	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0 0.399 2.12 2.46 1.32 0.348 2.10		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119 0.464 0.157 0.235 0.0994 0.129
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Nd Rb Sb Sc Sm Ta Tb Th U	Ψ. 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08 14.7 5.44 0.546 0.768 8.08 1.91	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.169 1.41 0.238 0.169 1.41 0.238 0.172 0.138 1.84 0.485	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 30.8 83.7 0.918 13.7 5.71 0.662 0.780 8.77 2.13	<u>牛 = = = = = = = = = = = = = = = = = = =</u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108 0.695 0.271 0.206 0.100 0.427 0.246	// 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449 5.73 3.34 0.582 0.486 12.78 2.81	浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200 1.39 0.380 0.201 0.108 1.92 0.460	<u> 使</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345 0.963 2.47 1.55 0.364 2.17 1.95		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762 0.0361 1.06 0.227 0.0974 1.83 0.164	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0 0.399 2.12 2.46 1.32 0.348 2.10 1.50		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119 0.464 0.157 0.235 0.0994 0.164
元素 As Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Na Nd Rb Sb Sc Sm Ta Tb Th U Yb	Ψ. 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08 14.7 5.44 0.546 0.768 8.08 1.91 2.88		1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175 5.68 16.0 0.169 1.41 0.238 0.172 0.138 1.84 0.485 0.141	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 30.8 83.7 0.918 13.7 5.71 0.662 0.780 8.77 2.13 3.10	<u>+</u> <u></u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108 0.695 0.271 0.206 0.100 0.427 0.246 0.170	// 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449 5.73 3.34 0.582 0.486 12.78 2.81 2.34	浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200 1.39 0.380 0.201 0.108 1.92 0.460 0.244	<u> 壊</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345 0.963 2.47 1.55 0.364 2.17 1.95 0.657		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762 0.0361 1.06 0.227 0.0974 1.83 0.164 0.127	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0 0.399 2.12 2.46 1.32 0.348 2.10 1.50 0.787		0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119 0.464 0.157 0.235 0.0994 0.129 0.164 0.0819
元素 Ba Ce Cr Cs Eu Fe Hf La Lu Nd Rb Sb Sc Sm Ta Tb Th U Yb Zn	Ψ. 7.29 561 50.2 3.47 4.98 1.41 3.01 5.86 26.8 0.466 3.37 28.8 78.3 1.08 14.7 5.44 0.546 0.768 8.08 1.91 2.88 86.7	<u> </u>	1.49 60.6 3.41 0.570 1.06 0.166 0.271 0.337 1.56 0.0258 0.175 5.68 1.41 0.238 0.169 1.41 0.238 0.172 0.138 1.84 0.485 0.141 11.3	L 7.01 619 54.2 3.27 5.39 1.43 2.77 6.44 28.7 0.487 3.45 30.8 83.7 0.918 13.7 5.71 0.662 0.780 8.77 2.13 3.10 90.1	<u>+</u> <u></u>	1.12 53.9 2.88 0.573 0.488 0.121 0.160 0.390 1.13 0.0252 0.144 4.65 6.05 0.108 0.695 0.271 0.206 0.100 0.427 0.246 0.170 10.8	// 5.14 689 46.4 2.48 8.57 0.536 1.04 3.78 27.3 0.390 2.83 19.6 136 0.449 5.73 3.34 0.582 0.486 12.78 2.81 2.81 2.34 49.3	<u>浜 ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ± ±</u>	0.447 83.6 6.40 0.583 1.57 0.143 0.432 0.691 2.52 0.0430 0.175 3.79 20.1 0.200 1.39 0.380 0.201 0.108 1.92 0.460 0.244 15.7	<u> 歩</u> 3.33 1055 18.4 2.01 2.52 0.175 0.776 1.80 9.40 0.105 3.85 9.65 88.8 0.345 0.963 2.47 1.55 0.364 2.17 1.95 0.657 50.5		0.469 49.9 15.6 0.635 0.192 0.0748 0.0234 0.403 8.07 0.0213 0.842 8.22 5.95 0.0762 0.0361 1.06 0.227 0.0974 1.83 0.164 0.127 7.79	世 2.96 954 19.7 2.82 2.20 0.417 1.11 2.22 10.0 0.127 3.37 10.9 68.0 0.399 2.12 2.46 1.32 0.348 2.10 1.50 0.787 51.8	<u><u><u></u></u><u></u><u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u></u>	0.155 50.6 1.27 0.972 0.178 0.0944 0.102 0.282 0.640 0.0159 0.158 2.89 6.40 0.119 0.464 0.157 0.235 0.0994 0.129 0.164 0.0819 6.46

平成 17 年度終了課題

一般研究

中性子利用分析(ライフサイエンス・環境)

機器中性子放射化分析による堆積岩標準試料中の微量元素の定量

Determination of trace elements in standard sedimentary rock samples by instrumental neutron activation analysis

相沢省一(群馬大学工学部)

S. Aizawa (Faculty of Engineering, Gunma Univ.)

1. はじめに

産業技術総合研究所地質調査総合センター(旧地質調査所)で調製した堆積岩及び堆積物標準試料の中 で、炭酸塩岩2種(石灰岩;JLs-1、ドロマイト岩;JDo-1)、サンゴ1種(JCp-1)、シャコ貝1種(JCt-1-1) は主要構成鉱物であるカルサイト、ドロマイト、アラゴナイトの含有量が高く、それ以外の鉱物や不純物 が極めて少ないため、主成分元素以外は含量が極めて少ないため、推奨値(recommended value)の得られ ていない元素が数多くある。特にサンゴ(JCp-1、沖縄県石垣島産、1999年調製)及びシャコ貝(JCt-1-1、 沖縄県久米島産、2002年調製)は調製されてから日が浅いため、多くの元素で定量値さえ得られていない。 またチャート試料(JCh-1)も不純物が少なく、推奨値の得られていない元素が比較的多い。本研究では JCp-1及びJCt-1-1をはじめ、JLs-1、JDo-1、JCh-1に含まれる種々の微量元素を機器中性子放射化分析 法で定量し、これら標準試料中の正確な微量元素含量を求めることを目的とした。

2. 実験

中寿命及び長寿命核種を利用して定量可能な元素をターゲットに実験を行なった。これまでの経験から、 JRR-4 炉の通常出力(3.5MW)で15 分程度の中性子照射では、不純物含量の少ない 炭酸塩岩では微量元素 によっては定量に必要なガンマ線スペクトルが得られなかったため、通常出力6時間の長時間照射を行な った。

具体的には、洗浄・乾燥させた石英管(信越石英(株)製 VIOSIL-F tube、外径5mm、内径3mm、長さ 表1 照射試料の秤量及び照射試料の組み合わせ

2005年11月30日	照射試料			2006	5年2月8日照	射試料		
No. 試料	秤量(g)	キャプセル	V	No.	試料	秤量(g)	キャプセノ	V
1 JCp-1-1	0.1041	上段	下段		1 JCp-1-1	0.1109	上段	下段
2 JCp-1-2	0.1051				2 JCp-1-2	0.1123		
3 JCp-1-3	0.1032	JCp-1-1	JDo-1-1		3 JCp-1-3	0.1128	JLs-1-1	JCp-1-1
4 JLs-1-1	0.1029	JCp-1-2	JDo-1-2		4 JLs-1-1	0.1018	JLs-1-2	JCp-1-2
5 JLs-1-2	0.1064	JCp-1-3	JDo-1-3		5 JLs-1-2	0.1013	JLs-1-3	JCp-1-3
6 JLs-1-3	0.1024	JLs-1-1	JCh-1-1		6 JLs-1-3	0.1027	JDo-1-1	JCh-1-3
7 JDo-1-1	0.1058	JLs-1-2	JCh-1-2		7 JDo-1-1	0.1048	JDo-1-2	JCt-1-1
8 JDo-1-2	0.1087	JLs-1-3	JCh-1-3		8 JDo-1-2	0.1032	JDo-1-3	JCt-1-2
9 JDo-1-3	0.1068	JLk-1-1	JLk-1-2		9 JDo-1-3	0.1045	JCh-1-1	JCt-1-3
10 JCh-1-1	0.1015	STD-1	STD-3		10 JCh-1-1	0.1399	JCh-1-2	Quartz Blank
11 JCh-1-2	0.1063	STD-2	STD-4		11 JCh-1-2	0.1407	JLk-1-1	JLk-1-2
12 JCh-1-3	0.1023				12 JCh-1-3	0.1411	STD-1	STD-3
13 JLk-1-1	0.0370	9本	9本		13 JCt-1-1	0.1091	STD-2	STD-4
14 JLk-1-2	0.0370				14 JCt-1-2	0.1108		
					15 JCt-1-3	0.1093	11本	11本
					16 JLk-1-1	0.0350		
					17 JLk-1-2	0.0347		

研究施設: JRR-4 Sパイプ、 装置: ガンマ線アナライザー、 研究分野: 地球科学試料放射化分析

3~4 cm)に標準試料の微粉末試料(0.1~0.15gを精秤)を封入、JRR-4 炉のSパイプで通常出力(中性 子束:4.0 x 10¹⁷ m⁻²s⁻¹) で6時間中性子照射した。各標準試料はそれぞれ3本ずつ調製し、表1に示すよ うに、末尾に-1、-2、-3 として区別した。キャプセル中に2段に分けて入れ、照射は2回実施し、5日間 冷却の後、照射試料は群馬大学工学部内のR.I.実験室で、照射5日後から約2ヵ月後まで順次、キャンベ ラ社製(Genie2000)及びセイコーEG&G社製(Maestro)マルチチャンネルアナライザーの2台の測定器でガン マ線計測及びスペクトル解析を行なった。元素定量は、定量目的元素の標準液を一定量石英管中で乾燥さ

を試料と同時に中 性子照射し、これ を基にした比較法 で行なった。表2 は 2005 年 11 月 30 日照射試料の 場合で、2006 年 2 月 8 日照射用には 全ての元素につい てこの半分の絶対 量の標準物を作成 した(標準液分取

せた標準物(STD)

表2 定量目定元素の絶対量(µg)

元素	絶対量(µg)	調製法	REE*	絶対量(µg)
Rb	100	1000ppm溶液を100µ1分取	Sc	0.10
Sr	100	1000ppm溶液を100µ1分取	La	0.25
Ba	100	1000ppm溶液を100µ1分取	Ce	2.0
Fe	100	1000ppm溶液を100µ1分取	Pr	2.0
Со	1.0	10ppm溶液を100µ1分取	Nd	3.0
Sb	2.0	20ppm溶液を100µ1分取	Sm	0.050
Se	1.0	10ppm溶液を200µ1分取	Eu	0.10
Th	0.10	1.0ppm溶液を100µ1分取	Gd	1.0
Cr	5.0	50ppm溶液を100µ1分取	Tb	0.10
Cs	2.0	20ppm溶液を100µ1分取	Dy	
Ag	2.0	20ppm溶液を100µ1分取	Но	1.0
Au	0.04	0.4ppm溶液を100µ1分取	Er	1.0
REE≯	k	混合標準液を100µ1分取	Tm	2.0
Zn	100	1000ppm溶液を100µ1分取	Yb	0.25
As	2.0	20ppm溶液を100µ1分取	Lu	0.25
		·		

量:50µl)。また、比較的元素含量の多い湖底堆積物標準試料(JLk-1)(0.03~0.04gを精秤)も併せて分析し、 標準物の元素含量のチェックを行なった。ガンマ線計測は中寿命核種測定で最短 1,800 秒、最長約 400,000 秒、長寿命核種測定では最短約 80,000 秒から最長約 420,000 秒で行なった。

3. 結果及び考察

炭酸塩岩を構成する主成分元素はCa、Mg、C及びOである。これら4元素の内、Cは定量を妨害するγ 線を放出する核種が生成しない。他の3元素の核データを表3に示した。このデータから、0-19及びMg-27 は半減期が短く計測時に妨害しないが、Ca-47及びSc-47は中寿命核種の計測時にバックグラウンドを高 くする可能性のあることが分かる。Ca-46は天然の同位体存在比が小さく、放射化断面積も小さいが、今 回の照射試料ではチャート(JCh-1)を除くといずれの炭酸塩標準試料でもカルシウムが主成分であるため、 Ca-47の160.0keV及び1296.9keVのγ線のために放射能強度が高くなり、照射から暫らく冷却しないとガ

表3	炭酸塩岩を構成する主成分元素の核データ	

元素	標的 核種	同位体 存在比 (%)	生成 核種	熱中性子 放射化断 面積(barn)	半減期	壊変 様式	主なγ線エネ ルギー(keV) (相対強度)
0	$^{18}0$	0.2039	$(n, \gamma)^{19}0$	0.00021	29.1s	β^-	197.4(100)
Mg	26 Mg	11.17	$(n, \gamma)^{27}$ Mg	0.027	9.51m	β^-	844.0(70), 1014.1(30)
Ca	⁴⁶ Ca	0.0033	(n, γ) ⁴⁷ Ca	0.25	4.53d	β^-	160.0(100), 1296.9(90)
			$(n, \gamma, \beta^{-})^{47}Sc$		3.43d	β^{-}	160.0(100)
	⁴⁸ Ca	0.185	(n, γ) ⁴⁹ Ca	1.1	8.7m	β^-	3083 (100)

ンマ線計測は出来ない。またサンゴ試料とシャコ貝試料は Na 含量が 4000ppm 程度あるため、Na-24 による ガンマ線(1368keV)によってバックグラウンドが高くなり、照射直後のガンマ線計測は困難である。

3.1 標準物(STD)の元素絶対量のチェック

元素定量の基準として、一定量(それぞれ 100µl あるいは 50µl)の標準液を石英管に入れ、下からホット プレート、上から赤外線ランプでゆっくり加温し、水分を蒸発・乾燥させて標準物(STD)を作成した。作成 には約1週間を要した。この標準物の元素絶対量の検証を湖底堆積物標準試料(JLk-1)を用いて行なった。 同標準試料は微量元素含量が相対的に高く、多数の元素について推奨値が出されているため、標準物(STD) を基に JLk-1 標準試料の元素含量を求め、推奨値と比較して STD の正確さを調べた。STD はそれぞれ2個

ずつ照射しているため、 その平均値を用いて計 算を行ない、表4にその 結果を示した。

表4から、Znの定量 値に違いが見られるが、 これは1120keVのSc-46 によるピークが大きく、 1115keVのZnピークの 面積計算が精確に出来 ないためである。この Znを除けば、今回の定 量値は推奨値とよく一 致し、標準物(STD)の元 素絶対量の正確さが確 かめられため、この標準 物(STD)を用いて他の標 準試料の微量元素の定 量を行かった 表4 湖底堆積物標準試料(JLk-1)の分析結果

ወ	元素	核種	keV	元素含量	$(\mu g/g)^{1)}$	元素含量	$(\mu g/g)^{2}$	
v /			_	JLk-1-1	JLk-1-2	JLk-1-1	JLk-1-2	推奨値
	中寿命	햐核種 測定						
	Nd	Nd-147	91.4		36.2	31.2		35.7
	Sm	Sm-153	103.2	7.6	7.7	7.3	7.2	7.87
量	Yb	Yb-177	396.1	4.3	4.2	4.1	4.0	4.0
	Ba	Ba-131	496.3	555	588	524		574
ĩ,	Nd	Nd-147	531.0	34.0	30.4	30.7		35.7
1 G	As	As-76	559.2	26.9	29.2	23.2	25.2	26.8
40	La	La-140	1595.4	35.9	38.8	35.2	36.6	40.6
	長寿命	햐核種 測定						
•	Nd	Nd-147	91.4	35.4	34.8	30.9	8.0	35.7
0)	Ce	Ce-141	145.4	79.4	84.0	82.2	79.5	87.9
立	Yb	Yb-169	197.8	3.9	3.7	4.0	4.0	3.99
	Tb	Tb-160	298.6	1.2		1.3	1.9	1.23
の	Th	Pa-233	311.8	17.5	18.5	18.7	15.0	19.5
<u>با</u> ر	Cr	Cr-51	320.0	67.5	61.5	61.2	59.9	69
疋	Eu	Eu-152	344.2	1.89	1.38	1.3	1.4	1.27
	Ba	Ba-131	496.3	559	585	668	614	574
	Nd	Nd-147	531.0	36.4	35.4	33.3	28.4	35.7
元	Tb	Tb-169	879.4	1.17	0.89	1.09	0.85	1.23
ti la	Sc	Sc-46	889.4	15.8	15.0	14.8	14.5	15.9
唯	Rb	Rb-86	1076.6	148	139	137	132	147
淮	Fe	Fe-59	1098.6	46900	47300	43900	43200	48500
1 -	Zn	Zn-65	1115.4	129	81	130	72	152
標	Со	Co-60	1332.4	18.1	17.1	16.7	17.2	18

^{中試料の微重几系の定}1)2005年11月30日照射、2)2006年2月8日照射(表5~表8はすべて同じ). 量を行なった。

3.2 標準試料の分析結果

表5から表7に石灰岩標準試料(JLs-1)、ドロマイト岩標準試料(JDo-1)及びチャート標準試料の分析結 果を示した。これらの標準試料はすでに多くの微量元素について推奨値が報告されているため、それらを 併せて示した。ただし*は報告例が少ないためPrefarable Value とされている数値である。表中で記載が ない個所は面積計算値が小さい(1000 カウント以下)か、隣接するほかの核種にピークとの分離が出来ず、 面積計算が出来なかったものである。表から明らかなように、Nd や Zn など一部の元素については推奨値 と異なる値も得られているが、多くの元素については推奨値に近い値が得られている。ちなみに JLs-1 及 び JD-1 の As については推奨値が得られていないが、今回の定量値は Prefarable Value とほぼ同一の値が 得られた。

元素	keV		元素含量()	$(\mu g/g)^{(1)}$		元素含量	$(\mu g/g)^{2}$	2)		
	-	JLs-1-1	JLs-1-2	JLs-1-3	JLs-1-1	JLs-1-2	JLs-1-3	推奨値		
中寿命	防核種測定									
Nd	91.4				0.82	0.92	0.88	0.136*		
Sm	103.2	0.16	0.12	0.17				0.135		
Yb	396.1		0.013	0.013	0.047	0.129	0.099	0.0164		
Ba	496.3	428	456	300	465	508	474	476		
Nd	531.0	0	0.55	1.43	2.9	2.6	1.4	0.136*		
As	559.2	0.19	0.14	0.18	0.13	0.12	0.13	0.145*		
La	1595.4	0.19	0.20	0.24	0.10	0.12	0.21	0.153		
長寿命	防核種測定									
Nd	91.4		0.53	0.49	0.91	1.13	0.94	0.136*		
Ce	145.4	0.61	0.63	0.65	0.66	0.68	0.63	0.521		
Yb	197.8	0.011	0.011	0.013	0.012	0.012	0.012	0.0164		
Tb	298.6							0.0041*		
Th	311.8	0.006	0.014	0.014	0.014	0.014	0.015	0.0287*		
Cr	320.0	3.1	3.2	3.3	3.1	3.1	4.1	3.37		
Eu	344.2	0.0059	0.0039	0.0048	0.0047	0.0040	0.0038	0.0072		
Ba	496.3	431	454	518	508	553	492	476		
Nd	531.0	1.03	0.88	0.76	0.48	0.57	0.62	0.136*		
Tb	879.4	0.0027	0.0029	0.0028	0.0036	0.0035	0.0029	0.0041*		
Sc	889.4	0.025	0.025	0.026	0.024	0.025	0.025	0.0307		
Rb	1076.6				0.093	0.095	0.107	0.18*		
Fe	1098.6	105	114	129	103	105	62	117		
Zn	1115.4	2.64	2.75	2.51	2.8	2.9		3.19		
Со	1332.4	0.038	0.040	0.043	0.038	0.040	0.039	0.0825		

表5 石灰岩標準試料(JLs-1)の分析結果

表6 ドロマイト岩標準試料(JDo-1)の分析結果

元素	keV		元素含量()	$(g/g)^{1}$		元素含量	$(\mu g/g)^{2}$	
	-	JDo-1-1	JDo-1-2	JDo-1-3	JDo-1-1	JDo-1-2	JDo-1-3	推奨値
中寿命	ì核種測定							
Nd	91.4	4.3	5.3	5.2	3.9	3.3	4.0	5.25
Sm	103.2	0.73	0.80	0.75	0.72	0.74	0.73	0.788
Yb	396.1	0.31	0.34	0.33	0.32	0.32	0.32	0.323
Ba	496.3	11.0	10.4	10.9				6.14
Nd	531.0	3.2	4.3	4.6	4.9	3.9	4.4	5.25
As	559.2		0.070	0.139	0.12	0.11	0.13	0.114*
La	1595.4	7.0	7.6	7.8	7.0	7.1	7.0	7.93
長寿命	訪核種測定							
Nd	91.4	4.1	4.2	4.6	4.6	4.2	3.9	5.25
Ce	145.4	2.4	2.4	2.3	2.4	2.3	2.3	2.49
Yb	197.8	0.29	0.30	0.29	0.31	0.33	0.32	0.323
Tb	298.6	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.10	0.116
Th	311.8	0.043	0.041	0.040	0.043	0.043	0.041	0.0429
Cr	320.0	7.43	7.44	7.62	7.8	7.6	7.4	7.93
Eu	344.2	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.16	0.176
Ba	496.3	10.7	11.3	11.5	18.0	23.9	30.5	6.14
Nd	531.0	5.0	4.8	4.6	4.5	4.4	4.0	5.25
Tb	879.4	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.116
Sc	889.4	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	0.13	0.136
Rb	1076.6					0.091		1.75*
Fe	1098.6	145	147	147	150	144	139	145
Zn	1115.4	32.3	32.5	32.8	32.0	31.8	31.1	35.4
Со	1332.4	0.13	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.168

元素	keV		元素含量(µ	$(g/g)^{1}$		元素含量(µg/g) ²⁾		
	-	JCh-1-1	JCh-1-2	JCh-1-3	JCh-1-1	JCh-1-2	JCh-1-3	推奨値
中寿命	訪核種測定							
Nd	91.4	1.6	1.8	1.6	1.1	1.2		2.05
Sm	103.2	0.33	0.37	0.33	0.33	0.32	0.45	0.359
Yb	396.1	0.19	0.20	0.18	0.18	0.17	0.19	0.182
Ba	496.3	313	344	297	272	269		302
Nd	531.0	1.3	1.0	1.3	1.3	1.0		2.05
As	559.2	0.44	0.43	0.42	0.35	0.36	0.70	0.567
La	1595.4	1.4	1.5	1.3	1.3	1.3	2.0	1.52
長寿命	5核種測定							
Nd	91.4	1.4	1.5	1.4	0.91			2.05
Ce	145.4	4.8	5.0	4.5	4.7	5.7	4.5	5.2
Yb	197.8	0.17	0.18	0.16	0.18	0.18	0.18	0.182
Tb	298.6						0.049	0.0385*
Th	311.8	0.61	0.62	0.55	0.60	0.55	0.58	0.735
Cr	320.0	7.1	6.2	4.7	5.6	5.1	5.1	7.04
Eu	344.2	0.007	0.075	0.070	0.067	0.062	0.057	0.0594
Ba	496.3	301	309	278	303	302	294	302
Nd	531.0	1.4	1.4	1.5	1.62	0.61		2.05
Tb	879.4	0.043	0.050	0.040	0.040	0.038	0.042	0.0385*
Sc	889.4	0.98	1.02	0.92	0.96	0.93	0.92	0.979
Rb	1076.6		9.3	8.4	8.7	8.8	8.2	8.61
Fe	1098.6	2553	2645	2382	2427	2340	2271	
Zn	1115.4	5.3	5.3	4.9	3.97	5.16	0.67	7.93
Со	1332.4	16.1	15.8	14.3	15.0	14.6	14.4	15.5

表7 チャート岩標準試料(JCh-1)の分析結果

表8 サンゴ標準試料(JCp-1)の分析結果

元素	keV	元素含量(µg/g) ¹⁾		元素	元素含量(µg/g) ²⁾		
		JCp-1-1	JCp-1-2	JCp-1-3	JCp-1-1	JCp-1-2	JCp-1-3
中寿命	ĵ核種測定						
Nd	91.4						
Sm	103.2	0.24	0.26	0.23	0.18	0.19	0.19
Yb	396.1				0.024		0.026
Ba	496.3						
Nd	531.0						
As	559.2		0.17	0.19	0.13	0.15	0.14
La	1595.4	0.22	0.24	0.23	0.14	0.12	0.14
長寿命	訪核種測定						
Nd	91.4	0.65	0.70	0.61	0.45	0.50	0.51
Ce	145.4	0.85	0.87	0.78	0.83	0.82	0.82
Yb	197.8	0.018	0.018	0.016	0.018	0.017	0.024
Tb	298.6	0.0049					
Th	311.8	0.059	0.055	0.048	0.056	0.055	0.069
Cr	320.0	0.48	0.39	0.85	0.37	0.36	0.44
Eu	344.2	0.015	0.015		0.010	0.011	0.010
Ba	496.3	24.1	25.0	22.3	64	47	74
Nd	531.0	1.5	1.5	1.3	0.67	0.69	0.65
Tb	879.4	0.0049	0.0046	0.0065	0.0020	0.0022	0.0025
Sc	889.4	0.022	0.022	0.021	0.020	0.021	0.021
Rb	1076.6	0.53	0.57	2.7	0.68	0.68	0.70
Fe	1098.6	72	32	90	30	47	31
Zn	1115.4	0.69		0.61	0.72	0.73	0.71
Со	1332.4	0.40	0.39	0.38	0.34	0.36	0.35

表8及び表9には推奨値の得られて いないサンゴ及びシャコ貝標準試料の 分析結果を示した。これらの試料は主 成分元素以外の微量元素は極めて含量 が少ないが、13 元素について定量値が 得られた。今回が初めての定量値であ るため、その値の正確さについては今 後の分析結果の集積を待たなければ検 証できないが、他の標準試料について 得られた値での推奨値との一致や、長 時間計測(最大約 400,000 秒)によっ て得たカウント数を用いて計算してい るため、ほぼ正確な値が得られたと考 えている。なお、一部の試料について は隣接ピークによる影響で面積計算が 必ずしも正確に出来ていないものもあ るため、別の面積計算ソフトを利用し、 それらについては正確な値の再計算を 行なう必要がある。

表9 シャコ貝標準試料(JCt-1)の分析結果

元素	keV				
	-	JCt-1-1	JCt-1-2	JCt-1-3	平均值
中寿命	₿核種測定				
Nd	91.4				
Sm	103.2	0.0082	0.0092	0.011	0.01
Yb	396.1		0.010	0.0081	
Ba	496.3				
Nd	531.0				
As	559.2		0.021		0.021
La	1595.4		0.027	0.037	0.03
長寿命	診核種測定				
Nd	91.4				
Ce	145.4	0.076	0.066	0.071	0.071
Yb	197.8	0.0073	0.0064	0.0063	0.0064
Tb	298.6				
Th	311.8	0.028	0.022	0.029	0.28
Cr	320.0	0.11	0.12	0.10	0.11
Eu	344.2	0.0081	0.0074	0.0075	0.0075
Ba	496.3	6.8	7.4	7.0	7.1
Nd	531.0				
Tb	879.4	0.0011	0.0012	0.0007	0.0012
Sc	889.4	0.0092	0.0090	0.0094	0.0092
Rb	1076.6	0.29	0.27	0.22	0.26
Fe	1098.6	18.0	25.2	18.7	
Zn	1115.4	0.28	0.26	0.43	
Со	1332.4	0.061	0.060	0.063	0.061

1) 2006年2月8日照射.

4. まとめ

- 1) 機器中性子放射化分析法で、比較法を用いて堆積岩標準試料(JLs-1、JDo-1、JC-1、JCp-1、JCt-1) 中の微量元素の定量を行なった。
- 2) 多くの元素で推奨値の得られている石灰岩(JLs-1)及びドロマイト岩(JDo-1)標準試料で推奨値 とよく一致した定量値が得られた。
- 3) 定量値がほとんど得られていないサンゴ標準試料(JCp-1)及び全く定量値の得られていないシ ャコ貝標準試料(JCt-1)で13種の微量元素の定量値が得られた。

成果の公表

2007年の日本分析化学討論会あるいは日本地球化学会年会で発表予定である。

都市近郊に生息する野生哺乳動物に蓄積する有機態ハロゲン(EOX)

Extractable Organohalogens (EOX) in Wild Terrestrial Mammal Inhabiting Urban Area

愛媛大学農学部 河野公栄、森谷直樹、松田宗明、脇本忠明

Faculty of Agriculture, Ehime University

Masahide Kawano, Naoki Moriya, Muneaki Matsuda, Tadaaki Wakimoto

はじめに

残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)として12種のハロゲン元素 を含む化合物がモニタリング対象化合物として リストアップされ、国際条約のもとに環境汚染 の監視が行われている。その対象化合物の代表 として DDTs、PCBs、ダイオキシン類等が挙げ られるが、それら12種以外に未検討の人間活動 によって生じた難分解性の有機ハロゲン化合物 が環境中に存在することも懸念される。未検討 の有機ハロゲン化合物の存在を総体として把握 するためには、ハロゲン元素に注目した元素分 析が有力な手段となるものと考えられる。

環境試料中の DDTs 等の微量分析として従来 より、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS) あるいは高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS)等が用いられている。これら分析機器 は、個々の化合物を定性・定量する機器として は優れているが、ハロゲン化合物を総体として 捉えることはできない。その点、中性子放射化 分析(NAA)は試料抽出液中のハロゲン元素を総 体として分析可能であり、従って本分析法と GC-MS や LC-MS 分析法を同時に用いハロゲン 化炭化水素化合物の総体を明らかにすることに よって新たな知見を得ることが可能で、環境動 態研究に関する環境汚染研究分野に新たな視点 と考察の導入が可能となり、環境化学研究の新 たな展開が期待される。

本研究はこのような視点に立脚して行うもの

研究施設と装置名

JRR-4 気送管照射装置

であり、本課題では特に陸域のヒトの住環境近 くに侵入している野生化したハクビシン (Paguma larvata)を対象に有機態ハロゲン (EOX)の蓄積レベルとその蓄積傾向を明らかに した。

試料と方法

ハクビシン試料は、2002 年〜2003 年の間、 神奈川県鎌倉市で有害鳥獣駆除されたもので、 脂肪組織を分析に供した。EOX分析は、有機溶 媒による抽出後、無機ハロゲンを除去し濃縮の 後にポリエチレン容器に溶封し日本原子力研究 開発機構(旧日本原子力研究所):原子力科学研究 所(旧東海研究所)JRR-4 原子炉を用いNAAを行 った。中性子照射条件としては、熱中性子東密 度 3.2x10¹⁷ n/cm²・sec、照射時間 2 分で生成す る核種³⁸Cl(1642, 2167keV)、⁸⁰Br(617, 666keV) 及び¹²⁸I(443keV)を γ スペクトロメトリーによ り測定した。

さらに、DDTs、等の代表的な人工有機ハロゲ ン化合物を既報に従ってガスクロマトグラフ質 量分析計(GC-MS)及び GC-ECD により定性・定 量した。分析法の概略は、有機溶媒を用い測定 対象化合物を脂肪組織から抽出し、粗抽出液を 得、無機ハロゲンを除去後、一部を前述の NAA に供し、残りを濃硫酸とともに混合し、分析妨 害物質を分解・除去した後、さらにシリカゲル カラムクロマトグラフィーによりクリーンアッ プを行い GC-MS 分析に供した。

研究分野 環境科学試料放射化分析

結果と考察

本研究で得られたハクビシン脂肪中の EOX 濃度 及び代表的な POPs 濃度を Table1 に示す。Table1 には、EOX として有機態臭素(TOBr)及び有機態 ヨウ素(EOI)の検出値を示す。EOBr と EOI の濃 度順位は EOBr>EOI の濃度関係にあり、地殻中の 存在度と同一の濃度順位傾向を示した。これまで 検討した海棲生物と同じ濃度順位傾向であった が、ハクビシン試料では臭素とヨウ素の濃度差が 顕著であった。この原因として、陸棲生物である ハクビシンが特異的に脂肪中臭素濃度を富化して いるのかあるいは人的環境近くに棲息することに よって比較的臭素濃度が高い食物を摂餌している 可能性が考えられる。有機態塩素(EOCI)に関して は、これまで検討した海棲生物と異なり、ハクビ シン試料では EOCl の濃度が低く、ポリエチレン 容器中の EOCl 濃度とほぼ同レベルであり、信頼 性のあるデータを得ることができなかった。従来

より、ポリエチレン容器中の塩素の存在は確認し ていたが、試料中の EOCl 濃度が高く、定量妨害 するレベルではなかった。しかし本研究課題で用 いた試料は EOCl 濃度が低く、今後、信頼性の高 いデータを得るためには試料容器のバックグラウ ンドの低減化が不可欠である。

試料数が限られている故、明確には言いがたい が、Mann-Whitney's U testの結果、雌雄間の EOX 濃度に有意差は見られなかった。EOBr 濃度と EOI 濃度の関係について、前者の濃度変動(0.181 ~5.13µg/g)が EOI 濃度の変動(0.0555~0.134µ g/g)より大きく、従って EOBr 蓄積に対し生体の ホメオスタシスが機能していないことが考えられ る。哺乳動物などの生物の生体必須の有機ヨウ素 化合物としてチロキシンが知られているが、有機 臭素化合物に関しては、生体必須性は低く、EOBr は生体異物である可能性が示唆される。

Table 2.には、本研究で EOX 分析を行った同一

Table 1. ハクビシンより検出された EOX (EOBr, EOI)及び有機塩素化合物 (HCB, HCHs, CHLs 及び DDTs)の濃度(ng/g 湿重量)

試料番号	EOBr	EOI	HCB	HCHs	CHLs	\mathbf{DDTs}
M-1	181	82.3	2.88	50.4	214	498
M-2	269	134	7.49	44.0	3380	6440
M-3	109	76.5	0.85	60.8	1310	284
M-5	307	73.5	4.33	16.2	964	1270
M-6	991	81.7	N.A.	20.9	474	320
M-7	776	82.7	13.7	16.9	583	650
M-8	808	55.5	12.7	10.1	1520	58.8
M-9	5130	71.2	3.56	29.0	496	137
M-10	1150	85.7	5.15	8.37	254	91.8
M-11	288	101	23.9	17.3	1220	599

EOBr: Extractable organohalogen, HCB: Hexachlorobenzene EOI: Extractable organoiodine

CHLs: Chlordane compounds

 ${\bf HCHs} {:} {\bf Hexachlorocyclohexane}$

DDTs: 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane

N.A. : Not analysed

試料番号	J1₽	体長(cm)	体重(kg)	肝臓重量(g)	肝臓(%) *
M-1	<u> </u>	53	3.4	11.7	0.344
M-2	ð	53	2.7	10.2	0.378
M-3	ð	46	1.6	5.2	0.325
M-5	d'	39	1.0	13.6	0.325
M-6	<u> </u>	40	1.1	11.3	1.03
M-7	<u> </u>	45	1.8	24.1	1.34
M-8	d'	60	4.0	41.3	1.03
M-9	<u> </u>	44	1.6	33.1	2.07
M-10	5	53	3.4	48.3	1.42
M-11	<u>₽</u>	51	2.2	64.3	2.92

*: 体重に占める肝臓の重量パーセント

試料のバイオメトリーのデータを示している。 DDTs などの生体異物を投与すると実験動物ラ ット、マウス等の肝臓肥大を導くことが報告さ れている。これは摂取した DDTs 等の薬物の代 謝分解を促す薬物代謝酵素が肝臓中で誘導され るためである。このことは、生体異物による曝 露を肝臓肥大を指標に明らかにできることを意 味する。そのような理由から、有機ハロゲン化 合物の体内濃度と肝臓肥大との関係について検 討するために、検体の肝臓重量についても計測 した。

肝臓肥大の指標として体重に占める肝臓の重 量パーセントと EOBr 濃度との関係について検 討したところ、EOBr 濃度上昇とともに体重に 占める肝臓の重量パーセントの増加が見られ、 EOBr 濃度が高濃度(5130ng/g)の場合、肝臓重量 パーセントは比較的高い値 2.07%を示した。し かしながら肝臓重量パーセントが最も高い試料 M-11 では、EOBr 濃度は 288ng/g と低い蓄積傾 向を示した。今後、さらに詳細な検討が必要で あるが、今のところ、その理由として EOBr 蓄 積のクリティカルポイントを超えると薬物代謝 の酵素誘導能が昂進しより効率的な EOBr の代 謝分解を導いていることが考えられる。今後、 多試料の EOX 分析によるより厳密な EOBr 蓄 積影響評価とともに、EOBr を構成する化合物の 化学構造の解析とその投与試験による肝臓組織へ の影響等に関する検討が必要である。さらに低濃 度の EOCl を分析可能とする低バックグラウンド のポリエチレン容器の開発や分析法の工夫が今後 必要である。

成果の公表

著書

1. Kawano M: Persistent organic halogens in environmental materials. In "Analytical Application of Nuclear Techniques", International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, 59-61. (2004)

2. 河野公栄:環境試料中の有機態ハロゲン、放 射化分析ハンドブック、伊藤泰男・海老原 充・ 松尾基之監修編集、日本アイソトープ協会、丸 善、東京、100. (2004)

学術論文

3. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of extractable organohalogens (EOX) in the Antarctic Weddell seal (*Leptonychotes weddell*). Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. (in press) 学会発表

4. 河野公栄、松井三明、鹿島勇治、松田宗明、 阿倍和則、脇本忠明:機器中性子放射化分析法 による廃棄物燃焼灰中の有機態ハロゲン (EOX)の定量とそのダイオキシン様酵素誘導、
2004 日本放射化学会・第48回放射化学討論 会講演要旨集、60、東京. (2004)

5. Kawano, M., Falandysz, J.: Instrumental neutron activation analysis of extractable organohalogens (EOX) in Weddell seal (*Leptonychotes weddelli*) from Antarctic. Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC)-05, Beijing, China, October, Abstract Book, 136. (2005)

6. 一河野公栄、鹿島勇治、森谷直樹、三上朝 美、長谷川淳、松田宗明、脇本忠明:陸棲哺 乳動物・ハクビシンに蓄積する有機態ハロ ゲン(EOX)の機器中性子放射化分析.第42 回アイソトープ・放射線研究発表会,東京,7 月,要旨集,147.(2005)

7. 河野公栄、三上朝美、森谷直樹、長谷川 淳、鹿島勇治、松田宗明、脇本忠明:陸棲哺 乳動物・ハクビシンより検出される有機態 ハロゲン(EOX)と残留性人工有機ハロゲン 化合物. 2005 日本放射化学会年会・第 49 回 放射化学討論会,金沢,9月,講演要旨集, 169. (2005)

招待講演

8. 河野公栄:環境中の有機ハロゲン化合物の 存在と挙動、第3回環境と分析化学のセミナ ー(みちのくセミナー)、日本分析化学会東北支 部、要旨集、仙台、14-18. (2004) 9. Kawano, M.: Global distribution of extractable organohalogens (EOX). International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, September 20-23, Consultants Meeting on Nuclear Analytical Techniques for Determination of Halogenated Organic Pollutants in the Environment. (2005)

生体内における抗酸化機構に関する金属元素の動態解析

Dynamics of biotrace elements in selenium deficient rats

遠藤和豊¹、松本謙一郎¹、岡城彩¹、佐久間泰亘¹、本田智香子¹、松岡圭介¹、山崎公輔²、塚田正道² 1昭和薬科大学薬学部、2明治大学農学部

Kazutoyo Endo¹, Ken-ichiro Matsumoto¹, Aya Okajo¹, Yasunobu Sakuma¹, Chikako Honda¹, Keisuke Matsuoka¹, Kousuke Yamazaki², and Masamichi Tsukada²

1 Showa Pharmaceutical University, Higashi-Tamagawagakuen, Machida, Tokyo, 194-8543, Japan 2 Faculty of Agriculture, Meiji University, Higashi-Mita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan

【はじめに】酸化ストレスとSe, Fe, Znというよう なミネラルのダイナミクスとの関係をSe-欠乏ラッ トモデルを用いて研究してきた。Seは生体において 酸化還元制御の重要な役割を果たしており、必須微 量元素の一つである。Se欠乏はグルタチオンパーオ キシダーゼ(GSH-Px)の不全を惹き起こす。Se-欠乏 により体内ではH2O2量が増加して、H2O2による酸 化ストレスを惹き起こす。しかし、これまでの研究 から、致命的なストレスではなくGSH-Pxの際立っ た減少である。SeDモデルラットはGSH-Px がほと んど検出されなくても50週齢以上も生存している。 最終的にはGSH-Pxは他の抗酸化酵素と共同して強 い酸化ストレスを和らげていると考えるに至った。

GSH-Px活性が減少した状態では、強い酸化ストレ スが加えられるとH₂O₂レベルは上昇する。GSH-Px 活性の減少した状態では酸化ストレスは増加する。 言い換えれば、GSH-Pxの不活性化事態は酸化ストレ スを与えない。それゆえ、酸化ストレスのレベルは Se・欠乏モデルラットがストレスにいかに暴露され たかによって決定されると思われる。基礎代謝過程 で産生されるO₂-は、SODによってH₂O₂ とH₂Oに不 均化されるO₂-のようなROSが産生される。それゆ え、Se・欠乏は基礎代謝に基づく弱い慢性的酸化スト レスを与える。一方、Se-欠乏状態におけるH₂O₂産 生はそれに引き続く強い酸化ストレスの引き金にな る。酸化還元系における緩和機構の強さにより、相 対的に弱いストレスは目に見えるシグナルとしては 観測しにくい。 しかし、強い酸化ストレスは組織細胞には致命的で、 酸化還元状態に直接観測できるシグナルを示すこと ができる。さらに、弱い慢性的な酸化ストレスが、 徐々に蓄積されると最終的には加齢、発がん、ある いはその他致命的な疾病につながる。それゆえ、酸 過ストレスのこれら直接目に見えない(観測できな い)要因を見出すことは偶発的な疾病を予防する手 がかりを与えることができよう。

SeD 餌を与える期間によりラットの体内におけ る Fe と Zn 量の分布に及ぼす影響を検討した。SeD 餌で異なる期間飼育したラットの肝、腎臓、脾臓に おける Se, Fe, Zn 量を機器中性子放射化分析法によ り定量した。ラット血液の血漿中の AST,ALT,BUN、 肝ホモジェネート中のビタミン C とビタミン E の 濃度を測定し、Se 欠乏による酸化ストレスにおける ミネラル濃度および、ストレスの期間との関係を検 討した。

【実験】妊娠確定後 15 日のウイスターラットを torula yeast 主体 SeD 餌(Oriental Yeast Co., Ltd.) と Milli-Q システムによる精製した超純水を用いた。 新たに生まれたラットは 4 週間、母ラットともに飼 育した。誕生 4 週間後、離乳し SeD 餌と純水で飼育 した。8 週齢雄性ラットを実験に用いた。SeC ラッ トは 0.1ppmSe のセレン酸ナトリウム含有飲料水以 外は SeD ラットと同じ条件で飼育した。8 週齢雄性 ラットを購入し、正常群として実験に供した。 また、正常雄性 3,4,5,7 週齢ラットを購入し、SeD 餌による Se-欠乏期間がそれぞれ 5,4,3,2,1 週間の飼 育ラットを製作した。購入まで、ラットは CE-2

(CLEA Japan Inc., Tokyo, Japan) で飼育されてお り、これを本報告では正常(Normal)餌とした。ラ ットはネンブタール(Dainabot) (50mg/kg b.w.) 腹 腔内注射により麻酔を施した。血液は大動脈から採 取し、試験管に集めた。全身は氷冷整理食塩水(0.9% NaCl)で潅流し、肝臓、腎臓、脾臓を摘出した。潅 流液を紙でぬぐった後、各々の臓器重量を測定した。 各ラットの臓器はグループ(各群につき5匹)ごと に一つにして混ぜ合わせ4倍量の水でホモジェナイ ズし、-30℃に保ち、その後凍結保存した。凍結試 料は凍結乾燥させ、メノー乳鉢で細粉した。粉末に した試料の約100mgを精秤して石英管に封入した。 標準試料はNBS SRM 1577bを用いた。中性子照射 は日本原子力研究所、JRR-4 Dパイプ(中性子速密 度; 4.3x10¹³ n/cm² s)で1時間照射した。照射試料 は1週間冷却し、半導体検出器と多重波高分析器で y線スペクトルを測定した。スペクトル解析はガウ ス関数で最小二乗して求めた。測定は同一試料につ いて少なくとも3個の平均を求めた。

【結果】 はじめにに餌について分析した。SeD 餌中の Se 量は正常餌の 1/50 である。Se 欠乏餌の Co 濃度は正常餌の 1/30 である。SeD 餌の Mn 濃 度は 1/5 である。Zn, Fe 量は両方の餌で同じレベ ルである。SeD 餌中のビタミン C 量は正常餌の 1/3 である。SeD 餌中のビタミン E 濃度は正常餌の 2.5 倍であった。SeD 餌中のビタミンCおよびEの分 析値はカタログ値と一致している。しかし正常餌 より少なく、一方、SeD 餌中のビタミン E レベル は正常餌よりも高かった。Se 欠乏餌による飼育で は、Se 欠乏餌と正常餌で飼育したラット群の体重 も測定した。SeD'5-8以外の全てのグループは正常 群と有意の差があった。しかし、正常餌のビタミ ンCとEの分析値はCLEA値よりも小さい値であ る。従って、SeD 餌中のビタミン C レベルは正常 餌より少なく、一方、SeD 餌中のビタミン E レベ ルは正常餌よりも高かった。



Fig. 1 Contents of Se in liver, kidney, and spleen for different feeding period with Se-deficient diet.

Fig.1には肝GSH-Px活性と肝臓のSe量と類似 のプロフィールを示した。SeCの肝Se量は正常 の2/3であったが、一方SeC群の肝GSH-Px活 性は正常群レベルに回復した。腎臓のSe量は SeD餌で飼育する期間とともに減少した。すべて のSeD群は腎臓にSeを示したが、SeCラット群 ではSeは検出できなかった。脾臓でのSeはSeD 餌の期間とともに減少したが、減少の割りあいは 少なかった。Se量はSeDラット脾臓においてSe は検出されなかった。SeCラット群は正常群と類 似のSeレベルを示した。Fig.2には各ラット群の 肝臓、腎臓、脾臓のFe量の週齢による変化を示 した。肝臓のFe量はSeD餌による飼育が4週齢 に開始してから8週齢の正常群と比較して減少 した。SeC 群は肝臓においては類似の Fe レベルを 示した。腎臓の Fe レベルは肝臓、脾臓と比べて比 較的低い。SeC と SeD'7-8 群の鉄量は正常群のレ ベルよりも低かった。SeD 群は正常群よりも Fe 量 は高かった。SeD 飼育を7週齢、あるいは4週齢か ら始めたとき脾臓の Fe 量は減少した。一方、SeD 餌による飼育を3週齢あるいはそれより若いときか ら始めると Fe 量は増加した。SeC 群の脾臓におけ る Fe 量は正常群と同じレベルであった。



Fig. 2 Fe contents in liver, kidney, and spleen of each rat group.

Fig.3 には肝臓、腎臓、脾臓における Zn 量を示す。 肝臓における Zn 量は肝臓における Fe 量を類似のパ ターンを示した。4 週齢あるいはそれ以降から SeD 餌の飼育をした場合には肝臓における Zn 量は正常 群より減少した。一方、肝臓の Zn 量は3 週齢ある いはそれ以前から SeD 餌で飼育したときには増加

した。 SeD'7-8 群の腎臓における Zn 量は減少し た、一方、他の群では正常群と比べて増加した。SeC 群における腎臓 Zn の増加は大きく、正常群のほぼ 2倍であった。脾臓のZn量はSeD餌による飼育期 間にはよらなかった。また、各ラット群の血漿にお ける AST, ALT, BUN レベル測定して比較した。SeC 群の AST は正常群とほぼ同じレベルを示した。他の 群は正常群よりわずかに高めではあったが、有意差 は認められなかった。SeC,SeD7-8、SeD'6-7 群の ALT は正常群より小さい値を示したが、有意差は認 められなかった。他の群は正常群より高い値を示し たが、これも正常群との有意差は無かった。SeD と SeD'3-8群は SeC 群との間には有意差があった。 BUN は SeD 餌による飼育の期間とともに増加する 傾向にあった。SeD と SeC 群は正常群と比較して有 意に高い値を示した。



Fig. 3 Zn contents in liver, kidney, and spleen of each rat group.

また、各群の肝臓のビタミン C とビタミン E 量の測 定結果では、SeC と SeD ラット群の肝臓におけるビ タミン C レベルは正常群より有意に低い。他のグル ープのビタミン C レベルは正常群のレベルよりもわ ずかに低いように見られるが、正常群と比較して有 意さはない。SeC,SeD,SeD'3-8 群のビタミン E レベ ルは正常群より有意に低い。他の群のビタミン E レ ベルは正常群よりわずかに低いように見られるが、 有意差はない。

本実験で用いたSeDはいくつかの添加栄養物の tolura yeast主体の餌である。SeDの栄養状態は正常 餌よりは低いように見られる。SeD餌のCo,Mn,Cu 量は正常餌のそれぞれ、3%、20%、50%である。 SeDラット肝臓のCo量は正常群の5%、Co量は餌中 のCo量を反映している。Coの役割はビタミンB12に 対してのみ知られており、ビタミンB12はSeD餌には 推奨値として入れられている(カタログOriental Yeast Co., Ltd. Tokyo, 0.017mg/kg餌)。しかし、SeD ラット肝臓におけるMn量は正常群の 75%であり、 餌中のMn量は正常ラット群の肝臓より 17-60 倍多 い。一方、ラット肝臓のSe,Fe,Znなどのミネラルは、 餌中の量よりも 1.1-3.7 倍に濃縮している。乾燥組 織試料のCu量はわれわれの実験では測定していな いが、これまでの報告から乾燥組織中のCu量 (0.7-1.8mg/kg) は、餌中のCu量(8-11mg/kg) よ り少ない。したがって、餌中のCo, Mn, Cuはおそら く十分か、あるいは推奨値の下限よりは多くなって いる。

正常餌のビタミン量は室温で保存すると分解して 減少することが知られている。正常餌は室温に保存 しておいたが、SeD 餌は飼育に供するまで4℃に保 存しておいた。しかし、両方のビタミン量は正常ラ ット肝臓のそれにくらべて SeD ラット肝臓では少 なかった。他の SeD'群ではビタミンのレベルは正常 群と同レベルであった。このことはビタミン C と E はよく保持され、ビタミン E のほうが慢性的な酸化 ストレスに幾分敏感であることを示す。

SeC 群の 8 週齢の体重は同じ週齢の **SeD** 群と大きな違いはない。 **SeD** と **SeC** の両者の体重は他の

群より有意に少ない。この結果は SeD 欠乏よりむし ろ SeD 餌の低い栄養状態によることを示唆する。さ らに、SeC 群の腎臓は Se と Zn 量に異なった応答を し、高い BUN を示した。SeD 餌に対する無機 Se の添加は腎臓で別の酸化ストレスを生じるであろう。 そのような SeC のバランスを欠いた酸化還元状態 はラットの成長に影響を与えると考えられる。

肝臓、腎臓中の Fe と Zn の変化は SeD にある関 係をもっている。しかし、脾臓中の Fe と Zn は安定 しているようである。短い期間 Se-欠乏に暴露(4 週齢、あるいはそれより SeD 欠乏)すると肝臓で Fe と Zn を消費する。さらに、SeD に1週間暴露す ると脾臓では Fe と Zn が減少する。しかし、6週あ るいはそれよりも早く SeD で飼育すると正常群よ りも脾臓においてわずかに Fe レベルが低い。また、 Zn レベルは正常群よりも少し高い。酸化ストレスは 若い段階において Fe と Zn を消費するようであり、 晩年において蓄積するようである。

【結論】 SeD 餌による飼育開始の週齢はラットの 成長に影響を及ぼす。SeC 群は腎臓で Se と Zn に異 なった応答を示し、高い BUN (血中尿素窒素)値 を示した。SeD 餌に無機 Se を加えると腎臓に別の 酸化ストレスを加えるようである。肝臓と腎臓にお ける Fe 量は Se 欠乏とそれに付随する酸化ストレス に鋭敏である。Se 欠乏に短期間暴露すると肝臓と腎 臓の Fe と Zn の量を減少する傾向にある。

【今後の方針】 抗酸化酵素の一つである Cu,Zn-SODはO₂-を不均化してH₂O₂とO₂に触媒す る。しかし、H₂O₂が多いとCu,Zn-SODとH₂O₂の反 応により・OHが生成する。また、Mn-SODも Cu,Zn-SODと同様にO₂-を不均化してH₂O₂とO₂に 触媒する。細胞質ではCu,Zn-SODが、ミトコンドリ アではMn-SODが多く存在することが知られてい る。Se-欠乏による酸化ストレスが引き起こす細胞レ ベルでのこれらの酵素活性と関係する金属イオン量 の変化はまだ明らかでない。もちろん、Cu²⁺は細 胞外でセルロプラスミンに結合してビタミンC と 同様にラジカル消去に寄与している。逆に、Cu+は Fenton型反応によりH₂O₂と反応して・OHを生じる。 我々のSe-欠乏ラットモデルによるこれまでの実験 では、Se-欠乏では生体に対して深刻な酸化的障害は 与えていないが、Se-欠乏状態におけるCu, Mnの役 割、および細胞レベルでの動態を他の酸化ストレス の指標と併せて説明されるが必要である。

【謝辞】 本研究を進めるにあたり、中性子照射に ご協力を頂いた開放研究室の澤畑浩之氏、川手 稔 氏に深く感謝いたします。本研究では科学研究費補 助金基盤研究(C)(17590040)の一部を使用した。

【成果の公表】

学会誌:

 K. Matsumoto, M. Ariyoshi, S.Terada, A.Okajo, H.Urata, K. Satoh, F. Ushio, M. Tukada, K. Endo, Feeding Period of Selenium-deficient Diet and Response of Redox Relating Minerals *J. Health Sci.*, 12 (2006) (in press).

学会発表:

- 古瀬瑞記、岡城 彩、松本謙一郎、本田智香子、 遠藤和豊、雌雄ラットのセレン欠乏による酸化的 ストレスと生体微量元素の動態、日本化学会第8 4年会(西宮) 平成16年3月
- 2)遠藤和豊、松本謙一郎、宇井伊織、寺田幸代、有 吉真里絵、本田智香子、セレン欠乏による酸化的 ストレス-鉄濃度とセレン欠乏の期間
- 山崎公輔、遠藤和豊、岡城彩、松本謙一郎、本田 智香子、蛭沼利江子、榎本秀一、塚田正道、

マルチトレーサー法と放射化分析法によるラット 胆汁中の微量元素動態、日本農芸化学会年会20 04年度年会(広島) 平成16年3月

- 4) 山崎公輔、遠藤和豊、岡城 彩、松本謙一郎、 本田智香子、塚田正道、 蛭沼利江子、榎本秀一 ラット胆汁中におけるミネラル成分の動態と酸化 的ストレス、第65回分析化学討論会(那覇) 平成 16年5月
- 5) 遠藤和豊、山崎公輔、岡城 彩、松本謙一郎、 本田智香子、塚田正道、 蛭沼利江子、榎本秀一 酸化ストレスにおけるラット胆汁中への微量元素 の排泄速度、 2004放射化学年会 (東京) 平成16年11月
- 6) 佐久間泰亘、岡城 彩、松本謙一郎、松岡圭介、本田智香子、遠藤和豊、セレン欠乏による酸化的ストレスと生体内微量元素の動態解析、日本薬学会第125年会(東京)平成17年3月
- 7) 佐久間泰亘、岡城 彩、松岡圭介、本田智香子、 遠藤和豊、雌雄ラットにおけるセレン欠乏酸化ス トレスと微量元素の解析、2005 日本放射化学会 (金沢) 平成 17 年 9 月
- 8) 岡城 彩、松本智子、西澤美恵子、松岡圭介、 本田智香子、松本謙一郎、遠藤和豊、鉄過剰および高酸素状態における胆汁中 ESR スピンクリア ランスへの影響、2005 日本放射化学会(金沢) 平成17年9月
- 9) 佐久間泰亘、堤 渉、畠山 栄司、松岡圭介、本
 田智香子、遠藤和豊、日本薬学会第126年会(仙
 台) 平成18年3月

「胎児期および成長期における亜鉛欠乏がその後の発育に与える影響(Ⅲ)」

Effects of Zn deficiency during the pregnant and lactating period on growth of mice (III) 矢永誠人、菅沼英夫、石川勝利、野口基子、小木貴憲、梶田良行、衣川信之、上島淳慈、 川島美智子 (静岡大学理学部)

Makoto YANAGA, Hideo SUGANUMA, Katsutoshi ISHIKAWA, Motoko NOGUCHI,

Takanori OGI, Yoshiyuki KAJITA, Nobuyuki KINUGAWA, Junji KAMISHIMA,

Michiko KAWASHIMA (Faculty of Science, Shizuoka University)

(1) はじめに

生体微量元素の一つである亜鉛は、様々な酵素反 応に関与しているため、この亜鉛が欠乏すると、成 長障害、性腺機能低下、味覚・嗅覚障害、皮膚障害、 脱毛、免疫不全、胎児への催奇性などが引き起こさ れることが知られている。我々は、この亜鉛欠乏が 他の微量元素の挙動に与える影響、すなわち、微量 元素間の相互作用について検討してきている。亜鉛 欠乏状態に陥る原因として、遺伝的要因と食生活が 考えられるが、本研究では、食餌中の亜鉛不足に伴 う亜鉛欠乏を対象としている。その手段として、こ れまでは、亜鉛欠乏餌および対照餌(亜鉛添加餌)で 飼育したマウスの各臓器・組織そのものについて、 機器中性子放射化分析法により種々の微量元素の定 量・比較検討を行ってきた。その結果、亜鉛濃度に 関しては、骨やすい臓では、亜鉛欠乏群で有意に低 下していたが、その他の臓器では顕著な濃度低下は 認められなかった。また、コバルト濃度に関しては、 亜鉛欠乏マウスの全ての臓器・組織で増加していた。

本研究では、亜鉛欠乏の影響を受ける肝細胞成分 の特定、亜鉛欠乏と肝細胞の可溶性画分中に含まれ るタンパク量との関連、また、亜鉛欠乏により金属 結合の状態が変化するタンパク質などの金属結合物 質の検索を行うため、肝臓について、より詳細な分 析を行うこととした。また、亜鉛欠乏時において顕 著に亜鉛濃度の低下が認められるすい臓について、 さらに、亜鉛欠乏と性腺機能障害との関連性を調べ るため、精巣についての分析も行うこととした。

(2) 実験

2-1 供試動物および細胞分画

8週齢のICR系のオスマウスを、それぞれ、亜 鉛欠乏群と対照群の2群に分け、亜鉛欠乏群には亜 鉛欠乏餌およびミリポア水を、また、対照群には 対照餌(亜鉛欠乏餌に塩基性炭酸亜鉛を添加した飼料)およびミリポア水を与えて飼育した。なお、各飼料は、(株)日本クレアに調製を依頼したものを使用した。各々のマウスについて、3週間の飼育の後、 エーテル麻酔下において、肝臓、すい臓および精巣を摘出した。摘出したそれらの臓器をHEPES緩衝液中にてホモジナイズし、その後、5回の遠心操作 (50×g7分、1,000×g10分、9,000×g10分、30,000×g 30分、105,000×g65分)により非破壊細胞、核画分、 ミトコンドリア画分、リソソーム画分、ミクロソー ム画分および可溶性画分の6つの画分に分離した。 分離した各画分は、秤量した後に凍結乾燥し、分析 試料とした。なお、すい臓および精巣については、 その大きさが小さいため、8個体分を合わせてホモ ジナイズおよび遠心操作を行って、分析試料とした。

2-2 照射および測定

研究分野

生体試料の放射化分析

凍結乾燥した各画分をポリエチレンで二重封入ま たは三重封入し、照射試料とした。標準試料には、 NIST SRM 1577b Bovine Liver および原子吸光分 析用 Mg 標準溶液の一定量をろ紙上に滴下し乾燥さ せたもののそれぞれを、ポリエチレンで二重封入ま たは三重封入したものを用いた。

熱中性子照射は、JRR-3M または JRR-4 におい て、目的元素に応じて2種類の照射を行った。短寿 命核種により定量する元素については、JRR-3M 放 射化分析用照射設備 (PN-3) または JRR-4 気送管に て 10 秒間または 1 分間の照射を行った。まず、Mg、 Cl および Cu の定量を目的として、照射 2 ~ 10 分後 に高純度 Ge 半導体検出器にて 120~300 秒間の γ 線スペクトロメトリーを行い、次に、Na および Mn の定量のため、1回目の測定から 60~150 分後に、 再度、250~600 秒間の測定を行った。

また、長寿命核種により定量する元素(Fe、Co、

研究施設	 装置
JRR-3	気送照射設備(PN-1, PN-3)
JRR-4	気送管および T パイプ

Zn、Se および Rb)の放射化のために、JRR-3M 気 送照射設備 (PN-1) にて 20 分間の照射または JRR-4 T-パイプにて 30~40 分間の照射を行い、10~60 日 後に 3~48 時間の γ 線測定を行った。

(3) 結果および考察

3-1 肝臓

肝細胞成分中の微量元素の分析結果の一例として、 可溶性画分についての結果を Fig.1 に示した。



Fig. 1 Concentrations of eleven elements (mean \pm SD) in cytosolic fraction of hepatocyte of Zn-def. mice and control ones. Asterisks indicate significant difference (*P<0.01; t-test) from control.

可溶性画分では、亜鉛については対照群に比べ、亜 鉛欠乏群でその濃度が低下していることが分かった。 しかし、他の画分においては両群間の亜鉛濃度に有 意な差は見られなかった。一方、亜鉛以外の元素で 両群間に有意な差を認めることができた元素はコバ ルトのみであった。これは他の画分においても同様 の結果であった。

細胞内に存在する亜鉛の多くは、タンパク質と結 合して存在し、遊離イオンとして存在する量は非常 に少ない。また、実験室レベルにおいては、亜鉛タ ンパク質中の亜鉛は容易に遊離し、または、コバル トなどの他の金属と置換する。さらに、いくつかの 亜鉛酵素に関しては、亜鉛がコバルトと置換した場 合、酵素活性が保たれる、もしくは高くなることが 知られている。このことから、亜鉛が欠乏すること により、タンパク質からの金属元素の遊離や、タン パク質に結合した金属元素の置換という金属タンパ ク質の変化が生じる可能性があり、そのためにタン パク質を多く含む可溶性画分において亜鉛濃度が低 下したと考えられる。

可溶性画分以外ではいずれの細胞成分においても両群間の亜鉛濃度に有意な差が認められなかったの

は、タンパク質に結合している亜鉛とコバルトとの 置換を考えた場合、コバルト濃度と比較して亜鉛濃 度は約 10²倍高いため、亜鉛とコバルトが置換する ことがあっても亜鉛濃度の低下については検知でき なかったこと、一方、コバルト濃度に関しては、も ともとの存在量が低く、また、INAAにおける検出 感度も高いため、その濃度の上昇を容易にとらえる ことができたためと考えられる。

なお、可溶性画分に含まれるタンパク質について SDS-PAGE を行い、両群間のタンパク質バンドを比 較したが、その数や位置に違いは見られなかった。 このことから、亜鉛の欠乏によるタンパク質の消失 や、新たなタンパク質の発現の可能性は低いと考え られた。

3-2 すい臓

すい臓細胞成分中の微量元素濃度の分析結果の一 例として、可溶性画分についての結果をFig. 2に示 した。





この図に見られるように、亜鉛欠乏群では亜鉛濃 度が低下し、コバルトの濃度が増加していた。可溶 性画分以外の画分については、亜鉛濃度はミクロソ ーム画分を除く5画分において、亜鉛欠乏群で対照 群のそれよりも減少していた。そのほかの元素につ いては、有意な差を見ることができなかった。可溶 性画分には多くのタンパク質が存在することから、 可溶性画分中のタンパク質構造に何らかの構造変化 が起こる可能性が示唆された。

可溶性画分中のタンパク質について、SDS-PAGE の結果から亜鉛欠乏群、対照群の両群の間で、バン ドに数や位置に違いは見られなかった。このことか ら、肝臓と同様に、亜鉛欠乏状態でのタンパク質の 消失や新たなタンパク質が発現する可能性は低いと 考えられた。

3-3 精巣

精巣細胞成分中の微量元素の分析結果の一例として、非破壊細胞についての結果を Fig. 3 に示した。



Fig. 3 Concentrations of ten elements (mean \pm SD) in cellular fragments of testicular cells of Zn-def. mice and control ones.

Fig. 3 で、両群の各元素濃度を比較したところ、 亜鉛欠乏群でわずかな亜鉛濃度の低下が認められた。 これは、以前に精巣の組織全体について分析した結 果と一致している。しかしながら、他の核画分、ミ トコンドリア画分、リソソーム画分、ミクロソーム 画分および、可溶性画分についての分析結果を見る と、亜鉛欠乏群で有意にその濃度の低下が認められ る成分はなかった。この原因としては、個体差(8 個体を1 試料として取り扱っているため、試料間の 差というべきかも知れない。)の影響および試料量 (放射能量)の少なさによる標準偏差の拡大が考え られる。また、その他の原因として、亜鉛欠乏マウ スの精巣自体に、わずかに萎縮の傾向が認められた ことがあげられる。すなわち、精巣の萎縮は、亜鉛 などの微量元素の量に変化がない場合、あるいはわ ずかに減少するという場合であっても、臓器1g あ たりの濃度で表すと、相対的な濃度の増加を示すこ とになる。このことが、見かけ上、亜鉛濃度が低下 していない結果を誘導しているのではないかと考え ている。

一方、コバルト濃度に関しては、他の臓器の場合 と同様に、いずれの細胞成分においても、亜鉛欠乏 マウスでその濃度が増加していた。

(4) 研究成果

学会発表

1 小木貴憲、梶田良行、衣川信之、大山拓也、

野口基子、菅沼英夫、矢永誠人、「INAA および PIXE 分析によるマウス臓器・組織中の微量元素 の定量」、2003 日本放射化学会年会・第 47 回放 射化学討論会(2003 年 10 月 泉佐野).

- 2 衣川信之、大山拓也、小木貴憲、梶田良行、 野口基子、菅沼英夫、矢永誠人、「亜鉛欠乏マウ スのすい臓細胞中における微量元素濃度の変化」、 2003 日本放射化学会年会・第47回放射化学討論 会(2003 年 10 月 泉佐野).
- 3 衣川信之、皆吉龍二、小木貴憲、上島淳慈、 石川勝利、野口基子、菅沼英夫、矢永誠人、「亜 鉛欠乏マウスのすい臓細胞中における微量元素濃 度の変化(II)」、2004 日本放射化学会年会・第48 回放射化学討論会(2004 年 10 月 東京).
- 4 上島淳慈、小木貴憲、皆吉龍二、衣川信之、 菅沼英夫、野口基子、石川勝利、矢永誠人、 「亜鉛欠乏マウスの肝細胞成分中における生体微 量元素の定量」、2005 日本放射化学会年会・第 49 回放射化学討論会(2005年9月金沢).
- 5 J. Kamishima, T. Ogi, R. Minayoshi, N. Kinugawa, H. Suganuma, M. Noguchi, K. Ishikawa, M. Yanaga, "Determination of trace elements in hepatocyte of zinc deficient mice by means of INAA", Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry-05 (APSORC-05) (Oct. 2005, Beijing).

Publications

1 J. Kamishima, T. Ogi, R. Minayoshi, N. Kinugawa, H. Suganuma, M. Noguchi, K. Ishikawa, M. Yanaga, "Determination of trace elements in hepatocyte of zinc deficient mice by means of INAA", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* in press.

森林生態系での微量元素および放射性核種の動態

Behavior of trace elements and radioactive nuclides in a forest ecosystem

人間環境大学人間環境学部 片山幸士、長井正博、 京都大学大学院農学研究科 岡田直紀、 放射線医学総合研究所 幸 進、 東京農工大留学生センター 川端良子 京都大学原子炉実験所 高田實彌、 The Division of Human Environment, Univ. of Human Environments Yukio Katayama, Masahiro Nagai Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ. Naoki Okada National Institute of Radiological Sciences Susumu Ko Internat. Student Center, Tokyo Univ. of Agr. and Tech. Yoshiko Kawabata Research Reactor Institute, Kyoto Univ. Jitsuya Takada

緒言

森林は長い歴史を通して、人間の生活と深く関わ り、重要な役割を果たしてきた。酸素の生産はもち ろん、生活するうえで重要なエネルギー源であった 里山をはじめ、奥山では炭焼きが行われ、現代も原 材料としての木材の生産に大きく寄与している。

近年では、森林の持つ浄化機能など環境維持に期 待があつまっている。森林は樹木が密集することに より形成されるが、この樹木はまわりの環境に起こ った変化、すなわち成育についての情報を、さまざ まな形で木の中に記録する。樹木は他の植物に比べ 成育年数が長いこと、年輪により形成年次がわかる ことなどから、樹木年輪を分析することで過去の環 境を知る有効な指標となりうる。

したがって、われわれは樹木に着目し年輪中の微 量元素や放射性核種を定量することによって、過去 に遡って、その成育環境についての情報を得るため の研究を進めてきた。

特に20数年来樹木を中心とした植物試料を、京大 炉(KUR、出力5MW)や立教炉(TRIGA、出力100kW) で熱中性子放射化分析を行ってきた。平成12年度よ り原子力研究所4号炉(JRR-4、出力3MW)の利用を 開始したが、データの継続性を確かめるため標準物 質を照射し感度を比較するとともに精度を調べた。 得られた結果を平成16年に本共同利用研究報 告書としてまとめた。

通常、年輪中の元素濃度や放射能濃度を測定する には、樹木試料を乾燥した後定量し、乾燥質量当た りの濃度を求める。しかし、成育中の樹木すなわち 生材中における元素の分布や挙動を明らかにするこ とも重要である。樹木を構成する元素は、主要元素 である炭素、水素、酸素や、成育に必要な必須元素 である窒素、リン、イオウ、カリウム、マグネシウ ム、塩素、ホウ素、鉄、銅、亜鉛、モリブデン、マ ンガン等である。これらの元素は大気、土壌、降水 等から供給され、炭素は葉から、それ以外の元素お よび水は根から吸収し同化している。

本研究では、樹木の成育環境と樹木に含まれる各 種金属元素濃度の関係を知ることを目的としたが、 生きた状態すなわち生材に含まれる濃度を知ること も重要と考え、含水率を測定し、生材における金属 元素の濃度を求め、その分布を調べた。各元素の定 量には、非破壊で多元素同時分析が可能な熱中性子 放射化分析法を用い、短寿命核種を生成する7元素 (Na、Mg、A1、C1、K、Ca、Mn)について、年輪内に おける分布及び心材化に伴う変化を調べた。

実験

試料

北海道大学和歌山研究林(和歌山県東牟婁郡古座

JRR-4 気送管、 環境科学試料放射化分析

川町平井)で、2003 年 11 月 18 日に採取したスギ (Cryptomeria Japonica D. Don)を分析試料とした。 採取したスギは樹齢 70 年、胸高直径約 24cm で、 その胸高部を 3cm 厚の円盤状に切り出した。切断し た円盤状試料はポリエチレン袋に入れ空気穴を開け、 極力水分の偏りや逃げを防止し研究室に持ち帰り、 外樹皮、内樹皮を剥がした後、木部を5 年輪ごとに 切り分け、分析試料とした。

含水率測定

外樹皮、内樹皮および5年輪ごとに剥がした年輪 約1gを精秤し、あらかじめ乾燥させておいたバイ アルビンに入れた。これらの試料を熱風定温乾燥機 によって105±3℃で1時間乾燥させ、5分間デシケ ーターで放冷し秤量した。外樹皮・内樹皮は8時間 まで1時間おきに秤量し、心材~辺材については6 時間まで1時間おきに秤量した。その後は共に12 時間乾燥させ放冷した後、秤量した。乾燥前には、 あらかじめ乾燥機を暖めておいてから乾燥させた。 <u>放射化分析</u>

含水率を測定した後、全乾状態の試料約 250mgを ポリエチレンフィルムで二重に封入し照射試料とし た。照射は、日本原子力研究開発機構4号炉(JRR-4、 定格出力5MW、熱中性子 4.0×10¹³ n・cm²・sec)の気 送管で 30 秒間照射した。数分間冷却後、200~300 秒間 y 線を測定し、²⁸A1、²⁷Mg、⁴⁹Ca、⁵⁶Mn、³⁸C1など の短寿命核種の計数率を求めた。⁵⁶Mnなどの減衰を 待って約5時間後再度測定し、²⁴Naと⁴²Kの計数率を 求めた。

標準物質として、地質調査所の岩石標準試料 JB1a と JG1a、および、NIST の Apple Leaves、Peach Leaves を用いた。JB1a と JG1a は約 20mg を Apple Leaves、 Peach Leaves は約 200mg をそれぞれ精秤し標準試料 とした。

結果

含水率

試料を 105℃で加熱し1時間ごとの質量変化を見 たが、最初の1時間で質量は急激に減少しほぼ水分 を除くことができた。4 時間目以降は質量にほとん ど変化がなく、5 時間乾燥させれば全量の水分を除 くことができた。

外樹皮、内樹皮および木部は5年輪ごとの含水率 を図1に示す。



図1 スギ樹幹部の含水率

含水率の各部位における平均値は、心材 120%、 白線帯 58%、辺材 220%、内樹皮 110%、外樹皮 38% であり、辺材が最も多くの水分を含んでいた。木部 では白線帯がもっとも水分が少なく、樹皮では外樹 皮より内樹皮の方が多くの水分を含んでいた。

図1より含水率は、針葉樹の特徴と一致しており、 生きた細胞の集まりで活発に活動している辺材では 多くの水を含み、生理機能を失った心材では含水率 が低くなっている。白線帯では心材化に伴い、水を 通す有縁壁孔が閉孔されるため極端に含水率が低く なっている。しかし、順次心材化が進むにつれて水 分の移動が再開されるため、心材部でも 100%を超 える含水率となった。

元素の樹幹内分布

Na, K

図2に Na の濃度を髄から5年輪ごとにプロット した。K も同じように分布を図3に示した。全乾質 量当たりの濃度を〇で、含水率から水を含んだ生材 に対する濃度に換算した値を●で示した。図からわ かるようにNaとKでは異なるパターンとなった。

Na は辺材で形成層に近い部分から白線帯に向け て減少していくが、K は辺材部で濃度が低く大きな 変化は見られない。白線帯から心材にかけて濃度が 急激に上昇し、心材化に伴いKの集積が起こり高濃 度で推移している。このような傾向は過去に乾燥試 料で得た結果と一致する。

Mg, Ca

Mg も Ca も辺材と心材間で濃度に大きな差は認め られないが、心材部の濃度がわずかに高くなった。 未乾燥の水分を含んだ試料の濃度で比較すると明ら かである。白線帯ではいずれの元素も湿質量濃度が 心材に近づくにしたがって高くなった。Mg、Ca とも 樹皮で高濃度となった。特に Ca の内樹皮で顕著であ る。

樹皮と木部間でこのように Mg 濃度、Ca 濃度に差 があるにも関わらず、木部の値が低いことは木部に







樹皮からの汚染がないことの証明となる。 A1

図6にA1の濃度分布を示す。A1は土壌中に固定 されているが、酸性雨により溶出し植物の根に吸収 され、その成長に強い害を与えるといわれている。 欧米では酸性雨による樹木の立ち枯れが起こり、我 が国でも日光や赤城山で立ち枯れが見られる。この 原因の一つと考えられているA1の挙動は注目され るところである。このような観点から木部年輪間の 濃度分布を見ても、外からの影響を受けたと思われ る外樹皮の濃度は高いが、辺材から心材にかけてバ ラツキはあるものの大きな変化は認められない。し たがって、近年の雨の酸性化と木部のA1濃度との関 係は明らかでない。



Mn

重金属元素の一つである Mn の濃度を5年輪ごと に、全乾試料濃度と湿試料濃度を図7に示す。髄か



らの年輪数が 36-40 に相当する試料では明瞭なピー クが認められず濃度を求めることができなかった。 心材部では髄から白線帯にかけて低濃度となり白線 帯では濃度が上昇し辺材部では高い値を保った。こ の分布パターンは過去に得られている結果と一致し た。

C1

図8にC1の濃度分布を示す。全乾試料濃度でみる と髄の近くで高く、心材部から辺材部にわたりバラ ツキはあるが濃度は一定となった。



以上、今回分析したスギは、平均の含水率が心材 で100%を超え、辺材では200%以上という水分を多 く含んでいた。成育中の生木の元素分布は、全乾質 量で得られた樹幹内分布から辺材部の濃度を相対的 に低く見積もれば良く7元素の分布パターンを明ら かにできた。

ここで得た基礎的知見を元に、今後次のように研 究を進めていく。人体に障害をおよぼすおそれのあ るヒ素やアンチモンなどの元素に着目し、これらの 重金属元素で汚染した地域、鉱山や精錬工場跡地が 現在どのような状況にあり周辺の汚染はどのような 状態にあるのかを樹木の年輪分析から解明する。

謝辞

スギ試料を提供していただいた北海道大学和歌山 研究林の野田真人助教授に感謝いたします。また、 JRR-4 で照射や測定のお世話をいただいたスタッフ のみなさまにお礼申し上げます。

炭酸塩標準とサンゴ試料の放射化分析

Instrumental Neutron Activation Analysis of Carbonate Standard and Coral Samples

大出 茂¹、M. M. Hossain¹、A. A. Ramos¹、尾嵜大真²

S. Ohde¹, M. M. M. Hossain¹, A. A. Ramos¹, H. Ozaki²

1琉球大学理学部、2東京大学原子力総合センター

¹Faculty of Science, University of the Ryukyus, ²RCNST, The Univ. of Tokyo

1. はじめに

本研究の目的は、サンゴ骨格(結晶形:アラゴ ナイト、主成分:CaCO₃)中のできるだけ多くの 元素分析から、サンゴが生育していた環境水につ いての情報を得ることである。

平成11年度まで、立教大学原子炉(TRIGA MARK II)を使用し、炭酸塩試料中の微量元素の 放射化分析を行ってきた。平成12年度から14 年度の3年間は、同様の放射化分析を原研炉

(JRR-3、4)を使って、試料重量、照射条件 などを決定する研究を行ってきた。当初、立教炉 の実験と比較して、試料重量を減らし、照射時間 を短くすればよいと考えていた。そして、原子炉 および照射設備によって、最適の照射条件を検討 してきた。また、炭酸塩標準試料(地質調査所が 作成した JLs-1, JDo-1, JCp-1)の放射化分析を 行い、できるだけ多くの元素の定量を行うための 照射条件を決定し、すでに公表されているデータ と比較検討し、炭酸塩標準試料をサンゴの放射化 分析の比較標準として使用するという方法が本 研究で検討された。そのようにして確立した方法 を使って、サンゴ骨格(主成分: CaCO₃)中ので きるだけ多くの元素を定量する。得られたデータ からサンゴが生育していた環境水についての情 報を得ることが、本研究の目的である。そこで、

すでに述べたように、炭酸塩標準を放射化分析の 標準として使って、サンゴ試料中のできるだけ多 くの元素を定量したい。本研究では、試料として は、沖縄、タイ、フィリピンのサンゴ礁で採取し たサンゴ骨格のフッ素の放射化分析をおもに行 った。

2. サンゴ試料

炭酸塩標準として地質調査所が作成した JCp-1(サンゴ)、JLs-1(石灰岩)を使用した。サ ンゴ骨格試料は沖縄(ルカン礁、水釜)、タイ(カ ンカオ島)、フィリピン(セブ島)のサンゴ礁か ら採取し、ミリキュウ水で数回、超音波洗浄し、 乾燥して準備した。

3. 放射化分析

研究分野

サンゴは主成分が炭酸カルシウム(約97%)であ り、⁴⁹Ca および⁴⁷Ca を内部標準としてして使用し、 次の照射、測定条件によって非破壊放射化分析を 行った。PN-3(JRR-3M)照射:サンゴ中のフッソを おもに定量するために、サンゴ試料(粉末または ブロック状)30-50mg をポリ袋に封入、高純度ポ リエチレン照射用キャプセルに1試料入れ、PN-3 気送管で15秒照射、6-7秒間の冷却時間をおき、 キャプセルを開封しないで、ガンマ線スペクトロ

研究施設と装置

JRR-3(PN-3,) 、JRR-4(気送管)

環境化学、海洋地球化学

メーターを用いて 15 秒間測定を行い、F(²⁰F; 1633 keV)とA1(²⁸A1; 1779 keV)を定量した。標 準はフッ化カルシウムを炭酸カルシウムに混合 させて作成した。さらに、30-90分の冷却時間を おき、5分間測定を行い、Na、C1、Mn、Sr、Iが 分析可能であった。気送管(JRR-4)5分照射:サ ンゴ試料(粉末またはブロック状)50-100mg を ポリ袋に封入、照射キャプセルに 5 試料入れ、 気送管で5分照射、1 週間の冷却時間をおきガン マ線スペクトロメーターを用いて 30分間測定を 行い、U(²³⁹Np)を定量した。

4. 結果と考察

炭酸塩標準(JCp-1、JDo-1)をサンゴの放射化 分析の比較標準として使用することが可能かを 検討する目的で、標準試料の分析を表1に示すよ うに10回以上繰り替えし放射化分析した。JCp-1、 .IDo-1のフッ素分析値はそれぞれ、764 ppm、279 ppm である(表 1)。また、放射化分析の信頼性 をチェックする目的で、試料を陽イオン交換樹脂 を使って溶解し、フッ化物イオンをイオンクロマ ト法を使って分析した。さらに、試料を希塩酸に 溶解後、アルフッソンをつかって発色させ、フッ 素を比色分析法によって定量した。表1にその結 果をまとめた。化学分離操作を伴う分析法を使っ たフッ素の分析データは放射化分析によって得 られたデータと比較して少し小さな値を示した。 JCp-1は、石垣島から採取したハマサンゴから作 成されているので、サンゴのフッ素分析用の標準 物質として最適であると思われる。しかし、表1 に示したように、JCp-1 中のフッ素含量を正確に 決定するまでには本研究では至らなかった。今後、 分析回数を増やすなどして、信頼性の高いデータ を得ることによって、JCp-1を放射化分析の標準 試料とするようにしたい。

本研究では、特に、サンゴ中のフッ素含量から、

サンゴが生息していた環境水の化学組成を推定 することを試みた。海水からアラゴナイトへの フッ化物イオンの共沈は次のイオン交換反応式 で起こることが知られている(Ichikuni 1979)。

 $CaCO_3(s) + 2F^{-}(aq) = CaF_2(s) + CO_3^{2-}(aq)$

 $K_{F} = [CaF_{2}] [CO_{3}^{2-}] / [CaCO_{3}] [F^{-}]^{2}$

上式は、海水のフッ化物イオンと炭酸イオンの 比が、炭酸塩に共沈するフッ化物イオン量をコン トロールすることを示している。さらに、海水の 炭酸イオンは、pH と関係する。したがって、海 水の pH および二酸化炭素に関する情報が得られ る可能性がある。そこで、サンゴ殻のフッ素の正 確な定量が重要である。そこで、沖縄(ルカン礁、 水釜)、タイ (カンカオ島)、フィリピン (セブ 島)のサンゴ礁から採取し、準備したサンゴ骨格 試料の放射化分析を行った結果を表2に示す。分 析の信頼性を知る目的で標準試料と同様に、イオ ンクロマトと比色法によるフッ素の分析を行っ た(表2)。また、図2に同一試料のフッ素分析 を放射化分析とイオンクロマトによって行った データをプロットする。直線はデータから引かれ た相関直線であり、かなりのプロットが、破線 (1:1)からわずかに下にずれるものの、おお よそ破線付近にプロットされている。わずかにず れる原因は、放射分析は非破壊による全試料分析 であるが、イオンクロマトは陽イオン交換樹脂に よる炭酸塩溶解とろ過のプロセスを経ているの で試料のロスがあった可能性が考えられる。今後 の検討課題である。

サンゴ試料のフッ素の放射化分析は半減期 11.0秒の²⁰F (1633 keV)のガンマ線ピークを使 って行い、サンゴ中のフッ素を定量した。サン ゴはナトリウムを 0.5-0.6%含有しているので、 ナトリウムの (n, α)反応によって生成する²⁰F の補正が本実験において必要かどうか確かめる ために、炭酸ナトリウム標準(2mg)を同様に放射 化し、ガンマ線分析した結果、ナトリウムに対 する²⁰Fの補正は、この実験条件では必要ないこ とが明らかになった。本研究で用いた放射化分 析の正確さ(再現性)を確かめるために、標準 試料の分析をくり返し行った(表1)。この分析 データの再現性は 5-6%であった。したがって、 JCp-1 をサンゴ試料中フッ素分析のための標準 物質として実用的に使用できるまでにいたって いない。今後、分析法の改良が必要である。

5、今後の方針

本研究は、おもにフッ素の放射化分析につい て行われた。フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など ハロゲン元素の微量分析に関して実用的で最適 な機器分析法は確立しているとは言えない。こ こで示したように放射化分析はそれらの元素の 便利な分析法の1つである。また、陽イオン元 素や遷移元素に関しては、琉球大学に設置され ているICP-MSを使って、放射化分析をおこなっ た同じサンゴ試料について、できるだけ多くの 元素の定量を行う予定である。そして、データ を比較検討し、サンゴが生息していた環境水の 化学組成との関係を考察する予定である。

6、引用文献

- Aizawa S., AkaiwaH. Bull. Chem. Soc. Japan, 68(1995)825
- (2) Ando A. et al., Bull. Geol. Surv. Japan, 41(1990)27
- (3) Ichikuni M. Chem. Geol. 27(1979)207.
- (4) Ichikuni M., Tsurumi M., Anal. Sci., 6(1990) 111
- (5) Ramos A. A. et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 257(2003)441

7、成果の公表

(1) Ohde, S. (2003) Determination of rare earth elements in carbonatites from the Kangankunde mine,

Malawi by neutron activation analysis. Jour. Radioanal. Nuclear Chem., 257, 433-435

(2). Ramos, A. A., Ohde, S., Sirirattanachai, S., Snidvongs, A. (2003) Rapid determination of fluorine in coral skeletons by non-destructive neutron activation analysis using ²⁰F. Jour. Radioanal. Nuclear Chem., 257, 441-444

(3) Ohde, S., Hossain, M. M. M., Ozaki, H., Masuzawa,
T. (2003) Uranium in coral skeletons determined by epithermal neutron activation analysis. Jour. Radioanal. Nuclear Chem., 258, 275-280

(4) Ohde, S., Ramos, A. A., Ozaki, H., Sawahata, H., Okai, T. (2003) Determination of boron in marine carbonates by prompt gamma-ray analysis. Jour. Radioanal. Nuclear Chem., 258, 431-434

(5) Ramos, A. A., Inoue, Y., Ohde, S. (2004) Metal contents in Porites corals: Anthropogenic input of river run-off into a coral reef from urbanized area, Okinawa. Marine Pollution Bulletin, 48, 281-294

(6) Ohde, S. (2004) Instrumental neutron activation analysis of carbonatites from Homa Mountain, Kenya. Jour. Radioanal. Nuclear Chem., 260, 213-218

(7) Ohde, S., Ramos, A. A. (2004) Multielemental determination of fossil corals from Funafuti Atoll by neutron activation analysis. Jour. Radioanal. Nuclear Chem., 261, 473-477

(8) Ohde, S., Hossain, M. M. M. (2004) Effects of CaCO₃ (aragonite) saturation state of seawater on calcification of *Prites* coral. Geochem. Jour., 38, 613-621

(9) Ohde, S., Ramos, A. A., Morse, J. W. (2005) Magnesian calcite overgrowths on calcite seeds from seawater in the presence of humic acid. Geochem. Jour., 39, 197-200

(10) Ramos, A. A., Ohde, S., Hossain, M. M. M., Ozaki, H., Sirirattanachai, S., Apurado, J. L. (2005) Determination of fluoride in coral skeletons by instrumental neutron activation analysis. Jour. Radioanal. Nuclear Chem., 266, 19-29

(11) Hossain, M. M. M., Ohde, S. (2005) Chemical characteristics of pore water in anoxic sediments at Naha Port, Okinawa. Jour. Environmental Chem., 15, 879-888

			•••		
Code	No.	INAA	IC	Spectrophotometry	Literature value
(Materia	1)				
JCp-1		764 ± 41 (18)	759 ± 7 (6)	699 ± 13 (3)	$808 \pm 67 \ (8)^5$
(coral)					
JDo-1		279 ± 18 (11)	249 ± 6 (6)	186 ± 4 (2)	$233 \pm 22 \ (4)^5$
(dolomite	e)				245 ± 9^4
					260^{1}
					$214-260^{2}$

表 1. 炭酸塩標準のフッ素の分析結果 (ppm) (括弧の数値は分析回数)

表2. サンゴ試料のフッ素分析結果 (ppm)

Sample*	Coral genus	Study Site	F, ppm	F, ppm	F, ppm
			INAA	IC	Spec
981101	Porites	Khang Khao	626	594	-
981102	Porites	Khang Khao	780	769	_
981103	Porites	Khang Khao	722	683	_
01031501	Porites	Khang Khao	647	635	_
01031503	Porites	Khang Khao	621	616	-
01031502	Porites	Khang Khao	580	577	_
030405031	<i>Pocillopora</i>	Cebu	582	640	689
030405032	Montipora	Cebu	936	930	810
03040407	Porites	Cebu	792	773	751
03040505	Porites	Cebu	661	692	756
03040302	Montipora	Cebu	907	915	854
03040402	Montipora	Cebu	968	939	777
03040408	Pavona	Cebu	916	918	740
03040404	Porites	Cebu	689	649	656
03040301	Porites	Cebu	832	824	678
03040405	Porites	Cebu	535	559	663
03040403	<i>Pocillopora</i>	Cebu	836	818	750
03040409	Porites	Cebu	964	949	827
03040501	Porites	Cebu	814	797	734
03073101	Porites	Rukan-sho	818	810	-
03073102	Porites	Rukan-sho	946	939	-
03073104	<i>Pocillopora</i>	Rukan-sho	861	843	-
03073105	Porites	Rukan-sho	875	818	-
00081103	Porites	Mizugama	936	949	-
00081201	Porites	Mizugama	776	787	-
00070501	Porites	Mizugama	772	715	-
00070502	Porites	Mizugama	871	859	-
00071601	Porites	Mizugama	810	802	-
00071901	Porites	Mizugama	896	871	_
00071902	Porites	Mizugama	857	863	-
00071903	Porites	Mizugama	899	875	-
00071904	Porites	Mizugama	768	736	-
00070401	Porites	Mizugama	850	837	-
00070402	Porites	Mizugama	880	885	-

*Sample code gives information on sampling date, e.g. 03040501 was collected on 05 April 2003.

-: not determined



図1 サンゴ中のフッ素の放射分析とイオンクロマト法による分析データの比較
「環境y線量推定のための地表試料の放射化分析」

Neutron activation analysis of surface materials for the base of

environmental γ -ray estimation

Divison of Natural Sciences, International Christian University

国際基督教大学教養学部理学科 久保謙哉

放射線量の変化を捉えることを一つの目標とし て環境放射能の測定が各地で継続的に行われている。 われわれは、1999年のJCO臨界事故を契機として、 簡易的ながらNaI(TI)を屋外に設置してy線の空間 線量率を連続的に測定してきた。γ線線量率の変化 をもたらすものは、地殻起源のラドンとその娘核種 濃度の変動である。ラドンの空気中濃度の日変化は、 ラドンが地殻から放出されるために、晴天で風の弱 いときには、明け方に最大値をとるきれいな日周期 変動を示す。また降雨によって空間y線線量率が上 昇することもよく知られている。われわれは、雨量 と空間 y 線線量率の上昇度とのよい相関を示すデー タを蓄積し、雨粒形成時または降下時に雨粒中にラ ドン娘核種が補足されるというモデルで、上昇度を 説明することに成功した^[1]。さらに雷雨時には雨量 だけでは説明できない、さらなる y 線線量率の増加 が観測された。雷を起源とする放射線は、人工衛星 による観測例があり[2]、強電界によって加速された 電子の制動放射線と説明されている。しかし地上で の観測例はなく、また我々の測定結果は、人工衛星 で得られたデータのようにパルス的ではなく有限の 寿命をもつ放射性同位体からの放出を示唆している。 その説明のために、大気中に存在しているラドン娘 核種の化学形についての情報を得ることが重要と考 えている。本研究は、ラドンの放出率と娘核種の化 学形の研究の基礎的データとして、まずわれわれの 観測地点近辺の地表物質のウランとトリウム含有量 を中性子放射化分析によって調べることを目的とし た。土壌試料のウランについては、ICP-MSによる 測定も行われているが、地表の構成が土壌のみでは なく、コンクリートやアスファルト等もあることを 考慮すると、同一の手法で試料を非破壊で測定でき る中性子放射化分析による測定が最良と考えられる。 本研究では、試験的に土壌試料のウランとトリウム の含有量の同時測定を行い、手法の確認と実験条件 の設定等を検討することを目標とし、今回は特定の 科学的結果を得て、議論をすることを目的とはして

いないことを断っておく。今後は本研究の結果をふ まえて、より有効なデータの取得を目指している。

本研究の意図と目的の解説のために、これまでわ れわれが得た空間 y 線線量率についての知見を簡単 に解説する。

 NaI(Tl)シンチレーション検出器による空間γ線 線量率の連続測定。

大学チャペルの鐘楼を利用して、高度の異なる 3 地点(地表から 21.4m、15.7m、9.9m)にNaI(TI)検出 器を置き、エネルギー分別をせずに空間 y 線線量率 の連続測定を行った。その結果、高度 15.7mの検出 器が最もS/Nのよい日変動を示した。これは、ラド ン濃度の変動が地表付近より小さくなるが、逆に地 表からの定常的な y 線の影響が少なくなるために地 表ではなく 15m程度の高度に検出器を設置するこ とが、変動を効率よく観測できるものと考えられた [1]。





図 1. 地上 9.9m に設置した NaI(Tl)検出器の測定データ。6分ご との計数をバックグラウンドを差し引いてプロットしている。 2002 年 5月 17日の降雨時、エラーバーは計数誤差である。

空間線量率については、γ線であれば時間分解能 よく測定することが可能である。測定された降雨時 の空間γ線線量率の例を図1に示す。横軸は時間で あり、縦軸はバックグラウンドを差し引いたγ線係

JRR-4 S-パイプ、地球科学試料放射化分析

原稿はオフセット印刷も行いますので図表とも鮮明な原稿を心掛けて下さい。

数率(Gamma-Ray Rate、GRR)である。ここにみら れる変動は降雨に起因すると考えられる。そこで雨 量と空間γ線線量率上昇との関係について考察した。

雨滴にラドン娘核種が補足されて上空から降下す ることによって地表のGRRが大きくなるとすると、 雨滴形成時あるいは、降下時に捉えられるラドン娘 核種量について、雨滴の体積または雨滴の表面積に 比例するとのモデルを第一次近似とすることができ る。そこで、同時に観測された降水量(Rain Precipitation Rate、RPR)とGRRの関係は以下のよ うになる。ここでは観測されている γ 線源は 214 Pb(半減期 26.9 分で 214 Biに壊変)と 214 Bi(半減期 19.7 分)と考えてよい。するとRPRとGRRの関係は、 RIが表面に吸着している場合として

GRR=(*RPR*)^{2/5}[($C_28\pi g/27\eta$)($\rho_w-\rho_a$)]^{-2/5} $C_1n^{2/5}\sigma_r$ ここで、gは重力加速度 η)は空気の粘性率、 $\rho_w \geq \rho_a$ は それぞれ水と空気の密度、nは単位体積中の雨滴の 数、 σ_r はRIの表面密度となり、また雨滴中に濃度 ρ_r で均一に分散しているとすると、

 $GRR=(RPR)^{3/5}[(C_28\pi g/27\eta)(\rho_w-\rho_a)]^{-3/5}C_1n^{3/5}\rho_r]$ ¥ とすることができる。すなわち、RPRに対してGRR はベキ乗の関係にあり、2/5 乗または 3/5 乗の関係 にあると考えられる。実際にはデータの統計精度は べきを決定することは出来ていないが、ベキを 0.2 から 0.6 の範囲をふることにより、RPRとGRRの相 関を確かめることができた(図 2)^[1]。



図 2. 理学館屋上に設置した NaI(TI)検出器の計数率(GRR)と降 水量(RPR)の 0.45 乗の関係。2002 年 5 月 17 日の降雨時。直線 は回帰直線で、相関係数は 0.94 である。

γ線最率で雨量を推定できるとすると、雨量計維 持点検のコストを考えると、放射線測定器による雨 量推定が現実的なものとなる可能性がある^[1]。

3. 雷による空間γ線線量率の上昇

われわれの連続測定の間に何度かの雷があり、GRR の上昇がみられた。一例を図3に示す。この測定例



図 3. バックグラウンドを差し引いた 30 分毎のγ線計数率。2002 年4月4日で午前1時頃に約30分ほど雷がなったあとのもの。 この測定直前までの降水量は0.5mmで、測定中は降っていない。 曲線は半減期47分の線。

明らかに GRR が大きな値から通常値に数時間かか ってもどっている。これだけの GRR の増加をもた らすためには 10mm/h 以上の降水量が必要だが、こ の測定直前までの降水量は 0.5mm ではあり、また この測定中は雨は降っておらず、GRR の増加が雨に よるラドン娘核種の運搬だけによるものとは非常に 考えにくい。他の環境要因としてはやはり雷が考え られるが、いままで雷による GRR 上昇の原因は解 明されていない。序で述べた人工衛星から観測され た γ 線放出は、時間幅が短く雷電場によって加速さ れた電子の制動放射線でよく説明されるが、図の GRR 上昇は明らかに数十分程度の半減期を持つよ うに見える[3]。

4. 雷雨時の空間γ線線量率の上昇

雨量とGRRの相関を2で得られたものを仮定して、 雷雨時のGRRとRPRを比較するとたとえば図4の ようなデータがえら得る。この図によると、雷が発 生するまでは、降水量を考慮したGRRは実測値と



図 4.2002 年 8 月 2 日の雷雨時の空間 γ 線線量率の上昇。□は任 意単位の降水量。縦軸は空間 γ 線線量率。減衰を補正した降雨に よる上昇を考慮した γ 線計数率を曲線で示す。雷は矢印で示した 時間帯で発生。

よく一致しているが、雷発生後は GRR は降水量だ けでは説明できず、さらに大きな上昇をしている。

以上のことから、雷によって大気中のラドン娘核種 がなんらかの過程によって地表付近に降下するメカ ニズムがあると我々は考えている。その解明のため に、表物質からどのくらいの割合でラドンが放出さ れ、大気中のラドン娘核種の化学形についての情報 を得たいと考えている。空間γ線に寄与するものは ほぼウラン娘核種と考えられるので、地表物質中の ウラン濃度の測定を考えている。

本研究では、本学内で採取した地表試料を4号炉で 中性子照射したのち、開放研のゲルマニウム半導体 検出器でγ線計測し、ウランおよびトリウムの濃度 を測定した。標準物質としては、火山灰 JSAC0411 を用いた。

表 1. 国際基督教大学構内の地表物質中のウランと トリウム濃度。

sample No	U (mg∕kg)	Th (mg∕kg)
1	3.10 ± 0.18	5.90 ± 0.04
2	2.34 ± 0.22	4.70 ± 0.05
3	2.40 ± 0.20	7.89 ± 0.03
4	2.17±0.21	8.72 ± 0.03
5	0.03 ± 13.58	1.89 ± 0.10
6	1.85 ± 0.20	5.69 ± 0.04
7	0.65 ± 0.56	2.43 ± 0.08
8	3.78±0.10	7.57 ± 0.03
9	0.55 ± 0.58	2.48 ± 0.08
10	1.48 ± 0.23	3.12 ± 0.07

ウランが 1~3ppm とおおよそ予想された範囲にあ り、トリウムも同様である。No.5のウラン濃度が極 端に低いのいまのところ確かな原因が不明だが、ピ ークが明瞭に見えていないためと考えられる。

将来的には地表物質からのラドンの放出割合や、ラ ドン娘核種の化学形毎の空気中濃度、それから予想 される雨水への取り込みや雷電場による化学形の変 化などについて検討していく予定である。

 M. B. Greenfield, A. T. Domondon, S. Tsuchiya, and M. Tomiyama, J. Appl. Phys. 93, 5733 (2003).
 G. J. Fishman et al., Science, 264, 1313 (1994).
 M. B. Greenfield, A. T. Domondon, S.I Tsuchiya, K. Kubo, Y. Ikeda, and M. Tomiyama, J. Appl. Phys., 93, 1839 (2003)

平成 17 年度終了課題

一般研究

中性子利用分析(方法·材料)

コンクリート試料の放射化分析 Activation Analysis of Concrete Samples 高エネルギー加速器研究機構放射線科学センター 別所光太郎・松村宏・三浦太一・桝本和義

背景と目的

近年,基礎研究のみならず,医学利用をはじめと する様々な分野で加速器が広く利用されるようにな っている。加速器施設では,加速粒子のビームロス や,試料の照射などにより発生する二次放射線(主 に中性子)により,周囲の機器や構造体が放射化さ れることが知られている。放射化物中の放射性核種 の種類や濃度を評価することは,加速器施設に由来 する放射化物や放射性廃棄物の安全管理とその規制 免除に関する指針を与える上で非常に重要である。

高エネルギー加速器研究機構放射線科学センター では「加速器施設で発生する放射化物の放射性核種 濃度評価法の研究」を重要テーマとして研究を行っ ており、原子力安全委員会においても安全研究の一 環として位置づけられている。これまでに、日本国 内の様々な加速器施設の構造物であるコンクリート 壁や床、遮蔽コンクリートなどの内部に生成された γ線放出核種や³Hの濃度評価を行い、その特徴を明 らかにしてきた。コンクリート中に生成されるγ線 放出核種のうち重要な核種は、60Coや152Eu などの 主に熱中性子捕獲反応で生成される核種であり、生 成される放射性核種の量を予測する上で、熱中性子 補核反応の親核種であるEu や Co の元素濃度を 把握することが重要である。また、既存の加速器施 設においては、コンクリート中の生成放射性核種の 濃度と元素濃度を測定して比放射能を決定すること で、加速器の運転に伴い発生した中性子フルエンス を決定し、運転の履歴やビームロスなどに関する有 用な情報を得ることができる。これまでに、多くの 加速器施設のコンクリート試料について、放射性核 種濃度の深度分布を測定しているが、対応するコン クリート試料の元素組成を正確に把握することで熱 中性子フルエンスの評価が可能となり、加速器施設 間や同一施設内の異なる地点の比較などのより詳細 な議論が可能となる。

JRR-4 を利用する中性子放射化分析は, Eu や Co などの元素に高感度であり, 多種類のコンクリ ート試料を非破壊分析する目的に適しているため, 本研究の濃度分析法として選択した。

本研究では,加速粒子やエネルギーが異なる様々 な加速器施設の複数の地点で採取したコンクリート 試料中の微量金属元素を,中性子放射化分析により 測定した。別に測定した生成放射性核種の濃度と親 核種の元素濃度から熱中性子フルエンスを算出し, 加速器の運転により発生した熱中性子の量や,加速 器室内における空間分布,コンクリート内部におけ る深度分布の特徴について議論した。

研究方法

本研究では,以下の8種類の陽子系および電子系 加速器施設において採取したコンクリート試料につ いて,放射化分析を行った。

<陽子加速器施設>

- ・ 日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロン センター サイクロトロン (陽子 17 MeV)
- 東京大学原子核科学研究センター SF サイクロ トロン(陽子 40 MeV)
- 大阪大学核物理研究センターAVF サイクロトロン(陽子 65 MeV)
- ・ 同 リングサイクロトロン (陽子 400 MeV)
- 高エネルギー加速器研究機構陽子シンクロトロン(陽子 12 GeV)

<電子加速器施設>

- 北海道大学電子ライナック(電子 45 MeV)
- 東北大学原子核理学研究施設電子ライナック (電子 220 MeV)
- 高エネルギー加速器研究機構田無分室電子シン クロトロン(電子 1.3 GeV)

各施設のコンクリート壁や床,遮蔽コンクリート などをコアボーリングにより採取した後,2cm間隔 に切断し,スタンプミルで100メッシュ以下に粉砕 し,分析試料とした。

JRR-4による中性子放射化分析は、各分析試料約 100 mg をポリエチレンチューブに密閉した後、元 素組成が既知の標準岩石と共に照射カプセルに入れ, JRR-4 簡易照射筒 T パイプで 20 分間照射して行っ た。照射後,短寿命核種を減衰させるため 2 週間以 上放置した後,Ge 検出器でγ線スペクトルを測定し, 注目する元素の定量を行った。

また、同一のコンクリート試料(JRR-4 未照射) に関して、Ge検出器により測定した γ線放出核種の 濃度、液体シンチレーション検出器を用いて測定し た³H濃度、加速器質量分析法により測定した ³⁶Cl/³⁵Cl 同位体比なども議論に利用した。

結果と考察

(1)加速器のコンクリート中に生成される放射性 核種の種類

JRR-4 照射後 1 ヶ月以上が経過した後のコンクリ ート試料の γ 線スペクトルには,熱中性子捕獲反応 で生成される⁴⁶Sc, ⁵¹Cr, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ¹⁵²Eu な どの γ 線が検出され,コンクリート中のSc, Cr, Fe, Co, Cs, Eu などが定量できた。本研究で分析を行っ たコンクリート中における各元素濃度は,Sc:5-15 ppm, Cr: 20-60 ppm, Fe:1-5%, Co:5-20 ppm, Cs:1-5 ppm, Eu:0.2-0.9 ppmであり,それぞれ数 倍の範囲内に収まっており,極端に大きな違いは見 られなかった。これらの金属元素のコンクリート中 の含有量は,新たな加速器施設の建設における,生 成放射能の見積もりなどにおいて有用な情報である。

JRR-4における熱中性子照射により生成されたッ 線放出核種は、加速器の運転時に二次的に発生する 熱中性子によっても同様に生成されると考えられる が, 短半減期の⁴⁶Sc (t_{1/2}: 83.8d), ⁵¹Cr (t_{1/2}: 27.7d), ⁵⁹Fe (t_{1/2}:44.5d) などは運転停止後数ヶ月以降は減 衰により検出されなくなるため、加速器の解体や改 造時などに問題となることは少ない。一方, 60Co $(t_{1/2}: 5.27y)$ と¹⁵²Eu $(t_{1/2}: 13.3y)$ はほとんどの加 速器施設のコンクリート中で検出され、134Cs (t1/2: 2.06y) も比較的強い二次中性子が発生する領域の コンクリート中で検出された。これらの熱中性子生 成核種以外にも, 7Be (12 GeV 陽子シンクロトロン でのみ検出)、²²Na、⁵⁴Mn などの高いエネルギーの 中性子により生成される核種も検出された。γ線放 出核種以外に関しても、液体シンチレーション検出 器による³H の定量や,加速器質量分析法による ³⁶Cl などの定量が可能である。

(2) 比放射能の測定による熱中性子フルエンスの 評価

⁶⁰Co や ¹⁵²Eu などの生成放射濃度と,中性子放 射化分析により決定した親核種の元素濃度を利用し て、加速器の運転中にコンクリートに暴露された熱 中性子の積算量(フルエンス)とその分布を見積も った。加速器の運転開始からサンプリングまでの期 間における⁶⁰Co や ¹⁵²Euの放射能減衰は無視でき ないため、中性子フルエンスの計算には加速器の運 転履歴を仮定する必要があるが、ここでは最も単純 なモデルとして、加速器は運転開始から停止まで連 続して運転し、一定のエネルギー分布とフラックス の中性子線がコンクリートに照射され続けていたと いうケースを仮定して評価を行った。この条件にお いては、熱中性子フルエンス(*Φ*) は、(1) 式で与え られる。

$$\Phi = \frac{3.15 \times 10^7 A_0 T_0}{N \sigma} / \{ 1 - \exp(-0.693 \frac{T_0}{T_{1/2}}) \}$$
(1)

 A_0 : 生成放射性核種の放射能濃度 (Bq/g) N: 親核種の濃度 (atom/g) $T_{1/2}$: 生成放射性核種の半減期 σ : 核種生成反応の断面積 (barn) T_0 : 加速器の運転時間

加速エネルギーが 100 MeV 以下の3種類の陽子加 速器のコンクリート壁の内部に生成された ⁶⁰Co お よび ¹⁵²Eu 濃度と,中性子放射化分析により求めた 各試料中の Co および Eu 濃度から熱中性子フル エンスを算出した。これらの値を,加速器質量分析 法による ³⁶Cl/³⁵Cl 同位体比を利用して (2) 式によ り求めた熱中性子フルエンスの値と共に,各深度ご とに比較した結果を **Fig.1** に示す。

$$\boldsymbol{\varPhi} = \frac{\left(\frac{36\text{Cl}/35\text{Cl}}{\sigma}\right)}{\sigma} \tag{2}$$

ここで, ⁵⁹Co(n,γ)⁶⁰Co,¹⁵¹Eu(n,γ)¹⁵²Eu, ³⁵Cl(n,γ)³⁶Cl の反応断面積はそれぞれ 37.2 barn, 5900 barn, 43.6 barn とした。

いずれのプロットにおいても、3 種類の核反応か ら求めた熱中性子フルエンスの値はよく一致してお り、このエネルギー領域の陽子加速器の評価におい ては、いずれの核反応を利用した場合も適切な評価 が行えていることが分かった。3 種類のコンクリー ト中における熱中性子フルエンスの分布は、表面よ りも 5-15cm 程度の深度で最大値を示したが、こ の特徴は、加速粒子のビームロスなどにより発生す る高エネルギー成分を多く含む二次中性子がコンク リート内部で熱中性子に変化するためである。

(3) コンクリート中における熱中性子フルエンス の分布

Fig.2 には、¹⁵²Eu の比放射能から求めた熱中性 子フルエンスの深度分布を、加速エネルギーの異な る陽子加速施設(a) および電子加速器施設(b) に関して比較した結果を示す。

陽子加速器施設においては,加速エネルギーが 17 MeV から 40 MeV, 65 MeV と増大すると,熱中性 フルエンスが最大値を示す深度もエネルギーと共に 大きくなる傾向が観察された。この傾向は,加速エ ネルギーが高い加速器では発生する二次中性子のエ ネルギーも高くなるため,二次中性子が減速されて 熱中性子に変化するまでに長い距離のコンクリート 層を通過する必要があると考えれば説明可能である。 加速エネルギーが 400 MeV および 12 GeV の高 エネルギー陽子加速器では,熱中性子フルエンスの 極大が不明瞭になると共に,深い領域まで熱中性子 が到達する傾向が見られた。これらの特徴は,高エ ネルギー陽子加速器施設では,ビームロスにより発 生する二次中性子も高エネルギーの成分を多く含む 特徴を反映したものと考えられる。

電子加速器においては、ビームロス地点で発生す る制動放射線、制動放射線による光核反応で放出さ れる中性子,および熱中性子がビームラインの周り の機器やコンクリートを放射化し、152Eu は主に熱 中性子により生成される。北海道大学 45 MeV 電 子リニアックは中性子発生装置としても利用されて いる施設であり、中性子発生ターゲットからの中性 子は炭素製の減速材を通過した後にコンクリート壁 に到達するため、コンクリート表面における熱中性 子や熱外中性子の割合が元々高いと予想される。同 施設の深度分布において、コンクリート内部におけ るビルドアップが観測されなかった理由は、この効 果のためと考えられる。また、220 MeV の電子リ ニアックおよび 1.3 GeV の電子シンクロトロンで は、最大の熱中性子フルエンスを示す深度や熱中性 子フルエンスの減衰距離が、数十 MeV の陽子加速 器と比較的近い値を示した。この特徴は、これらの 電子加速器施設のビームロス地点で発生する中性子 が、100 MeV 以下の陽子加速器施設のビームロス 地点で発生する二次中性子と類似したエネルギー分 布を持つことを示していると推定される。

今後の展望

本研究により,国内の加速器施設で利用されてい る代表的なコンクリート材料中に含まれる元素のう ち,熱中性子により放射性核種を生成する核種の濃 度領域が明らかになった。また,加速器施設のコン クリート中における熱中性子の分布が,加速粒子の 種類やエネルギーに依存して異なった特徴を持つこ とが分かった。これらの知見は,今後の加速器施設 の放射線安全設計,および放射化物や放射性廃棄物 の安全管理とその規制免除に関する指針を検討する 上で重要である。

さらに、これまでに得られた知見をより定量的に 説明できるようにするためには、照射される放射線 の種類や強度、エネルギー分布がより詳細に解析可 能な場において同様の実験を行い、コンクリート中 の生成核種の濃度と元素分析を行うことにより、さ らに質の高い結果を得ることが求められる。



Fig. 1. Thermal neutron fluences estimated with the specific radioactivities of 60 Co (\bigcirc) and 152 Eu (\bigcirc) and 36 Cl / 35 Cl isotope ratio (\blacksquare) in the concrete walls of medium-energy cyclotrons.: Typical acceleration energy of proton : (a) 17 MeV (Cyclotron at the Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association) (b) 40 MeV (SF-cyclotron at the Center for Nuclear Study, the University of Tokyo, (c) 65 MeV (AVF cyclotron at the Research Center for Nuclear Physics, Osaka University.



Fig. 2. Thermal neutron fluences estimated with the specific radioactivities of ¹⁵²Eu in the concrete walls of (a) proton accelerator facilities and (b) electron accelerator facilities.

投稿論文

- Q. Wang, K. Masumoto, K. Bessho, H. Matsumura, T. Miura, T. Shibata,"Tritium activity induced in the accelerator building and its correlation to radioactivity of g-nuclides", J. Radioanal. Nucl. Chem. 262(2004) 587-592.
- 2) K. Bessho, H. Matsumura, T. Miura, Q. Wang, K. Masumoto, T. Matsuhiro, Y. Nagashima, R. Seki, T. Takahashi, K. Sasa, and K. Sueki, "AMS Analysis of ³⁶Cl Induced in Concrete of Accelerator Facilities", Radiochim. Acta in press.
- 3) K. Bessho, H. Matsumura, T. Miura, Q. Wang, K. Masumoto, H. Hagura, Y. Nagashima, R. Seki, T. Takahashi, K. Sasa, K. Sueki. Т. Matsuhiro, Tosaki. Y. "Estimation of thermal neutron fluences in the concrete of proton accelerator facilities from ³⁶Cl production", Nucl. Instr. Meth. B, to be published.

科学研究費補助金研究成果報告集

 1) 基盤研究(B)(2)14380240「加速器施設で発生 する放射化物の放射性核種濃度評価法の研 究」研究成果報告集(平成17年3月)

国際会議

- K. Bessho, H. Matsumura, T. Miura, Q. Wang, K. Masumoto, T. Matsuhiro, Y. Nagashima, R. Seki, T. Takahashi, K. Sasa, and K. Sueki, "AMS Analysis of ³⁶Cl Induced in Concrete of Accelerator Facilities", Sixth International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC6), 29 August to 3 September 2004, Aachen, Germany
- K. Bessho, H. Matsumura, T. Miura, Q. Wang, K. Masumoto, H. Hagura, Y. Nagashima, R. Seki, T. Takahashi, K. Sasa, K. Sueki, T. Matsuhiro, Y. Tosaki, "Estimation of thermal neutron fluences in

various accelerator facilities by using ³⁶Cl AMS", The 10th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry (AMS-10), 5-10 September, 2005, the University of California at Berkeley, USA

3) Q. Wang , K. Masumoto , K. Bessho, H. Matsumura, T. Miura and T. Shibata "Evaluation of Radioactivity in the Concrete Samples from Several Accelerator Facilities", Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC-05), 17-21 October 2005, Beijing, China

国内学会

 「加速器施設のコンクリート中に生成される ³⁶Clの加速器質量分析 -各種加速器施設のコン クリート中における熱中性子フルエンスの深 度分布」,別所光太郎,松村,三浦太一,Wang Qingbin,桝本和義,羽倉洋行,長島泰夫,関 李紀,笹公和,高橋努,戸崎裕貴,末木啓介, 第8回 AMS シンポジウム(筑波大学,2006年 1月27-28日)

「放射性金属フラーレンの合成と応用」 Synthesis and Application of Radio-Metallofullerenes 筑波大学大学院数理物質科学研究科化学専攻

末木啓介、秋山和彦、遠藤祐希子、岩井雄

1. 研究の目的と意義

金属フラーレンの内包元素を中性子放射化し合成 した放射性トレーサーを用いて研究を進め、内包金 属の違いによる性質の違いや全く新しい内包金属を 持つ金属フラーレンの探索と合成に成功してきた。 本研究では放射性同位体を内包する金属フラーレン に特に注目して従来進めてきた放射化による放射性 金属フラーレンを用いた研究を進めるとともに、 ⁷⁵Se, ¹¹¹Inなどの通常のアーク放電法などでは合成 されていなが様々な応用が可能な核種を反跳法など でフラーレン内に導入することを検討する。また、 応用においては水溶性の金属フラーレンの導入が不 可避であるのでこれらの分子の簡便な合成法なども 検討する。放射性金属フラーレンの応用として、そ の分子の球状の形状などから期待されている抗原抗 体反応の抑制物質としての応用や、水溶性Gdフラー レンのようなMRIの増感剤への応用などが注目され ている。これらの実際の応用への広がりにおいて、 放射性金属フラーレンをより利用しやすくするため には無担体で合成することや、シンチカメラ用の核 種を内包させることが重要であると考えている。

2. Hf フラーレンの HPLC 溶離挙動

前回の課題の継続研究として、我々のグループが 最初に存在を確認したHf内包フラーレンについて2 段階のHPLCカラム分離を行って得られた試料を

JRR3 PN、JRR4 T パイプ、放射化学

LD-TOF分析し、新たにHf₂C₈₂とHf₃C₈₂の2種類のHfフ ラーレンを確認した。これらと以前から合成されて いたHf₂C₈₀(構造がHf₂C₂@C₇₈)について、中性子放射 化して得られた¹⁸¹Hfを内包させてトレーサーとし、 同時に共存する空のフラーレン存在下でも極微量で 4種類のフラーレン分離用に開発されたHPLC固定相 への溶離挙動を調べた。これによってマクロ量集め ることが困難なHfフラーレンの持つ電子状態などの 情報を得ることを試みた。

4 種類の固定相の内、5PBB (Nacalai tesque社製) の分離作用はπ-π相互作用に起因するとされてい る。その溶離時間はフラーレンのケージ上のπ電子 数と関係していると考えられる。新たに見出した Hf₂C₈₂とHf₃C₈₂は全く同じ溶離時間に溶出することが 分かった。これに対して、Buckyprep (Nacalai tesque 社製)とBuckyprep-M (Nacalai tesque社製) は金属 フラーレンの異性体分離に異なる溶離挙動を示すこ とを目的に作られた固定相であるが、図1にはそれ ぞれの溶離曲線を示す。得られた溶出位置は Buckyprep-MではHf₂C₈₂がHf₃C₈₂よりも僅かに早く溶 出する。しかし、BuckyprepではHf₂C₈₂がHf₃C₈₂よりか なり遅れて溶出する。固定相により溶出の順番が大 きく変わることは大いに興味がもたれるが、それぞ れの固定相との相互作用がまだ明確ではないので他 の金属フラーレン(La, Smなど)との相対的な違い を議論することによってHfフラーレンの電子状態を

検討する。

5PBBでの溶出位置は空のC₈₈とC₉₀の間に位置して おり、もしC₈₂にHfが2個又は3個内包していると仮 定すると内包金属群から電子が合計で6から8個移 動していると考えられる。ただし、現在複数の金属 が内包されている場合に一緒にC₂が内包されている 例が多く現われているのでこれらからの情報と比較 を行う必要がある。



Fig. 1. The elution curves of the radioactive Hf fullerenes. a) Buckyprep, b) Buckyprep-M

Buckyprepは固定相にピレンが用いられていて固 定相自身は双極子を持たない。従って、Buckyprep の溶離ではフラーレン分子自身が持つ双極子モーメ ントの大きさを強く反映していると考えられる。 5PBBで同じ溶離位置であった2つの分子はこの固定 相で大きく異なる性質を示したことはそれぞれの分 子が持つ双極子モーメントが大きく異なると考えら れる。特にHf₂C₈₂は大変大きな溶離時間を持つ、この ような例は今までにLa₂@C₈₀とTh@C₈₄が挙げられるが それらよりもかなり遅く溶出している特長を持って いる。電荷移動が多い性質とあわせてかなり奇妙な 性質を持つ分子である可能性が示される。今後は Hf₂C₂@C₇₈と併せて合成量の増加による構造の決定と 他の分光法による分子の状態の研究を進める必要が ある。

3. Sm@C82の可溶性分子の合成

Smフラーレンを含む粗抽出物を原子炉で熱中性 子照射した。照射後、粗抽出物をトルエンに溶かし てHPLC(固定相:Buckyprep,展開液:トルエン)で 展開し、¹⁵³Smを含むSm@Cs2を分取した。分取した ¹⁵³Sm@Cs2と担体としてC60を含むトルエンを用意 し、飽和KOH水溶液と10% TBAHを加える方法で 水酸基をたくさん付加した可溶性の分子を合成した。 精製にはサイズ排除ゲルクロマトカラム(固定 相:Sephadex G-25,展開液:蒸留水)で展開し、 Sm@Cs2(OH)nを分取した。これらの合成過程につい て¹⁵³Smからのγ線をGe半導体検出器で測定し定量 した収率を求めた。振とう時間を変えてトルエン相 とアルカリ水溶液相をそれぞれ取り出しPTFEフィ ルターに通して各相でのトレーサー量の変化を調べ、 反応の進行について検討した。

放射化をフラーレン誘導体の合成前と後で行い放 射線照射の影響を検討した。合成したフラーレン誘 導体Sm@Cs2(OH)nをそれだけの試料と、担体として C60(OH)mを多量に含む混合試料の2種類を用意し 原子炉で照射時間を変えて中性子放射化した。照射 後、蒸留水で溶解し、サイズ排除ゲルクロマトカラ ムで展開し、¹⁵³Sm@Cs2(OH)nの収率を調べた。

誘導体合成において、8時間の振とう後8割以上 が沈殿物(こげ茶色)として存在した。沈殿物を蒸 留水で溶解してサイズ排除ゲルクロマトカラムで展 開し¹⁵³Smの溶離曲線(図2左)を得た。同様な方 法で合成したC60(OH)mはIRスペクトルから精製さ れたことが確認でき、Sm@Cs2(OH)nもまた同様に精 製できていると考えている。カラムによる展開で得 られたSm@Cs2(OH)nの収率は全体で約 60%とであ った。カラムで展開するとSmが減少しているため、 溶出せずにカラム上に残っている化合物が存在して いることが示唆された。そこでカラムに 1M HCl水 溶液を展開したところ、溶離液にSmの存在を確認す ることが出来た (図 2 右)。溶出位置からSm³⁺イオ ンの可能性が示された。これは、Sm@Cs2から Sm@Cs2(OH)nを合成する過程で、ケージからSmが 放出されてカラムを通したときに水酸化物としてカ ラム上部に留まり 1M塩酸で流しだされたことを示 唆する。このケージからの放出には水酸基が付加し て行く段階でフラーレンケージに金属が出入りでき る穴の存在を示唆する。



Fig. 2. Elution curves of ¹⁵³Sm radioactivities in water soluble sample with KOH aq and TBAH as a phase transfer catalyst using Sephadex G-25. Elution curves observed by measuring γ -ray counts in each fraction by an HPGe detector (circle) and a pH-test paper (square).

振とう時間によるトルエン相とKOH水溶液相の、Sm の存在度の変化を調べた(図3)。トルエン相は振と う時間に反比例して減少しており、振とう開始後 5 分で 3%まで減少していた。このことから、トルエ ン相に溶解しているSm@C₈₂は短時間のうちにトルエ ンに不溶な分子に変わることが分かった。一方、KOH 水溶液相は振とう開始後 60 分までは増加するが、そ の後は 8 時間まで約 10%で一定であった。今回の合 成条件では約 80 %がトルエン相にも強アルカリ水溶 液相にも不要な成分となった。



Fig. 3. Activity ratios of ¹⁵³Sm radioactivities in KOH and toluene phases as a function of reaction time.

Sm@C₈₂(OH)_nの中性子照射を行った。照射時間を 変えてそれぞれの試料の¹⁵³Sm@C₈₂(OH)_nの収率を 求めたところ、Sm@C₈₂(OH)_nのみの試料は収率 5~ 15%、C₆₀(OH)_mを多量に含むSm@C₈₂(OH)_nの混合 試料は収率 65~88%となった。照射時間を変えるこ とによる¹⁵³Sm@C₈₂(OH)_nの収率に顕著な変化はな かったが、C₆₀(OH)_mが多量に共存している状態で照 射すると収率が向上するという、興味深い結果が得 られた。フラレノールが放射線のラジカル反応のス カベンジャーとしての役割を果たすことが報告され ているが、今回の結果からも照射時間にあまり依存 しないことと多量なフラレノールの存在で生き残り が多く観測されたことからも原子炉中の中性子およ びガンマ線場においてフラレノールがラジカル反応 を押さえて物理的な破壊以外は化合物を守った可能 性が示された。

4. 第3周期の新規金属フラーレンの合成

金属内包フラーレンは、種々の金属原子について その生成・単離が報告されている。しかし、5族以 降の遷移金属元素を内包したフラーレンはほとんど 報告されていない。そこで本研究では、8族元素の 鉄(26Fe)と9族元素のコバルト(27Co)を内包し たフラーレンの生成を試みた。Hfなどの遷移金属原 子内包フラーレンは、希土類金属原子内包フラーレ ンなどに比べ低収率であることが報告されており、 Fe, Coの場合も同様であると予想される。そのため、 生成物の分析手法として、金属原子に対して検出感 度の高い放射化分析を用いた。

原子数比が異なる5種類の炭素/鉄又はコバル ト混合ロッドを作製し、アーク放電法(0.03MPa He, 60-70A)によりフラーレン類を含むススを合成し た。ススは回収後o-ジクロロベンゼンを加え5時間 加熱還流し、ろ別後エバポレーターで溶媒を除いて 粗抽出物を得た。原料の原子数比の違いによる粗抽 出物に含まれるFe, Coの量を放射化分析によって求 め、各比率の生成効率を検討した。また、粗抽出物 の放射化分析でFe, Co含有量の多かった原子数比の 各粗抽出物をHPLC(固定相:5PBB,展開液:CS₂, 流速:2ml/min, UV:450nm)で展開し溶出して くる溶出液を分画して、各分画試料は放射化分析で Fe, Coの定量を行い、Fe, Co元素の溶離挙動を調べ た。放射化分析でFe, Co含有量の多かった分画試料 推定を試みた。

放射化分析で求めた各原子数比での粗抽出物中の Fe濃度は1:40 で最大を与えた。HPLC展開して得られ た各分画試料中のFeの量を見るとすべての分画に分 散している。(図4) その中でも6,7番の試料でFe の量が多く見受けられた。LD-TOF質量分析の結果で も6番の試料中にC₈₄,C₈₆,C₈₈の空フラーレンと一緒 にFe₂C₇₆と質量分布が一致する成分の存在が確認さ れた。他の試料中にも鉄が内包されていると思われ るピークが見つけ出されたが、どれもが鉄2個入り のものであり。1個入りの内包フラーレンの存在は 確認できなかった。



Fig. 4. The elution curves of Fe crude sample. 5PBB column, CS_2 as eluent. Solid curve observed by on-line monitoring with UV absorbance at 400nm, and closed circles were Fe concentration of each fractions (collection time is one minute) using by NAA.

各比率の粗抽出物中に含まれるCoの割合はC:Co = 20:1 及び 320:1 の場合が最も多く、1.1~1.2× 10⁻³%となり、最も割合の少ない 40:1 と比べると 約5倍となった。原子数比と生成効率との間に依存 性はみられなかった。また、Co濃度が1番大きい場 合でも、Feで報告された粗抽出物中の金属濃度に比 べてその量は約1/7と小さかった。

5PBB カラムによる HPLC クロマトグラム、及び放 射化分析から得られた Co 元素のクロマトグラムを 図に示す。クロマトグラムでピークがみられた分画 試料について LD-TOF 質量分析を試みたが、Co 内包フラーレンに由来するピークは確認できなかっ た。



Fig. 5. The elution curves of Co crude sample. 5PBB column, CS_2 as eluent. Solid curve observed by on-line monitoring with UV absorbance at 400nm, and closed circles were Co concentration of each fractions (collection time is one minute) using by NAA.

今までにあまり試みられていなかった第3周期 の元素として Fe、Co フラーレンの合成を試みたが どちらも予想に反しない程度でその生成量は低い ことが分かった。Fe よりも Co の生成量がかなり少 なくなる傾向が見られマルチトレーサー法によっ て調べられた周期表上の族と生成量の関係が成り 立っていることを示唆している。今後は Cr などの より2族、3族に近い系で試みる必要がある。

5. 反跳法による内包フラーレンの合成

金属フラーレンの放射化の逆反応として、中性子 捕獲反応で生成した放射性同位体、⁷⁴Se(n, γ)⁷⁵Seと ⁷⁵As(n, γ)⁷⁶As、即発 γ 放出による反跳現象による C₆₀への打ち込みによる⁷⁵Se@C₆₀、⁷⁶As@C₆₀の合成 を試みた。Ohtsukiらによって報告されている加速 器を用いた場合との比較を行った。

C₆₀と二酸化セレン、三酸化二ヒ素を混合した試料を作成し原研JRR4で1分間の照射を行った。こ

の試料をのジクロロベンゼンで溶解してろ過した 後、固定相 5PBB、展開液のジクロロベンゼンを用 いて展開し1分毎に分画してGe半導体検出器で測 定しラジオクロマトグラフを得た。どちらの系につ いてもCeoより溶出時間が早いところに放射能が最 も強く溶出した。これは原料である二酸化セレン、 三酸化二ヒ素に起因する放射能である。75Se@Ceo, 76As@Ceoと考えられる放射能のピークは観測でき ていない。

報告されている加速器で得られた収率と大きな 差が存在することが分かった。この原因が反跳エネ ルギーに関係するのかは試料の調整法などを含め て別途検討が必要である。

6. 成果の公表

学術誌

K. Sueki, K. Akiyama, Y. L. Zhao, I. Ito, Y. Ohkubo, K. Kikuchi, M. Katada, H. Nakahara; "Systematic study of lathanoid endohedral metallofullerenes; Production yields, HPLC retention time and reactor irradiation effects" *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 255 (2003) 159-164.
 K. Akiyama, K. Sueki, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, T. Yaita, Y. Nagama, K. Kikuchi, M. Katada, H. Nakahara; "Production and characterization of actinide metallofullerenes" *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 255 (2003) 155-158.

学会発表

1. K. Sueki, Y. Iwai, "Synthesis of radio -metallofullerenols" APSORC2005, Beijing, Oct. 2006.

 Y. Endo, K. Sueki, K. Akiyama, "Characterization of New Hf metallofullerenes" PACIFICHEM 2005, Honolulu, Dec. 2005.

金属材料及び環境資料における微量元素分析の標準化に関する研究

Development of neutron activation analysis for ultra-trace elements in metals materials and environmental materials

岡田往子、平井昭司 : Yukiko Okada, Shoji Hirai
 武蔵工業大学 工学部: Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology

1. はじめに

文化財鉄関連資料に関する自然科学的調査 研究が注目を浴び、多くの成果が挙げられている が、考古学遺物全体を考えるとその調査対象はま だほんの一部である。従来から、我々は機器中性 子放射化分析法を用いて、高純度鉄標準物質中の 微量元素分析において信頼性の高い分析を行っ てきた。さらに文化財鉄関連資料の鉄器中のヒ素 (As)とアンチモン(Sb)の定量を行い、そ の濃度比から鉄器を生産した鉄原料の産地推定 を可能した。また、他の多くの微量元素を分析す ることで、鉄の錆化に伴う微量元素の挙動を明ら かにした。

機器中性子放射化分析法を用い、文化財鉄関連 資料中の微量元素を定量することを目的として いる。鉄器の産地推定をAsとSb濃度比で可能 にしたが、鉄器試料は非常に貴重である。そのた め、製鉄遺跡の採掘の際に出土する鉄滓に含有し ているチタン(Ti)とバナジウム(V)の濃度 比から産地解明をする。また、一連の製鉄関連物 質を分析することで、鉄製錬過程で出た鉄滓かそ の後の精錬や鍛冶によって出てきた鉄滓なのか を判断でき、その製鉄遺跡の性格や当時の技術を 特定することができると考えられる。さらに、鉄 器中のAsとSbの分析データを増やすことで、 産地推定を裏付けるデータの集積を行う。このこ とは鉄の流通経路と歴史の解明に繋がると考え られる。また、鉄器の鉄部と錆部の微量元素を比 較し、環境中の微量元素の影響を明らかにするこ とが出来ると考えられる。

Facilities and Instruments Research field

2. 復元たたら

2003年11月1日~2日に福島県文化財センタ ー白河館『まほろん』において、「鉄作り」イベン トが行われた。ここでは、砂鉄を原料として平安 時代の炉形の大きさを復元したたたら炉を操業 し、鉄作りが行われた。本研究報告は、この鉄製 錬過程において生産された鉄塊及びスラグ中の 含有元素濃度から製錬過程を評価した。

たたら炉(炉幅:60cm、炉長:110cm、炉高: 110cm)は、大船迫A遺跡・15 号製鉄炉を元に復元 したものである。原料には砂鉄(福島県西白河郡大 信村隈戸川産)、燃料には木炭を用い、空気供給に 踏み鞴を使用して操業を行った。総計、砂鉄: 132.3kgと木炭:279.1kgを投入して、鉄:34.0kg および鉄滓:60.2kgが生成された。

2. 分析試料

本たたら炉により製鉄の操業を行い、そこから 分析資料を採取した。分析試料は、手動ダイヤモ ンドカッターを使用して鉄塊の金属部を切削し た。砂鉄及びスラグ試料は約数gの試料をメノウ 製乳鉢により粉砕(100 µ m 以下)・均質化したも のを採取した。鉄塊(特大)は炉の底部分にあった もので、黒色部と光沢部よりそれぞれ試料採取を 行った。また、本操業とは別に、刀匠藤安将平氏 が同一砂鉄を原料に鉄作りした鉄塊も分析試料 (藤安)とした。

 分析法 機器中性子放射化分析法

JRR-4(PN,TA) Neutron activation analysis

分析試料の中性子照射には日本原子力研究所 のJRR-4 の研究用原子炉を使用した。注目する核 種の半減期により、気送管(PN)1分照射とTAパ イプ6時間照射を行った。PN照射では2分から15 分の冷却期間の後、400秒間測定をした。TA照射 では2日から3日の冷却期間の後、1200秒間の測 定を行い、その後8日から11日間の後、20000秒 の測定をおこなった。放射化した試料のγ線測定 は、高純度Ge検出器と 4096 チャンネル波高分析 器からなるγ線スペクトロメトリーにより行い、 解析は、本研究室で開発したGAMA03 プログラムで 解析した。放射化分析に使用した試料は、砂鉄、 スラグ 5、スラグ 8、鉄塊A を選んだ。分析に使 用した試料量は、砂鉄(79.7mg)、スラグ5(78.5mg)、 スラグ8 (68.6mg)、鉄塊A (96.6mg) である。元 素の定量は、同時に照射した標準試料のγ線強度 との比較から算出した。標準試料は、日本鉄鋼連 盟製の高純度鉄認証標準物質(JSS 001-3, 001-4, 003-4)、既に定量を行った遺跡スラグ試料、国立 環境研究所製粉塵認証標準物質(NIES 8)、Ti及 びV標準液、高純度鉄(Mn極微量)を使用した。 なお、Mnの定量においては、⁵⁹Fe (n, p) ⁵⁶Mn 反 応により⁵⁶Mnが生成するので、高純度鉄(Mn極微 量) を用いてFeからの寄与 (Mn 28.5µg/Fe 1g) を計算し、補正を行った。また、Crの定量におい ては、⁵⁴Fe (n, α)⁵¹Cr 反応により⁵¹Crが生成す るので、高純度鉄(Cr極微量)を用いてFeからの 寄与 (Cr 8.32 μg/Fe 1g) を計算し、補正を行っ た。

4. 結果及び考察

機器中性子放射化分析による結果

Table1 に機器中性子放射化分析した結果を示 す。分析試料として4試料のみを分析したが、微 量元素を含めて 30 元素を定量した。蛍光 X 線分 析法を用いて分析を行ったが、中性子放射化分析 法の方が信頼性高く、鉄塊 A で約 100%になってい る。また、砂鉄の特有な Ti 及び V の濃度変化を 見た場合、スラグ 5 と 8 の濃度は、砂鉄より見か け上小さくなっている。一般には、製錬反応によ り Ti 及び V は砂鉄から除去され、スラブ部に濃 集してくるので、今回の結果は逆のようであるが、

Table1 中性子放射化分析の結果

				(ppm)
元素	鉄塊A	スラグ5	スラグ8	砂鉄
Na	5.6	4900	7200	800
Mg		15000	18000	17000
Al	200	35000	43000	10000
K		9800	14000	250
Ca		10000	9900	4500
Sc	0.13	61	61	62
Ti	610	63000	63000	69000
V	67	2300	2200	2500
Cr	490	41	48	44
Mn	10	4100	4200	4500
Fe	1000000	440000	360000	610000
Co	330	28	26	120
Ni				
Ga	110	82	67	28
As	23			3.6
Мо	23			
Sb	2.2			0.49
Cs	0.082	0.073		
La	0.66	13	13	7.0
Ce		38	44	31
Sm		5.6	6.0	3.4
Eu		0.82	0.61	0.80
Lu		0.43	1.9	0.44
Hf		7.5	7.3	7.6
Ta		< 2.8	< 2.8	< 3.1
W	1.5	< 0.79	320	< 0.53
Th		4.7	5.1	1.0
U			3.1	0.39

全てのデータを Fe 濃度で除した値で見ると、ス ラグ中の Ti/Fe 及び V/Fe の値は、砂鉄よりも大 きくなっている。これを分かりやすく示したのが、 Fig.1 である。縦軸、横軸とも対数で目盛ってい る。丁度 45 度の直線上に乗っていると、それら の試料の Ti/V 比が全て同じことを意味し、原料 の砂鉄を中心に直線上の右上方は製錬滓が位置 することが知られている。本結果によるとスラグ 及び砂鉄の Ti/V 比は約 28 である。

使用した砂鉄は、西白河郡大信村を流れる隈川 から採取したものであり、隈川は権太倉山から流 れ出、須賀川市を通り、阿武隈川に合流する。以 前、須賀川市にある阿武隈川沿いにある関林D遺 跡および狐山遺跡から発掘した砂鉄を分析した。 Fe 濃度は、関林D遺跡が34%、狐山遺跡が8.9% とどちらも砂分が多く、本砂鉄の 61%よりはるか に小さい。今回の砂鉄は、磁石により選別を行っ たものであるのでこのように高い。一方、Ti/V 濃 度比をみると、それぞれ 36、26 と本砂鉄の 28 に近い値である。このことは、この付近一帯がほ ぼ同一の Ti/V 濃度比であることが分かり、原町 市や相馬市等の海岸から産出する砂鉄(Ti/V 濃度 比: 92±8)とは明らかに違いがあることが分か る。から明らかなように鉄塊中における Si 濃度



Fig.1 試料中の V/Fe と Ti/Fe との相関図 は 0.2~0.6%程度と砂鉄の 1%よりも低いが、鉄 塊中には依然としてこれら元素が含有している。 スラグ8での Si 濃度は約7%と砂鉄に比較してか なり高い。この大部分は炉壁(粘土)からのものが 大部分であると推察できる。鉄塊(特大)の黒色部 分(B)の部分では、スラグ8ほどではないが、1% を超えた程度の濃度である。

6. おわりに

中性子放射化分析法の分析結果より、鉄塊中に 含まれている鉄は約 100%程度と多少不純物はあ るものの鉄はできていた。同じような砂鉄を使い、 別な場所で製鉄した鉄塊(藤安)の炭素濃度は、 0.7%であることを考えると、今回の鉄鋼はかなり 燃えてしまったものと考えられる。スラグあるい はスラグ質と思われる箇所の Fe 濃度は、50~ 60%程度で、砂鉄濃度 60%を考えるとあまり製錬 が行われていなかった。製錬反応では、Ti と V の挙動がほぼ同様で、スラグ内に一定の割合で濃 集することが確認された。今回の砂鉄原料のTi/V 比が28であることは、福島県の海岸にある砂鉄 のTi/V比;約90とは異なり、両者の砂鉄を使っ た製鉄過程で排出される鉄滓区別をTi/V比を指 標としてできることが明らかとなった。

このように、考古学資料の分析では微細量の資料量からいかに多くの有効な情報を得るかということが、問題点となる。そのために、機器中性子放射化分析は有効な手段と考えられる。

平成 17 年度終了課題

一般研究

中性子利用分析・即発ガンマ線

PGA と INAA を併用した大気浮遊粒子 (PM10, PM2.5)の元素組成定量

Elemental compositions of Atmospheric Suspended Particulate Matters, PM10 and PM2.5,

by PGA and INAA

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 Engneering,

Tokyo Metropolitan University

大浦泰嗣,海老原充,永幡健,井口英憲,斉藤耕治

Yasuji Oura, Mitsuru Ebihara, Takeshi Nagahata, Hidenori Iguchi, Koji Saito

東北公益文科大学

Tohoku University of Community Service and Science

大歳恒彦

Tsunehiko Otoshi

1. はじめに

大気汚染は我々の健康に直接影響を及ぼすため, 大きな関心事である. 大気汚染物質の一つに大気浮 遊粒子状物質(SPM)がある. 粒径の小さな粒子は重力 による沈降が遅く、しばらく大気中に漂い、呼吸に より我々の肺の中にまで到達する. 1990年代初頭, 欧米で空気動力学的粒径 10 µm の粒子 (PM10)の大気 中濃度と心肺に疾患のある患者の日別死亡率に相関 があるという疫学的データが報告され、PM10粒子の 性状・挙動が注目されてきた. さらに、粒径がもっ と小さい PM2.5 粒子濃度は,死亡率との相関がより 高いという報告もなされた. そのため, PM2.5 粒子 に関する研究が世界的に盛んに行われるようになっ てきたが、日本においてはまだ十分とは言えない. 行政における対策としては、首都圏における PM2.5 の発生源の一つであるディーゼルエンジン自動車の 規制の強化が記憶に新しい.

SPM は自然活動や人間活動により様々な粒子が大 気中に放出されている.これら粒子には多様な化学 物質が含有あるいは吸着している.人体に影響を及 ぼす化学物質も少なくなく,特に直接的な影響を与 える考えられる多環芳香族など有機物質の研究が最 近特に盛んである.また,有害な元素も数多く含ま れており,粒子の元素組成を知ることも重要である. さらに,粒子の起源を解析する上でそれらの元素組 成は重要な情報をもたらす.

そこで、東京のベッドタウンの一つである多摩ニ ュータウンにおける大気環境、特に元素組成を明ら かにし、粒子の起源を調べることとした.東京都八 王子においてPM10 粒子を粒径別に採集するともに、 よりよい大気環境との比較のために山形県酒田市に おいても同様の採集をおこなった.粒子の起源を解 析するには多くの微量元素の濃度を得ることが望ま しい.そのため、粒子の元素組成は、多元素を同時 に非破壊的に分析することができる即発ガンマ線分 析法(PGA)と中性子放射化分析法(INAA)により調べ た.従来の比較法による定量では多数の比較標準試 料を準備しなければならず作業が煩雑であり、また、 比較標準試料を準備しなかった予定外の元素が検出 されても定量は不可能なため、INAAでは比較標準試

JRR-3 即発ガンマ線分析装置, JRR-3 PN3, JRR-4 PN, JRR-4 Sパイプ,環境試料放射化分析

料を必要としないk₀標準化法を用いた.

アジア各国の大都市においては、日本よりも大気 汚染問題は深刻である.日本が主導している枠組み であるアジア原子力協力フォーラムの研究炉利用グ ループ放射化分析サブグループでは、INAA による SPM 分析プロジェクトが進行している.本研究は、 この日本側実験をかねて行った.

2. 実験方法

PM10 粒子は,東京都八王子市の首都大学東京南大 沢キャンパス8号館の屋上,並びに山形県酒田市の 東北公益大学教育研究棟の屋上にて粒径別に採取し た.ポンプで大気を16.7L/mの流速で吸引し,NILU フィルタホルダーを用いて,インパクターを通過し た粒径10μm以下のPM10粒子を孔径8μmと0.4μm のポリカーボネート製フィルタで分粒して1〜数日 間採集した.今後,孔径8μmのフィルタに採取され た粒子を粗粒,0.4μmのフィルタに採取された粒子 を細粒と呼ぶ.細粒はPM2.5粒子にほぼ相当する. 採集は,八王子では隔週で,酒田では毎月1回行っ た.

採取後,フィルタを秤量し,半分に切断した. 一 つの 1/2 片を 10×10mm の正方形状に折り畳み,FEP フィルムに熔封して JRR-3 即発ガンマ線分析装置に より冷中性子または熱中性子を 3~6 時間照射しな がら,即発ガンマ線を測定した.その後,同試料を JRR-3 PN3 または JRR-4 PN にて 5 分間照射を行い, ただちに 300 秒間測定を行った.冷却後,同試料を ポリイミド箔と A1 箔で包み,20 試料ほどをスタッ ク上にして全体を石英管に熔封した.これを JRR-4 S パイプにて 6 時間照射した.冷却時間をかえて 4~5 回,3000~50000 秒間測定を繰り返した.マシンタ イムの関係上,一部の試料は,PGA と INAA で異なる 1/2 片を用いた.

定量はk₀法により行った.計算に必要に原子炉パ ラメータ(f, α , Fc)を求めるためZr箔と既知量のAu 溶液を滴下した濾紙を試料とともに照射した.JRR-3 PN3 ならびにJRR-4 PNにおいては、実験の最初に一 度ZrモニタとAuコンパレータを同時に照射した. さ らに、中性子束の変動の少ないPN3 ではその日の照 射の最初,途中,最後の3回Auコンパレータを試料 とともに照射し、3回の平均値をFc値として用いた. 中性子束変動が無視できないJRR-4 PNでは、Auコン パレータを必ず試料とともに照射した. なお,硫黄 とニッケルは比較法によりおこなった. JRR-4 S パイプでは、試料スタックの両端と真ん中にZrモニ タとAuコンパレータを加え,これらの平均値を濃度 計算に用いた.なお、ピークが非常に小さいことの 多い硫黄とKAYZEROでは定量不可能なニッケルは比 較法にて定量した.

3. 結果と考察

図1に2003年から2005年に採集した粒子濃度を 箱ヒゲ図として示した.八王子の変動幅は酒田より



も大きく,全体的により大きい値が観測された.中 央値は,粗粒,細粒ともに酒田よりも大きい.八王 子では,粗粒と細粒が同程度な濃度であるのに対し, 酒田では粗粒の方が大きかった.

毎月第一週に採集した試料について元素組成の定 量を PGA と INAA の両方により行った(即発ガンマ線 分析装置のマシンタイムの制約により,これ以上に 試料数を増やすことはほとんど不可能). PGA では, ホウ素と塩素を検出することができた. PGA と INAA を合せて,約40元素の定量が可能であった.

図2に八王子市と酒田市にて2002年から2004年 に採集したPM10 粒子の粗粒と細粒の元素濃度の中 央値を示した(2005年に採集したPM10試料の定量値 には不備があることがわかった.再計算が間に合わ なかったため、本報告では除く).PM10粒子に含ま れる元素濃度は元素ごとに大きく異なっていた.も っとも大きい硫黄で約1000 ng/m³で、最も小さい金 では約0.001 ng/m³であった.全体的には、粒子濃 度と同様に.八王子での元素濃度は、酒田よりも大 きかった.八王子と酒田で比較すると、元素濃度が 特に大きく異なる元素が存在することが分かった. 八王子では、Sn、Ag、Crが、酒田ではWとC1が非常に





図3 タングステン濃度

多く含まれていた.例として、W濃度を図3に示した. 八王子では、粗粒に多く含まれることが少なくない が、酒田ではほとんどが細粒に含まれていた.

粒子の起源を定性的に調べるため、細粒と粗粒で の元素濃度比と濃縮係数を算出した.粒子の起源は 土壌や海塩などの自然起源と,自動車からの排出粒 子や石油燃焼などの人為起源に分けることができる. 一般的に,人為起源の粒子はより粒径の小さいフラ クションにより多く存在することが知られている. 細粒での元素濃度と粗粒での元素濃度の比の中央値 (図 4)は,Ag,Se,Br,I,S,B,V等が八王子



では細粒に多く含まれており、人為起源である粒子

からの寄与が多いことを示唆している.酒田で高濃 度であった W と C1 は, それぞれ, 細粒と粗粒に濃縮 していた.日本海に面している酒田では, C1 は天然 起源である海塩による寄与が大きいと考えられるが, 元素濃度比はこれと矛盾しない.濃縮係数は,地球 地殻での平均元素組成との比を表しており,係数が 1 より大きいほど,土壌以外の寄与が大きいと判断 される.図5に濃縮係数を示した.八王子,酒田と もに多くの元素で細粒での濃縮係数は粗粒よりも大 きく,細粒は,粗粒よりも人為起源粒子の寄与が大 きいと判断される.また,多くの元素に対して八王 子での細粒の濃縮係数は,酒田の細粒よりもおおき かった.しかし,粗粒では必ずしもそうではなかっ た.

元素間で 0.8 以上の相関係数を持つ元素の組み合わせを表1に示した.酒田では、細粒と粗粒ともに高い相関のある元素の組み合わせが多いかった.ところが、酒田に比べ、八王子では高い相関を示す組み合わせが非常に少なく、この特徴は特に細粒で顕

	Hachioji		Sakata		
	corase	fine	coarse	fine	
в				v	
Al	Sc,Ti,V,Mn,Fe,Co,C e,Sm,Th	Sc,Th	K,Ca,Sc,Ti,V,Mn,Fe,Co,R b,Mo,Cs,Ba,La,Ce,Sm,Eu, Hf,Ta	K, Ca, Sc, Ti, Fe, Co, Cu, Rb, M o, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Hf	
S	Cs		Na,Cl,Ti,Ta,Au		
C1			Na,S,Au		
Sc	Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, C e, Sm, Th	Al,Th	Al,K,Ca,Sc,Ti,V,Mn,Fe,C o,Rb,Mo,Cs,Ba,La,Ce,Sm, Eu,Hf,Ta	Al,K,Ca,Sc,Ti,Fe,Co,Rb,M o,Cs,La,Ce,Sm,Eu,Hf	
v	Al,Sc,Ti,V,Mn,Fe,S m,	La	Al,Cs,Sc,V,Mn,Fe,Co,Rb, Mo,Cs,Ba,La,Ce,Sm,Eu,Hf ,Ta	B,Ni	
Cr	In	Cu		Cu,Ba,W	
Fe	PM, Al, Sc, Ti, V, Mn, C o, Ce, Sm, Eu, Hf, Th	Hf,Th	Al,K,Ca,Sc,Ti,V,Mn,Fe,C o,Rb,Mo,Cs,Ba,La,Ce,Sm, Eu,Hf,Ta	Al,K,Ca,Sc,Ti,Fe,Co,Rb,M o,Ca,La,Ce,Sm,Eu,Hf	
Cu		Ti,Mn,Zn,Br,I		Al,Ca,Cr,Rb,La,Hf,Th	
Se					
Mo	In	Hf	PM,Al,K,Ca,Sc,Ti,Mn,Fe, Co,Ni,Rb,Mo,Cs,Ba,La,Ce ,Sm,Eu,Hf,Ta,Th	Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, Fe, Co, - Ni, Cu, Rb, Mo, Ag, Cs, La, Sm, Eu, Hf	
Ag				ĸ	
Sb		Zn		Zn	
Cs	S,K,Rb,Ce,Sm,Th	Rb	Al,K,Ca,Sc,Ti,V,Mn,Fe,C o,Rb,Mo,Cs,Ba,La,Ce,Sm, Eu,Hf,Ta	Al,K,Sc,Fe,Co,Rb,Mo,Cs,L a,Hf	
Ba			Al,K,Ca,Sc,Ti,V,Mn,Fe,C o,Rb,Mo,Cs,Ba,La,Ce,Sm, Eu,Hf,Ta	Cr,Rb,In,Ba,Eu,W,Au	
W			Au	Cr,Ba,Eu,W	

表 1	高い濃度相関がある元素。	最左欄の元素と相関係数0.8以上である元素を示した。
11		

著であった.八王子では,粒子の起源が多いために 相関が現れにくいのではないかと現在のところ考え ている.

約4年間の採集により八王子と酒田での大気浮遊 粒子の元素組成の特徴が分かってきたが、まだ、粒 子の起源は不明な点が多い.今後も八王子と酒田で の採集を継続していくとともに、統計的手法を用い た粒子起源解析を進めていく.また、より都心での 大気環境を調べるため、東京都環境科学研究所の協 力により東京都江東区での SPM 採集を計画している. 4. 成果の公表

 「大気浮遊粒子 (PM₁₀)の放射化分析」大浦泰嗣,
 中松弘明,永幡健,大歳恒彦,海老原充,第47回放 射化学討論会(2003)

 2)「中性子即発 y 線分析法による大気浮遊粒子中の ホウ素の定量」井口英憲,永幡健,大浦泰嗣,大歳 恒彦,海老原充,第48回放射化学討論会(2004)

3)"Activation analysis of atmospheric particulate collected in Japan in 2003 including analysis of SRM for atmospheric particulate", Y. Oura, T. Nagahata, H. Nakamatsu, T. Otoshi, and M. Ebihara, FNCA 2003 Workshop on Utilization of Research Reactors (2004)

4)"Elemental Compositions of Atmospheric Particulates Collected in Japan in First Half Year 2004", Y.Oura, H.Iguchi, T.Otoshi, and M.Ebihara, FNCA 2004 Workshop on Utilization of Research Reactors (2005)

5)「PGAとk₀-INAAによる大気浮遊粒子PM₁₀の化学分析」大浦泰嗣・永幡健・中松弘明・大歳恒彦・海老原充,放射化分析研究会 平成 15 年度研究会 (2004)
6)"Elemental compositions of atmospheric

particulates collected in Japan in 2002 to 2004", Yasuji Oura, Hidenori Iguchi, Takeru Nagahata, Hiroaki Nakamatsu, Tsunehiko Otoshi, and Mitsuru Ebihara, Asia-Pasific Symposium on Radiochemistry (2005)

サンゴ骨格中のホウ素の即発ガンマ線分析

Prompt Gamma-ray Analysis of Boron in Coral Skeletons 大出 茂¹、M. M. M. Hossain¹、A. A. Ramos¹、尾嵜大真² S. Ohde¹, M. M. M. Hossain¹, A. A. Ramos¹, H. Ozaki² ¹琉球大学理学部、²東京大学原子力総合センター

¹Faculty of Science, University of the Ryukyus, ²RCNST, The Univ. of Tokyo

1、はじめに

本研究の目的は、サンゴ骨格(結晶形:アラレ 石、主成分:CaCO₃)中のできるだけ多くの元素 分析から、サンゴが生育していた環境水について の情報を得ることである。そこで、本研究と同時 に、サンゴの放射化分析に関する研究をJRR-3M、 JRR-4を使って行っている。

海水中のホウ素とその同位体については、大出、 Zuleger (1999) に概説した。ホウ素同位体 (¹¹B/¹⁰B) の同位体交換を使って、paleo-pH と呼ばれるア イデアが、Spivack et al. (1993) によって提出さ れた。すなわち、海成の化石炭酸塩(貝殻、サン ゴなど)のホウ素同位体の分析から、それら生物 が生息していた時の、海水の pH を推定できると いうアイデアである。そのような、ホウ素同位体 から古 pH を推定する研究の基礎として、サンゴ 骨格中のホウ素含量を定量することが、本研究の 目的である。

アラゴナイト (CaCO₃) 中へのホウ素の共沈が、 つぎのイオン交換で起こると仮定すると (CaCO₃ +2A⁻=CaA₂+CO₃²⁻) (A⁻は、ホウ酸イオンとする)、 サンゴのホウ素含量は、サンゴが生育した海水の 炭酸イオンとホウ酸イオンの比によって決定さ れる可能性がある。したがって、サンゴのホウ素 を測定する意義がある。しかし、熱中性子放射化 分析では、サンゴ骨格中のホウ素の定量ができな い。現在、ICP-AES 法がサンゴのホウ素分析に使 われている。その他ホウ素に関して最適な分析法 があまりない。また、即発ガンマ線分析のように、 非破壊での定量法はまったくみあたらないのが 現状である。サンゴ骨格には、ホウ素が約50ppm 存在するので、原研の装置(PGA)を使って正確か つ精度よい分析が可能である。本研究では、地質 調査所のサンゴ標準試料 (JCp-1) および沖縄、 タイ、フィリピンのサンゴのホウ素含量の定量を 即発ガンマ線分析を使って行った。

2、サンゴ試料

炭酸塩標準として地質調査所が作成した JCp-1(サンゴ)を使用した。サンゴ骨格試料は沖 縄(ルカン礁、水釜)、タイ(カンカオ島)、フ ィリピン(セブ島)のサンゴ礁から採取し、ミリ キュウ水で数回、超音波洗浄し、乾燥して準備し た。

3、即発ガンマ線分析

サンゴ試料(粉末またはブロック状)約 50-150mg をポリ袋に封入後、テフロンシート (FEP)に再封入し、照射試料を作成した。ホウ 素標準は、1000 および 2000ppm ホウ素を含むホ ウ酸標準溶液をロ紙上に 10µ1 塗布し、乾燥さ

研究施設と装置 JRR-3M(PGA)

研究分野

環境化学、海洋地球化学

せ、テフロンシート中に封入して作成した。 JRR-3Mの冷中性子ビーム(平成15年度)および 熱中性子ビームを使って、試料にそれぞれ、2000 秒および 5000 秒中性子照射し、即発ガンマ線を 測定した。即発ガンマ線スペクトルを解析した 結果、サンゴ試料中の B、Ca、Na が定量可能で あった(表 1)。サンゴ試料のホウ素の即発ガン マ線分析条件等を表1にまとめた。478keVのホ ウ素の即発ガンマ線ピークを使ってサンゴ中の ホウ素を定量した。472keV のナトリウムピーク とホウ素のピークが重なるので、放射化分析で 定量したナトリウムのデータと炭酸ナトリウム 標準(10mg)を同様に即発ガンマ線分析したデー タを比較することによって、ナトリウムピーク の補正を行った。サンゴのナトリウム含量は約 5000ppm であった。サンゴはホウ素を約 50ppm 含 んでいるが、約1ppmのナトリウムの寄与による マイナス補正が必要であった。本研究で用いた 即発ガンマ線分析の正確さ(再現性)を確かめ るために、標準試料の分析をくり返し行った(表 2)。この分析データの再現性は2-3%である。

4、結果と考察

サンゴ標準試料(JCp-1、A2)をサンゴの即発 ガンマ線分析の比較標準として使用することが 可能かを検討する目的で、標準試料の分析を表2 に示すように 10 回ほど繰り替えし即発ガンマ線 分析した。JCp-1、A2 の平均分析値はそれぞれ、 48.0 ppm、55.5 ppm である(表 2)。JCp-1 は、 石垣島から採取したハマサンゴから作成されて いるので、サンゴのホウ素分析用の標準物質とし て最適であると思われる。今後、分析回数を増や すなどして、信頼性の高いデータを得ることによ って、JCp-1を即発ガンマ線分析の標準試料とし て使用したい。

平成15年度が初年度であり、この年度は

JRR-3の冷中性子ビームを使うことができた。 16年度からはJRR-3の熱中性子ビームを使い、 冷中性子ビームと同様に沖縄のサンゴを分析し た結果、ホウ素が 50-60 ppm 含まれることが明ら かになった(表3)。サンゴ骨格中のホウ素含量 は50-60 ppmの狭い範囲の値を示すことが明らか になり、沖縄の同じサンゴ礁の試料間で約 20% の変動を示した。上記のイオン交換式がサンゴの ホウ素の取り込みをコントロールしているので あれば、約20%の変動は、サンゴが石灰化した 時のサンゴ礁海水中の炭酸イオンとホウ酸イオ ンの活動度比(濃度比)と関係していると私は推 定している。そこで、サンゴ礁で測定した pH と サンゴのホウ素量との関係について考察進めて いく予定である。また、海外調査で採取したサン ゴ中のホウ素の測定を17年度に行った。

本研究では、特に、サンゴ中のホウ素含量から、 サンゴが生息していた環境水の化学組成を推定 することを試みた。ホウ素と同様に、1価の陰イ オンであるフッ素について、海水からアラゴナ イトへのフッ化物イオンの共沈は次のイオン交 換反応式で起こることが知られている (Ichikuni 1979)。

 $CaCO_3(s) + 2F^{-}(aq) = CaF_2(s) + CO_3^{2-}(aq)$ $K_F = [CaF_2] [CO_3^{2-}] / [CaCO_3] [F^{-}]^2$

上式は、海水のフッ化物イオンと炭酸イオンの比 が、炭酸塩に共沈するフッ化物イオン量をコント ロールすることを示している。さらに、海水の炭 酸イオンは、pH と関係する。したがって、海水 の pH および二酸化炭素に関する情報が得られる 可能性がある。そこで、フッ素と同様にサンゴ殻 のホウ素の正確な定量が重要である。そこで、沖 縄 (ルカン礁、水釜)、タイ (カンカオ島)、フ ィリピン (セブ島)のサンゴ礁から採取し、準備 したサンゴ骨格試料の即発ガンマ線分析を行っ た結果を表 3、4 に示す。サンゴ骨格中の平均赤 ウ素含量はタイのサンゴが46 ppmであり、フィ リピンが53 ppmであり、沖縄が60 ppmであった。 サンゴが生育していた海の平均水温はタイが一 番高く、沖縄が低いので、サンゴが生育していた 温度とホウ素含量の間に間接的な関係があるも のと推定される。

5、今後の方針

日本各地のサンゴの即発ガンマ線分析を行い データを蓄積するとともに、実験室でのアラレ石 合成実験を通して、ホウ素の炭酸カルシウムへの 共沈条件を明らかにすることも重要と考える。ま た、琉球大学に設置されている ICP-MS を使って、 分析をおこなった同じサンゴ試料について、ホウ 素の定量を行う予定である。そして、データを比 較検討する。そして、サンゴが生息していた環境 水の化学組成との関係を考察する予定である。

6、引用文献

Ichikuni M. Chem. Geol. 27(1979)207. Imai N. et al. Geostandard Newslett. 20(1996)165. Ishikawa T., Nakamura E.EPSL 117(1993)567. 大出茂, Zuleger E. 地球化学, 33(1999)115 Okai T. et al. Geostandard Newslett. 26(2001)95. Spivack A. J. et al. Nature 363(1993)149. 寺島滋ら,分析化学 47(1998)451

7、成果の公表

 Ohde S., Ramos A. A., Ozaki H., Sawahata H., Okai T. (2003) Determination of boron in marine carbonates by prompt gamma-ray analysis. Jour. Radioanal. Nuclear Chem., 258, 431-434

(2) Ramos A. A., Ohde S., Hossain M. M. M., Ozaki
H., Sirirattanachai S., Apurado J. L. (2005)
Determination of fliorine in coral skeletons by instrumental neutron activation analysis. Jour.
Radioanal. Nuclear Chem., 266, 19-29

表 1	サンゴ骨格の即発ガンマ線分析の条件等
~~ ~	

	Cold neutron beam	Thermal neutron beam
Neutron flux	1.4×10^8	2. $4x10^7$
$(n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$		
Sample weight	50-100	100-150
(mg)		
Counting time	2000	6000
(sec)		
¹⁰ B (478 keV)	1437 ± 9	356.7 \pm 1.7
(cps/mg)	1489 ± 13	357.6 ± 1.6
²³ Na (472 keV)	0.464 ± 0.004	0.110 ± 0.001
(cps/mg)	0.463 ± 0.005	0.115 ± 0.001
Ca (1942 keV)	0.0657 ± 0.0006	0.0177 ± 0.0002
(cps/mg)	0.0643 ± 0.0006	0.0185 ± 0.0002

No.	Material	Ca (%)	Na (ppm)	Boron (ppm)	Average ± 1σ (ppm)	Literature value (ppm)
A2	Coral	37.84	4700	54.8 ± 0.6	55.5 \pm 1.8	-
				53.1 \pm 0.6		
				58.8 \pm 0.7		
				55.7 \pm 0.6		
				53.9 \pm 0.7		
				54.8 ± 0.6		
				55.9 \pm 0.7		
				56.7 \pm 0.8		
JCp-1	Coral	38.25*	4350*	47.1 \pm 0.3	48.0 ± 1.2	47.7 ± 1.2*
				47.9 ± 0.5		
				48.1 \pm 0.5		
				47.7 \pm 0.5		
				47.9 ± 0.5		
				49.4 \pm 0.5		
				46.2 \pm 0.7		
				46.7 \pm 0.5		
				49.8 \pm 0.6		
				47.8 ± 0.7		
				49.6 \pm 0.6		
JLs-1	Limestone	39.37***	14.4***	0.353 ± 0.022	0.271 ± 0.074	$0.29 \pm 0.04 **$
				0.208 ± 0.045		0.45***
				0.252 ± 0.074		0.17****
JDo-1	Dolomite	24. 27 ***	95. 7***	1.57 ± 0.08	1.63	1.31 ± 0.05**
				1.69 ± 0.09		1.49***

表2 サンゴおよび炭酸塩標準の即発ガンマ線分析

*OKAI et al. (2001), **TERASHIMA et al. (1998), ***IMAI et al. (1996),

****ISHIKAWA and NAKAMURA (1993)

骨格中のホウ素含量

表3 沖縄 (ルカン礁; RS, 水釜; MZ) のサンゴ 表4 タイ (カンカオ島)、フィリピン (セブ島)

のサンゴ骨格中のホウ素含量

Sample	Coral genus	Study	B, ppm
		site	
981101	Porites	KK	44.8
981102	Porites	KK	46.7
981103	Porites	KK	47.4
01031501	Porites	KK	40.7
01031503	Porites	KK	45.5
01031502	Porites	KK	49.1
03040504	Porites	CB	47.3
03040410	foliose	CB	55.8
03040406	Porites	CB-5	55.4
03040401	Porites	СВ-9	53.4
03040502	Porites	СВ-9	52.7
030405031	<i>Pocillopora</i>	СВ-9	59.6
030405032	Montipora	СВ-9	65.3
03040407	Porites	CB-12	46.2
03040505	Porites	CB-11	50.0
03040302	Montipora	CB-6	57.5
03040402	Montipora	СВ-9	64.5
03040408	Pavona	CB-12	56.5
03040404	Porites	СВ-9	50.9
03040301	Porites	CB-6	59.1
03040405	Porites	CB-5	48.9
03040403	Pocillopora	СВ-9	59. 2
03040409	Porites	CB-13	57.1
03040501	Porites	СВ-9	58.8

Sample*	Coral genus	Study site	B, ppm
87080801	Porites	RS	60.6
03073101	Porites	RS	61.0
03073102	Porites	RS	63.3
03073103	Acropora	RS	57.4
03073104	Pocillopora	RS	60.9
03073105	Porites	RS	65.0
03073106	Pocillopora	RS	66.6
00070605	Porites	ΜZ	46.6
00081209	Porites	ΜZ	51.9
00081208	Porites	ΜZ	54.6
00081103	Porites	ΜZ	59.9
00081201	Porites	ΜZ	48.9
00081104	Porites	ΜZ	48.9
00070501	Porites	MZ	53.6
00070502	Porites	MZ	53.2
00071601	Porites	ΜZ	48.6
00071901	Porites	ΜZ	73.5
00071902	Porites	MZ	58.1
00071903	Porites	MZ	56.5
00071904	Porites	MZ	58.0
00070401	Porites	MZ	76.9
00070402	Porites	ΜZ	58.2

*Sample code gives information on sampling

date, e.g. 03073101 : 31 July 2003

平成 17 年度終了課題

一般研究

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

中性子イメージ・インテンシファイアを用いた動画撮像システムの開発

Development of a Dynamic Image Processing System for a Neutron Image Intensifier

持木幸一、栗原哲彦、菊地 秀、橋 康達

K. Mochiki, T. Kurihara, S. Kikuchi and Y. Hashi

武蔵工業大学 Musashi Institute of Technology

1. はじめに

中性子ラジオグラフィの動画撮像で、これまで Gd₂O₂S(Tb) やLiF(ZnS) の中性子用蛍光板と高 感度なSIT管カメラの組み合わせが一般的であ った。中性子で動画像を撮像する場合には、X線 と異なり量子的揺らぎノイズが目立つため、出来 るだけ高い検出量子効率の撮像系が求められてい る。しかし、蛍光をレンズで集光する過程で中性 子1吸収あたりの収集光子数が大幅に減少し、検 出量子効率が低下してしまう欠点があった。そこ で、我々はこの検出量子効率が高い撮像システム を目指し、中性子用のイメージ・インテンシファイ ア(II)の開発に着手した。従来の中性子ラジ オグラフィでの動画撮像と比較し、高解像度化・ 高感度化・カラー画像化が計られており、高機能 な中性子イメージングシステムの構築に大きく寄 与することが期待される。昨年度は主にX線で 空間解像度や出力蛍光スペクトルなどの特性を 取得したが、今年度はJRR-3mのTNRF 2 (熱中性子照射施設)において、中性子によ る諸特性を取得したので報告する。

2. 中性子イメージ・インテンシファイア

図1に(株)東芝が試作した中性子IIを示 す。視野は9、6、及び4.5インチ径で可変であ



図1 中性子 I I



(a) インジケータの規格



(b) 冷却型CCD 1 sec × 6

図 2 空間解像度用インジケータ(RISO SI) の透過像



(c) 1 フレーム(生データ)
 (d) メヂアンフィルタ
 (e) フィルタ後 16 フレーム積算
 図 2 空間解像度用インジケータ(RISO SI)の透過像(4.5 インチモード)

る。入射面の蛍光体はGd₂O₂S(Tb)であり、出力 面は赤色発光の蛍光体を使用している。赤色発光 ピークは固体撮像素子の感度特性に適合しており、 従来の緑色蛍光体を使用したIIと比較し、数倍 の感度改善がなされている。図2に解像度特性の 評価試験の結果を示す。JRR-3mのTNRF 2で、空間解像度用インジケータ(RISOSI)を撮 像した。(b)は従来の冷却型CCDカメラでの撮像 結果である。(c)以降は、EPIX社製 SV9M001の CMOSビデオカメラで 1280×1024 画素で毎秒 30フレームの動画像を4.5インチモードで取得し た結果である。(e) ly 線 / 1ズ除去用窓幅 3x3 のメジアンフィルタ処理の後の 16 フレームを積 算した像である。1 フレームでも 50 μ mのスリット が目視できており、良好な結果が得られている。 図3 は 9 インチでハードディスクを撮像した撮 像した時の1 フレーム画像である。良好な画像が 得られている。



図3 HDD の透過像 (9インチモード)



(a) T=3200[K], Red Gain =
Min, Man Gain = Min,
0.01[s]



(c) T=3200[K], Red Gain =
Max, Man Gain = Min,
0.0005[s]



(b) T=3200[K], Red Gain =
Max, Man Gain = Min,
0.002[s]



(d) T=3200[K], Red Gain
= Max, Man Gain = Min,
0.0001[s]



(e) T=3200[K], Red Gain
= Max, Man Gain = Max,
0.0001[s]



(f) T=5600[K], Red Gain =
Max, Man Gain = Max,
0.0001[s]

図4 赤成分画像のシャッタースピード依存性

3. 感度特性

高感度な3板式カラーCCDカメラ(東芝 JK-TU52H、640×480 画素、秒30フレーム)の 電子シャッター機能を使用して、3号炉での露光 時間依存性を評価した。中性子IIの出力光には 赤色成分が多く含まれているので、図4には赤色 成分の透過像が示されている。被検体は左からテ フロン、アルミニウム、銅、ステンレスの各段8mm 厚のステップウェッジである。Tはホワイトバラ ンス用色温度、Red Gain は赤信号の電圧利得、 そして Main Gain は RGB 共通の電圧利得で ある。(a)では、明るすぎて飽和している。 (f) ではホワイトバランスを調整したことにより 赤色感度が上がり、シャッター 0.0001 秒でも動 画撮像が可能であった。

4. まとめ

空間解像度と感度は良好な結果が得られた。検出効率とカラー情報を利用したラチチュード拡大

については、次年度の研究テーマである。

参考文献

[1] 持木、松本、菊池、橋;平成17年度「中性子 ラジオグラフィ」専門研究会、京大原子炉実験所 (2005)
[2] 持木、松本、菊地、橋;「中性子イメージ・ インテンシファイア」 研究会「放射線検出器と その応用」(第 20 回)高エネルギー加速器開発機構 (2006)
[3] 持木、松本、菊地、橋、中神;「中性子イメ ージ・インテンシファイアを用いた中性子CT」 日本非破壊検査協会 平成18年度春季大会 予 稿集 pp135-136 (2006)
[4] 持木;「中性子イメージ・インテンシファイア を用いた中性子ラジオグラフィ」、電気学会 高機 能放射線発生利用技術調査専門委員会資料 (2006)

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、藤田薫、高橋浩之 東京大学・先端科学技術研究センター 江里ロ正純、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(Boron Neutron Capture Therapy: BNCT[1])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[2-8]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・要素技術を確立して各種硼 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。具体的には次節に詳述するように、 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。



図1:高分解能αオートラジオグラフィ法の概略図。

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、細胞内での 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[9]および二次イオン質量分析法(SIMS) による元素分布マッピング[10]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。

2 研究内容

従来行なってきた高分解能αオートラジオグラフィ手法の概略を図1に示す。硼素薬剤を含む細胞試料の切片をCR-39プラスチックに載せる。中性子照射により硼素-中性子反応で生じたα・Li粒子が潜在飛跡としてCR-39に記録され、その後の紫外線照射により細胞透過像がCR-39に記録される。エッチング処理により粒子飛跡はエッチピットとして、細胞像はレリーフとしてCR-39表面に現れるので、AFM

を用いて高分解能に測定する。本研究では特に①α トラック・細胞同時イメージングの際に必要な紫外 線顕微鏡法について、光源パワー等の条件を検討し、 100nm を切る分解能でのαトラックマッピング法を 確立する、②細胞試料そのものの AFM 直接観察法を 応用し、真に細胞内オルガネラレベルでの硼素分布 測定法を開発する、③組織試料の凍結固定など、よ り信頼性の高い試料の調整法を検討する、などの点 について重点的に研究を行なった。

3 研究結果

3.1 紫外線照射法と細胞試料処理法の改良

従来の紫外線イメージング法は細胞内の核酸によ る殺菌紫外線の吸収コントラストがCR-39 プラスチ ックに焼き付けられる手法で、核酸が多く集まって いる部分はCR-39 上では盛り上がったレリーフとし て撮像されていた(細胞組織試料は電子顕微鏡用試 料作成の処方にのっとり、組織をグルタルアルデヒ ド・オスミウム酸で二重固定しエポン樹脂に包埋し た後、ウルトラミクロトームで 300nm厚に切片化し たものを使用)。しかしその後の実験の結果、総UV 照射量がほぼ一定でも、UVの強度によって得られる 像が全く異なることが判明した。すなわち、UV強度 約 4mW/cm²(10Wの殺菌等から 5mmの距離)で5時間 照射した場合(従来の照射条件)は核酸部分が盛り 上がったレリーフが現れる(図2a)が、約0.9mW/cm²

(10Wの殺菌等から 150mmの距離) で 24 時間照射し た場合は核酸部分が凹んだ像が得られることがわか った(図 2 b: α トラック(黒いドット)との同時観 察を確認するため、図 2 のいずれの試料も²⁴¹Amから のα線を照射してある)。



a (20 μ m スキャン) b (20 μ m スキャン) 図 2 : UV 強度による取得細胞像の違い。N:細胞核。

さらに解像度を上げる目的で、殺菌等からの紫外 線を3mm径のコリメータ(1mm厚のアクリル樹脂板に 穴を開けたもの)を通して擬似的に点光源となるよ うにした。このとき、UV出力は約 0.5mW/cm²であり、 細胞像は核酸部分が凹んだ像として撮像されると考 えられる。図3が得られた結果の例である (αトラ ックとの同時観察を確認するため、いずれの試料も ²⁴¹Amからのα線を照射してある)。特に図3bはオス ミウム酸固定時間を通常の 10 倍かけて行なった試 料を用いて得られた結果であるが、細胞膜・細胞核 膜や各種オルガネラ(ミトコンドリアなど)の膜構 造までが極めて明瞭に画像化できていることがわか る。オスミウム酸は細胞内の膜構造部分を固定する 薬品であり、必然的に膜構造部分に集積しているも のと思われる。オスミウム酸固定の時間が長いほど、 図3bのような顕著な膜構造像が得られることから、 このような画像は細胞内のオスミウム酸が殺菌紫外 線に晒されることで何らかの化学反応を引き起こし、 CR-39 上に像を生じているものと思われる。この反 応はUV強度が弱い時には核酸によるUV吸収コントラ ストがCR-39 に焼き付けられるよりも支配的になり、 図3のような画像が得られるものと考えられる。図 3bは電子顕微鏡観察に匹敵する解像度であり、かつ αトラックとの同時観察も達成されていて、オルガ ネラレベルでのαトラック分布・すなわち、硼素薬 剤分布の測定が可能になるものと思われる。ただし、 本手法は組織を化学固定・樹脂包埋することが必須 であり、オスミウム酸固定等により細胞内硼素分布 に変化がないかどうか注意する必要がある。なお、

判別しにくい。高倍率の画像で超高分解能観察を行 なったり、低倍率で多くの細胞の観察を行なうなど、 観察目的に合わせて最適なエッチング条件や観察視 野のサイズを探索することも重要である。

3.2 切片試料の直接観察像の利用

前節で示したオスミウム酸長時間固定組織試料を 用いた細胞イメージング手法は高分解能な細胞内硼 素分布測定を行なうための有力な手法となり得るも のの、組織を長時間溶液に浸す必要があり、その際 に硼素薬剤が移動して細胞内硼素分布が本来のもの と変わってしまう可能性が残る。したがって、化学 溶液による処理は極力避けられることが望ましい。

最近、樹脂包埋した細胞組織試料の切片そのもの をAFMで観察したところ、電子顕微鏡レベルの細胞内 構造の像が得られたとの報告がなされた[11]。この 手法を利用し、CR-39 のエッチング処理前に、載っ ている細胞切片そのもののAFM像を取得しておき、エ ッチング後の細胞UV像およびαトラック像の同時観 察像と位置合わせすることで詳細な細胞内構造像中 でのαトラックマッピングを試みた。図4が得られ た結果の例である。図4aはCR-39上にマウントした 300nm厚の細胞切片(電顕用処方により作成)に10W 殺菌灯のUVを 5mmの距離で 5 時間照射した時の細胞 切片そのもののAFM画像(図 4 bはミトコンドリア部 分の拡大図)、図4cは図4aの試料をエタノール中に て超音波洗浄した後の細胞切片そのもののAFM像、図 4 dは図4 cの試料を 70℃の 7N水酸化ナトリウム水 溶液中にて2分間エッチングした後にCR-39上に現



a $(20 \,\mu \,\mathrm{m} \,\mathrm{\lambda} \pm \gamma \,\mathrm{\lambda})$ b (20 μ m スキャン) 図3:高解像な細胞内構造像とαトラックとの同時観察例。 N:細胞核。黒いドットがαトラック。



²⁴¹Amのα線を照射した試料を用いている)のAFM同時 観察像である。図4bを見てわかるように、詳細に細 胞内構造が観察できていることがわかる。これは紫 外線を吸収する部位の分子がUV照射により化学変化 を起こし、溶け出したりガス状になったりして物質 が失われた結果と考えられる。このことは図4cで見 られるように、エタノール処理によって変性分子が 除去され、切片上の構造が高コントラストで得られ そこで試料の信頼性を向上させる為、高圧急速凍結 法により処理した組織試料を用いることとした。細 胞80%近くは水で構成されており、微細構造を観察 しようとする場合、できる限り生きた状態で試料を 作成する事が望ましい。そのための最も理想的な方 法と考えられているのが急速凍結法である。この方 法は凍結の際に水の結晶化に伴う体積増加による微 細構造の変形や破壊を引き起こすため、細胞内にで





c (30 μ m スキャン)
 d (30 μ m スキャン)
 図 4 : 細胞切片試料の直接観察像の応用。N:細胞核。

ていることからもわかる。図4cと図4d中の白線で 囲んだ部分は、同一の細胞像に相当する部分である。 このように通常の紫外線透過像のみでは観察できな かった微細な細胞内構造も、細胞切片そのもののAFM 観察によって高分解能に撮像でき、これらの画像を 重ね合わせることによってオルガネラレベルでの細 胞内硼素分布計測が可能になるものと考えられる。

3.3 試料の信頼性向上のための調整法

前節までに述べてきた組織試料はいずれも化学固 定を施したものである。しかし、BNCT に用いられる 水溶性硼素薬剤は、化学固定の作業で薬剤の分布が 変わる可能性が指摘されてきたことは既に述べた。 きるだけ氷晶が出来ないようにする事がもっとも大 事となる。水を冷却すると液体から固体に変化し始 める。冷却を続けるとまず小さな氷晶が形成されて そのサイズが増し、結晶化の核となる。さらに冷却 すると核を中心に再結晶が起こり氷晶が一気に成長 する。しかし氷晶形成が進むと液の粘性が高まるた めにある程度の時点で成長が止まり、水が過冷却さ れてガラス状になる。そのため氷晶を成長させない ためには再結晶温度以下まで一気に冷却する必要が ある。一般的に氷晶のサイズが10nm以下なら観察の 大きな障害にならないと考えられており、そのため には1000℃/秒以上の冷却速度が必要となる。

一方で水は 2050bar 圧力下では融点が-22℃まで
下がり、理想的には過冷却を-90℃まで保てる。この 近傍の圧力下で冷却すると氷の結晶の成長速度を抑 えることができ、常圧と比べて2桁遅い凍結速度と なる。つまり、100℃-500℃/秒程度の速度で凍結し た領域も良い凍結が可能となり、この高圧下で実際 に試料を両側から凍結した場合、厚さ200~600µm の領域まで良い凍結状態となる。その凍結試料中の ガラス状の水分をアセトン等の有機溶媒で置換を行 った後に樹脂に包埋する。

ラットに腫瘍細胞を植え付け、その後に硼素薬剤 を注射で投与した。投与量は¹⁰Bの重さが 50mg/kgと なる量で、これは実際に治療で用いられる量である。 薬剤投与の6時間後にラットを安楽死させ移植した 腫瘍組織の摘出を行なった。高圧凍結器はバルテッ ク社の高圧凍結器HPM010を用い、金属製のキャリア ーに入れて高圧急速凍結を行なう。その後アセトン で凍結置換した後にエポキシ樹脂に包埋して恒温器 内で固めた。

高圧凍結、置換の後に樹脂に包埋された試料を超 ミクロトームとダイアモンドナイフを用いて試料を 300nm厚の切片にした。切片の載ったCR-39をポリプ ロピレンの容器に並べて、容器の蓋を閉めてシリコ ンのシーリング剤で外側を覆い、蓋に開けた穴から 99.5%02で空気の置換を行った。日本原子力研究所東 海研究所の医療用照射炉JRR4 で熱中性子を 4× 10¹³n/cm²程度照射した。低圧水銀灯で 4mW/cm²の強度 のUVを 5 時間照射した後に切片をAFMで直接観察し 5b)。切片直接観察像は、化学固定切片には及ばない ものの細胞核の形状や細胞膜などが明瞭に可視化で きている。UVレリーフ像については従来と同様に細 胞核部分が浮かび上がり、細胞質・細胞外領域の区 別も可能である。中性子照射により発生したα・Li トラックも同時観察できていることがわかった。従 って化学固定を用いることなく高分解能αオートグ ラフィが可能であることが示された。

4 まとめ

BNCT における細胞内硼素分布計測のために従来 開発してきた高分解能 α オートラジオグラフィ法を さらに高度化し、UV 照射や試料調整法の検討・試料 直接観察法の応用や凍結試料の利用等により、真に オルガネレラレベルでかつ信頼性の高い硼素薬剤分 布計測を可能にする手法を開発した。

BNCT における α オートラジオグラフィ法は硼素 分布を定量的かつ視覚的に測定するにとどまらず、 実際に中性子を照射した際の電離性荷電粒子の発生 分布を調べることができるもので、バックグラウン ドとして発生するプロトンも検出できることから、 治療時の線量分布も同時に計測できる手法である。 しかしこれを細胞内微小器官のスケールで測定する 工夫はこれまで皆無であった。本研究で開発した手 法は細胞内微小器官スケールでの観察を可能にする もので、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



a (20 μ m スキャン)b (20 μ m スキャン)図 5 : 高圧急速凍結試料の切片直接観察像(a) とα トラック(矢印)・細胞 UV イメージ同時観察像(b)。N:細胞核。

た(図 5a)。その後 70℃、7NのNaOHで 2 分エッチン グを行い、UV像と a トラックをAFMで観察した(図 えられる。

今後は実際に各種硼素薬剤を含んだ腫瘍細胞組織

等を用い、中性子照射によるαトラック発生を行なって、BNCTにおける真にオルガネラレベルでの細胞内硼素薬剤分布計測を実施・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していく予定である。

謝辞

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。

本研究を行なうにあたり、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] H. Hatanaka, Y. Nakagawa, Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., 28, p1061 (1994).

[2] G.R. Solares, et al., Radiat. Res., 144, p50 (1995).

[3] K. Ogura, et al., Radiat. Meas., 31, p389 (1999).

[4] 雨宮 邦招,他,放射線,26, p79 (2000).

[5] 雨宮 邦招,他,放射線,27, p55 (2001).

[6] K. Amemiya, et al., Nucl. Instr. and Meth., B187, p361 (2002).

[7] K. Amemiya, et al., J. Nucl. Sci. Tech. Supplement 4 p275 (2004).

[8] K. Amemiya, et al., Radiat. Meas. 40, p283 (2005).

[9] T. Kageji, et al., J. Neuro-Oncol., 59, p135 (2002).

[10] D.R. Lorey II, et al., Anal. Chem. 73, p3947 (2001).

[11] N. Matsko, et al., J. Structural Biol., 146, p (2004) 334.

成果の公表

原著論文

[1] K. Amemiya, et al., "High-Resolution Alpha-Autoradiography with Contact Microscopy Technique", J. Nucl. Sci. Tech. Supplement 4 p275 (2004).

[2] 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

 雨宮 邦招, "CR-39 と AFM を用いたマイクロド シメトリ手法とその医学・生物学的応用", 放射線, 30, p121 (2004).

[2] 眞島 利和,雨宮 邦招, "密着型フラッシュ軟 X線顕微鏡", RADIOISOTOPES, 53, p41 (2004).

学会発表

[1] K. Amemiya et al., "High-resolution nuclear track mapping in detailed cellular histology with CR-39 with contact microscopy technique" 22nd International Conference on Nuclear Tracks in Solids, Universitat Autonoma de Barcelona, Barcelona, Spain, 23-27, Aug., 2004.

[2] K. Amemiya et al., "High-resolution alpha-autoradiography with contact UV microscopy technique", Eleventh World Congress on Neutron Capture Therapy, Westin Hotel in Waltham, MA, USA, 11-15, Oct., 2004.

[3] 雨宮 邦招 他、"がん硼素中性子捕捉療法に おける細胞レベル線量分布計測法の開発",応用物 理学会中国支部・四国支部 2004 年度学術講演会,香 川大学,2004 年 7 月 30-31 日.

[4] 雨宮 邦招 他、"CR-39 と AFM を用いたマイ クロドシメトリ手法の開発と BNCT 研究への適用", 2004 年秋季第 65 回応用物理学会学術講演会,東北 学院大学,2004 年 9 月 1-4 日.

[5] 雨宮 邦招 他、CR-39 と AFM を用いた BNCT マ イクロドシメトリの現状と展望,平成 16 年度京都 大学原子炉実験所専門研究会「中性子線と粒子線の 総合的医療利用に関する研究会」,京都大学原子炉 実験所,2005 年 2 月 9-10 日. [6] 雨宮 邦招 他、"CR-39とAFMを用いたBNCT マイクロドシメトリの現状と展望",第 20 回固体 飛跡検出器研究会,近畿大学,2005年2月28日.
[7] 雨宮 邦招 他、"AFM-αARG による細胞内硼 素局在計測法の開発",第 13 回東京大学原子力研 究総合センターシンポジウム,東京大学山上会館, 2005年3月8-9日.

[8] 雨宮 邦招 他、"AFM を用いたマイクロドシ メトリ法の開発", 平成 17 年電気学会全国大会, 徳島大学, 2005 年 3 月 17-19 日.

[9] 雨宮 邦招 他、"高分解能αオートラジオグ ラフィによるオルガネラレベルでの硼素定量",第 2回日本中性子捕捉療法研究会,つくば国際会議場 エポカルつくば,2005年7月30-31日.

「木材中に導入された置換基や防腐薬剤の分布状況の 中性子ラジオグラフィによる可視化」

Visualization of substituents and preservatives introduced into wood by neutron radiography

> 宇都宮大学農学部 羽生直人,永澤葉子,小太刀理恵 東京大学農学生命科学研究科 中西友子,鮫島正浩

1. 研究の目的と意義

木材は、軽い、加工しやすい、断熱性に優れるな どといった多くの優れた性質を持つ材料として、古 くから我々人類によって多様な分野で利用されてき た。しかしながら、その一方で、木材には微生物な どによって分解・腐朽されやすいという欠点がある。 そのため様々な防腐処理によって、これを克服する 努力が続けられてきた。

現在,防腐処理の主流となっているのは,防腐剤 の加圧注入処理であり,主として銅・クロム・ヒ素 などの重金属を含む防腐剤が使用されてきた。わが 国では 1997 年からクロムおよびヒ素の使用は中止 しており,その動きは世界的に広まっているが,銅 を含む防腐剤は依然として多く使われている。銅系 防腐剤の安全性に関しては,現在のところコンセン サスが得られているものの,将来,環境問題を取り 巻く状況が変化した場合に備えて,より安全性が高 く,環境負荷が少ない防腐技術を確立しておくこと が重要である。重金属を使用しない防腐技術として, 木材成分の分子構造を誘導体化などによって変化さ せる化学修飾や,ホウ酸やホウ酸塩を主成分とする ホウ素系防腐剤の利用が期待されている。

木材の化学修飾や薬剤注入の処理程度の評価は, これまで主に処理前後の質量変化を求めることによ って行なわれてきたが,それはあくまでも試料全体 での平均値を示したものである。ところが実際には, 置換基や薬剤が木材中に均一に分布しているわけで はないので,的確な評価とは云い難い。そこで本研 究では,化学修飾や注入処理によって導入された置 換基やホウ素系薬剤の木材試料内における分布を, 中性子ラジオグラフィによって可視化して評価する ことを目的とした。

中性子ラジオグラフィは、中性子線が水素、ホウ

素および希土類元素に対して選択的に 100~1000 倍高い減衰係数を有する性質を利用して試料中の水 素やホウ素の濃度を反映した画像を得るものである。 木材中では水素原子がほぼ均一に分布しているので, 化学修飾やホウ素系薬剤を注入処理した木材試料を 中性子ラジオグラフィによって分析すれば,多数の 水素を持つ置換基やホウ素原子の分布を反映した画 像が得られる。従って,本法はこれらの有効な可視 化技術であると考えた。

<u>2. 方法</u>

2.1 木材試料

木材試料として 20mm×20mm (木口面)×10mm (繊維方向)のスギ (*Cryptomeria japonica*)およ びブナ (*Fagus crenata*)の辺材を使用した。

2.2 化学修飾

所定濃度の反応薬剤を含むピリジンにスギ辺材を 減圧下(約0.08mPa)で2時間浸漬した後,115℃ で2時間還流させて反応を行なった。反応薬剤とし て,酸無水物(無水 mへキサン酸,無水安息香酸) および酸塩化物(m塩化ヘキサノイル,塩化ベンゾ イル)を使用して,mへキサノイル化木材およびベ ンゾイル化木材を調製した(Fig.1)。得られた試料 はアセトン,エタノールおよび水で順次洗浄して未 反応の反応薬剤を除去した後,105℃で乾燥した。 化学修飾の程度の指標として質量増加率(MPG)を 用いた。

MPG (%) = $[(m_1 - m_0) / m_0] \times 100$ $m_0; 反応前の試料質量$ $m_1; 反応後の試料質量$



Fig. 1. Reaction for chemical modification of wood. (A); modification with benzoic (R=C₆H₅), and *n*-hexanoic (R=C₅H₁₁) anhydrides. (B); modification with benzoyl (R=C₆H₅) and *n*-hexanoyl (R=C₅H₁₁) chlorides.

2.3 ホウ酸注入

所定量のホウ酸(H₃BO₄)を溶解したエタノール 溶液にスギおよびブナ試料を浸漬し、減圧下で2時 間処理した。注入処理後、木材試料を取り出し、軽 く表面の溶液を拭い、60℃で48時間乾燥した。

2.4 中性子ラジオグラフィ

Fig. 2 に示すように、木口面が垂直となるように 木材 試料 を 固 定 したイメージングプレート (BAS-ND2040,富士フィルム(株))に、中性子 線を 2 秒間照射した。得られた中性子ラジオグラフ ィ画像は、画像処理ソフトウェア ImageJ(NIH 提 供)を用いて、0-255 の 256 階調に数値化して評 価した。



Fig. 2. Schematic illustration for the neutron radiography measurement of wood samples.

2.5 腐朽試験

化学修飾木材の耐朽性試験を JIS K 1571-1998 "木材保存剤の性能試験方法及び性能基準"に準じ て行なった。供試菌には褐色腐朽菌オオウズラタケ (*Fomitopsis palustris*) FFPRI 0507 を使用した。 耐朽性の評価は培養前後の質量減少率によって行な った。

3. <u>結果と考察</u>

3.1 化学修飾木材の置換基分布の可視化

ベンゾイル化木材 (27.9%MPG) および *n*-ヘキサ ノイル化木材 (24.8%MPG) をそれぞれ相当する酸 無水物および酸塩化物との反応によって調製した。 これらの試料の中性子ラジオグラフィ画像を Fig. 3 に示す。

木材成分の水酸基に,多くの水素を有する置換基 が導入されると,置換部位の水素濃度が高くなるた めに画像ではより白く(明るく)現れる。このこと から木材試料中における置換基分布を可視化するこ とが可能となる。



Fig. 3. Neutron radiography image of chemically modified wood samples. (a); unmodified (control), (b) ; *n*-hexanoylated wood (24.8 % MPG) modified with n-hexanoic anhydride, (c); *n*-hexanoylated wood (24.8 % MPG) modified with *n*-hexanoyl chloride, (d); benzoylated wood (27.9 % MPG) modified with benzoic anhydride, and (e); benzoylated wood (27.9 % MPG) modified with benzoyl chloride. 最も明瞭に置換基分布の差異が認められたのが, *n*-ヘキサノイル化木材であった。Fig. 3(c) に見ら れるように,塩化*n*-ヘキサノイルで反応した試料で は,木口面に沿って明るいゾーンが認められ,この 部分の置換基濃度が試料内部と比較して高いことが 示された。これに対して,無水*n*-ヘキサン酸で反応 した試料(Fig. 3(b))では,同じ構造の置換基が同 量導入されているにもかかわらず,画像の濃淡は殆 んど認められなかった。即ち,無水*n*-ヘキサン酸で 反応した試料は置換基がほぼ均一に分布しているこ とが明らかとなった。

Fig. 4 は中性子ラジオグラフィ画像を数値化した 結果を示す。*n*-ヘキサノイル化木材 (Fig. 4(b)およ び(c)) では上記結果がより明瞭に確認できた。また, ベンゾイル化木材においても,酸塩化物 (Fig. 4(e))



Fig. 4. Hydrogen content profile along the longitudinal direction of chemically modified wood samples. (a); unmodified (control), (b) ; n-hexanoylated wood (24.8 % MPG) modified with n-hexanoic anhydride, (c); n-hexanoylated wood (24.8 % MPG) modified with n-hexanoyl chloride, (d); benzoylated wood (27.9 % MPG) modified with benzoic anhydride, and (e); benzoylated wood (27.9 % MPG) modified with benzoyl chloride.

で反応すると置換基が不均一に分布するのに対し,酸無水物(Fig. 4(d))では均一な置換基分布となり, n-ヘキサノイル化木材と同様な傾向が認められた。

上記の置換基分布の違いは、ベンゾイル化よりも n-ヘキサノイル化においてより顕著に見えた。この 原因の一つとして、両置換基の感度の違いが考えら れる。置換基導入よって増加する水素原子数は、n-ヘキサノイル化(OH→OCOC₅H₁₁)では11倍であ るのに対し、ベンゾイル化では(OH→OCOC₆H₅) 5倍に過ぎず、これは前者の感度が後者の2倍以上 高いことを意味する。

以上のように,中性子ラジオグラフィは化学修飾 木材の巨視的な置換基分布を非破壊的に測定するの に優れた手法であることを明らかにした。

3.2 置換基分布が耐朽性に及ぼす影響

上記で明らかになった置換基分布の差異が,耐朽 性に及ぼす影響を,褐色腐朽菌オオウズラタケを用 いて調べた。

腐朽試験による試料の質量減少率と MPG の関係 を Fig. 5 に示した。MPG が増加するのに従って質 量減少率が低下する,即ち,耐朽性が向上するとい う全体的傾向が認められた。一方,酸塩化物で反応 した試料と酸無水物で反応した試料とを比較すると, 酸無水物の方が,軽度の置換基導入で高い耐朽性が 得られていることが明らかである。この傾向はベン ゾイル化と n-ヘキサノイル化の両者に共通して認 められた。これは置換基分布の差異の影響によるも のであると考えられる。即ち,置換基が試料中に均 一に分布している方が褐色腐朽菌に対する抵抗性が 高いことを示している。

木材の化学修飾による耐朽性向上に関する研究に おいては、導入する置換基の化学構造や導入量と耐 朽性の関連については以前から多様な検討が行なわ れてきており、その知見が多く蓄積されている。こ れに対し、化学修飾木材中における置換基の分布に 関しては、あまり大きな注意が払われてこなかった のが実情である。しかしながら、本研究では、置換 基導入量ばかりでなく、置換基分布も耐朽性に大き な影響を与える重要な要因の一つであることを示し た。



Fig. 5. Mass losses in benzoylated and *n*-hexanoylated wood samples exposed to the brown-rot fungus *F. palustris* for 12 weeks. Error bar; standard eviations.

3.3 注入処理されたホウ酸の可視化

スギおよびブナにホウ酸をメタノール溶液で注入 した試験体の中性子ラジオグラフィ画像と画像処理 によって得られた水素・ホウ素のプロファイルを Fig. 6に示した。注入されたホウ酸量はスギ,ブナ でほぼ同レベルであったのにもかかわらず,その分 布には大きな差異が認められた。

スギの場合は、木口面付近の白色度の高い画像が 得られた。画像解析の結果においてもこのことは明 らかであった。即ち、注入されたホウ酸は試験体全 体に均一に存在するのではなく、木口面付近に高濃 度に存在することが明らかとなった。一方、ブナで はホウ酸を注入した試料の画像はほぼ均一に白く、 これは注入したホウ酸が均一に分布していることを 示していた。

このように、木材中におけるホウ酸の分布は樹種 によって大きく異なることが明らかとなった。これ は樹種によって異なる組織構造の影響によるもので あると考えられる。



Fig. 6. Neutron radiography image of wood samples impregnated with boric acid and the profile along the longitudinal direction. Left; Sugi, right; Buna.

成果の発表

1)羽生直人,永澤葉子,鮫島正浩,中西友子;"化 学修飾木材の置換基分布と耐朽性", 第54回日本 木材学会大会,2004

2)小太刀理恵,永澤葉子,羽生直人,鮫島正浩, 中西友子;"木材中の置換基や防腐剤の分布の可視化 ー中性子ラジオグラフィの適用-",(社)日本木材 保存協会第21回年次大会,2005

3) Naoto Habu, Yoko Nagasawa, Masahiro Samejima, Tomoko M. Nakanishi ; "The effect of substituent distribution on the decay resistance of chemically modified wood" International Symposium on Wood Science and Technologies (IAWPS), 2005

4) Naoto Habu, Yoko Nagasawa, Masahiro Samejima, Tomoko M. Nakanishi, "The effect of substituent distribution on the decay resistance of chemically modified wood", *International Biodetrioration & Biodegradation*, **57**, 57-62 (2006).

新型電池用無機固体材料中の水素ならびにリチウムの定量と拡散挙動の解明 Analysis of Hydrogen and Lithium in Solid-State Materials for Chemical Batteries 坂口裕樹、高井茂臣、江坂享男* Hiroki Sakaguchi, Shigeomi Takai, and Takao Esaka

鳥取大学工学部物質工学科

1. 序論

非破壊分析法のひとつである中性子ラジオグラフ ィー(NRG)は、固体中の水素、リチウムなどの軽元 素を可視化するとことができる.われわれのグルー プはこれまでに、この手法を用いて水素吸蔵合金中 の水素や、セラミックイオン伝導体中のリチウムの 拡散挙動の解明を行ってきた.前者については、合金 中の低濃度水素をその存在を確認した(可視化)上で 定量できることを示し、さらに、次世代の水素吸蔵合金 として期待されている Mg-Ni 系合金中への水素吸収・ 拡散挙動についても報告してきた.

ところで、水素吸蔵合金が電極材料(活物質)として 用いられているニッケルー水素電池は、その高い体積 エネルギー密度と急速充放電性能のため、デジタル カメラ、ノート型パソコン等の携帯機器用電源とし て広く普及している.この電池の反応は次式にした がい進行する.

NiOOH + MH **社** 充電 Ni(OH)₂ + M<u>(水素吸蔵合金)</u>

このように、この電池が充放電される際には電極活物質中の水素濃度に変化が生じる. そこで本研究では、市販のニッケルー水素電池における充放電にともなう水素分布の変化を、NRG を用いて観察することを目的とした.

特に、本研究では中性子断層撮影法に注目した. 断層撮影法(CT: <u>Computed Tomography</u>)は、観察対 象の内部構造を三次元的に可視化する技術のひとつ である.われわれはこれまでにも、この方法を利用 することによりイオン伝導性セラミックスあるいは 水素吸蔵合金の断層像を得ることができ、その像に 現れている元素の分布から、導電イオンあるいは吸 蔵水素の挙動を解析してきた.本研究ではニッケル -水素電池について検討した.

2. 実験

2.1 試料調製

NRG 測定には市販(単3型,直径14 mm,高さ50 mm, 容量2100 mA h)のニッケルー水素電池を使用した. 電池充放電装置を用いて,完全放電状態,半充電状 態(約1050 mA h)と満充電状態のそれぞれの電池 を準備しNRG 測定に供した.また,電解液(KOH 水 溶液)に含まれる多量の水素の影響が考えられるた め,電池の1部に穴を開け減圧乾燥させた電池を準 備し同様の測定を行った.さらに,電池を5 mmの厚 さで切断した電池も準備した.

2. 2 NRG 測定

測定は日本原子力研究所の3号原子炉施設内の中 性子断層撮影実験装置および京都大学原子炉実験所 (冷中性子源,透過像)で行った.

3. 結果と考察

3.1 非破壊の電池において得られた NRG 透過像の水素分布

図1に非破壊の電池について得られた NRG 透過像 を示す. 左図が完全放電状態, 右が満充電状態のも のである. また, 像の黒化度と距離との関係をプロ ットした図がその下に示されている. いずれも濃淡 の乏しい真っ白な像しか得られず, 充電前後におけ

JRR-3M・中性子ラジオグラフィー装置, 新素材

る差は認められなかった.実際には、水素分布に違いがあるにもかかわらず、そのことが像に現れなかった理由としては、電解液(水酸化カリウム水溶液)中の水素の影響か、あるいは試料が厚いために中性子が透過できなかったという2つの理由があげられる.放電状態のでは負極に水素が存在していないために正極と負極が渦状に巻かれている様子が観測されてもいいはずだがそれが観測されていないことから、試料が厚いことが濃淡のある像が得られなかった最大の理由であると考えた.この問題を解決するために電池を切断し試料の厚さを薄くしてみた.またその際、電解液中と電極中の水素の識別をはっきりさせることを主な目的として電解液の除去も行った.





過像の水素分布

図2には切断した電池の断面の写真とNRG 透過像 が示されている.透過像では電池の内部構造が明瞭 に観測できた.まず,この像における白い部分と黒 い部分がそれぞれ何を表しているかを明らかにする ことを考えた.この電池は正極,セパレータ,負極, セパレータの4層が巻物のようになった構造をして いる.そのために,電池を分解し正極,負極,セパ レータの厚さを測定する一方,この像から得られた 白と黒の部分の幅を測定した.それらの結果を表1 にまとめて示す. 白い部分の幅は正極と2枚分のセ パレータの厚さを足したものによく一致し, 他方, 黒い部分は負極の厚さと一致することがわかった.

完全放電状態の電池



図2 切断した電池において得られた透過像の水素 分布

表1 電池内部各位の厚さ

		黒	
NING	1	0.4 mm	
実測	正極	セパレータ 2枚	負極
	1.2 mm	0.3 mm	0.4 mm

次に,充電容量を変えて測定した電池の透過像と それらの黒化度を図3に示す.充電前後における像 の濃淡差がはっきりと観測されていた.この変化(黒 化度の増加)は正極中の水素濃度が減少したことを 示している.また,その変化量は充電容量に比例し ていることがわかった.正極では充電に伴い水酸化 ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに変化するが,そ の際の水素濃度の減少を本研究で初めて像として捉 えることができた.



図3

3 非破壊の電池において得られた NRG 断層像の水素分布

電池を切断することなしにできるだけ非破壊に近 い形で内部状態を観察するためNRG断層像を撮影し た.図4の左図は一度回転するごとに得られる透過 像であり,右図に黒破線部分の断層像を示している. また,図4(a)が非破壊の,図4(b)が電解液の水分 を除去した電池の断層像である.非破壊の試料にお いても,放電させた場合に内部の渦巻構造がうっす らとわかる.電解液を除去するとさらに明確な水素 分布の観測が可能となった.現状では,詳細な解析 をするほどの鮮明な像は得られていないが,上述の ように試料をスライスするような前処理を行うこと なしに,非破壊に近い形で電池内部の水素の分布を 調べることの可能性が示されたことには大きな意義 があると考えている.



4) Estimation of Advanced Secondary Batteries Using Neutron Radiography, H. Sakaguchi, M. Moriyama, Y. Kawabata, and T. Esaka International Symposium on Research Reactor and Neutron Science "HANARO 2005", April 11~ 13, 2005, Daejeon, Korea.



図4 断層像において得られた水素分布

4. 成果の公表

中性子ラジオグラフィーを用いた高性能二次電池の充放電挙動の評価,守山雅和,坂口裕樹,松林政仁,川端祐司,江坂享男,2003年日本化学会西日本大会,平成15年10月25~26日,広島.

中性子ラジオグラフィーを用いる高性能二次電池の評価,坂口裕樹,江坂享男,日本非破壊検査協会第1回放射線分科会,平成16年7月15~16日,大阪.

平成 17 年度終了課題

協力研究

平成 17 年度終了課題

協力研究

原子核をプローブとする物理・化学研究

Electronic structure of ¹³³Cs atoms in ¹³³Xe-implanted C₆₀ and C₇₀ fullerenes イオン注入による¹³³Xe内包フラーレンの生成と内包された原子の電子状態の研究 H. Muramatsu¹, H. Shimomura¹, M. Maruyama¹, K. Nakagami¹, M. Hirakata¹, Y. Tatsumi¹, S. Watanabe², N.S. Ishioka², and T. Kume² ¹Faculty of Education, Shinshu University, ²Department of Ion-Beam-Applied Biology, JAERI 村松久和¹・下村晴彦¹・丸山瑞恵・仲神克彦¹・平方素樹¹・巽 勇吉¹・ 渡辺 智²・石岡典子²・久米民和² ¹信州大学教育学部,²原研イオンビーム生物応用研究部生物機能研究グループ

1. Introduction

We were supposed to achieve actual measurements of Mössbauer effect in ¹³³Xe@C₆₀ and ¹³³Xe@C₇₀ as one of main purposes of this work in the early stage. Due to an extreme low production yield of these species it would seem moment Mössbauer-effect that at this measurement on this site is so difficult. Thus we need some improvements to obtain strong source Mössbauer enough to realize measurements.

The mechanism of encapsulation of ¹³³Xe atoms into fullerene cages by ion implantation is essentially the same as that in a nuclear-reaction-recoil process. Between the two methods only the primary kinetic energies of atoms to be encapsulated are different: 40 keV in our ion implantation and a few hundred keV for charged-particle-induced typical nuclear reactions. An ab initio molecular dynamics simulation by Ohtsuki et al. [1] tell us Xe atoms having the energy between 130 eV and 200 eV for direct encapsulation into C₆₀ cages; Xe atoms with energies higher than 200 eV leave the C_{60}

molecule from the opposite side of the cage. The results of this simulation indicate that the ¹³³Xe atoms in the present experiment must have lost most of their energies until 200 eV, and must have damaged fullerene molecules in colliding with them. This picture is consistent with our experimental results that substantial parts of the implanted ¹³³Xe remained in insoluble materials and even for soluble materials a large portion of the ¹³³Xe remained in the HPLC column without being eluted under the present experimental conditions. In this respect for radiation damage caused by ion implantation, C₆₀ and C₇₀ seemed to be different each other; the experimental results suggest that C_{70} is stronger than C_{60} in Xe-ion irradiation [2].

In the present report we describe some results that we have obtained so far on Mössbauer measurements in 133 Cs to elucidate the microscopic sites of impurity atoms, charge states and vibrational properties of them, referring to previous results reported by Pattyn *et al.* [3] and recent results obtained in our study on the production of endohedral 133 Xe fullerene by

TIARA-ISOL、メスバウア分光装置,核化学

ion-implantation [2,4]. In addition, as a complementary measurement to characterize the nature of bulk fullerene, the positron annihilation lifetime (PAL) spectroscopy has been applied to bulk C_{60} fullerene.

2. Experimental

The samples in this study were prepared by the implantation of 133 Xe ($T_{1/2}$ =5.25 d), which decays to the Mössbauer level of ¹³³Cs. A radioactive ¹³³Xe gas was purchased from Amersham International (U.K.) with a small amount of fission xenon. Fullerene targets, which were prepared by vacuum evaporation of C_{60} (>99.98% purity, Term USA) or C₇₀ (99% purity, Aldrich) on a Ni foil, were bombarded by ¹³³Xe ions with the typical kinetic energy of 40 keV by using an electromagnetic isotope separator at doses raging from 1×10^{12} to 1×10^{14} cm⁻². After implantation, the fullerene part on the target was dissolved in o-dichlorobenzene. The solution was filtered through a millipore filter with 0.2 µm pore size to remove insoluble The measurements of Mössbauer materials. effect in ¹³³Cs were carried out at 4.2K by using two different types of sample, "as implanted" right after the implantation and an insoluble portion after dissolution of the target in o-dichlorobenzene.

Mössbauer spectra were measured using a single-line absorber of CsCl with 360 mg/cm² Cs

thickness while keeping both the source and absorber at 4.2K. The 81 keV -rays of 133 Cs from an implanted source were detected with a thin NaI(Tl) scintillation detector. A constant acceleration drive with a triangular velocity shape was used at ± 6 mm/s.

The PAL spectra were observed with a conventional fast-slow coincidence system consisting of two plastic scintillation detectors (NE102 mounted on RCA8575 photomultiplier tubes) using a ²²Na source of 0.74 MBq. The typical time resolution (FWHM) was about 0.4 ns. The positron source was sandwiched in between two identical pieces of C_{60} fullerene, thick enough to absorb all positrons. The PAL spectra thus obtained were resolved into three components by using the POSITRONFIT computer code.

3. Results and discussion

In Fig. 1 are shown Mössbauer spectra collected after ion implantation ("as implanted") for C_{60} and C_{70} , respectively. The Mössbauer parameters were extracted from the fitting procedures under the assumption that the observed spectrum would consist of a single absorption line. In Table 1 are summarized Mössbauer parameters obtained from the analyses, together with the calculated ones. The isomer shift (I.S.) with respect to CsCl absorber (w.r.t. CsCl) and the linewidth (Γ) were

found to be +0.046(44) mm/s and 0.46(7) mm/s for C_{60} , and +0.12(11) mm/s and 0.60(19) mm/s for C_{70} , respectively. Cesium generally forms highly ionic compounds by more or less completely losing a valence electron, which leaves behind a spherically symmetric and relatively inert core. The plus sign of the I.S. value means that ¹³³Cs in a site of C_{60} has lower electron density than that in the absorber material of CsCl which is generally considered to be one of highly ionic compounds.

From the general expression of the isomer shift, the isomer-shift values are converted to the electron-density changes using the following equation.

 $\Delta \rho(0) = \frac{\delta}{(4/5)\pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R)} = \frac{E_{\gamma}}{c} \cdot \frac{1}{(4/5)\pi Z e^2 R^2 (\Delta R/R)},$ where Z is the nuclear charge, e the electronic charge, $\Delta R/R$ the relative difference of the nuclear charge radius between the excited and ground state, $\Delta \rho(0)$ the difference in the total electron density at the nucleus (so-called *contact density*) between the absorber and the source material, E_{γ} the transition energy, c the velocity of light, respectively.

For a quantitative interpretation of the Mössbauer isomer-shift data in terms of a change in the electron density, an exact knowledge of $\Delta R/R$ is essential. Several years ago, the determination of $\Delta R/R$ in the 81 keV(*M*1+2.8%*E*2) transition of ¹³³Cs has been carried out by the present authors using the

conversion method[5], and the following result for the change of nuclear charge radius has been obtained: $\Delta R/R =+(1.5 \pm 0.6) \times 10^{-4}$, or $\Delta \langle r^2 \rangle$ $=+(6.7 \pm 2.6) \times 10^{-3}$ fm², where $R=1.2 \times A^{1/3}$ fm was used for the former expression. From this result, by use of a relativistic value of $\rho_{4s}(0)_{\text{theor}}$ =1344.7 a.u. calculated by Band *et al.* [6] for an isolated neutral Cs atom, we obtain the following useful relation between $\rho_{0.s.}(0)$ and :

 $\rho_{o.s.}(0) = 230 + 36.4\delta \pm 24\sqrt{(\delta - 0.49)^2 + 0.045}$ a.u., where is the isomer shift in mm/s relative to



Fig.1 Mössbauer spectra taken with 133 Xe-implanted samples of C_{60} fullerene (**upper**: "as implanted") and C_{70} fullerene (**lower**: "as implanted").

CsCl. Above equation is very important and useful because it converts the measured isomer shift, which is no more than a relative value, to an absolute value of the contact density. In this case, however, only the outer-shell (os.) electron density at the nucleus (sum of 5s, 5p and 6s electron contact densities) is evaluated instead of that of the valence-shell contact density in contrast to previous works done by the present authors [7,8].

In Table 1 are listed the results of estimation of the outer-shell electron contact density and occupation numbers of 6*s* and 5*p* electrons for the Cs in the host lattices. Thus, the I.S. found in C₆₀ was close to the value of +0.05 mm/s in some compounds such as CsMnF₃ (I.S.= +0.44 mm/s), which corresponds to ¹³³Cs in a site with the lowest electron density observed up to now in any ¹³³Cs Mössbauer measurement [9], the Cs in C₆₀ is elucidated to have the electronic configuration being nearly in $5s^25p^66s^0$.

The absorption intensities for both samples

of C₆₀ and C₇₀ were extremely small, especially in C_{70} , which means that the recoilless fractions in both samples should have extremely small values and implanted atoms would be bound to the lattice with considerably weak forces or have enough space to vibrate with a large scale. In Table 1, calculated values of the recoilless fractions f_s and the characteristic Mössbauer temperatures Θ_M are shown for each sample. In the estimation and calculation of these parameters, we followed the manner by Pattyn et al. in Ref. [3], because the absorption intensity is so small even in the liquid He temperature that the observation of the temperature dependence in Mössbauer spectra, which is an ordinary procedure to deduce the recoilless fraction, seems to be hardly possible. By using the non-resonant background counts in the spectrum and the absorber thickness, $t_a = n_a \times \sigma_0 \times f_a$, where the number of resonant nuclei per cm^2 , $n_a = 1.6 \times 10^{21}$; the resonant cross section, $\sigma_0 = 1.02 \times 10^{-21}$ cm²; and the recoilless fraction

Sample	Isomer Shift ^{b)} [mm/s]	Line Width [mm/s]	Area [counts·mm/s]	Background Counts	Recoilless Fraction, f_s [%]	Characteristic Mössbauer Temperature, Θ_M ,[K]
C60-02 ^{a)}	0.046(44)	0.46(7)	23500(2900)	4915470	0.96(9)	99(9)
C70-11 ^{a)}	0.12(11)	0.60(19)	34400(9100)	31161500	0.17(4)	72(18)

Table 1 Mössbauer parameters obtained from the fitting procedures, together with the calculated ones.

^{a)} "as implanted"

^{b)} with respect to CsCl absorber

of the absorber at 4.2 K, $f_a = 1.45 \times 10^{-2}$, we deduced the recoilless fraction of the source, f_s , and the characteristic Mössbauer temperature, Θ_M , of ¹³³Cs in a site of fullerene lattices.

The complementary PAL measurements on bulk C₆₀ fullerene show that major part of positron introduced into the C_{60} matrix would annihilate near the octahedral sites, which is one of the interstitial sites of C₆₀ f.c.c. lattices. Our result reveals that there exist one positron lifetime and two o-Ps (ortho-positronium) lifetimes. The positron lifetime is estimated to be 400-490 ps with intensity of about 75%, which is slightly longer in lifetime and lower in intensity than those reported previously by Jean et al. [10] and Schaefer et al. [11]. In the f.c.c. structure of C₆₀, there are three candidates that the positron may annihilate at the lifetime of 400-490 ps: (1) the surfaces and the open spaces between C_{60} grains, (2) the cavity space inside the C_{60} molecular structure, (3) the interstitial sites of f.c.c. structure, i.e. the octahedral and the tetrahedral sites, and (4) the surfaces and the open spaces between the various sites associated with various types of fragments of fullerene balls and amorphous carbon phase to which fullerene molecules are damaged and transformed in nuclear-stopping processes. Positron comes into use in probing the defect properties due to the fact that the positron has been found to be

mainly distributed in the low-electron density regions of real solids, such as interstitial sites, vacancies, free volumes, and voids. In this sense and from experimental results, the sites with the relatively lower-electron-density regions are the cavity space inside the C₆₀ molecular structure and the octahedral site among According to the previous interstitial sites. results, however, the possibility that the positron annihilates in the cavity of the fullerene molecules may be excluded. Therefore the positron annihilation takes place at the octahedral interstitials favorably, rather than tetrahedral interstitials, because the octahedral site is larger than the tetrahedral sites. Most of implanted ¹³³Xe atoms would also initially occupy octahedral sites of f.c.c. and h.c.p. lattices for C_{60} and C_{70} fullerenes, where there exist ample space and low-electron-density enough to manifest a small isomer shift and an extremely small recoilless fraction for large Cs atoms.

In conclusion, we consider that most of implanted 133 Xe atoms would initially occupy unique and well-defined sites, which are highly possible to be interstitial sites of f.c.c. and h.c.p. lattices for C₆₀ and C₇₀ fullerenes, respectively. The I.S. found in C₆₀, as well as in C₇₀, was close to the value of +0.05 mm/s (w.r.t. CsCl absorber) in some compounds such as CsMnF₃, which corresponds to 133 Cs in a site with the lowest

electron density observed up to now in any ¹³³Cs Mössbauer measurement, where Cs is considered to be in the $5s^25p^66s^0$ electron configuration. In the C_{70} , however, the I.S. value seems to be more positive than the one in C_{60} , suggesting that fully donation of its 6s electron to the conduction band of the host, on the contrary, not fully donation in Since these interstitial sites have ample C_{60} . space for large Cs^+ ion to be easily accommodated and they are highly symmetric, the observed Mössbauer spectra show almost symmetrical line shapes and extremely small absorption intensities.

References

[1] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe,Y. Maruyama and K. Masumoto, Phys. Rev. Lett.,81 (1998) 967.

[2] S. Watanabe, N. S. Ishioka, H. Shimomura,

H. Muramatsu, and T. Sekine, Nucl. Instr. and Methods Phys. Res. B, **206** (2003) 399-402.

[3] H. Pattyn, D. Inia, S. Emberson, K. Milants, and S. Bukshpan, in "ION IMPLANTATION TECHNOLOGY-94", Eds. S. Coffa, G. Ferla, F. Priolo, and E. Rimini (Elsevier, 1995) 876-880.

[4] S. Watanabe, N. S. Ishioka, T. Sekine, A. Osa,
M. Koizumi, H. Shimomura, K. Yoshikawa and
H. Muramatsu, J. Radioanal. Nucl. Chem. 255,
No.3 (2003) 495-498.

[5] H. Muramatsu, E. Tanaka, H. Ishii, H. Ito, M.Misawa, T. Miura, Y. Fujita, K. Omata, S. Muto,M. Koizumi, A. Osa, T. Sekine, M. Yanaga, K.

Endo, H. Nakahara and M. Fujioka, Phys. Rev. B**58**, No.17 (1998) 11313-11321.

[6] I.M. Band and V.I. Fomichev, Atom. Data and Nucl. Data Tables, 23 (1979) 295.

[7]H. Muramatsu, T. Miura, H. Nakahara, M.
Fujioka, E. Tanaka and A. Hashizume, Hyp.
Int. 15/16 (1983) 269; ibid. 20 (1984) 305.

[8] T. Miura, Y. Hatsukawa, M. Yanaga, K. Endo,
H. Nakahara, M. Fujioka, E. Tanaka and A.
Hashizume, Hyp. Int. 28 (1986) 857; ibid. 30 (1986) 371.

[9] L. E. Campbell, in "Mössbauer Isomer Shifts", Eds. G. K. Shenoy and F. E. Wagner (North Holland, Amsterdam, 1978) ch.12.

[10] Y.C. Jean, X. Lu, Y. Lu, A. Bharathi, C.S.Sundar, Y. Lyu, P.H. Hor, and C.W. Chu, Phys.Rev. B45 (1992) 1212612129.

[11] H.-E. Schaefer, M. Forster, R. Würshum, W.Krätschmer, and D.R. Huffman, Phys. Rev. B45(1992) 12164-12166.

Publications

[1] S. Watanabe, N. S. Ishioka, T. Sekine, A. Osa,
M. Koizumi, H. Shimomura, K. Yoshikawa and
H. Muramatsu, "Production of endohedral ¹³³Xe-fullerene by ion implantation", J.
Radioanal. Nucl. Chem. 255, No.3 (2003) 495-498.

[2] S. Watanabe, N. S. Ishioka, H. Shimomura, H. Muramatsu, and T. Sekine, "Dose dependence of the production yield of endohedral ¹³³Xe-fullerene by ion implantation", Nucl. Instr. and Methods Phys. Res. B, **206** (2003) 399-402.

平成 17 年度終了課題

協力研究

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

粒子線照射によるナノ領域材料プロセシングの計算機実験

Computer experiment of nano-order material processing by particle irradiation

茨城大学工学部マテリアル工学科 篠嶋 妥

茨城大学理工学研究科物質工学専攻 赤羽 智明、影山 順平

1. 緒言

固体に高エネルギーのビームを照射した場合 の構造変化を解析することは、耐照射損傷性の高 い材料の開発、ならびに新材料開発の面から重要 である。しかし高エネルギービーム照射に伴って 起こる変化は緩和時間の速い非平衡現象であり、 その過程の理解は非常に困難である。そこで分子 動力学法を用いた計算機実験の手法が実際の実 験と相補的な知見を得るための有力な解析手段 として期待される。これに関して、Bringa と Johnson らによる一連の研究がある。この他、ス パッタリング現象に着目した MD シミュレーシ ョンの研究は数多い。しかし、トラック形成を利 用した新奇物質の開発という観点から、高エネル ギービーム照射後の試料中の原子配列の動的な 変化を MD によって詳細に研究したものは、 Bringa と Johnson の固体 Ar についての研究の 他には見いだせない。そこで本研究では、単結晶 シリコンへ高エネルギービームを照射した後の 熱エネルギーの散逸現象及び構造緩和を、分子 動力学法によりシミュレートした。

本実験の目的は、以下の3点である。

- (i) 単結晶シリコンにおいて、ナノ領域における構造変化を伴う高エネルギーの散逸現象の詳細を明らかにすること。
- (ii) 高エネルギーの散逸現象に対して、伝統的 な熱伝導の解析手法を適用したときに、それ がどの程度妥当であるかを考察すること。
- (iii) 試料に与えたエネルギーの大きさと、それに よって試料に生じるイオンビーム通過後の痕 跡との相関を考察すること。

2. 計算方法

試料として、シリコン原子をダイヤモンド構造 に配置した(単位格子を<100>方向に 10 個、 <010>方向に 10 個、<001>方向に 5 個並べ、原子

数は 4000 個である)。系の大きさは、5.43nm× 5.43nm×2.71nm の直方体となる。一定温度 298K で温度制御をしながら計算を進め、原子の 運動が安定したら高エネルギーイオンビーム照 射領域を想定した直径 0.25nm~1.5nm の円筒状 領域を設定し、そこに熱エネルギーを与える。こ れはサーマルスパイクモデルに準拠した条件設 定と言える。円筒の向き、すなわちビーム照射方 向は<001>方向とし、照射ビームから格子に与え られる熱エネルギーを変化させてデータをとっ た。このエネルギーは初期条件として円筒状領域 に与える運動エネルギーである。系には周期的境 界条件を課し、系の周辺部分は半径 2.4nm より 外側の領域をヒートシンクとし、実験温度 298K を超えるエネルギーはここで吸収されるように 設定した。Figure 1 に本研究に用いた系の概略図 を示した。



Fig.1 Schematic figure of the present simulation.

初期エネルギーを与えた後、力の計算には Tersoff ポテンシャルを用い、ベルレーアルゴリ ズムを採用した分子動力学法によって原子の運 動を計算した。Tersoff ポテンシャルは Stillinger-Weber ポテンシャルと比較して、固 液界面の構造の再現性が良いとされているこ とから本研究における計算に用いた。また、実 験時間は 3.0ps とした。

計算により得られた原子配列は中心から動径 方向に二つの円筒状領域(照射半径内の領域 center と、照射半径〜ヒートシンクを設定した半 径内の領域 outer)をとり、領域ごとに動径分布 関数・結合角分布を計算した。また、試料の中心 から動径方向に領域を分割し、各領域内の原子の 平均運動エネルギーを計算して、それを温度に換 算することにより系内の熱伝導現象を調べた。

3. 結果と考察

3-1. 原子配列の動的変化

Table 1 に本計算で調べた実験条件と、得られた最終構造をまとめた。与えた初期運動エネルギーは温度に換算して示した。最終構造がアモルファスであるか、もしくは結晶であるかの判断は、原子構造図と、照射領域における動径分布関数・結合角分布のデータから総合的に判断した。

Table 1. The initial energies given to the cylindrical region with radius 0.25 to 1.5 nm. The energy is converted to temperature representation in K. The energies in gray columns are threshold values between crystal and amorphous region. "c" and "a" in each column mean crystal and amorphous, respectively, for the finally obtained structure.

0.25[nm]	0.5[nm]	0.8[nm]	1.0[nm]	1.25[nm]	1.5[nm]
c 1320	c 3259	c 6240	c 9739	c 13848	c 16690
c 1800	c 3739	c 6720	c 10219	c 14304	c 17136
c 2280	c 3787	c 7200	c 10699	c 14774	c 17650
c 2760	c 3811	c 7680	c 10747	c 14822	c 18130
c 2880	c 3835	c 7752	c 10795	c 14870	c 18744
c 2942	c 3883	c 7824	c 10843	c 14918	c 18888
c 3000	c 3960	c 7872	c 10987	c 14966	c 19032
3120	c 4008	c 7920	c 11083	c 15034	c 19176
3240	4056	7992	c 11131	c 15096	c 19272
a 3360	4109	8064	c 11179	c 15192	c 19416
a 3480	4157	a 8160	11275	c 15288	c 19522
a 3600	4210	a 8208	11386	c 15336	c 19714
	a 4248	a 8256	a 11510	c 15384	c 19810
	a 4282	a 8304	a 11558	c 15432	c 19906
	a 4315	a 8352	a 11606	c 15480	c 20098
	a 4560	a 8400	a 11654	15504	c 20260
	a 5040	a 8448	a 11808	15528	c 20674
	a 5520	a 8880	a 12000	15562	c 20770
		a 9360		a 15600	20866
		a 10320		a 15667	20962
			-	a 15734	a 21065
				a 15840	a 21257
				a 15974	a 21497
				a 16176	a 21773
				a 18816	a 22080

最終構造がアモルファスになる例として、ビーム照射半径 1nm における結晶構造の変化を Fig.2 に示した。与えた熱エネルギーは温度換算で 12000K である。(a)はビーム照射から 0.33ps 後、 (b)は 3.00ps 後の結晶の構造を表す。Figure 2 の 結晶構造の表示データから、一度結晶構造が崩れ てからある程度まで回復するが、回復しきれずに トラックが形成される様子がよく見て取れる。





Fig. 2 The atomic structure of the irradiated silicon single crystal. The radius of irradiated region is 1nm and the applied energy was 12,000K, which corresponds to effective stoppiong power $gS_e = 0.25$ keV/nm.

これとは対照的に、 関エネルギーよりも小さな エネルギーを与えた場合には、当初の結晶構造の 乱れが完全に回復して単結晶に戻っていた。また、 トラックの大きさはビームの照射領域内に収ま っており、エネルギーは周辺に伝わっていくが、 ビーム照射領域の外側では結晶構造が殆ど崩れ ないことがわかる。

3-2. 熱伝導解析

前節の実験条件で得られたデータから温度分 布を計算し、それを熱伝導方程式より計算した理 論温度分布と比較して熱伝導率を評価した。初期 時刻においてビーム照射領域の温度をT₀・無限遠

における温度を T_1 とし、動径距離rにおける温度の分布を、

$$T(r,0) = T_0 \exp\left[-\lambda^2 r^2\right] + T_1$$

の形で表されるガウス分布であると仮定する。ここで λ は分布の幅を決めるパラメーターである。このように仮定した場合、時刻tにおける温度分布は、

$$T(r,t) = \frac{T_0}{1+4\lambda^2 \tilde{\kappa}^2 t} \exp\left[\frac{-\lambda^2 r^2}{1+4\lambda^2 \tilde{\kappa}^2 t}\right] + T_1$$

となることが分かっている。 $\tilde{\kappa}$ は熱伝導の効率を 表す計算パラメータであり、密度を ρ ,比熱をcとすると、

 $\kappa = \rho c \tilde{\kappa}^2$

により熱伝導率 κ を計算することができる。本研究では $\tilde{\kappa}$ をパラメータとして測定温度分布にフィッティングすることでその値を定め、熱伝導率 κ を評価した。実際には円筒面上で $T=T_i=298K$ とすべきであるが、ここでは $r = \infty$, $T=T_i$ の無限遠境界条件に置き換えている。それら時系列でのフィッティングデータから、熱伝導率[W/mK]を計算したのがFig.3 である。熱伝導率評価の信頼性を上げるために、時系列での計算における初期時刻をビーム照射の0.3ps後にとFig.3



The estimated thermal conductivity as a function of time from irradiation.

った。そのため 0.3ps 経過するまでの熱伝導率は 評価されていない。これはビーム照射から 0~ 0.3ps までは Fig.2 に見るようにエネルギーの多 くが構造変化に使われているため、この期間では エネルギー伝導が熱拡散過程によっていないと 考えられるからである。この計算の結果、熱伝導 率はアモルファスに近い値、1.0[W/mK]程度とな ることがわかった。時間が進むごとに残差は小さ くなり、フィッティングの精度が上がっているこ とも確かめられた。

3-3. サーマルスパイクモデルとの比較

実験結果をサーマルスパイクモデルと比較し、 その有効性を検証する。サーマルスパイクモデル においては、融解が起こった領域の時系列での最 大体積がそのままアモルファス(トラック)にな ると仮定する。よって融解した領域の時系列での

最大値 R₀はそのままトラックの径として考える

ことができる。

本計算において初期条件として円筒状領域に 与える運動エネルギーは、有効阻止能gSeに相当 すると考えられる。その理由は、円筒状領域に与 えられた運動エネルギーの分だけ、照射粒子が試 料を<001>方向に通過した際にエネルギーを減じ られたと考えられるためである。

Figure 4 に本計算により得られた、照射半径 とトラックが生成する有効阻止能の閾値との関 係を示した。実際の実験およびサーマルスパイク モデルにおけるトラックの径と阻止能との関係



Fig.4 The relationship between effective stopping power and irradiated radius. The filled circles, triangles and squares represent crystal, amorphous and intermediate states, respectively, for the finally obtained structure.

と直接比較する際には注意を要する。すなわち、 本研究の実験条件の下ではトラック径の値は再 結晶化のために照射半径よりも10%程度小さく なる。それにもかかわらず本計算結果は、照射半 径とトラックが生成する有効阻止能の閾値との 関係が、サーマルスパイクモデルに基づいて Szenesの導いた理論式と類似の関数関係にある ことを明らかにした。すなわち、照射半径の二乗 と阻止能の対数が比例した。本計算のエネルギー 領域はサーマルスパイクにおける低い阻止能の 領域に相当している。ただし、照射半径が1nm を境としてその比例定数が変化しており、このこ とは構造変化の機構が変わることを示唆してい る。

4. 結言

単結晶シリコンへ高エネルギービームが照射 した後の構造緩和を、分子動力学法によりシミュ レートした。初期条件として、ナノメートルオー ダーの半径を持つ円柱状領域に高温を与えた。シ リコン原子間ポテンシャルとして Tersoff 型を仮 定した。

結晶構造の解析データから、一度結晶構造が崩 れてから回復しようとするが、回復しきれずにト ラックが形成される様子がよく見て取れた。また、 トラックの大きさはビームの照射領域内に収ま っており、エネルギーは周辺に伝わっていくが、 ビーム照射領域の外側では結晶構造が殆ど崩れ ないことがわかった。

照射直後の時間帯をのぞいて、測定温度分布と 理論温度分布はよく一致した。計算した温度分布 を理論曲線にフィットさせることにより熱伝導 率を評価したところ、アモルファスに近い値、 1.0[W/mK]程度となった。以上のことから与えら れた高エネルギーは、まず短時間のうちに結晶構 造を変化させるのに使われた後、通常の熱拡散過 程で試料中を伝達していくことがわかった。

設定したそれぞれのビーム照射径においてト ラックが検出される闌エネルギーを決定し、闌エ ネルギーと照射ビーム径との関数関係を見出す ことが出来た。それらのデータをサーマルスパイ クモデルに基づいて Szenes の導いたトラック の径と阻止能との関係式と比較したところ、類似 の関数形に従うことがわかった。すなわち、径の 二乗と有効阻止能の対数が比例した。また、照 射半径が1nm を境として構造変化の機構が変 わることがわかった。

今後、系の大きさを実験的に決定された a(0)を 包含するほど大きく取って計算を行い、計算と実 験との直接比較を試みたい。筆者らはこのために 計算プログラムの並列化に着手した。また、系の 対象を酸化物に広げることも課題としたい。

成果の公表

(1)日本金属学会講演概要 2004 年春季大会 579, 「シリコンへの高エネルギービーム照射に関する 計算機実験」

(2)日本金属学会講演概要 2004 年秋季大会 815, 「シリコンへの高エネルギービーム照射に関する 計算機実験 II」

(3)日本金属学会講演概要 2005 年春季大会 660, 「シリコンへの高エネルギービーム照射に関す る計算機実験Ⅲ」

金属ナノ結晶のX線回折による粒界構造の研究

(広島国際学院大学) 稲見 隆 (茨城大学)橋本 真也 (いわき明星大) 前田裕司

1. はじめに

結晶粒径が 10nm のオーダーの多結晶体であるナノ 結晶は、従来の多結晶や非晶質材料とは異なる新しい 機能材料として期待されている。ナノ結晶では粒界の 原子や微粒子結晶としての性質が顕在化することから, 特性が粒径依存性を示し、粒径制御により諸特性を変 化させた材料の作製も可能と考えられる。このために はできるだけ一定の粒径分布をもつナノ結晶の作製が 必要となる。また、結晶粒の安定性がナノ結晶の実用 化において最重要課題の一つである。

前期報告書において、ガスデポジション法により作 製した金ナノ結晶は強い配向(111 配向)を示し、高 い熱的安定性を示す場合があることが確認された。特 に、初期平均粒径が~10nm で強い 111 配向をもつナノ 結晶では~800Kの焼鈍でも粒径がほとんど変化せず、 ナノ結晶化によって著しく増大した硬さもこの温度域 まで保持されることが確認された。ナノ結晶は熱的に 不安定であるとする多くの報告がある中で、強い配向 を持つナノ結晶が示す高い熱的安定性の要因を探るこ とは、今後のナノ結晶の実用化に向けて極めて重要と 考えられる。また、耐照射性の優れた新たな材料の開 発に関連して、ナノ結晶では照射によって形成される 欠陥が微小粒径のために粒界に移動して消滅し、粒内 に残らないと考えられることから、原子炉材料として の可能性も示唆されている。耐照射材料の可能性、実 用化のキーポイントの一つである粒界構造の解明およ び安定性の要因について、X線回折測定および透過電 子顕微鏡観察により検討し、実用化への基盤的研究に 資する。

本報告では、金ナノ結晶のX線回折より見積もった 結晶粒径、粒径分布および内部歪と熱的安定性の関連 について、また透過電顕による組織観察の一部につい て報告する。

須貝 宏行 (日本原子力研究開発機構)

ガスデポジション法を用いたナノ結晶の作製につ いては、前期報告書にて詳述したので、ここでは概略 を述べる。He ガス雰囲気中の蒸発室で作製した超微粒 子を高速 He ガス流に乗せて搬送し、堆積室のガラス 基板上に衝突・堆積させて薄膜状のナノ結晶を作製し た。本法で作製したナノ結晶は、コンパクション法、 電着法等の他の作製法によるナノ結晶とは粒界構造、 粒径分布等多くの点で異なっていると考えられる。本 法によって金属ナノ結晶を作製する場合には、超微粒 子化した金属の表面酸化が問題となるので、酸化のお それのない金を用いてナノ結晶をまず作製した。比較 のため、銅ナノ結晶も同様に作製した。純度 99.999% の金および銅を用いて、蒸発温度および He ガス圧を 変化させて、種々の平均粒径をもつナノ結晶試料を作 製した。

作製した厚さ 10~50μm のナノ結晶試料をガラス 基板からはがした後,X線回折および真空焼鈍を行い, 結晶粒径、粒径分布および内部歪を見積もり、結晶粒 の熱的安定性を評価した。一部の試料については、透 過電子顕微鏡による組織観察を行った。

3. ナノ結晶の粒径分布と熱的安定性

作製後の金ナノ結晶のX線回折パターンは、著しく 強い 111 および 222 ピークをもち, 強い 111 配向を 示した。回折パターンから分離したkalピークを用いて, Warren-Averbach法により結晶粒径を算出した。解析 への配向の影響等を考慮して、111 および 222 (111-222 と示す)と200,220,311,331 および420 (200-その他)ピークに分けて解析を行った。この 内,200-その他から見積もった粒径の値が試料表面の STM観察から見積もられた値とよく一致した。また、焼 鈍による硬さの変化も 200-その他 から見積もった粒 径の変化とよく対応した。

Warren-Averbach 法による解析では、平均粒径とし て面積平均粒径(L(area))および体積平均粒径が得ら

2. ナノ結晶の作製



 σ : relative width $\mathbf{D}_{\mathbf{0}}$: median diameter

れる。これら2種類の粒径から、粒形が球状で対数正 規分布をとると仮定して、粒径分布、平均粒径Doお よび標準偏差σを求めた。200-その他のピークから見 積もられた粒径分布の例を図.1に示す。同図には、コ ンパクション法により作製されたパラジウムナノ結晶 の粒径分布も比較のために示した。両者のD。はほぼ 同じ範囲の値となっている。しかし、約1.3とかなり 小さなσ値をとる試料が本法により作製されている。 粒径分布の広がりと結晶粒の安定性との関連を確認す るために, σ=1.3 および 1.8 の試料 (n-Au(1)および n-Au(2)) について焼鈍後の粒径分布および σ を図.2お よび3に示す。n-Au(1)において、D₀は673Kの焼鈍に よってもほとんど変化していないが, n-Au(2)では焼鈍 によってDoの値が大きくなり、773K焼鈍によって作 製後の約2倍となっている。このような状況は銅ナノ 結晶においても認められ、比較的 σ が小さな試料 (σ =1.6)において同様に粒成長しにくい傾向にあった。 ただし, σが大きな試料においでも必ず粒成長しやす いとは限らず、安定な試料も一部には存在した。した がって, σが小さなナノ結晶において粒成長しにくい 安定な組織状態になりやすいと考えるべきであろう。

4. ナノ結晶の内部歪と熱的安定性

Warren-Averbach 法によって得られる歪の値は, 観 察試料の表面から深さ方向への距離Lの関数として見 積もられる。得られた歪の状況と結晶粒の安定性につ いて確認した。焼鈍しても粒成長しなかった試料 (n-Au(3))および粒成長した試料(n-Au(4))における 歪の状況をそれぞれ図.4および5に示す。結晶粒径の 見積もりと同様に111-222 と 200-その他 に分けて解 析を行い, 200-その他からの解析結果に注目して検討

する。図から明らかなように、n-Au(3)の歪は焼鈍前よ



り全体として低下し、一方、n-Au(4)では歪に大きな変 化がみられない。このような歪の変化は、通常の多結 晶体における粒成長過程とは逆の状況と考えられる。 ナノ結晶の粒内に存在する歪の原因の一つに粒界の寄 与が考えられる。すなわち、粒界に存在する原子配位 置の乱れが粒内に影響して歪の原因になるという考え である。この考えからすると、粒界内の原子配置の乱 れが少なくなる規則性の高い粒界構造に変化すると粒 内の歪みは低下することが考えられる。規則性の高い 粒界構造は比較的高温まで安定に存在することが考え られる。したがって、焼鈍に伴って粒内の歪が低下し たn-Au(3)では、規則性の高い安定な粒界構造に変化し、 そのため粒成長が抑制されたと考えられる。一方, n-Au(4)では歪の低下がみられないことから、規則性の 高い粒界構造に変化していないと考えられる。結果と して、粒界構造が安定化されずに粒成長が起こったも のと考えられる。以上の考えを確認するために、透過 電顕による粒界構造の直接観察を実施中である。

5. 透過電顕観察

ナノスケールの結晶体において結晶が安定化される 原因には、前述のような粒界の安定化の他に、マイク ロツインの形成が考えられている。本研究で作製され たナノ結晶の安定性の原因を探るため、透過電顕観察 による粒界構造の解析を進めている。現在までに得ら れた観察結果の一部を示す。773K 焼鈍でも粒径がおよ そ 10nm と熱的に安定な金ナノ結晶の透過電顕写真を 図.6に示す。観察される粒界が非常に直線的であるこ とが分かる。規則性の高い粒界構造、またはマイクロ ツインの形成が示唆されるが、引き続き詳細な観察お よび解析を実施中である。

6. 結 言

新奇な特性が期待されるナノ結晶の実用化において, 結晶粒の安定性の解明は必要不可欠である。熱的に安 定なナノ結晶の構造解析を系統的に進め,新素材とし ての実用化に資するよう,本研究を進展させたいと考 えている。







図.5 焼鈍後のAuナノ結晶(4)の内部歪



図.6 Auナノ結晶(5)の透過電顕写真

謝 辞

本研究の遂行において,有益なご助言を頂いた故奥 田重雄筑波大学名誉教授および小檜山守茨城大学 工学部教授,透過電顕観察にご協力を頂いた(財) 若狭湾エネルギー研究センター笹瀬雅人主査研究 員に感謝いたします。

γ-ray Irradiation Effect on Local Structure of Semiconductive Chalcogenide Glasses

岩舘泰彦(千葉大学大学院自然科学研究科)

Y. Iwadate (Graduate School of Science and Technology, Chiba University)

服部 豪夫、福島 和子、西山 伸 (千葉大学工学部物質工学科)

T. Hattori, K. Fukushima, S. Nishiyama (Department of Materials Technology, Chiba University)

實川 資朗、中沢 哲也(日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門)

S. Jitsukawa, T. Nakazawa (Nuclear Science and Engineering Directorate, JAEA)

1. 研究の目的と意義

科学技術的見地からテルル酸塩系ガラスの研究 がこれまでに数多く発表されている。これはテルル 酸塩の融点の低さ^{1,2)},大きな熱膨張率³⁾,大きな誘 電率⁴⁾,高い屈折率と広範な波長域の赤外線に対す る透過性のよさ⁵⁾によるところが大きい。これらの 特長によりテルル酸塩系ガラスはオプティカルファ イバーや非線形光学材料として応用する上で大きな 利点を持っている⁹。これらのガラス構造はしばし ばラマンや赤外分光法により調べられ、2つのエカ トリアルと2つのアクシャルTe-O結合を持つTeO4 三方両錐体(*tbp*)およびTeO₃ 三方錐体(*tp*)のような2 種の基本構造単位からなっており3番目のエカトリ アル位置に非共有電子対が存在することも示されて いる⁷⁾。これらの構造におけるTeの配位環境はアルカ リ金属イオンの増大あるいは温度の上昇により TeO₄からTeO₃ へ変化する⁸⁾。これらの分光学的測定 は、ガラス中の化学種について定性的な議論をする 上で事実上極めて有効な手法である。ラマンや赤外 分光法によればTeO₄とTeO₃を比較的容易に区別す ることはできるが、残念ながら構造単位の分率を評 価するには適していない。これに対して、中性子回 折 (ND) やX線回折 (XRD)のような回折技術によ ると、動径分布関数 (RDFs)によりガラス構造を1次 元的に理解することができる。Te-OとO-O距離およ びテルル周りの酸素の配位数は動径分布関数から簡 単に求めることができる。TeO, ガラスに対する最 初の中性子全散乱強度測定とTeO4からTeO3への局 所構造変化に関する議論が文献9,10)に報告されてい る。このような背景のもと本研究では、 Ag₂O-TeO₂ およびTl₂O-TeO₂ガラスの短範囲構造をパルス中性 子回折とラマン分光実験により解析し、v線照射前 後の構造の変化を調べることを当初の目的とした。

2. 実験

2-1 試料調製

試料は試薬級のAg2OとTeO2の混合物を精秤し溶

研究装置と装置名 Co60γ線照射装置(高崎) 融急冷法により調製した。具体的には、白金坩堝中 600Kにおいて 20 分間大気下で溶融させ、融体をス テンレス製容器に注ぎ、急冷固化させた。固化体を 粉砕し、再度溶融させるというプロセスを2回繰り 返しガラスの均質性を向上させた。なお、 Tl_2O -TeO₂ ガラスのTI源には Tl_2CO_3 を用い、これを熱分解によ り Tl_2O とする手法をとった。

2-2 ラマン分光

トリプルモノクロメータを備えた特別仕様のラマン分光計(日本分光製NR-1800型)により波長 514.5 nmのAr⁺イオンレーザを使いラマンスペクトルを常 温で測定した。スペクトルの再現性をチェックし、 積算によりデータの精度を向上させるために全試料 に対し3回の測定を実施した。

2-3 パルス中性子回折

試料を粉砕し、円筒状のバナジウム製容器(内径 8 mm、高さ40 mm、厚さ0.25 mm)に入れた。TOF 法による PND 実験は高エネルギー加速器研究機構 (KEK、筑波)のパルス中性子施設に設置されてい る高強度全散乱分光器(HIT-II)を使って行った^{11, 12)}。 バンクと呼ばれる中性子検出器群は散乱角で150°, 90°,50°,30°,25°,20°,15°の位置に配置されてい る。測定散乱データにバックグラウンド、試料と容 器による吸収、多重散乱や非干渉性散乱による補正 を加え、さらに参照物質としてバナジウム棒を使っ て強度を規格化し、式(1)を使って構造因子*S(Q)*を 得た。

$$S(Q) = \frac{I_s}{I_v} \frac{b_{v_i}^2 + \Delta_{v_i}(\lambda)}{b_{s_c}^2} - \frac{1}{b_{s_c}^2} \{\Delta_{s_c}(\lambda) + \Delta_{s_i}(\lambda)\} - \frac{b_{s_i}}{b_{s_c}^2} \}$$
(1)

ここで、*2*は中性子の波長、*I*sは試料による真の散 乱、*I*xはバナジウム棒の散乱強度、*b*scおよび*b*siは試 料の干渉性および非干渉性散乱強度¹³、*b*viはバナジ ウムの非干渉性散乱振幅、*A*scは試料の干渉性多重 散乱、*A*siおよび*A*viは各々試料とバナジウムの非干

研究分野

材料科学、無機化学、非晶質科学、回折学

渉性多重散乱を示す。各々のバンクで積算された中 性子強度データをつなぎ合わせ、ここで初めて全構 造因子*S(Q)*が得られる。補正法の詳細については 文献¹⁴に報告されているとおりである。

また日本原子力研究開発機構(東海)において分 子軌道計算(*ab initio* Gaussian 98)を補足的に行い、 得られた構造パラメータおよび振動数計算の結果を 先の実験結果にフィードバックした。γ線照射実験 では日本原子力研究開発機構(高崎)のγ線照射装 置を用い試験的な解析を試みた。

3. 結果と考察

3-1 ラマン分光

xAg₂O-(*1*-x)TeO₂ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.25, 0.30) ガラスのラマンスペクトルをFig. 1 に示す。室温に おいて得られたラマンスペクトルには、およそ 700 cm⁻¹および 650 cm⁻¹にラマンバンドがあった。

これらのバンドは、非架橋酸素原子(NBO)を持つ Te=OやTe-Oのような末端Te-O結合を含めた伸縮モ ードと架橋酸素(BO)を持つTeO₄ tbp単位の伸縮モー ドに帰すことができた¹⁵⁾。Ag₂O成分の増加とともに、 700 cm⁻¹のバンドの振幅は大きくなり、650 cm⁻¹のバ ンドの振幅は小さくなった。これらの結果は $xAg_2O-(1-x)TeO_2$ ガラス中においてAg₂Oの添加を増 やすとBOを有するTeO₄ tbp単位がNBOを有する TeO₃ tp単位への変化を引き起こすことを示唆して いる。



Fig. 1 Raman spectra for xAg₂O-(1-x)TeO₂ glasses 3-2 パルス中性子回折実験

 $xAg_2O-(1-x)TeO_2$ (x = 0.20, 0.25, 0.30) ガラスの全 構造因子S(Q)をFig. 2 に示す。網目形成ガラス構造 中の中範囲秩序に関連するいわゆるプレピークを $15nm^{-1}$ の位置に小さなピークあるいは肩として観測 した。この種のピークには次式が適用できる。

$$Q_p \cdot r_p = 2 \pi \tag{2}$$

ここで、 Q_p と r_p は各々プレピークに対応する波数ベクトルQ および相関距離r となるので、 r_p は式(2)によると 0.42 nmとなった。このピークの強度は組成とともに変わるので、このことはAg₂O-TeO₂ガラス中の中反秩序において何らかのバリエーション変化が起こったことを示唆している。



Fig. 2 Total structure factor S(Q) for $xAg_2O-(1-x)TeO_2$ glasses

中性子散乱の Q-空間解析において、式(3)により全 構造因子 S(Q)と関連付けられる干渉関数 Q·i(Q)に対 し強度比較法を適用した。r-空間解析で用いられる 動径分布関数 D(r) および相関関数 G(r) は各々式 (4)および(5)で定義される。

$$Q \cdot i(Q) = Q \cdot (S(Q) - 1) \tag{3}$$

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \times \int_0^{Q_{\text{max}}} Q \cdot i(Q) \sin(Qr) dQ$$
(4)

$$G(r) = 1 + (1/2\pi^2 r \rho_0) \int_0^{Q_{\text{max}}} Q \cdot i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (5)$$

ここで、 ρ_0 は単位体積あたりの原子数であり、 Q_{max} は 散乱実験におけるQの最大値である。

Figure 3 に動径分布関数D(r)と規格化関数D(r) / rを示す。実験的に観測される関数D(r)はガラス構造 中の瞬間的な原子配列の時空平均した情報を表して いる。最近接配位数は通常第1ピーク面積の積分か ら評価する。D(r) / r曲線上のピークは事実上非対称 なので、r = 0.20 nmあたりに現れる第1ピークは、 他のテルル酸塩系ガラスで観測されるように、TeO₄ およびTeO₃単位における最近接のTe-O相関の重ね あわせと考えられた。



Fig. 3 Radial distribution function D(r)and the scaled function D(r)/r for $0.25 \text{Ag}_2 \text{O}$ - 0.75TeO_2 glass

Figure 4 に各組成のガラスのG(r)をマルチプロットしたものを示す。G(r)上の第1ピークはr = 0.20 nm付近に現れているが、結晶学的データ¹⁶⁾やイオン 半径¹⁷⁾を考慮に入れるとFig. 3 の場合と同様に、これ は数種類のTe-O相関が重ね合わさったためであると 思われる。r = 0.28 nmあたりの第2ピークは最近接 Ag-OおよびO-O相関に対応し、r = 0.36 nmあたりの ピークはいくつかのTe-Te相関に対応すると考えた。 ガラスの局所構造を精密化が*r*-空間上では難し い場合には、式(6)に非線分量少自乗近似を用い、強 度比較法^{18,19}により*Q*-空間で構造パラメータの最 適化をする必要がある。

$$Q \cdot i(Q) = \left[\sum_{i} \sum_{j} n_{ij} b_i b_j \exp(-B_{ij}Q^2) \sin(Qr_{ij}) / r_{ij} \right]$$
(6)
$$/(\sum_{j} b_i)^2$$

ここで、*n_{ij}、 b_i*, *B_{ij}*および*r_{ij}* は各々原子対*ij*にたい する平均配位数、散乱長、温度因子、平均原子間距 離である。各原子対は平均自乗変位 2*B_{ij}*を持って*r_{ij}の* 周りにガウス分布していることが仮定されている。 構造パラメータの初期値は*D*(*r*)や*G*(*r*)解析から得ら れた値や結晶学データからの値に等しいものとし て設定した。さらに、アルカリテルル酸塩ガラスの NMRデータ²⁰⁾も参照した。ガラスのモデル構造を決 めるためにDebyeの散乱方程式と呼ばれる既に規定 した*Q*·*i*(*Q*)式を適用した。そこでは、モデルから計 算される*Q*·*i*(*Q*)と実測の*Q*·*i*(*Q*)を(*Q*, *Q*·*i*(*Q*)) 空間 上で比較される^{18, 19}、つまり一致度の高いモデルほ ど実際の構造をより再現していることになる。



Fig. 4 Correlation function G(r) for $xAg_2O-(1-x)TeO_2$ glasses

Ag₂O-TeO₂ ガラスの干渉関数 $Q \cdot i(Q)$ をFig. 5 に示 す。最少自乗近似した構造パラメータをTable 1 に示 す。ここで、 n_{ij} 、 r_{ij} 、 B_{ij} 、 $(\Delta r_{ij}^2)^{1/2}$ の統計誤差は各々± 0.2、± 1×10⁻³ nm、± 5×10⁻⁷ nm²、± 1×10⁻³ nmと評価で きた。前述のように、最近接Te-O距離には 2 つの種 類があり、例えば 1 つは 0.19 nmあたりであり、他 方は 0.21 nm付近である。この傾向は、TeO₄三方両 錐体(*tbp*)に 2 種のTe-O原子対が存在するアルカリ テルル酸塩の場合³⁾と同様であった。0.19 nmあたり のTe-O距離は、TeO₃三方錐体(*tp*)中のTe-O結合によ ると思われる。Table 1 からわかるように、3 番目の Te-O原子対 0.24 nm付近に観測できた。このことは、 TeO₄三方両錐体(*tbp*)中のTe-O結合がAg₂Oの増加と ともに切れ、部分的にTeO₃三方錐体になることに由 来すると考えることができる。Te周りのOの全配位 数 (第1配位圏内)は Ag₂O量の増大とともに減少し た。この結果は、Ag₂O含有量の少ないテルル酸塩ガ ラスほど、主にTeO₄三方両錐体 (*tbp*)からなる網目 構造を持つということを示唆している。これらの知 見は既に報告されているアルカリテルル酸塩ガラ スの場合²¹⁾と似た傾向を示していた。



Fig. 5 Interference function $Q \cdot i(Q)$ for $xAg_2O(1-x)TeO_2$ glasses

Tl₂O-TeO₂ ガラスの局所構造に関しても、 Ag₂O-TeO₂の場合とほぼ同様の結果を得た。結果の みを図表の形で末尾に示す。

4. 総括

パルス中性子回折法とラマン分光法を併用することにより、 Ag_2O -TeO₂系およびTl₂O-TeO₂系ガラスの局所構造を研究した。本研究により得られた結果を以下に示す。

- テルル酸銀ガラスの構造は、TeO₄三方両錐体 (*tbp*)とTeO₃三方錐体(*tp*)からなっている。
- 修飾酸化物Ag₂Oの含有量が増えるにつれ、 TeO₄三方両錐体はTeO₃三方錐体 へ変化する。

- ③ TeO₄三方両錐体(*tbp*)には、2種の最近接Te-O 距離がある。短いものは 0.19 nm付近に、長 いものは 0.21 nm付近に認められる。The shortest bond at around 約 0.19 nmの最短結合 はTeO₃三方錐体(*tp*)によるものである。
- ④ 0.24 nmにある最長の結合はTeO₃₊₁ によるものであり、これはAg₂Oの増加にともないTeO₄三方両錐体(*tbp*)中のTe-O結合が部分的に切れ、まさにTeO₃三方錐体になるときに生じる。

γ線照射実験は、高崎のCo⁶⁰第2照射棟において 照射線量を基準線量・基準線量×10・基準線量・×100 の3種類に分け実施したが、照射試料は、黒化した ものの(構造変化を反映しているであろう)照射量 と黒色化度との間に相関が認められなかった。また、 高Q領域における中性子回折実験をこれまで高エネ ルギー加速器研究機構において実施していたが、ビ ーム停止もあいまって最終年度にマシンタイムを確 保できず当初の目標を遂行できなかった。残る照射 試料の構造解析は、今後の共同研究の遂行課題とし てPND施設の完成を待って新たに申請したいと考え る。今後は、予備照射実験を重ね、適切な照射量を 決めていく方針である。

今回はラマン分光法とパルス中性子回折法の併用 によりAg2O-TeO2系およびTl2O-TeO2系ガラスの局所 構造を詳細に把握することができた。本実験により 構造学的なデータが得られたので、次はこのような 系のガラスの構造と物性に対するγ線照射効果を調 べ、構造の変化がどのように物性に影響しているか を検討し、従来のガラスより高機能なγ線遮蔽窓材 の開発を図りたいと考える。

引用文献

- 1) J.E. Stanworth, J. Soc. Glass Technol., 36 (1952) 217.
- 2) J.E. Stanworth, J. Soc. Glass Technol., 38 (1954) 425.
- 3) K. Tanaka, T. Yoko, H. Yamada, T. Kamiyama, *J. Non-Cryst. Solids*, **103** (1988) 250.
- 4) J.E. Stanworth, Nature, 169 (1952) 581.
- 5) H. Burger, W. Vogel, V. Kozhukharov, *Infrared Phys.*, **25** (1985) 395.
- 6) M. Tatsumisago, T. Minami, Ceram., 28 (1993) 1227.
- 7) T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tomokawa, J. Non-Cryst. Solids, 144 (1992) 128.
- 8) Y. Kowada, K. Habu, H. Adachi, *Chem. Express*, 7 (1992) 965.
- 9) M. Ueno, K. Suzuki, *Kakuriken Kenkyu Hokoku*, **16** (1983) 49.
- 10) K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids, 95-96 (1987) 15.
- H. Ushida, Y. Iwadate, T. Hattori, S. Nishiyama, K. Fukushima, M. Misawa, T. Fukunaga, *J. Alloys Comp.*, **327** (2001) 121.
- 12) H. Kenmotsu, T. Hattori, S. Nishiyama, K. Fukushima, Y. Iwadate, M. Misawa, T. Fukunaga, T. Nakazawa, K. Noda, *J. Phys. Chem. Solids*, 60 (1999) 1461.

- 13) V. F. Sears, Neutron News, 3 (1992) 29.
- 14) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai, N. Watanabe, *Nucl. Instrum. Methods*, **147** (1977) 519.
- 15) B. V. R. Chowdari, P. P. Kumari, *Mater. Res. Bull.*, 34 (1992) 327.
- 16) R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, Interscience, New York, 1964 p. 332.
- 17) R.D. Shannon, Acta. Cryst., A43 (1976) 751.
- 18) A.H. Narten, J. Chem. Phys., 56 (1972) 1905.
- 19) F. Marumo, T. Koyama, M. Yamane, A. Oyabe, *J. Non-Cryst. Solids*, **56** (1983) 355.
- 20) S. Sakida, S. Hayakawa, T, Yoko, J. Non-Cryst. Solids, 243 (1999) 13-15
- Y. Iwadate, T. Mori, T. Hattori, S. Nishiyama, K. Fukushima, N. Umesaki, R. Akagi, K. Handa, N. Ohtori, T. Nakazawa, A. Iwamoto, *J. Alloys*

Comp., 311 (2000) 153.

成果の公表

Y. Iwadate, M. Suzuki, T. Hattori, K. Fukushima, S. Nishiyama, M. Misawa, T. Fukunaga, K.Itoh, T. Nakazawa, A. Iwase, "Evolution of Local Structure in Ag₂O-TeO₂ Glasses with addition of Ag₂O Analyzed by Pulsed Neutron Diffraction and Raman Spectroscopy", *J. Alloys and Compds.*, <u>389</u>[1-2], 229-233 (2005).

岩舘泰彦, 鈴木峰太, 服部豪夫, 福島和子, 西山 伸, 三沢正勝, 福永俊晴, 伊藤恵司, Tl₂O-TeO₂系ガラス の網目構造とTeの周りのOの配位形態, 日本中性子 科学会第4回年会講演要旨集, p.90, 2004.12.17, 札幌.

i-j	n _{ij}	r _{ij} ∕ nm	B_{ij}/nm^2	$<\!$
<i>x</i> =0.20				
Te - O	1.15	0.188	3.55E-05	5.96E-03
Te - O	1.49	0.207	7.35E-05	8.57E-03
Te - O	0.95	0.234	7.37E-05	8.58E-03
Ag - O	0.78	0.252	7.39E-05	8.60E-03
0-0	1.99	0.272	9.39E-05	9.69E-03
0-0	1.92	0.291	1.28E-04	1.13E-02
Te -Te	9.36	0.353	6.57E-04	2.56E-02
Te -Te	8.05	0.455	9.22E-04	3.04E-02
<i>x</i> =0.25				
Te - O	1.17	0.189	4.11E-05	6.41E-03
Te - O	1.48	0.208	9.05E-05	9.51E-03
Te - O	0.85	0.235	9.07E-05	9.52E-03
Ag - O	0.89	0.259	1.17E-04	1.08E-02
0-0	1.96	0.272	1.56E-04	1.25E-02
0-0	2.06	0.288	1.77E-04	1.33E-02
Te -Te	9.18	0.352	3.24E-04	1.80E-02
Te -Te	8.23	0.451	9.40E-04	3.07E-02
<i>x</i> =0.30				
Te - O	1.18	0.185	4.02E-05	6.34E-03
Te - O	1.45	0.201	6.17E-05	7.85E-03
Te - O	0.77	0.230	6.19E-05	7.87E-03
Ag - O	1.08	0.241	1.03E-04	1.01E-02
0-0	1.98	0.270	1.08E-04	1.04E-02
0-0	2.09	0.288	1.37E-04	1.17E-02
Te -Te	8.90	0.351	3.16E-04	1.78E-02
Te -Te	8.49	0.445	9.64E-04	3.10E-02

Table 1 Least squares fitted short-range structural parameters for $xAg_2O_{-}(1-x)TeO_2$ glasses

n_{ij}	: average coordination number for pair <i>ij</i> .
r_{ij}	: average interatomic distance for pair <i>ij</i> .
B_{ij}	: temperature factor for pair <i>ij</i> .
$<\Delta r_{ij}^{2} > ^{1/2}$: root mean square displacement for pair <i>ij</i> .

 $(2B_{ij})^{1/2} = < \Delta r_{ij}^2 > ^{1/2}$

補足

(Tl₂O-TeO₂系ガラスの局所構造に関する結果を以下に示す。図表の番号はAg₂O-TeO₂系ガラスの場合に 準ずる。)



Fig. 1 Raman spectra for *x*Tl₂O-(*1-x*)TeO₂ glasses



Fig. 2 Total structure factor S(Q) for $xTl_2O-(1-x)TeO_2$ glasses



Fig. 3 Radial distribution function D(r) and the scaled function D(r) / r for 0.20Tl₂O-0.80TeO₂ glass



Fig. 4 Correlation function G(r) for $xTl_2O-(1-x)TeO_2$ glasses



Fig. 5 Interference function $Q \cdot i(Q)$ for $x \text{Tl}_2 \text{O} \cdot (l-x) \text{TeO}_2$ glasses

i-j	n _{ij}	r _{ij} ∕ nm	B_{ij} / nm ²	$< \Delta r_{ij}^{2} >^{1/2} / nm$
x=0.10				
Te - O	1.27	0.185	7.52E-05	8.67E-03
Te - O	1.60	0.198	1.00E-04	1.00E-02
Te - O	0.92	0.223	1.00E-04	1.00E-02
0-0	2.05	0.266	1.01E-04	1.00E-02
0-0	2.00	0.287	1.01E-04	1.00E-02
Tl - O	1.89	0.291	1.16E-04	1.08E-02
Te - Te	9.23	0.379	3.12E-04	1.77E-02
Te - Te	7.95	0.472	3.13E-04	1.77E-02
<i>x</i> =0.20				
Te - O	1.26	0.186	7.96E-05	8.92E-03
Te - O	1.51	0.198	1.01E-04	1.01E-02
Te - O	0.83	0.227	1.10E-04	1.05E-02
0-0	2.05	0.265	1.11E-04	1.05E-02
0-0	2.02	0.286	1.11E-04	1.05E-02
Tl - O	1.73	0.299	1.67E-04	1.29E-02
Te -Te	8.04	0.377	3.21E-04	1.79E-02
Te -Te	8.20	0.470	3.52E-04	1.88E-02
<i>x</i> =0.25				
Te - O	1.34	0.185	8.51E-05	9.23E-03
Te - O	1.37	0.198	8.53E-05	9.24E-03
Te - O	0.78	0.232	1.10E-04	1.05E-02
0-0	1.93	0.265	1.10E-04	1.05E-02
0-0	2.10	0.286	1.10E-04	1.05E-02
Tl - O	1.45	0.299	1.61E-04	1.27E-02
Te -Te	7.72	0.376	3.36E-04	1.83E-02
Te -Te	8.36	0.442	3.80E-04	1.95E-02
<i>x</i> =0.30				
Te - O	1.51	0.185	9.02E-05	9.50E-03
Te - O	1.27	0.197	9.04E-05	9.51E-03
Te - O	0.62	0.230	1.24E-04	1.11E-02
0-0	1.94	0.263	1.24E-04	1.12E-02
0-0	2.03	0.286	1.25E-04	1.12E-02
Tl - O	1.42	0.296	3.58E-04	1.89E-02
Te -Te	7.31	0.375	3.58E-04	1.89E-02
Te -Te	8.50	0.470	3.76E-04	1.94E-02

Table 1 Least squares fitted short-range structural parameters for xTl₂O-(1-x)TeO₂ glasses

 $\begin{array}{ll}n_{ij} & : \text{ average coordination number for pair } ij.\\r_{ij} & : \text{ average interatomic distance for pair } ij.\\B_{ij} & : \text{ temperature factor for pair } ij.\\<\Delta r_{ij}^2 >^{1/2} & : \text{ root mean square displacement for pair } ij.\end{array}$

 $(2B_{ij})^{1/2} = < \Delta r_{ij}^2 > ^{1/2}$