

平成 20 年度
原子力機構施設利用総合共同研究
成果報告集

東京大学大学院工学系研究科
原子力専攻 共同利用管理本部

目次

課題番号	研究課題名	所属	研究代表者名	頁
1.	原子核をプローブとする物理・化学研究			
8101	メスバウアー分光法による無機化合物の研究 VI	東邦大学	高橋 正	4
8102	ガンマ線摂動角相関法を用いた金属タンパク質 活性位の超微細場測定	金沢大学	横山 明彦	11
8103	低温核偏極による強磁性体の内部磁場の精密測 定	新潟大学	大矢 進	15
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			
8105	陽電子消滅法と 3 次元アトムプローブによる原 子力材料の電子線照射欠陥の研究	東北大学	永井 康介	19
8106	宇宙用高分子材料の耐放射線性評価 ～新規材 料の合成と評価～	九州工業大学	岩田 稔	29
8107	イオン照射によるナノリップル構造の形成	京都工芸繊維大学	高廣 克己	41
8108	石英の ESR 信号強度と結晶化度を利用した風成 塵の供給源変遷の研究	東京大学	多田 隆治	46
8109	イオン注入法による不定比化合物シリコン・チタ ン窒化薄膜の成長過程のその場観察	東北大学	粕壁 善隆	51
8110	イオンビーム累代照射による農作物変異体の作 出	鹿児島大学	福德 康雄	58
8111	半導体材料とデバイスの放射線損傷機構	熊本電波工高専	大山 英典	65
8112	量子ビーム照射による金属ガラス相の安定化お よび表面改質	東北大学	永田 晋二	68
8115	電子機能材料への量子線照射による特性変化の 評価	東京大学	寺井 隆幸	72
8118	強磁性体 Fe ₃ Si/半導体スピン注入界面の結晶構 造および相互原子拡散挙動の解析	京都大学	前田 佳均	76
8119	高エネルギー中性子対応型電子式個人線量計の 開発	神戸大学	小田 啓二	79
4.1	中性子利用分析を用いた自然科学の究明			
8132	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	北海道大学	豊田 和弘	84
8133	海水準変動堆積物の蛍光年代測定と放射化分析 による年間線量*	北海道教育大	雁沢 好博	91

*: タイトル変更

課題番号	研究課題名	所属	研究代表者名	頁
8134	瀬戸内火山岩類中のヒ素、アンチモン含有量*	東京経済大学	新正 裕尚	97
8135	河川・汽水域および海洋底堆積物の放射化分析	東京大学	松尾 基之	100
8136	造山帯の熱年代学的研究Ⅱ*	岡山理科大学	兵藤 博信	105
8152	鉱石試料を含む日用品の Sm/Gd 比法による産地 同定と鉱石の体系化	お茶の水女子大学	古田 悦子	109
4.2 中性子利用分析によるライフサイエンスへの応用				
8153	大気環境試料における微量元素の定量とその挙 動(Ⅱ)	武蔵工業大学	本多 照幸	114
8154	亜鉛欠乏状態における肝細胞および膵細胞中の 可溶性タンパク質の構造変化	静岡大学	矢永 誠人	121
8155	放射化分析法を用いた樹木年輪解析による金属 元素の環境動態	人間環境大学	片山 幸士	124
8156	サンゴ骨格中のハロゲン元素の放射化分析	琉球大学	大出 茂	129
8157	雌雄セレン欠乏ラットにおける酸化ストレスと 生体内微量元素動態	昭和薬科大学	遠藤 和豊	134
8158	中性子放射化分析による生物試料中のアルミニ ウム分析*	首都大学東京	加藤 洋	139
8161	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	北海道大学	関 興一	144
8165	PGA と INAA による微小大気浮遊粒子の元素組 成(Ⅱ)	首都大学東京	大浦 泰嗣	147
8166	海成炭酸塩中のホウ素の即発ガンマ線分析	琉球大学	大出 茂	153
5. 中性子利用分析の多極化				
8167	新奇な内包フラーレンの放射化学的手法による 研究	筑波大学	末木 啓介	158
8168	文化財鉄関連資料および環境試料中の微量元素 の挙動に関する研究	武蔵工業大学	平井 昭司	162
8170	中性子照射による半導体機器の誤作動の検証	札幌医科大学	高田 純	170
6. 中性子ラジオグラフィーによる構造解析				
8172	全固体二次電池における電極・電解質中の水素な らびにリチウムの分布・拡散状態の解明	鳥取大学	坂口 裕樹	173

*：タイトル変更

1. 原子核をプローブとする物理・化学研究

(1) はじめに

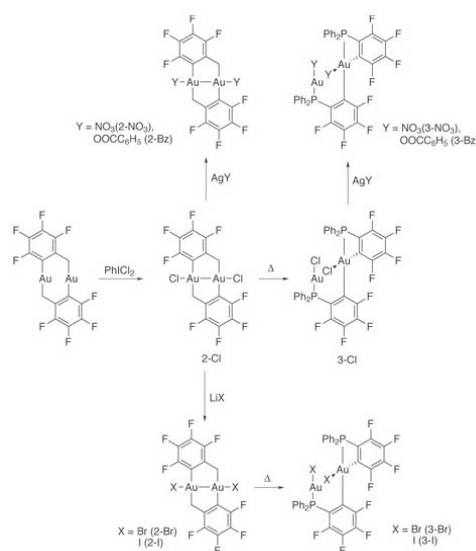
メスbauer分光法は 45 元素, 91 核種について観測されるが, 鉄, スズおよびユウロピウム以外の元素については, 市販の線源がないことや低温(通常液体窒素温度以下)での測定が必要なため, 化学的には有用な情報を与えると期待されても, 研究に用いられない元素が少なくない. この研究は, そういった余りなじみのない元素のメスbauer分光法を用いて, 結合や構造に関する情報を得ることを目的としている. この3年間にわたる研究では, (1) ^{197}Au メスbauer分光法を用いた金→ホウ素逆供与結合を持つ有機金化合物や環状有機金錯体の研究, (2) ^{161}Dy メスbauer分光法によるジカルボン酸で架橋された Dy 錯体の研究, (3) ^{155}Gd メスbauer分光法によるガドリニウム(III)-トリフェニルホスフィンオキシド錯体の研究, (4) ^{170}Yb メスbauerアースペクトル測定のための予備実験をおこなった.

(2) ^{197}Au メスbauer分光

^{197}Au 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, ^{197}Au メスbauerアースペクトルを用いてきた.

金原子は通常+I または+III の酸化数を取り, 同族の銅とは違って+II を取ることは非常に珍しい. 我々は, 長いこと環状二核金(I)化合物を穏やかに酸化すると骨格構造を保持したまま環状二核金(II)錯体となること, およびこれは不均化により Au(I, III) になることを示してきた. 一連の研究において, ^{197}Au メスbauer分光法は酸化数の決定だけでなく, 配位環境や電子状態の議論において有用であることを示してきた. これまでに, ホスフィンのベンゼン環にメチル基を導入した効果や, 配位原子にヒ素を用

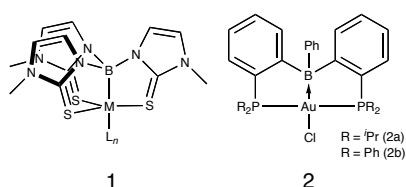
いた影響を検討してきた. 今期は配位炭素を含むベンゼン環をフッ素化したホスフィン錯体についての研究を進めた.



金属錯体あるいは有機金属化合物においては, 金属-配位子間の結合は配位子が Lewis 塩基, 金属原子が Lewis 酸として相互作用することによっている. ところが最近メルカプトイミダゾールやホスフィンを置換基にもつボラン配位子(**1**, **2**)が設計され, この配位子では配位子が Lewis 酸として作用して, $\text{M} \rightarrow \text{B}$ 結合を生成することが示唆されてきた. このような相互作用については, $\text{M} \rightarrow \text{BR}_3$ でなく $\text{M}^{2+} \leftarrow \text{BR}_3^{2-}$ とする考えも提案されており, 電子状態の検討は重要な課題となっている. そこで Bourissou らによって開発されたホスファニルボラン $\text{PhB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PR}_2)_3$ の金錯体(**2a**, **2b**)について ^{197}Au メスbauer測定を行ない, $\text{Au}-\text{B}$ 結合について検討した.

[実験] ^{197}Au メスbauer線源は, ^{197}Pt を JRR-3 PN 照射孔で照射して作成した. 東邦大の低温メスbauer分光器 (Wissel 社の MDU-1200, MDV-1200,

DFG-1200 からなる) を用いて, $100\sim 200\text{ mgAu cm}^{-2}$ 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]得られたスペクトルを図 1 に示した. Au^{I}_2 (**F₄-1**) は一組の大きな四極分裂 (QS) を持った二重線, Au^{II}_2 化合物 (**F₄-2**) は Au^{I}_2 よりも小さな QS の二重線であり, 二つの Au 原子が等価であることが確認できた. 熱分解生成物 **F₄-3** は二組の二重線からなり, $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{III}}$ の混合原子価化合物であることが確認できた.

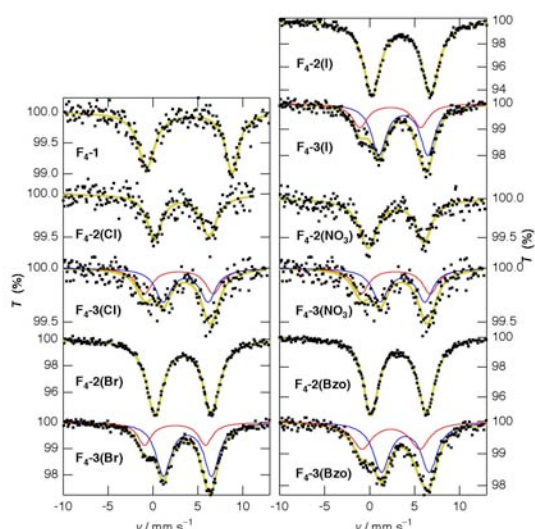


Fig. 1 ^{197}Au Mössbauer spectra of cyclometalated gold compounds and their decomposition products

図 2 に環状二核金錯体の異性シフト (IS) と QS の関係を示す. 金化合物では, 酸化状態により, IS と QS が固有の領域にプロットされることが知られている. 出発物質の二核 $\text{Au}(\text{I})$ 錯体は P,C-配位のために大きな IS と QS を示すが, 低温で穏やかに酸化して生成する二核(II)錯体では, IS も QS も減少している. これは $\text{Au}(\text{I})$ から $\text{Au}(\text{II})$ になったことに伴う配位構造の変化によるものである. $\text{Au}(\text{II})$ 化合物では, ハロゲンだけでなく安息香酸イオンや硝酸イオンも配位していることがメスバウアースペクト

ルから示唆される. $\text{Au}(\text{I})$ 錯体も $\text{Au}(\text{II})$ 錯体もホスフィン錯体の場合よりも IS, QS と小さくなっているが, これはベンゼン環をフッ素化した影響であり, 電子供与能の減少が分かる. この減少は, ホスフィンをアルシンに代えたときに近いが, 特に IS の減少のほうが大きく, Au 6s 軌道への供与能が今回の錯体では減少したことが示唆される. $\text{Au}(\text{II})$ 錯体を溶液中で加熱して得られる生成物には, $\text{Au}(\text{I})$ と $\text{Au}(\text{III})$ に帰属できる 2 サイトが存在し, 不均化が起こったことが確認できる. そのメスバウアーパラメータはやはり, フッ素置換体は IS も QS もホスフィン錯体よりも小さくなっている.

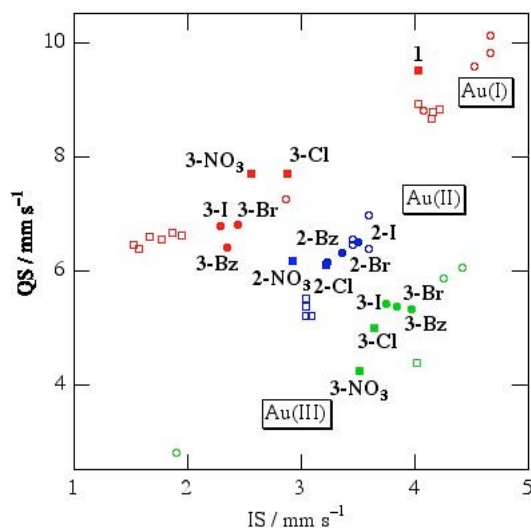


Fig. 2 ^{197}Au Mössbauer spectra of cyclo- metalated and related complexes

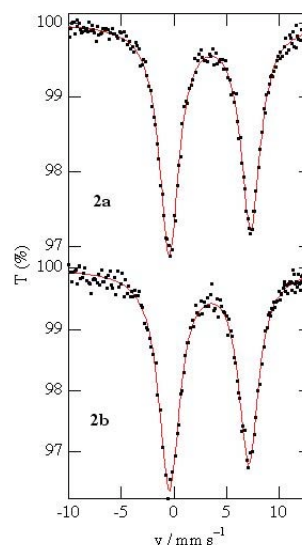


Fig. 3 ^{197}Au Mössbauer spectra of gold-phosphanylborane complexes.

ホスファニルボラン錯体 **2a**, **2b** の 12 K でのスペクトルを図 3 に示した. メスバウアーパラメータは $IS = 3.40$, $QS = 7.73 \text{ mm s}^{-1}$ (**2a**), $IS = 3.31$, $QS = 7.53 \text{ mm s}^{-1}$ (**2b**)であった. これらのパラメータの IS と QS の関係を示すと図 4 のようになる.

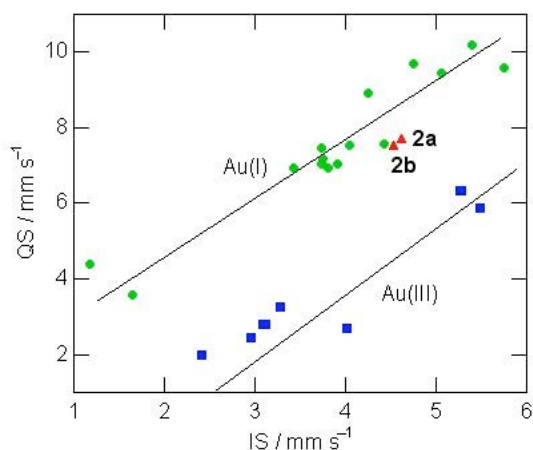


Fig. 4 IS-QS plot of gold-phosphanylborane complex. IS values are relative to metallic Au.

図 4 には, 種々の $Au(I)$ および $Au(III)$ 錯体についての IS と QS の関係もプロットされている. **2a**, **2b** ともに, $Au(I)$ の領域に位置している. このことから, $Au-B$ 結合は $Au^{III} \leftarrow BR_3^{2-}$ でなく $Au^I \rightarrow BR_3$ であり, ボラン配位子が電子受容体として働いていることが明確になった. ところでこれらの錯体は $Au^I P_2 BCl$ の平面四配位型配置を取っている. $Au(I)$ は通常直線 2 配位をとるのでこの構造は珍しく, 比較対象となる Au^I 化合物のデータが存在しない. そこで点電荷模型では, 平面 4 配位化合物の部分四極分裂は直線構造の $1/2$ になることを勘案してパラメータを見てみると, ほぼ合理的な値に見える.

(3) ^{161}Dy メスバウアー分光

^{161}Dy のメスバウアー γ 線のエネルギーは 25.7 keV と低いために, 室温でもメスバウアー効果が観測できる. このことと, 狭い線幅と大きな核磁気モーメントを持つために, 磁性体などの物性研究に有用であることが知られている. しかし無機化学的な視点での研究は以外と少ない.

ランタノイドの配位高分子は近年, 磁性体, 発光材料, 分子包接体や触媒などの多孔性物質として注目を集めている. 架橋配位子としてのジカルボン酸, 特に脂肪酸ジカルボン酸は, 柔軟に多様な結晶構造

を作り出すために広く研究されてきた. 我々は様々な鎖長の脂肪酸ジカルボン酸 $-O_2C(CH_2)_nCO_2-$ ($n = 0 \sim 5$) のランタノイド錯体の次元性に興味をもち, $Dy(III)$ 錯体のメスバウアースペクトルを測定した.

[実験] シュウ酸 ($n = 0$; H_2ox), マロン酸 ($n = 1$; H_2mal), コハク酸 ($n = 2$; H_2suc), グルタル酸 ($n = 3$; H_2glu), アジピン酸 ($n = 4$; H_2adi), ピメリン酸 ($n = 5$; H_2pim), リンゴ酸 (H_2mali) の錯体 $Ln_2L_3 \cdot xH_2O$ は, $DyCl_3$ 水溶液にジカルボン酸を加えて pH を $4.5 \sim 5.5$ に調製して合成した. 重量分析により錯体の組成を次のように決定した. $Dy_2(ox)_3 \cdot 10H_2O$, $Dy_2(mal)_3 \cdot 6H_2O$, $Dy_2(suc)_3 \cdot 2H_2O$, $Dy_2(glu)_3 \cdot 2H_2O$, $Dy_2(adi)_3 \cdot 2H_2O$, $Dy_2(pim)_3 \cdot 5H_2O$, $Dy_2(mali)_3 \cdot 2H_2O$.

^{161}Dy メスバウアー線源 $^{161}Tb/GdF_3$ (273 MBq) は $^{160}Gd_2O_3$ と NH_4F の固相反応で合成した $^{160}GdF_3$ を, JRR-3 HR-2 照射孔で 20 h 中性子照射をして作成した. スペクトルは, 25.7 keV のメスバウアー γ 線を比例計数管 ($Xe-CO_2$) で計測して測定した. 50 mgDy cm^{-2} となる試料を用いて測定した. Wissel 社のメスバウアー駆動装置を用いスペクトルを測定し, 駆動速度 ($\pm 100 \text{ mm s}^{-1}$) はレーザ干渉計を用いて測定した. スペクトルの解析は, $I_g = 5/2$ と $I_e = 5/2$ 間の四極遷移について, 非対称定数 $\eta = 0$ として行った.

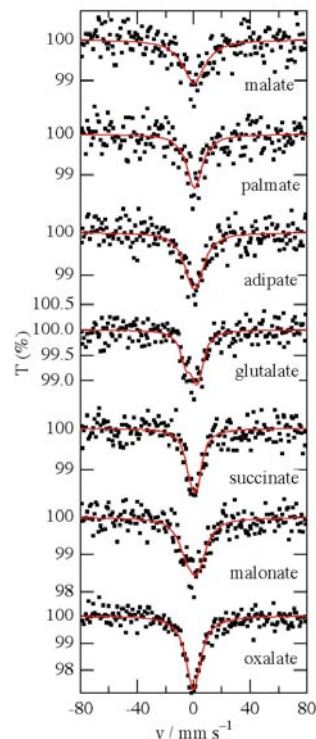


Fig. 5 ^{161}Dy Mössbauer spectra of Dy^{III} -dicarboxylates at 77 K

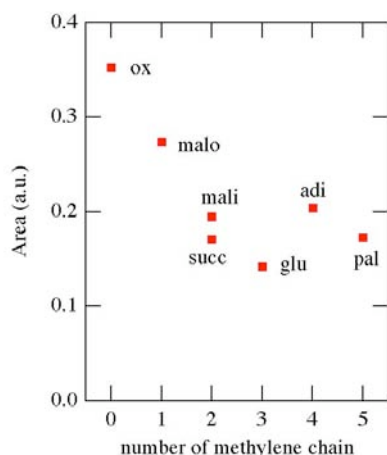


Fig. 6 Relation between absorption area and the number of methylene group n in dicarboxylate anion

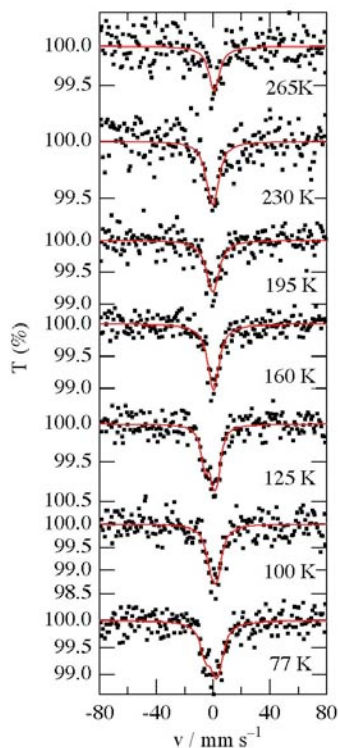


Fig. 7 Temperature dependence of $\text{Dy}_2(\text{glu})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

〔結果と考察〕 50 mgDy cm^{-2} の試料について測定した 77 K のスペクトルを図 5 に示す。同じ吸収体厚みで測定しているが、ジカルボン酸の鎖長 n が長くなるにつれて吸収強度が弱くなることがわかる。面積強度と鎖長 n の関係を図 6 に示す。 $n = 0$ (シュウ酸) からコハク酸 ($n = 2$) の間で急激に減少しているが、 $n = 2$ 以上ではそれほど大きく変化しない。これは短い鎖長のジカルボン酸錯体はリジッドな結晶構造を取っているが、鎖長が長くなるとリジッドさが減少した結晶構造となっていることを示

唆している。この研究で用いた錯体の結晶構造は明らかになっていないが、一般にシュウ酸イオンは金属中心間を架橋した 3 次元的ネットワークを作りやすいことや、鎖長が長いジカルボン酸錯体は、通常 2 次元的な pillared layer 構造を取ることを考えると、合理的といえる。

グルタル酸錯体については、温度変化を測定し (図 7)、面積強度から格子力学的パラメータ $M\Theta^2$ を求めた。 $M\Theta^2 = 4.64 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、デ바이温度 Θ は 110 K と見積もられた。この値はシアノ架橋 3 次元配位高分子 $\text{DyFe}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ や $\text{KDyFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の $M\Theta^2$ の値 7.4×10^6 および $6.3 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ より小さく、最近我々が測定した 2 次元配位 Eu(III) 錯体 $4.6_7 \times 10^6$ ($M = \text{Ni}$)、 $4.7_8 \times 10^6$ ($M = \text{Co}$)、 $6.3_0 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($M = \text{Mn}$) と同程度であり、我々が推定している pillared layer 構造と矛盾しない。

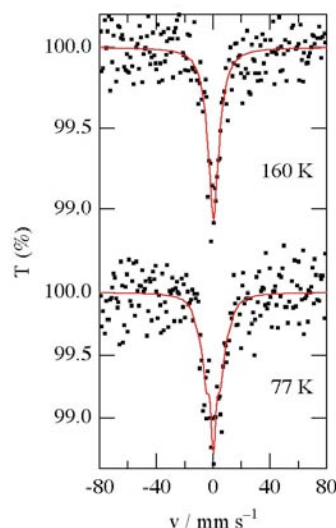


Fig. 8 ^{161}Dy Mössbauer spectra of $\text{Dy}_2(\text{glu})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ simulated by Nowick-Wickman's model.

グルタル酸錯体のスペクトルの線形は緩和スペクトルに見えるので、Nowick-Wickman のスピン緩和模型を用いて解析した (図 8)。 77 K における緩和時間 τ は 30 ps であり、 160 K では 0.2 ps まで短くなった。緩和時間はスピン間の距離に関係することが知られている。この錯体の Dy^{3+} - Dy^{3+} 距離は不明であるが、多くの Dy(III) -ジカルボン酸錯体では $400 - 450 \text{ pm}$ であり、この錯体も同定の距離を持つと推定される。以前に研究した $\text{Er(III)}-\beta$ -ジケトン錯体 (12 K) では、 Er^{3+} - $\text{Er}^{3+} = 558 \text{ pm}$ のとき $\tau = 400 \text{ ps}$ 、 Er^{3+} - $\text{Er}^{3+} = 587 \text{ pm}$ で 500 ps 、 Er^{3+} - $\text{Er}^{3+} = 382 \text{ pm}$ で 100

ps であった。直接の比較はできないが、Er(III)- β -ジケトン錯体の場合とよい対応をしている。

(3) ^{155}Gd メスバウアー分光

^{155}Gd 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だしている。

トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) に代表されるホスフィンオキシド類は溶媒抽出において、重要であり、溶媒抽出や溶液化学から多数の研究が行われてきた。われわれは固体化学的な視点からホスフィンオキシド類の研究を始めた。TOPO 錯体は結晶性がよくなかったので、トリフェニルホスフィンオキシド (TPPO) を用いて錯体を合成し、 $\text{Ln}(\text{tppo})_4(\text{ClO}_4)_3\text{ROH}$ (**3A**; Ln = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Yb) および $\text{Ln}(\text{tppo})_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}$ (**3B**; Ln = Eu, Gd) を得た。X 線構造解析から前者は興味深いことに 2 分子の ClO_4^- がキレートした 8 配位十二面体型錯体 $[\text{Ln}(\text{tppo})_4(\eta^2\text{-O}_2\text{ClO}_2)_2]\text{ClO}_4\text{-ROH}$ (Nd~Yb 錯体は同形) であることがわかった。Ln-O $_2\text{ClO}_2$ 距離 (250~264 pm) は Ln-tppo よりも 27~30 pm ほど長く、 ClO_4^- の配位は弱いことが示された。Ln(tppo) $_2(\text{NO}_3)_3\text{EtOH}$ は三つの NO_3^- がキレートした 9 配位錯体であった。この課題では、同形の結晶を作る Eu と Gd 錯体の TPPO 錯体について、 ^{151}Eu および ^{155}Gd メスバウアー測定を行ない、比較検討を試みた。

〔実験〕 $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Yb; X = ClO_4^- , NO_3^-) の ROH (R = Me, Et) 溶液に 4 倍モルの TPPO の ROH 溶液を加え、ROH を蒸発させると錯体を得られた。

線源は既に報告した線源、すなわち JRR-3 HR-1 で 67 h 照射して作成した $^{155}\text{Eu}/\text{SmPd}_3$ (半減期 4.96 y) を用いて測定した。測定は、線源と試料 (80 mgGd cm^{-2}) を 12 K に冷却しながら、Wissel 社の 1200 駆動システムを使って測定した。線源の駆動速度はレーザ干渉計で測定した。解析は、5/2-3/2 の遷移に

ついて、ローレンツ型関数を用いて行なった。 δ_{Gd} は線源基準で表わした。

〔結果と考察〕Eu 錯体の過塩素酸塩 (**3-Eu-A** と標記) および硝酸塩 (**3-Eu-B** と標記) の 77 K での ^{151}Eu メスバウアーパラメータは、 δ_{Eu} , 四極結合定数 e^2qQ_{Eu} の順に, 0.20, 5.36 mm s^{-1} (**3-Eu-A**), 0.30, 3.68 mm s^{-1} (**3-Eu-B**) であった。 δ_{Eu} の値は, **3-Eu-A** は 8 配位としては小さめであるが, 妥当な値であった。**3-Gd-A** と **3-Gd-B** の ^{155}Gd メスバウアーパラメータは δ_{Gd} , e^2qQ_{Gd} の順に, 0.67, 6.63 (**3-Gd-A**), 0.61, 1.99 (**3-Gd-B**) であった。Gd 錯体で 9 配位の **3B** の方が e^2qQ が小さくなっているのは, おそらく配位数の増加に伴い電荷分布の対称性が増加したためと思われる。これに対し **3A** の EFG が大きいのは, 配位子の TPPO と ClO_4^- のもつ電荷が違ふことと, 二つの ClO_4^- が Ln^{3+} を挟んで直線的に位置していることなどによると思われる。Eu(III)錯体では $^7\text{F}_n \leftarrow ^5\text{D}_0$ の発光が観測されるが, 発光スペクトルから **3-Eu-B** は **3-Eu-A** よりも局所的な対称性が高いことが示唆されており, メスバウアースペクトルの結果と一致している。

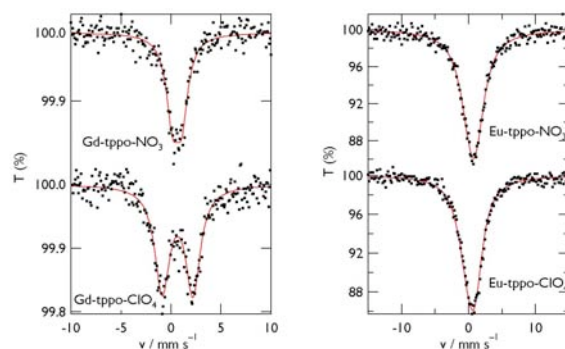


Fig. 9 ^{155}Gd (left) and ^{151}Eu (right) Mössbauer spectra of Ln-TPPO complexes

e^2qQ の値から Eu, Gd 両錯体の EFG V_{zz} を求めると, **3-Eu-A** と **3-Gd-A** は 3.37×10^{21} , $3.66 \times 10^{21} \text{ V m}^{-2}$ とほぼ一致するのにな, **3-Eu-B** と **3-Gd-B** は 2.32×10^{21} , $1.10 \times 10^{21} \text{ V m}^{-2}$ と差が見られた。EFG が小さな **3B** で差が見られるのは, Gd(III)は $4f^7$ で結晶場の影響が無視できるのに対して, $4f^6$ の Eu(III)では一つ存在する $4f$ ホールのために結晶場の効果が存在し, これが格子の EFG に対する寄与が小さくなったために顕在化したためと現在のところ考えている。

(4) ^{170}Yb メスbauer分光

イッテルビウムは重希土に属し、Eu ほどではないが+2 価を取りやすい元素であり、メスbauerアスペクトルから得られる情報は、化学結合や構造について有用であると期待できる。Yb のメスbauer効果は5 核種6 遷移について知られているが、メスbauer核特性と線源の調製のしやすさから、 ^{170}Yb が適している。

^{170}Yb のメスbauer遷移は $E_\gamma = 84.26 \text{ keV}$ の $I_g = 0$ と $I_e = 2$ の間の E2 遷移であり、励起状態の寿命は 1.5 ns ($W_0 = 2.08 \text{ mm s}^{-1}$) である。これらの特性は ^{166}Er に似ており、既に行った ^{166}Er メスbauer分光の経験を生かすことができる。

〔実験〕メスbauer線源には $^{170}\text{Tm}/\text{Al}_2\text{Tm}$ を使用した。 Al_2Tm は化学量論比の Al と Tm をアーク溶融してからディスク状に切り出した。 Al_2Tm 92 mg を JRR-3 HR-2 照射孔 ($\phi_{\text{th}} = 5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) で55 分間照射して作成した。メスbauer測定は、 ^{170}Tm ($t_{1/2} = 128.6 \text{ d}$) の 84.26 keV の γ 線を LEPS で計数しておこなった。測定は Wissel 社製 1200 メスbauerシステムを用い、線源と吸収体を 20 K に冷却しておこなった。線源の駆動速度はレーザー干渉計で測定した。 Yb_2O_3 では1 スペクトルの測定に7~8 日を要した。

〔結果と考察〕始めに Yb_2O_3 を用いて吸収体厚みによるスペクトルの違いを確認するために $56 \sim 336 \text{ mg Yb cm}^{-2}$ でスペクトルを測定し、以降は $112 \text{ mg Yb cm}^{-2}$ の厚みで測定することにした。この吸収体厚みで測定したスペクトルを、図 10 に示した。

C 型 Yb_2O_3 には結晶学的に2 サイト存在し、 S_3 対称の $8a$ 位置に Yb の $1/4$ が、 C_2 対称の $24d$ 位置に $3/4$ が存在する。メスbauerアスペクトルでは、これら二つのサイトが識別できている。帰属は四極結合定数 $e^2qQ = 10.8 \text{ mm s}^{-1}$ の吸収が C_3 サイトで、 25.3 mm s^{-1} が C_2 サイトとなる。 Gd_2O_3 も Yb_2O_3 と同形で、 ^{155}Gd スペクトルでも、二つのサイトが明瞭に識別できる。 C_3 サイトは $e^2qQ = 10.85 \text{ mm s}^{-1}$ 、 C_2 サイトが $e^2qQ = 5.53 \text{ mm s}^{-1}$ と帰属できる。 e^2qQ の値をもとに電場勾配を計算すると、 Yb_2O_3 では C_3 サイト $1.5 \times 10^{22} \text{ V m}^{-2}$ 、 C_2 サイト $3.4 \times 10^{22} \text{ V m}^{-2}$ 、 Gd_2O_3 では C_3 、 C_2 サイトはそれぞれ 2.5×10^{22} および $1.3 \times 10^{22} \text{ V m}^{-2}$ となる。全般的に Yb_2O_3 のほうが電場勾配が大きく

なっているのは、ランタニド収縮によって結晶格子が小さくなったためと考えられるが、 Yb_2O_3 と Gd_2O_3 では C_3 と C_2 サイトの電場勾配の大きさが逆になっている。その原因は不明である。

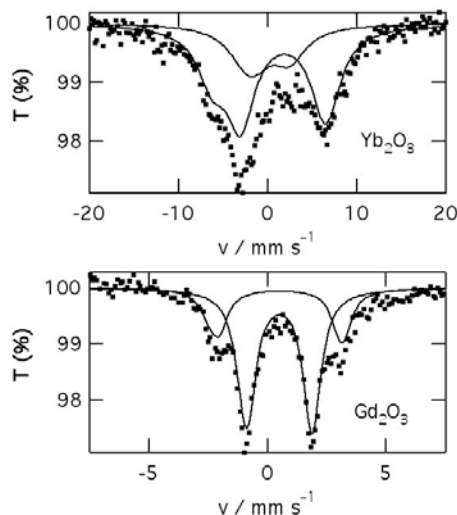


Fig. 10 ^{170}Yb and ^{155}Gd Mössbauer spectra of Yb_2O_3 and Gd_2O_3

(5) 今後の計画

原子炉を用いてメスbauer線源を作成して化学的に有用な知見を与えるメスbauer分光学的研究を進めるといふ当初の目的は到達されていると考えている。今後も希土類研究のために ^{155}Gd や ^{161}Dy 、 ^{170}Yb 測定を続けて行く予定である。 ^{170}Yb についてはまだ測定ができることが確認できた段階であるが、化学的な応用を進めて行きたい。 ^{197}Au については、有機金属化合物の研究に有用であることが分かっているので、今後も研究を進展させて行く予定である。有機金属化合物の研究という点からは、 ^{193}Ir メスbauerアスペクトルも有用である。今後 ^{193}Ir メスbauer測定ができるようにして、 ^{197}Au と併用しながら、研究を進展させて行くことを計画している。

成果の公表

1. R. Cao, T. M. Anderson, P. M. B. Piccoli, A., J. Schultz, T. F. Koetzie, Y. V. Geletii, E. Slonkina, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. I. Hardcastle, X. Fang, M. L. Kirk, S. K. Knottenbelt, P. Kögerler, D., G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11118 – 11133 (2007): Terminal gold-oxo complexes

2. M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8583 – 8586 (2007): Transition-metal complexes featuring Z-type ligands: Agreement or discrepancy between geometry and dⁿ configuration?
3. J. Wang, M. Takahashi, T. Kitazawa, M. Takeda, *J. Rare Earth*, **25**, 647 (2007): Structure and bonding in some Gd(III) metal complexes studied by three-dimensional X-ray analysis and ¹⁵⁵Gd Mössbauer spectroscopy
4. M. A. Bennett, S. K. Bhargava, M. Takahashi, N. Mirzadeh, S. H. Privér, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, (2009), in press: ¹⁹⁷Au Mössbauer spectroscopic studies of cyclometalated gold dimers containing 2-C₆F₄PPh₂ ligands

国際会議

1. A. Nakamura, A.F. Fuentes, Y. Okamoto, M. Takahashi and M. Takeda, International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Budapest, Hungary, Aug. 2008: ¹⁵¹Eu- and ¹⁵⁵Gd-Mössbauer Study of Defect-fluorite-type MO₂-LnO_{1.5} Solid Solutions (M⁴⁺=Ti, Hf, Zr, Ce, U, Th; Ln³⁺=Lanthanide)

学会講演

1. 高橋, 東館, 竹田, 2006 日本放射化学会年会・第 50 回放射化学討論会 (2006.10) 水戸・東海: (ジハロヨード) ベンゼン類の ¹²⁷I メスバウアースペクトル.
2. 綾部, 高橋, 竹田, Costes, 2006 日本放射化学会年会・第 50 回放射化学討論会 (2006.10) 水戸・東海: Gd(III)を含む 3d-4f, 4f-4f 系二核錯体の ¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトル.
3. 時田, 福嶋, 北代, 竹田, Bhargava, 日本化学会第 87 春季年会 (2007.3) 吹田: *trans*-1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エチレンが配位した三核金(I)錯体の合成と構造および ³¹P NMR.
4. 浅香, 高橋, 穴戸, 日本化学会第 88 春季年会 (2008.3) 東京: イッテルビウム化合物の ¹⁷⁰Yb メスバウアー測定.
5. 高橋, 浅香, 穴戸, 第 45 回アイソトープ・放射線研究会 (2008.7) 東京: 無機化合物の ¹⁷⁰Yb メスバウアー測定.
6. 高橋, 今井, 浅香, 2008 日本放射化学会年会・第 52 回放射化学討論会 (2008.9) 広島: Yb 酸化物および塩化物の ¹⁷⁰Yb メスバウアースペクトル.
7. 高橋, Mirzadeh, Bhargava, Bennett, 2008 日本放射化学会年会・第 52 回放射化学討論会 (2008.9) 広島: 三級ホスフィン配位子とする二核金錯体の ¹⁹⁷Au メスバウアースペクトル
8. 高橋, 平井, 日本化学会第 89 春季年会 (2009.3) 船橋: ホスフィンオキシドを配位したランタノイド錯体の構造とメスバウアースペクトル.
9. 藤田, 笹森, 菊地, 高橋, 日本化学会第 89 春季年会 (2009.3) 船橋: 二次元正方格子磁性体 BBDTA·AuBr₄における磁気相転移
10. 高橋, 根本, Mirzadeh, Bhargava, Bennett, 第 46 回アイソトープ・放射線研究会 (2009.7) 東京: ペルフルオロ基をもつ三級ホスフィンを配位した有機金化合物の Au-197 メスバウアースペクトル
11. 高橋, 平井, 2009 日本放射化学会年会・第 53 回放射化学討論会 (2009.9) 東京: ホスフィンオキシドを配位したランタニド(III)錯体の結晶構造と ¹⁵¹Eu および ¹⁵⁵Gd メスバウアースペクトル
12. 藤田, 笹森, 菊地, 高橋, 日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009.9) 熊本: 有機磁性分子が作る二次元正方格子磁性体の基底状態

「ガンマ線摂動角相関法を用いた金属タンパク質活性位の超微細場測定」

Measurement of Hyperfine Field of a Metal Site of Protein

by the Method of Perturbed Angular Correlation of Gamma-Rays

金沢大学 理工研究域 横山明彦

Akihiko Yokoyama, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

【はじめに】

近年、タンパク質の構造と機能の関係が注目され、盛んに研究が行われている。特に生体分子中の金属イオンは活性中心として重要な役割を担い、その役割を考察する上で pH や酸化還元電位などの化学的環境と関連した状態の情報は、非常に重要である。現在タンパク質の構造を解析するための一般的な手法である X 線構造解析によって、結晶化したタンパク質の詳細な構造を測定できる。しかし、機能を発現しているのは水溶液中であり、タンパク質の溶液中での状態に関する情報が少ない。γ 線摂動相関 (PAC) 法では試料を溶液のまま (*in situ* 測定) できるので、構造を損なうことなく、または機能が発現できる環境において金属活性部位周辺の超微細場を測定できる可能性がある。

これまでに報告された PAC 法の生体分子への応用としては、以下のような例がある。銅イオンを含むタンパク質の研究として、アズリン、プラストシアニンなどのブルー銅タンパク質中金属位置にプローブ親核を導入することで摂動角相関測定がなされた。これらのタンパク質では二つの His 残基と Cys 残基、Met 残基の四つのアミノ酸残基によって金属が囲まれており、前の三つが金属結合に強く関与し、Met は水の侵入を防いで金属位の安定性に寄与していることが測定結果から論じられた。その他プラストシアニンの His 残基の一つが二つの His 残基と Cys 残基の作る面内で運動していることが PAC スペクトルに反映され、動的な情報についても得られている。他にも銅タンパク質では複数の銅イオンを含むラッカーゼなどのマルチ銅タンパク質の測定例があり、銅以外でも亜鉛イオンを含むタンパク質の研究や、マウスを使った *in-vivo* での測定例もある。これらの研究の多くは生体中の化合物について金属元素の役割を明らかにすることを目指している。

私の研究グループでは、これまでに活性中心に銅サイトを持つ金属タンパク質マビシアニンの野生型や変異体(15位の Thr を Ala に置き換えたもの)の溶

液中の状態についての情報を得ることを目的として、マビシアニンの活性中心での超微細場測定を PAC 法で試みた。この研究において大腸菌により生合成したマビシアニンの銅を PAC プローブ親核 ^{117}Cd ($\rightarrow^{117}\text{In}$, $T_{1/2}=2.49$ h) に置換し、野生型と変異型それぞれの銅活性部位における超微細場に違いがあることを見出した。[1,2] また、この測定から得られた情報をより詳しく議論するために、配位元素や配位数が類似した錯体での超微細場測定を ^{117}Cd のほかに $^{111}\text{In}(\rightarrow^{111}\text{Cd}$, $T_{1/2}=2.80$ d) や $^{111m}\text{Cd}(\rightarrow^{111}\text{Cd}$, $T_{1/2}=48.5$ min) などの PAC 親核種を用いて行った。[3]しかし、これらの核種は半減期が短く、統計の良いデータを取ることが難しい、また短時間で試料を作成しなければならないといった問題があった。

そこで本研究では金属タンパク質に取り込む PAC 核種に、比較的半減期の長い $^{111}\text{Ag}(\rightarrow^{111}\text{Cd}$, $T_{1/2}=7.45$ d) を用いて統計の良いデータを得ることを目的とした。 ^{111}Ag の壊変生成物である ^{111}Cd の酸化数は銅と同じ+2 であるため、この核種を用いることで置換前の銅活性部位により近い化学状態で測定を行えるという利点も期待できる。原子炉での中性子照射で PAC 親核種である ^{111}Ag を製造し、測定に適したトレーサー溶液を調整する手法を確立し、これを用いて種々の銀錯体とタンパク質試料の電場勾配値を測定することを試みた。

【プローブ核の製造】

^{111}Ag の製造は、市販の天然同位体組成の Pd 箔(約 2.55 g) を用いて原子力研究開発機構原子力科学研究所 JRR-3 (または JRR-4) 原子炉中に送入し、熱中性子照射を 20 分間行った。その後 Pd 箔を 5 日間放置し、 $^{110}\text{Pd}(n,\gamma)^{111}\text{Pd}$ 反応(反応断面積 0.70 b)によって生じた ^{111}Pd ($T_{1/2}=23.4$ min) を十分に β^- 壊変させて ^{111}Ag (約 60MBq) を製造するとともに照射時に生成する副生成物を減衰させた。図 1 に放置後の照射試料について、Ge 半導体検出器を用いたガンマ線スペクトルの一例を示した。[4]

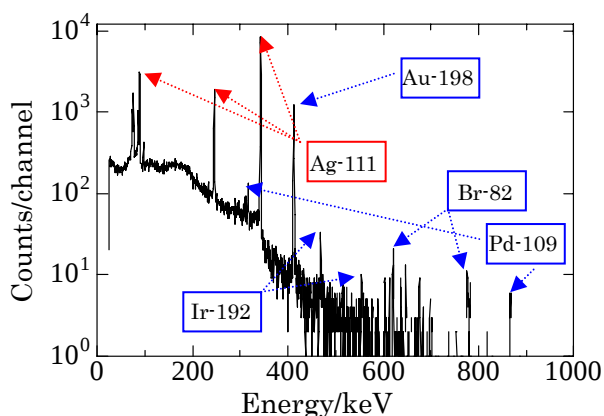


図 1. 照射試料の γ 線スペクトルの一例。

主な γ 線は目的の ^{111}Ag であることがわかる。その他はターゲット不純物起源のものと、副生成物 (^{109}Pd , $T_{1/2}=13.43$ h) がわずかに確認できる。

【試料調製】

上記の照射試料を京都大学原子炉実験所に運搬し、下記の 2 つのスキームに従って ^{111}Ag を照射試料から分離してトレーサー溶液とした。銀錯体試料はスキーム 1 を採用し、タンパク質試料は初期にはスキーム 1 を、後にスキーム 2 を採用した。

スキーム 1

照射した Pd 箔 1 枚につき王水を 2 mL 加え、ホットプレート上で加熱して溶解した。担体として硝酸銀を 40 mg 加え、水を加えて約 50ml にした。生成した白色の AgCl 沈殿を遠心分離(3000 rpm、5 min)で取り分け、上澄みは別けておいた。この沈殿にアンモニア水 6 mL を加えて加熱して溶解し、濃塩酸数滴、濃硝酸 4 mL を加えて再び AgCl 沈殿を生成させた。この沈殿を遠心分離で取り分け、6M NaOH を 5mL 加えて湯浴で約 30 分加熱すると沈殿が黒緑色の Ag_2O になった。その後遠心分離でこの沈殿を取り分けて濃硝酸 5 mL で溶かしてトレーサー溶液とした。試料の放射能が少ない場合は、1 回目の遠心分離で別けておいた上澄みに同様の操作を行って放射能成分の分離を適宜行った。

スキーム 2

試料をビーカーに移し換えて Pd 箔 1 枚につき王水 2 mL を加え、ホットプレート上で加熱して完全に溶解させた。陰イオン交換樹脂 (Dowex 1 $\times$ 8 100-200 mesh) をカラム (BIO-RAD 社、容量 20 mL) に充填して濃塩酸でコンディショニングし、試料溶液を流した。その後、まず濃塩酸 10 mL を流して破棄し、次いで濃塩酸 20 mL を流してこれを分取した。全てのカラムから分取した溶出液を 1 つにまとめ、ホットプレートで約 3 mL まで加熱濃縮し、6M

NaOH で pH 7 に調整した後に再び約 2 mL になるまで加熱濃縮し、これを ^{111}Ag のトレーサー溶液とした。

タンパク質試料の調整においては、作成したトレーサー溶液を 6M NaOH で中和し、生合成したマビシアニン溶液 (200 μM) を加え 6 時間から一晩攪拌して ^{111}Ag を取り込ませた。その後 HEPES 緩衝液を用いて pH 7.5 に調整した Sephadex G25 カラムで、タンパク質に取り込まれなかった余分な ^{111}Ag を除いた後、粘性を高めてタンパク質の拡散運動を抑えるためにスクロースを終濃度 50% になるよう加えて、測定の際にはタンパク質の変性を防ぐためペルチェ素子の上で冷やしながら行った。

銀錯体試料については、作成したトレーサー溶液に各種キレート剤 (o-phenanthroline、bismuthiol、オキシシン、DDC、BPHA、キナルジン酸) を加えて錯体試料を調製した。

【PAC 測定】

2 本のカスケード γ 線の角度相関を調べるため、4 つの検出器を 0° 、 90° 、 180° 、 270° 方向に設置し、時間微分型 PAC 測定法で計測した。検出器には時間分解能に優れた BaF_2 シンチレータを使用した。

^{111}Ag を親核として用いたときに、電場勾配のみを摂動として考えた場合の摂動係数 $A_{22}G_{22}(t)$ は以下のようなになる。

$$A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \{ S_0 + S_1 \cos(6\omega_Q C_1 t) + S_2 \cos(6\omega_Q C_2 t) + S_3 \cos(6\omega_Q C_3 t) \}$$

(1)

ここで、 S_n, C_n は非対称パラメータ η によって与えられ、 $\eta=0$ の場合、

$$A_{22}G_{22}(t) = \frac{A_{22}}{5} \left\{ 1 + \frac{13}{7} \cos(6\omega_Q t) + \frac{10}{7} \cos(12\omega_Q t) + \frac{5}{7} \cos(18\omega_Q t) \right\}$$

(2)

となる。

実験で得られた TDPAC スペクトルに (1) 式をフィッティングすれば、電気四重極周波数 ω_Q および ^{111}Cd プローブ核位置での電場勾配を求めることができる。ただし、 ω_Q はスペクトルによって Gauss 分布の分散を仮定した。測定されたマビシアニンに対する室温付近で測定した TDPAC スペクトルの例を銀錯体のデータと共に図 2 に示す。

統計的にある程度満足できるスペクトルを得ることに成功した o-phenanthroline 錯体 (図 2a) と bismuthiol 錯体 (図 2b) と比較すると、マビシアニ

ン (図2c) についてはAgイオンのタンパク質への取り込み率が悪いので試料の放射能が弱く、あまり統計の良いデータを得ることができなかったが、何とかフィッティング可能な予備的なPACスペクトルを測定できた。[5]

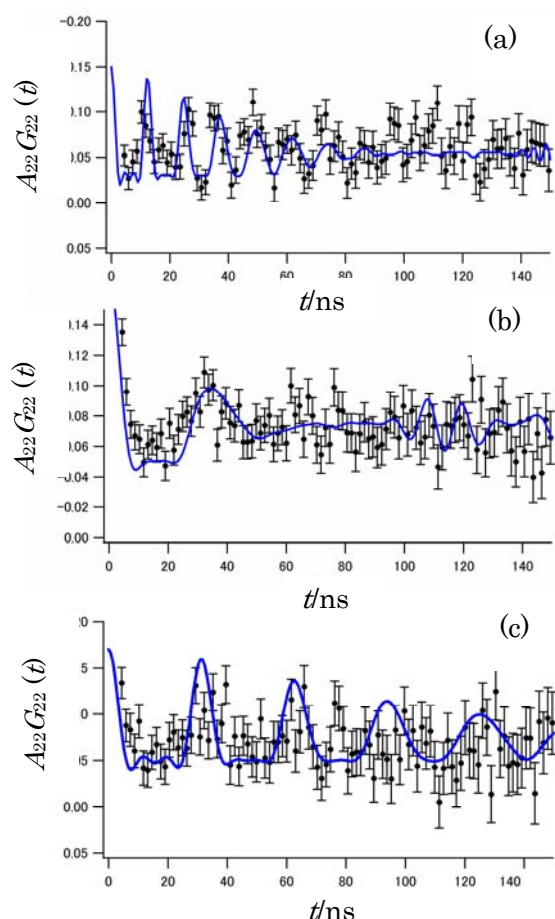


図2. 時間微分PACスペクトルの例。

【結論】

照射したPd箔より ^{111}Ag を取り出してトレーサー溶液を作成し、生体試料等に対してPAC測定を行うことに成功した。ただし、今回の実験で測定したタンパク質試料は放射能が弱く、統計の良いデータを取ることが出来なかった。ただし、これまでにスキーム2によって無担体の ^{111}Ag トレーサーの作成手法を確立できたので、これから放射能を増量すれば感度の良い実験を行うことが期待できる。

フィッティングによって求められた四重極周波数 ω_Q 電場勾配は下記のように電気四重極モーメント Q 、スピン量子数 I 、と非対称パラメータ η で示される。

$$\omega_Q = -\frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}$$

この式を使って、現時点までで得られているスペクトルについて、電場勾配を算出した。[6] 今回 ^{111}Ag で測定された電場勾配を、以前に別のプローブ(^{111}In , ^{111}mCd)を用いて測定されたデータと比較すると、オキシニ錯体ではプローブ核が同じ ^{111}Cd の中間準位に壊変する ^{111}In , ^{111}mCd と比較して二倍以上大きくなっている。DDCでは比較的近い値となっているものの、BPHAでもオキシニと同様、 ^{111}Ag の方の値が大きくなっている。全体的に ^{111}Ag を用いることにより試料では電場勾配値が大きくなる傾向がみえる。オキシニ、DDC、BPHAは誤差が大きいので誤差範囲内で一致している可能性があるが、比較的統計の良いキナルジン酸では、明らかに ^{111}Ag のデータは大きな値を示している。一方、生体試料であるマビシアンでは、こちらもエラーが大きいですが、逆に ^{111}Ag のデータの方が小さい。こういった、プローブ親核による電場勾配値の違いは、プローブ親核の壊変の後遺効果の可能性もある。プローブ核が同じ ^{111}Cd である三つのプローブ親核の壊変は、 ^{111}mCd は核異性体転移、 ^{111}In はEC壊変、 ^{111}Ag は β^- 壊変と、三つとも異なった壊変である。この効果についても非常に興味深いので、これから検討していきたい。

【参考文献】

- [1] 橋本知典、横山明彦、片岡邦重、高田真由子、菊永英寿、木下哲一、村上幸弘、高宮幸一、大久保嘉高、KURRI-KR-118, pp.62-65 (2005).
- [2] A. Yokoyama, T. Hashimoto, K. Ihara, H. Kikunaga, N. Kinoshita, I. Yamazaki, K. Kataoka, M. Yanase, M. Takata, Y. Murakami, K. Takamiya, M. Tanigaki and Y. Ohkubo, *Hyperfine Int.*, **181**, 69-73 (2008).
- [3] 横山明彦、橋本知典、片岡邦重、菊永英寿、木下哲一、村上幸弘、高宮幸一、大久保嘉高、佐藤 渉、斎藤 直、KURRI-KR(CD)-6, pp.41-45 (2006).
- [4] 横山明彦、山崎逸郎、村上幸弘、大久保嘉高、佐藤 渉、KURRI-KR(CD)-10, pp.33-36 (2007).
- [5] 横山明彦、山崎逸郎、鈴木大介、片岡邦重、高宮幸一、大久保嘉高、佐藤渉、KURRI-KR(CD)-136, pp.39-42 (2008).
- [6] 山崎逸郎、西尾正樹、片岡邦重、横山明彦、佐藤 渉、高宮幸一、大久保嘉高、KURRI-KR(CD) *in press* (2009).

【成果の公表】

1. 横山明彦、山崎逸郎、村上幸弘、
大久保嘉高、佐藤渉、
「PAC 法を利用した生体分子活性位における
超微細場測定—Ag-111 を用いた PAC 測定」、
京都大学原子炉実験所専門研究会報告書
KURRI-KR(CD)-10, pp. 33-36 (2007).
2. 横山明彦、山崎逸郎、鈴木大介、
片岡邦重、高宮幸一、大久保嘉高、佐藤渉、
「 ^{111}Ag を用いた PAC 法によるマビシアニンの
超微細場測定」、京都大学原子炉実験所専門
研究会報告書 KURRI-KR(CD)-136, pp. 39-42
(2008).
3. 山崎逸郎、西尾正樹、片岡邦重、
横山明彦、佐藤渉、高宮幸一、大久保嘉高、
「親核プローブ ^{111}Ag を用いた PAC 測定」、京
都大学原子炉実験所専門研究会報告書
KURRI-KR(CD) *in press* (2009).

低温核偏極による強磁性体の内部磁場の精密測定 Study of Hyperfine Field using Low-temperature Nuclear Orientation

大矢 進, 大坪 隆, 泉川卓司¹, 武藤 豪², 西村克彦³
S. Ohya, T. Ohtsubo, T. Izumikawa, S. Muto, K. Nisimura

新潟大学自然科学研究科

Graduate School of Science and Technology, Niigata University

¹新潟大学アイソトープ総合センター

¹Radioisotope Center, Niigata University

²高エネルギー加速器研究機構中性子研究所

²Neutron Science Laboratory, KEK

³富山大学工学部

³Faculty of Engineering, Toyama University

1. はじめに

これまで我々は、超低温核整列装置を用いて多くの原子核の超微細相互作用の研究を行ってきた。この場合超微細相互作用の大きさは原子核の g 因子と内部場の積になる。したがって原子核の磁気モーメントが知られているときは、この超微細相互作用から内部磁場を精度よく求めることが出来るし、逆に内部磁場が知られているときは原子核の g 因子を決定できる。また実際の実験では低温での温度計として内部磁場と原子核の磁気モーメントがすでに良く知られたものを用いる。普通は Co の単結晶中の ^{60}Co , あるいは鉄中の ^{57}Co および ^{60}Co などが代表的に用いられる。

今回、温度の高いところで用いる鉄中の ^{192}Ir と Co の単結晶は高価であるので Fcc の Co の薄い箔を用いて温度計と超低温核整列の核磁気共鳴のテスト実験用を兼ねたものを製作して、研究に用いることにした。これのき

っかけになったのは、旧友の N. J. Stone から CERN/ISOLDE での Hf の High Spin Isomer の磁気モーメントを測定する計画が提案されことに始まる。Hf の鉄中の内部磁場は我々が ^{175}Hf の鉄中の共鳴観測成功していた「1」。

実験は 2008 年 8 月に CERN/ISOLDE で行われた。日本からは私以外に大坪（新潟大）、西村（富山大）、武藤（KEK）等が参加した。普通は温度計として $^{60}\text{CoFe}$ あるいは $^{57}\text{CoFe}$ が良く使われるが、この研究ではガンマー線の異方性が大変大きいので、温度が高いときに、感度のあるものが必要である。

そこで半減期 74 日の $^{192}\text{IrFe}$ を東海の原子炉を用いて作り、温度計として日本から送ることにした。図 1 に $^{60}\text{CoFe}$ と比較した $^{192}\text{IrFe}$ の 468-keV のガンマー線の異方性の温度変化（上段）と温度で微分した感度（下段）を示す。 $^{60}\text{CoFe}$ は温度が 5 mK あたりが一番感度がよいが、 $^{192}\text{IrFe}$ は 15 mK あたりであり、

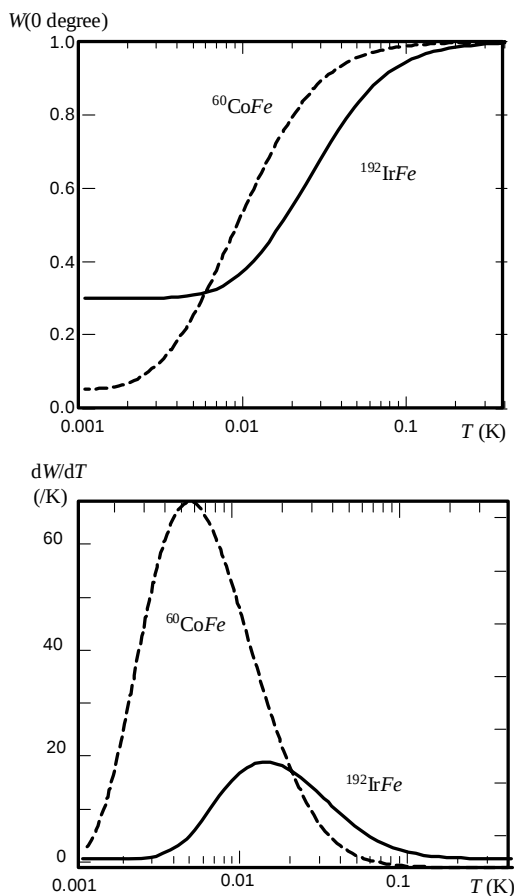


図1. 上段は $^{60}\text{CoFe}$ 1332-keV ガンマー線と比較した $^{192}\text{IrFe}$ の 468-keV のガンマー線の異方性の温度変化。下段はそれぞれ温度で微分した感度を示す。

100mK の高温でも異方性があり、高温でも温度計として使用できる。

2. 試料の製作

$^{192}\text{IrFe}$ 試料は定同位元素を原子炉で照射することにより製作した。高純度の Ir を高純度の鉄に約 0.17%溶かしたものを（数回、電子ビームによる溶融）ローラで約 20 ミクロン薄くしたものをを用いた。この試料を原研

の 3 号炉を用いて熱中性子を照射して、鉄の中に非常に希薄な $^{192}\text{IrFe}$ を製作した。照射後は 800 度でこの試料を真空中で 1 時間熱処理をした。 $^{60}\text{CoCo}$ は Co の 4 ミクロンの箔を原研の 3 号炉を用いて熱中性子を照射し、同様に製作した。

^{192}Ir の強度は 100kBq 程度で非密封の条件で CERN に空輸することにした。日本では L 型に相当して、ゆうパックで送れる量である。空輸の国際条約でも強度の弱い Radioactive Material, Excepted Package UN2910 の張り紙をするだけで空輸できた。もちろん CERN の Radiation Safety Office と、やり取りの後、受け取り許可を得てからである。

3. CERN/ISOLDE での Hf の実験

CERN/ISOLDE ではオンラインの超低温核整列装置があり質量分析器から加速された Hf のラジオアイソトープが Fe あるいは Ni に 10mK の温度のまま打ち込むことが出来る。

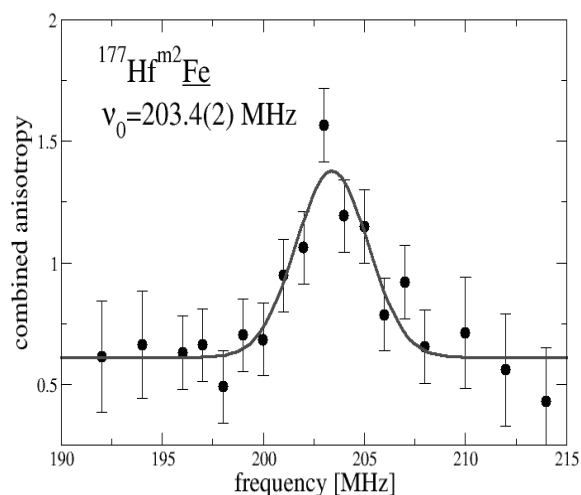


図2 NMR-ON spectrum of $^{177m}\text{HfFe}$

実験は最初、半減期 51.4 分のスピン $37/2^-$ の ^{177m}Hf のアイソマーから始めた。 $^{177m}\text{HfFe}$ の NMR-ON 共鳴スペクトルを図 2 に示す。

このあと ^{180m}Hf と ^{179}Hf の測定を行った。しかし ^{180m}Hf は幅広いパワーレゾナンスのため、また ^{179}Hf は常温で埋め込んだため共鳴は測定できなかったが、ガンマー線の異方性から遷移の混合比など測定できた詳しい解析は現在進められている。また今年度も引き続き実験が行われて解析が行われている。この実験は次の多くの人たちで行われ、やがて正式な結果は発表される予定です。 $^{60}\text{CoCo}$ の温度計及び NMR-ON 用の共鳴実験の報告は今回の報告には間に合わなかったが、これから行う予定である。最後にこれまで共同研究をやってきた多くの人たち、また原子炉の照射に当たっては開放研の皆様に深く感謝します。

CERN/ISOLDE での共同研究者名

CSNSM - Orsay France: L. Risegari,
C. Gaulard, G. Audi

The University of Oxford - UK: N. J. Stone,
J. R. Stone

Institut Laue Langevin Grenoble & ISOLDE
CERN: U. Köster

University of Tennessee - Knoxville USA:
C. Bingham

University of Maryland - College Park
USA: W. B. Walters

Niigata University - Japan: S. Ohya,
T. Ohtsubo

Toyama University - Japan: K. Nishimura
Neutron Science Laboratory - KEK - Tsukuba
Japan: S. Muto

University of Surrey - Guildford UK:
P. M. Walker, A. Deo, Z. Podolyak

参考文献

「1」 S. Muto, T. Ohtsubo, S. Ohya and K. Nishimura, Hyp. Interact. 158 (2004) 195-198

成果の公表

1. 大矢進, 大坪隆, 平野晴誉, 久保徹, 山田 亮 太, 渡 部 亮 太, 西 村 克 彦, W.D.Hutchison, 武藤豪: $^{59}\text{FeNi}$ の NMR-ON, 日本物理学会, 第 63 回年次大会, 2008 年 3 月
2. 大矢進: 低温核整列を用いた核物理・核物性の研究, 「短寿命核および放射線を用いた物性研究 (I)」専門研究会, 京都大学原子炉実験所, 2008 年 11 月

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

陽電子消滅法と3次元アトムプローブによる原子力材料の電子線照射欠陥の研究

Study of electron-irradiation-induced defects in nuclear materials
by positron annihilation and three dimensional atom probe

東北大学金属材料研究所

永井康介、外山健、唐政、井上耕治、畠山賢彦、長谷川雅幸、
土屋直柔、宇野弘倫、橋谷亮治、津戸昭良

1. はじめに

本研究は、陽電子消滅法と3次元アトムプローブ(3D-AP)法を用いて、原子力材料、特に原子炉圧力容器(RPV)鋼モデル合金における電子線照射損傷の基礎過程を調べることを目的とする。

多くの原子力材料の劣化には、溶質・不純物原子の直径1nm以下の超微小析出物が関与していると考えられている。例えば、RPV鋼の照射脆化の主因は、不純物Cuを中心とした照射誘起超微小析出物とされている。しかしながら、その機構の理解は未だ十分ではない。特に、ここで問題となる超微小析出物は、高分解能透過型電子顕微鏡でも観察が困難なため、その形成過程は良く分かっていない。これを理解するためには、照射によって導入された欠陥と、溶質・不純物原子との相互作用を調べる必要がある。そこで、本研究では、RPV鋼の照射脆化のメカニズムの解明を念頭に、RPV鋼に含まれる不純物・添加元素を含んだFe基モデル合金を電子線照射し、原子空孔と溶質原子との相互作用を、基礎的な過程から観察・解明しようとする。

調べた試料は、単純なFe-Cu2元系モデル合金およびそこに第3添加元素としてMn、Ni、Pを添加した3元系モデル合金である。これら第3添加元素は、実用RPV鋼中にも含まれ、照射欠陥や照射誘起Cu析出物に影響を与えていると考えられている。電子線照射によって単純なフレンケル対を導入し、析出物形成初期段階におけるこれら第3添加元素の効果を調べた。

照射による析出機構を解明するためには、空孔型

欠陥と溶質・不純物原子の両方を観察することが不可欠である。そこで本研究では、空孔や空孔集合体を敏感に検出できる陽電子消滅法と、ほぼ原子スケールの空間分解能で原子1個1個を3次元マッピングできる3D-AP法を組み合わせる実験を行った。特に、陽電子消滅法では、空孔周囲の元素分析や、従来では困難とされてきた空孔を含まない超微小Cu析出物の観察も可能になった[1]。そこで、陽電子消滅法と3D-AP法を併用することで、照射誘起Cu析出の本質に迫ることができると期待される。

2. 研究方法

本研究で用いた試料は、Fe-0.3%Cu-X(X=0.7%Ni、1.5%Mn、0.04%P)(いずれもwt.%)である。これらの組成は、実用RPV鋼に合わせた。母材として、純Fe(昭和電工社製ATOMITRON、4N)、純Cu(5N)、純Ni(5N)、Fe-Mn合金、Fe-P合金を用いた。これらを秤量してアーク溶解した後均一化処理(825℃で4日間)を施した。その後、厚さ0.3mm程度に冷間圧延し、5mmディスクおよび10×10mm程度の板状に加工した。表面を化学研磨した後に、試料を石英ガラス管に真空封入し、電気炉で825℃、4h保持後、氷水中に焼き入れた。

電子線照射は、高崎2号機を用いて行った。電子線エネルギーは3MeV、照射温度は100℃以下、照射量は $2.0 \times 10^{18} \text{e/cm}^2$ である。電子線照射後、5mmディスクを用いて陽電子消滅測定を、板状試料を切り出して3D-AP測定をそれぞれ行った。

3. 結果と考察

3-1 電子線照射による空孔-Cu 複合体形成

表 1 に、陽電子寿命測定結果を示す。未照射の状態での純 Fe、Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-P における陽電子寿命は、いずれも 107~109ps であった。これは、よく焼鈍された高純度 Fe の実験値(106ps)や、すでに報告されている純 Fe バルクにおける陽電子寿命計算値 (104ps) [2]とよく一致する。従って、これら試料の未照射の状態には、陽電子が捕獲されるほどの欠陥は含まれていない。また、未照射 Fe-Cu-Mn における陽電子寿命は 113.6ps と他の未照射試料より 5ps 程長かった。このことは、Fe-Cu-Mn 試料には焼き入れ後に陽電子を捕獲する欠陥がわずかに存在することを示す。

表 1 : 電子線照射前の純 Fe、Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-P の陽電子平均寿命。

Fe	Fe-Cu	Fe-Cu-Ni	Fe-Cu-Mn	Fe-Cu-P
107.2	107.8	108.7	113.6	109.0 (ps)

図 1 に、電子線照射後の陽電子寿命の 2 成分解析結果を示す (短寿命 τ_1 、長寿命 τ_2 、その相対強度 I_2)。各試料の陽電子平均寿命 τ_{av} は、いずれも未照射時よりも長くなっていることから、電子線照射によって試料中に空孔型欠陥が導入され、そこに陽電子が捕獲されていることが分かる。図 1 の右縦軸に、陽電子が純 Fe 中の n 個の原子空孔からなる 3 次元の空孔クラスター (V_n) に捕獲された場合の陽電子寿命の第一原理計算値[2]を破線で示す。純 Fe では、 τ_2 は空孔クラスター (V_3) での陽電子寿命値に近い値が得られたが、その強度 (I_2) は約 10%と低い。このことは、空孔クラスターに捕獲される陽電子がわずかであることを示す。ここで、純 Fe 中で単空孔は 200K 程度以上で移動できるため[3]、3MeV 電子線照射で導入された空孔は、室温ではほとんどがシンク (結晶粒界や表面など) に消える。わずかに残った空孔型欠陥が少量の V_3 程度の空孔クラスターを形成して安定しており、そこに陽電子が捕獲さ

れたものと考えられる。一方で、Cu を含む 4 種類の試料では、170~180ps の長寿命成分が相対強度 70~80%で得られた。これは、陽電子の多くが、単空孔に捕獲されていることを示す。空孔は、Cu など溶質原子と結合することによって安定化しているものと考えられる。

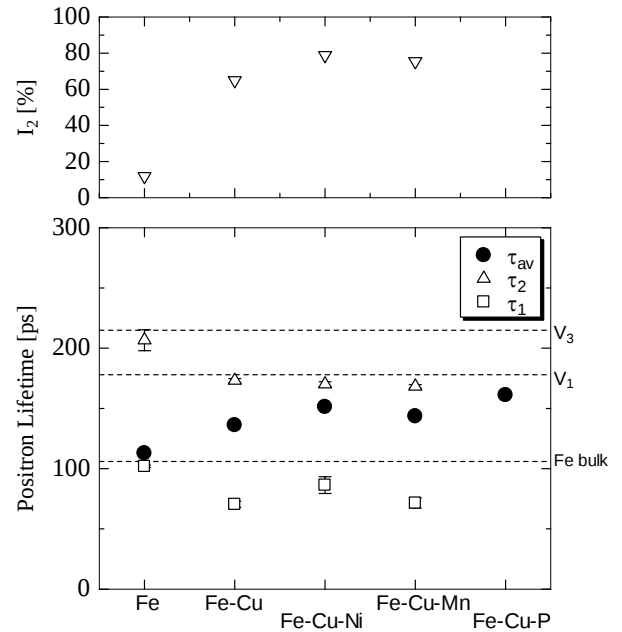


図 1 : 電子線照射された純 Fe、Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-P の陽電子寿命解析結果。

このような空孔と溶質原子の複合体形成は、CDB 測定によって直接示される。図 2 に、電子線照射したままの各試料の CDB 比率曲線(未照射純 Fe 基準)を示す。純 Fe では、低運動量領域 ($0 \sim 4 \times 10^{-3} m_0 c$, m_0 : 電子の静止質量、 c : 光速) でわずかに 1.0 より大きく、一方 $10 \times 10^{-3} m_0 c$ 以上の高運動量領域でわずかに 1.0 より小さくなっている。これは、陽電子が照射によって生じた空孔型欠陥に捕獲されて消滅するとき、伝導電子との消滅の割合が相対的に増加し、内殻電子との消滅が相対的に減少することに対応している。これらの変化は、陽電子寿命の結果とよく一致する。Fe-Cu では、 $25 \times 10^{-3} m_0 c$ 付近に幅の広いピークが見られる。これは、Cu の 3d 電子との消滅に起因するピークである。このことは、陽電子寿命で述べた陽電子を捕獲する単空孔の周囲が Cu 原子であることを示す。ピーク強度から、空孔

周囲の原子の 80%以上が Cu であること、すなわち、単空孔-Cu_n ($n \geq 6$) 複合体が形成していることが分かる。Fe マトリックス中では Cu 原子はオーバーサイズであるとされるため[4]、単空孔と Cu 原子が別々に存在するよりも、複合体を形成した方がエネルギー的に安定であると考えられる。Fe-Cu-Ni では、比率曲線は Fe-Cu と非常に似ていることから、同様に単空孔-Cu 複合体が形成していることが分かる。一方で、Fe-Cu-Mn では、Cu 電子との消滅に由来するピークが Fe-Cu に比べて顕著に低い。これは、空孔周囲の Cu 原子の数が、Fe-Cu(Ni) と比べて小さいことを意味する。このことは、空孔周囲には Cu 原子のみならず Mn 原子も存在していることを強く示唆する。Fe-Cu-P では、Fe-Cu-Mn と同様に、Cu 電子との消滅に由来するピークが Fe-Cu に比べて低い。ここで、Fe-Cu-P では、陽電子寿命における I_2 が 82% と各試料中で最も高い。また、CDB 比率曲線の低運動量領域における値も、各試料中で最も高い。これらのことから、Fe-Cu-P では、空孔型欠陥に捕獲される陽電子が多いこと、すなわち、伝導電子との消滅が多いことが分かる。従って、

CDB 比率曲線の Cu 電子との消滅に由来するピークが相対的に減少したように見えると考えられるが、Cu 電子との消滅割合が 80%程度と、Fe-Cu の場合と同程度である。

次に、3D-AP による観察結果を示す。図 3 (a)~(d) (次頁) に、電子線照射したままの Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-P の 3D-AP 観察結果を示す。いずれの試料でも、溶質原子クラスターは全く観察されなかった。従って、3D-AP では、前述の陽電子で検出した V-Cu 複合体は観察できなかった。これは、3D-AP のイオン検出効率が約 50%と低いことや、イオンの電解蒸発の差異の蒸発収差による空間分解能の劣化によるものと考えられる。例えば、単空孔-Cu_n 複合体で $n=8$ のとき、3D-AP の検出効率を 50%とすれば、観察される Cu 原子は 4 個である。さらに、位置分解能によって実際の原子位置からわずか 1~2 原子位置分ずれただけで、4 個の Cu 原子の集合をとらえることは困難になり (Cu 原子濃度分布のランダムな揺らぎと区別がつかなくなる)、複合体は検出されなくなってしまう。

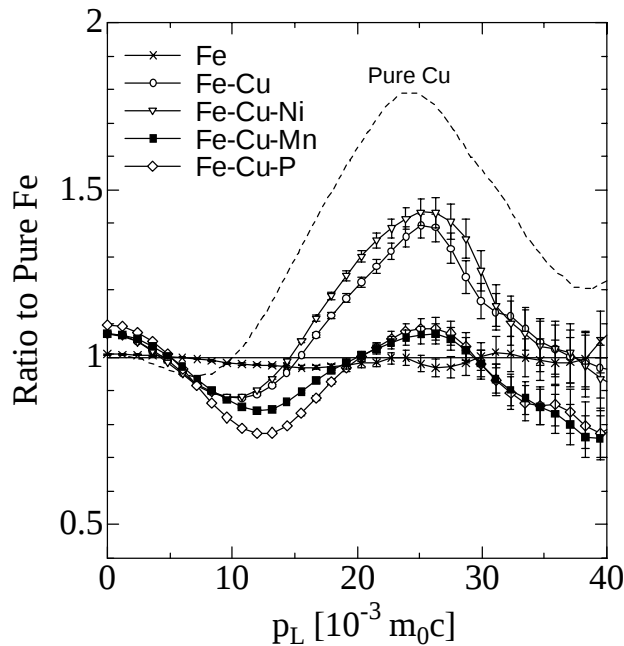


図 2 : 電子線照射された純 Fe、Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-P の CDB 比率曲線 (未照射純 Fe 基準)。

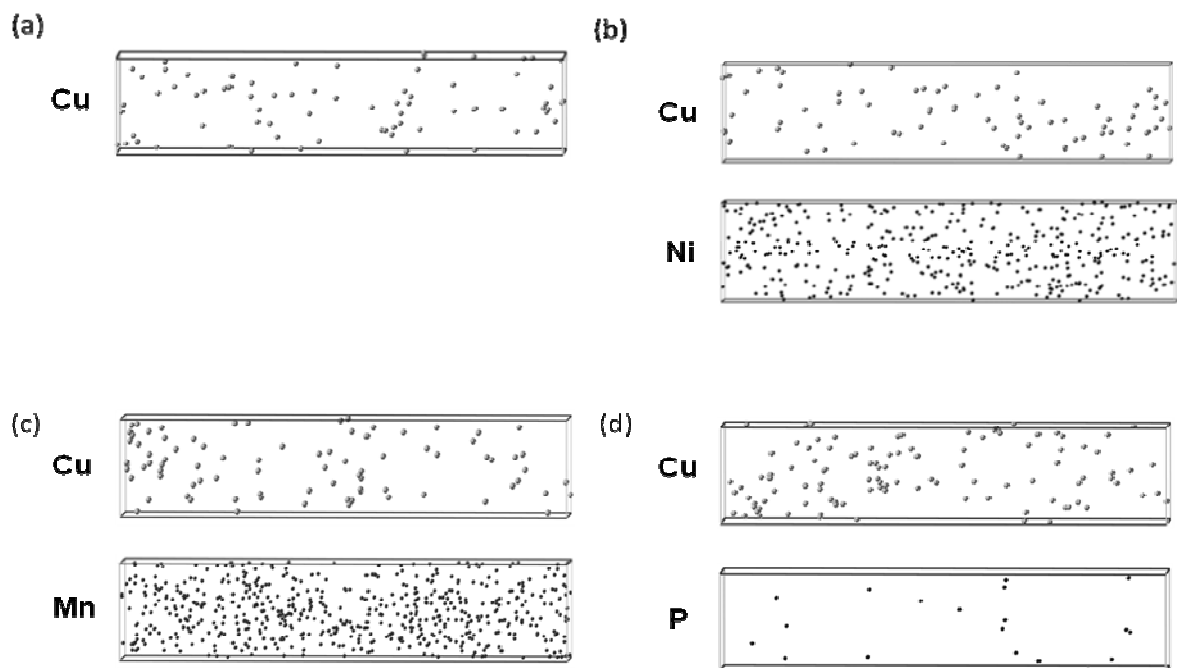


図 3：電子線照射された各試料の 3D-AP 観察結果（7x7x30nm）。(a)Fe-Cu、(b)Fe-Cu-Ni、(c)Fe-Cu-Mn、(d)Fe-Cu-P。

3-2 照射後焼鈍による Cu クラスター形成

100℃～700℃まで、50℃毎、各 30 分間の照射後等時焼鈍を行った。図 4 に、400℃焼鈍後の Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-P の CDB 比率曲線を示す。いずれの試料でも、比率曲線は純 Cu のそれと近いことが分かる。これは、ほとんどの陽電子が、ほぼ Cu 原子のみからなる Cu 析出物に捕獲され、そこで Cu の電子と消滅していることを示す。Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-P でも、比率曲線は Fe-Cu のそれと非常に良く一致することから、形成した Cu 析出物には第 3 添加元素の混在がほとんどないことが分かる。また、このときの陽電子寿命値は、いずれの試料においても 114ps 程度と短く、バルクでの陽電子寿命値に近かった。このことは、Cu 析出物内部や Fe マトリックスとの界面には、陽電子を捕獲する欠陥が存在しないことを示す。従って、形成した Cu 析出物は、Fe マトリックスとコヒーレ

ントな bcc 構造をとっているものと考えられる[1]。

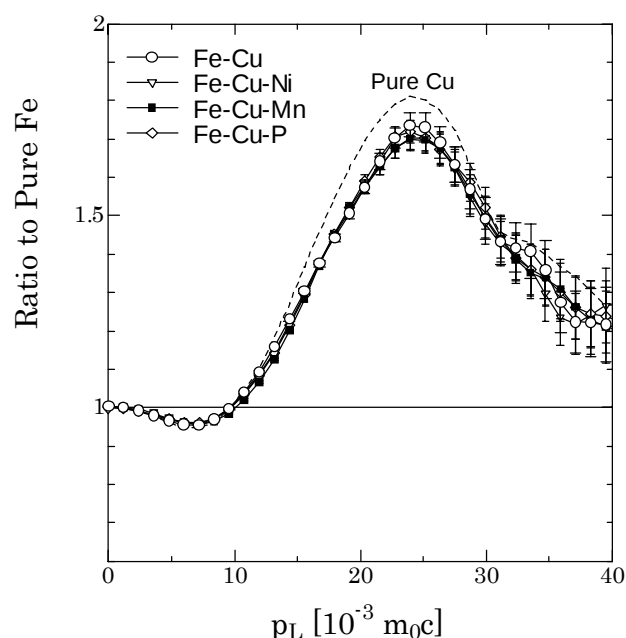


図 4：電子線照射後、400℃で焼鈍された Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-P の CDB 比率曲線（未照射純 Fe 基準）。

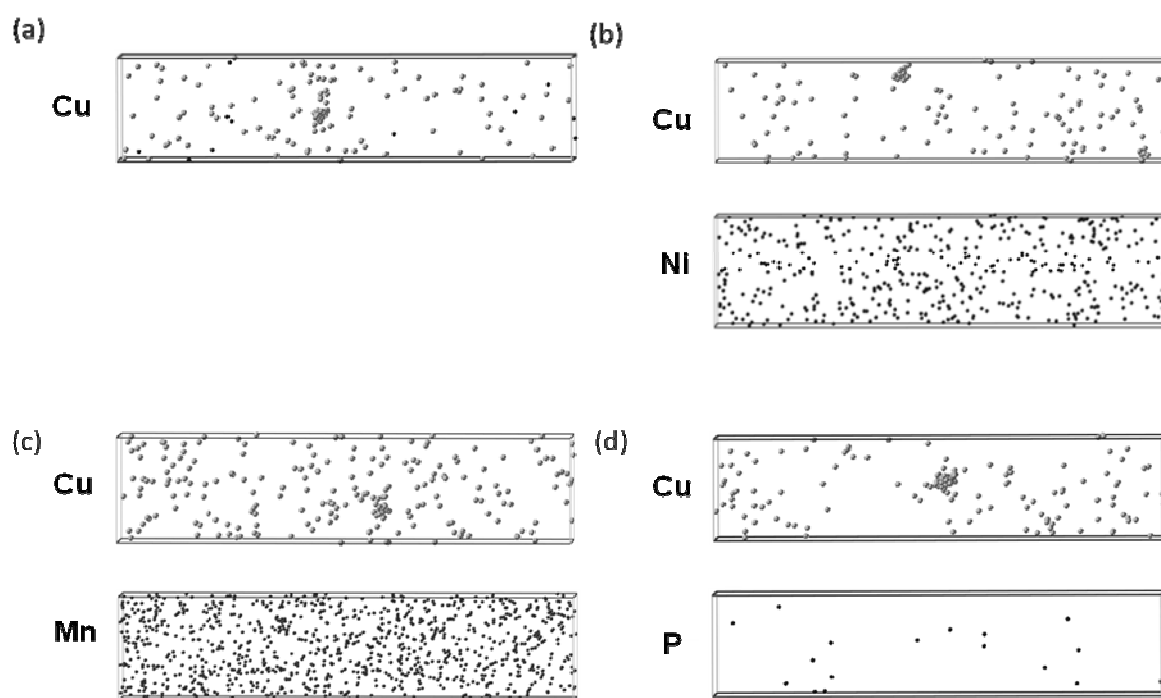


図5：電子線照射後、400℃で焼鈍された各試料の3D-AP観察結果（7x7x30nm）。(a)Fe-Cu、(b)Fe-Cu-Ni、(c)Fe-Cu-Mn、(d)Fe-Cu-P。

このCu析出物は、3D-APでも観察された。図5(a)～(d)に、400℃焼鈍後のFe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-Pの3D-AP観察結果を示す。いずれの試料でもCu析出物が観察され、Fe-Cuでは15個、Fe-Cu-Niでは15個、Fe-Cu-Mnでは12個、Fe-Cu-Pでは14個のCu原子からなる析出物が観察された（なお、3D-APの検出効率を考慮すると、実際には20～30個程度のCu原子からなる析出物である）。これらの析出物へのNi、Mn、Pの濃化は見られなかった。これは、前述の陽電子消滅の結果を裏付けるものである。Ni、Mnの添加効果に関しては、Cu析出物内部へ混入している例や、Cu析出物とFeマトリックスとの界面に偏析する例が報告されている。例えば、中性子照射（>1MeV、 1.0×10^{19} n/cm²、288℃）したFe-0.89%Cu-1.05%Mn（wt.%）モデル合金中で観察されたCu析出物中にはMnが含まれ、マトリックスとの界面ではMn濃度が高くなっている[5]。また、中性子照射（>1MeV、 3.5×10^{19} n/cm²、288℃）した実用鋼A533B鋼（Cu含

有量：0.28wt%）では、Ni、Mn、SiがCu析出物とマトリックスとの界面に殻状に偏析することが報告されている[6]。本実験結果では、Ni、Mnによるこのような効果は観察されなかった。これは、本実験でののはじき出し損傷量は0.1mdpaと非常に小さく、Cuをはじめとする溶質原子の集合、析出の初期段階であるためと考えられる。また、照射温度による影響も考えられる。

3D-APと陽電子消滅の結果における唯一の相違点は、析出物中のCu濃度である。図4に示すCDB比率曲線から、析出物はほぼCu原子のみからなることが明らかであるが、3D-AP観察結果からは、析出物中のCu濃度は60～70%であった（Fe-Cu：Cu15個、Fe9個。Fe-Cu-Ni：Cu15個、Fe9個、Ni0個。Fe-Cu-Mn：Cu12個、Fe7個、Mn0個。Fe-Cu-P：Cu14個、Fe8個、P0個。）。この食い違いの原因は、前節で述べたような、3D-APの位置分解能の問題と考えられる。

図6に、Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-Pの陽電子平均寿命、CDB測定およびビッカース微小硬度の焼鈍挙動をそれぞれ示す。CDB測定の結果は、LMCF (Low Momentum Component Fraction、低運動量成分) および HMCF (High Momentum Component Fraction、高運動量成分) として示した。これらは、CDB 比率曲線の低運動量領域 ($(0\sim4) \times 10^{-3}moc$) および高運動量領域 ($(18\sim30) \times 10^{-3}moc$) を示すパラメータであり、LMCF は空孔型欠陥への、HMCF は Cu 析出物への陽電子捕獲に対応して増加する。なお、これらのパラメータは、未照射純 Fe の値で規格化されている。また、ビッカース微小硬度は、未照射状態との差 (ΔHv) として示した。

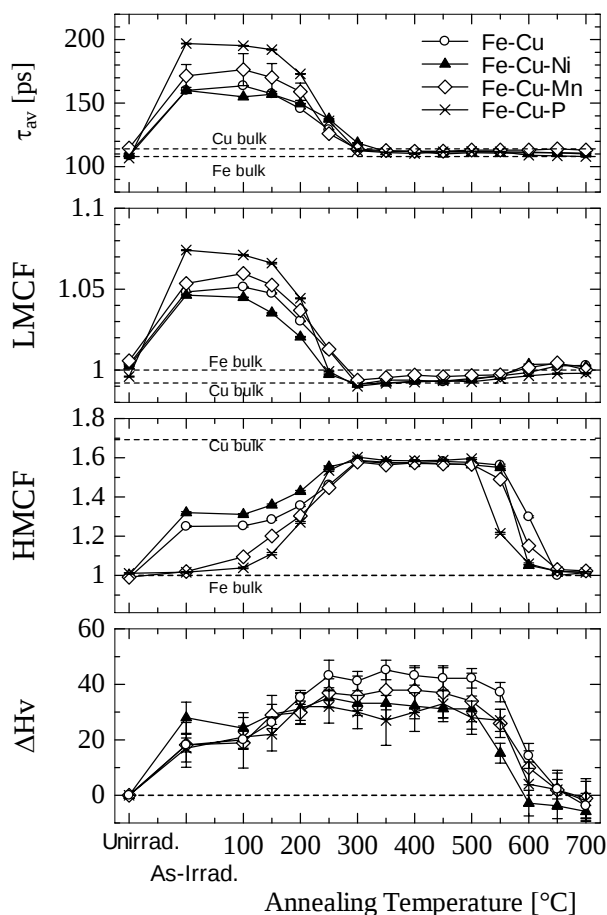


図6： Fe-Cu、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn、Fe-Cu-Pの陽電子平均寿命、CDB測定、ビッカース微小硬度の焼鈍挙動。

いずれの試料でも、電子線照射した直後から300°C焼鈍後までは、LMCFが減少し、HMCFが増加した。これは、照射後焼鈍によって空孔型欠陥が回復するとともにCu析出物が形成し、陽電子はそこに捕獲されるようになることを示す。 τ_{av} およびLMCFは、300°Cで欠陥を含まない純Cuのそれに一致することから、空孔型欠陥は300°Cでほぼ回復することが分かった。HMCFは、400°Cでいずれの試料でも純Cuのそれに近く、図4の結果に対応している。HMCFは、Fe-Cu、Fe-Cu-Mnでは650°C、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Pでは600°Cで、純Feおよび未照射状態の値に回復した。これは、照射後焼鈍で形成したCu析出物が消失してCu原子がマトリックスに再固溶したことを示す。この温度は、0.3wt.%CuのFe中での固溶限温度(600-650°C[7])と良く一致している。 ΔHv は照射後焼鈍で増加し、250~300°C焼鈍後にはほぼ最大となった。400°Cでは、30~40以上の微小硬度増加が観察された。図5に示すように、形成したCu析出物は20~30個程度のCu原子からなる微小なものであるにも関わらず、このような硬化が起こることは注目値する。いずれの試料においても500°C程度までその硬化度合いはほぼ一定に保たれた後、Fe-Cu、Fe-Cu-Mnでは650°C、Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Pでは600°Cで、 ΔHv はほぼ0となった。これらは、前述のCu析出物の消失温度に良く一致することから、硬化は主にCu析出物によることが分かった。

また、我々はこれまでに、今回と同じFe-0.3%Cuを中性子照射(JMTR、 $8.3 \times 10^{18}n/cm^2$ 、 $\sim 100^\circ C$)するとナノボイドーCu複合体が形成し、照射後焼鈍で欠陥が回復するとCu析出物が形成することを報告した[8]。このとき、欠陥が回復してCu析出物が形成した450°C焼鈍後の ΔHv は約45であった。従って、今回の電子線照射後の焼鈍で形成したCu析出物による硬化量は、中性子照射後の焼鈍で形成したCu析出物によるそれに近いことが分かる。これより、Cu析出は、少量の原子空孔導入によって大きく促進されることが示された。

4. 今後の方針

今回報告した Cu 析出物が原子炉圧力容器鋼の照射脆化の主因であるように、多くの原子力材料の劣化には、溶質・不純物原子の直径 1nm 以下の超微小析出物が関与していると考えられる。今後は、超微小析出物やその形成の鍵となる照射欠陥と溶質原子との相互作用を、基礎的な過程から観察・解明しようとする。具体的には、今回の原子炉圧力容器鋼モデル合金を主な対象として、低温（液体窒素温度）電子線照射を行う。これにより、原子空孔が移動する温度以下で、最も単純なフレンケル欠陥を導入することができる。陽電子消滅法による液体窒素温度からの焼鈍実験を行い、空孔等の照射欠陥の挙動や欠陥と溶質・不純物原子との複合体形成過程を明らかにしていく。さらに、溶質・不純物原子の集合・析出に関しては、3D-AP 法を用いて、寸法や数密度、組成等を詳細に調べる。また、今回の結果でも示唆されたように、Mn は空孔との相互作用が強いとされ、例えば原子炉圧力容器鋼の照射脆化に影響を及ぼすとも言われている。Mn の効果の基礎的理解を深めるために、今後は Fe-Cu 系合金に加え Fe-Mn 系合金についても照射実験を行う。

5. 参考文献

- [1]例えば：永井康介、長谷川雅幸、「まてりあ」、**44**(2005)667。あるいは、永井康介、長谷川雅幸、日本物理学会誌、**60** (2005) 842.
- [2]H. Okubo, Z. Tang et. al., Mat. Sci. Eng. A. **350**(2993)95.
- [3]P. Hautojarvi, T. Judin et. al., Sol. Sta. Comm. **17**(1979)855.
- [4]H. W. King, J. Mater. Sci. **1**(1966)79.
- [5]M. K. Miller, B. D. Wirth et. al., Mater. Sci. Eng. A. **353**(2993)133.
- [6]P. Pareige, M. K. Miller, Appl. Surf. Sci. **94/95**(1996)370.
- [7]M. Perez, F. Perrard et. al., Phil. Mag. **85**(2005)2197.
- [8]Y. Nagai, K. Takadate et. al., J. Phys. Conf. Ser.

in print.

6. 成果の公表

本研究による直接および間接的な成果の発表は、以下の通り行った。

6-1 学術誌

- 1) Y. Nagai, K. Takadate, Z. Tang, H. Ohkubo, H. Sunaga, H. Takizawa and M. Hasegawa: “Effect of electron- and neutron-irradiation on Fe-Cu model alloys studied by positron annihilation spectroscopy”, in print in J. Phys. Conf. Ser. (JPCS) (2008, July).
- 2) Y. Nishiyama, K. Onizawa, M. Suzuki, J.W. Andereg, Y. Nagai, T. Toyama, M. Hasegawa, J. Kameda: Acta Mater. **56** (2008, May) 4510-4521, “Effects of neutron-irradiation-induced intergranular phosphorus segregation and hardening on embrittlement in reactor pressure vessel steels.”
- 3) 木村晃彦、永井康介、藤井克彦、西山裕孝、曾根田直樹：日本原子力学会誌 **50** (10) (2008) 630-634、「高度解析技術が原子力材料研究に与えたインパクト—最新技術がここまでわかってきた！（日本原子力学会 材料部会）」(解説).
- 4) T. Toyama, Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard: Acta Mater. **55** (2007) 6852-6860, “Nanostructural evolution in surveillance test specimens of commercial nuclear reactor pressure vessel studied by three dimensional atom probe and positron annihilation”.
- 5) M. Hasegawa, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Nishiyama, M. Suzuki, A. Almazouzi, E. van Walle and R. Gerard: Proc. of the Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactors, INSS, pp 18-1~18, (Oct, 22-23, 2007, Fukui City, JAPAN), “Evolution of Irradiation-Induced Cu Precipitation and Defects in Surveillance Test Specimens of Pressure Vessel Steels of Nuclear Power Reactors: Positron Annihilation and 3 Dimensional Atom Probe Study”.

6-2 学会発表

国際会議

- 1) T. Toyama, Z. Tang, M. Eldrup, Y. Nagai, P. Jung, M. Hasegawa, B.N. Singh: "On the annealing behavior of helium implanted Fe and Cu", The 14th International Conference on Positron Annihilation, Jul. 23-28, 2006, Hamilton, Canada
- 2) K. Inoue, Y. Nagai, Y. Hosoda, A. Tsuto, M. Hasegawa: "Positron trapping rate into Cu nanoprecipitates by positron annihilation age-momentum correlation technique", The 14th International Conference on Positron Annihilation, Jul. 23-28, 2006, Hamilton, Canada
- 3) T. Toyama, Y. Nagai, M. Hatakeyama, Z. Tang, M. Hasegawa, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard: "Irradiation-induced Cu nanoprecipitates and defects in in-service nuclear reactor pressure vessel steels studied by positron annihilation and 3D atom probe", The 14th International Conference on Positron Annihilation, Jul. 23-28, 2006, Hamilton, Canada
- 4) Y. Nagai: "Positron Annihilation Spectroscopy Experiments and Applications", International School on Experimental Quantification of Irradiation Damage(ISQUID) Summer school Auberge de la Ferme, Sep. 25-29, 2006, Rochehaut, Belgium (招待講演)
- 5) Y. Nagai, T. Toyama, K. Inoue, Z. Tang, A. Tsuto and M. Hasegawa: "Advanced Positron Annihilation Techniques for Study of RPV Steels", IGRDM-13, Oct. 15-20, 2006, Tsukuba, Japan
- 6) Y. Nagai, K. Inoue, A. Tsuto, Z. Tang and M. Hasegawa: "Positron Diffusion and Trapping: Its Application to Study of Embedded Nano-Particles in Metals", The 11th Int. Workshop on Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces, (SLOPOS-11), Jul. 8 - 13, 2007, Orelan, France (招待講演)
- 7) M. Hasegawa, Y. Nagai, T. Toyama, K. Inoue, A. Tsuto, Z. Tang, A. Almazouzi, R. Gerard and E. van Walle: "Nanostructural Study of Nuclear Reactor Pressure Vessel Steels by Positron Annihilation: Evolution of Cu-rich Precipitates and Irradiation-Induced Defects", The Eighth International Topical Meeting on Nuclear Applications and Utilization of Accelerators (AccApp07), 30 July – 2 August 2007, Pocatello, Idaho, USA (招待講演)
- 8) M. Hasegawa, Y. Nagai and T. Toyama : "Nanostructural evolution in nuclear reactor pressure vessel steels studied by positron annihilation and three dimensional atom probe ", The 34th Korean Vacuum Society Meeting, Feb. 13 - 15, 2008, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea (招待講演) .
- 9) Y. Nagai, T. Toyama, M. Hatakeyama, M. Hasegawa, T. Ohkubo, "Microstructural study of Fe-Cu-X (X=Mn, Ni, P) Model Alloys by Positron Annihilation, 3DAP and TEM", International Group on Radiation Damage Mechanisms (IGRDM-14), Apr. 20-25, 2008, Pittsburg, USA.
- 10) J.B. Yang, N. Kitada, T. Toyama, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, "Evolution of the early stage of copper precipitation in an Fe-Cu model alloy: positron annihilation, 3D atom probe and electrical resistivity experiments and theories", International Group on Radiation Damage Mechanisms (IGRDM-14), Apr. 20-25, 2008, Pittsburg, USA.
- 11) Z. Tang, T. Toyama, Y. Nagai, K. Inoue, T. Ohkubo and M. Hasegawa, "Electron Momentum-Density Distributions of Cu Precipitates in Fe-Cu Alloys: A Quantum Size Effect in Momentum Spaces", Int. Workshop on Positron Studies of Defects (PSD-8), Sep. 1-5, 2008, Praha, Czech Republic. (招待講演)
- 12) Y. Nagai, T. Toyama, A. Almazouzi, Z. Tang, K. Inoue, K. Takadate, H. Ohkubo, M. Hasegawa, E. van Walle, R. Gerard, H. Sunaga, H. Takizawa, "Combination of Positron Annihilation and

- Three-dimensional Atom Probe for Detects and Materials Studies”, Int. Workshop on Positron Studies of Defects (PSD-8), Sep. 1-5, 2008, Praha, Czech Republic. (招待講演)
- 13) Y. Nagai, T. Toyama, A. Almazouzi, M. Hasegawa, E. van Walle, R. Gerard, “3D-AP Analysis Coupled with PAS Measurements for Nano-clusters Observation in RPV Steels and Their Model Alloys”, MRS 2008 Fall Meeting, Dec. 1-5, 2008, Boston, USA. (招待講演)
 - 14) M. Hasegawa, Y. Nagai, T. Toyama, K. Inoue, Z. Tang, J. Yang, A. Almazouzi, E. Van Walle, R. Gerard, Y. Nishiyama, M. Suzuki, T. Ohkubo, “Positron and the Other Methods for Nanostructural Studies of Nuclear Reactor Materials”, ICPA-15, Jan. 18-23, 2009, Kolkata, India. (招待講演)
 - 15) K. Inoue, T. Takeuchi, H. Takamizawa, Y. Nagai, M. Hasegawa, I. Yonenaga, “Annealing behavior of Vacancy-type defects in electron-irradiated SixGe1-x bulk crystals at low temperature”, ICPA-15, Jan. 18-23, 2009, Kolkata, India.
 - 16) T. Toyama, K. Inoue, M. Hatakeyama, Y. Nagai and M. Hasegawa, “Temperature dependence of positron lifetime and coincidence Doppler broadening on neutron-irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys of nuclear reactor pressure vessel steels”, ICPA-15, Jan. 18-23, 2009, Kolkata, India.
 - 17) T. Toyama, Y. Nagai, K. Inoue, Z. Tang, M. Hasegawa, A. Abderrahim, E. van Walle, R. Gerard, “State-of-the-art Positron Annihilation Techniques to Study Embedded Nano-Clusters in Metals”, TMS2009, Feb. 15-19, 2009, San Francisco, USA (招待講演) .
- 国内学会
- 1) 津戸昭良、井上耕治、永井康介、長谷川雅幸：「低速陽電子ビームを用いた Fe-Cu 合金中の陽電子拡散の研究」、第 43 回アイソトープ・放射線研究発表会 2006 年 7 月 5～7 日 (東京・日本青年館)
 - 2) 津戸昭良、井上耕治、外山健、唐政、長谷川雅幸：「低速陽電子ビーム装置を用いた Fe-Cu 合金中の陽電子拡散係数の測定 (その 2)」、日本金属学会 2006 年秋期大会 2006 年 9 月 16～18 日 (新潟大学)
 - 3) 井上耕治、津戸昭良、外山健、永井康介、唐政、長谷川雅幸：「Fe-Cu 合金中の陽電子拡散係数－Cu 濃度および測定温度依存性－」、日本物理学会 2006 年秋季大会 2006 年 9 月 23～26 日 (千葉大学)
 - 4) 永井康介：「陽電子消滅 2 光子 2 次元角相関法による物質内部のナノ領域分析」、第 26 回表面科学講演大会 2006 年 11 月 6～8 日 (大阪大学)
 - 5) 津戸昭良、井上耕治、外山健、永井康介、唐政、長谷川雅幸：「低速陽電子ビーム装置を用いた Fe-Cu モデル合金中の陽電子拡散の研究」、京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」 2006 年 11 月 17～18 日 (京都大学原子炉実験所)
 - 6) 楊金波：”Positron annihilation and electrical resistivity studies of the early-stage copper precipitation in RPV model Fe-Cu alloys: experiments and numerical modeling”, 軽水炉材料研究会 (東北大学金属材料研究所) 2007 年 1 月 12～13 日
 - 7) 井上耕治、津戸昭良、外山健、永井康介、唐政、長谷川雅幸：「Fe 中の Cu ナノ析出物への陽電子捕獲機構」、日本物理学会 2007 年春季大会 2007 年 3 月 17～21 日 (鹿児島大学)
 - 8) 宇野弘倫、井上耕治、武内伴照、永井康介、長谷川雅幸：「陽電子消滅および ESR 法による SiO₂-B₂O₃ 2 元系モデルガラス中の照射欠陥」、日本金属学会 2007 年春期大会 2007 年 3 月 27～29 日 (千葉工業大学)
 - 9) 楊金波、北田智史、外山健、唐政、永井康介、長谷川雅幸：”Evolution of Copper Precipitates in Fe-1.0 wt%Cu Alloy: Positron Annihilation and Electrical Resistivity Experiments and Computer Simulation”, 日本金属学会 2007 年春期大会

2007 年 3 月 27～29 日（千葉工業大学）

- 10) 井上耕治、津戸昭良、外山健、永井康介、唐政、長谷川雅幸：「陽電子消滅法による Fe-Cu モデル合金中の Cu ナノ析出物極初期段階における数密度評価」、日本金属学会 2007 年春期大会 2007 年 3 月 27～29 日（千葉工業大学）
- 11) 永井康介：「自己探索プローブとしての陽電子の材料科学研究への新展開」、第 44 回アイソトープ・放射線研究発表会 2007 年 7 月 4～6 日（東京・日本青年館）
- 12) 井上耕治、津戸昭良、外山健、永井康介、唐政、長谷川雅幸：「Fe-Cu モデル合金中の Cu ナノ析出物極初期段階における数密度評価」、第 44 回アイソトープ・放射線研究発表会 2007 年 7 月 4～6 日（東京・日本青年館）
- 13) 宇野弘倫、井上耕治、武内伴照、永井康介、長谷川雅幸：「陽電子消滅および ESR 法で調べた SiO₂-B₂O₃ 2 元系モデルガラス中の照射欠陥」、第 44 回アイソトープ・放射線研究発表会 2007 年 7 月 4～6 日（東京・日本青年館）
- 14) 井上耕治、宇野弘倫、武内伴照、永井康介、長谷川雅幸：「電子スピン共鳴および陽電子消滅法による硼酸ガラス中の照射欠陥」、日本物理学会 第 62 年次大会 2007 年 9 月 21～24 日（北海道大学）
- 15) 永井康介：「3 次元アトムプローブと陽電子消滅 CDB 法で探る金属ナノ組織と力学特性」、日本物理学会 第 62 年次大会 2007 年 9 月 21～24 日（北海道大学）（招待講演）
- 16) 宇野弘倫、井上耕治、武内伴照、永井康介、長谷川雅幸：「ESR と陽電子消滅による低温電子線照射した SiO₂-B₂O₃ 2 元系モデルガラス中の照射欠陥の研究」、日本金属学会 2007 年秋期講演大会 2007 年 9 月 19～21 日（岐阜大学）
- 17) 宇野弘倫、井上耕治、武内伴照、永井康介、長谷川雅幸：「ESR と陽電子消滅による低温電子線照射した SiO₂-B₂O₃ 2 元系モデルガラス中の照射欠陥の研究」、京都大学原子炉実験所専

門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」

2007 年 11 月 16～17 日（京都大学原子炉実験所）

- 18) 武内伴照、井上耕治、唐政、永井康介、長谷川雅幸、兵頭俊夫：「陽電子消滅法を用いた低温電子線照射した Si 中の空孔型欠陥の低温測定」、日本物理学会 第 63 回年次大会 2008 年 3 月 22～26 日（近畿大学）
- 19) 高見澤悠、武内伴照、井上耕治、永井康介、長谷川雅幸、米永一郎：「陽電子消滅法による低温電子線照射した Si-Ge 単結晶中の空孔型欠陥の回復挙動」、日本物理学会 第 64 回年次大会 2009 年 3 月 27～30 日（立教大学）
- 20) 永井康介：「埋め込みナノ粒子の陽電子捕獲とその応用」、日本物理学会 第 64 回年次大会 2009 年 3 月 27～30 日（立教大学）
- 21) 高見澤悠、武内伴照、井上耕治、永井康介、長谷川雅幸、米永一郎：「低温電子線照射した SiGe 中の空孔型欠陥の回復挙動」、日本金属学会 2009 年春期講演大会 3 月 28～30 日（東京工業大学）

宇宙用高分子材料の耐放射線性評価 ～新規材料の合成と評価～

Durability test for charged particle radiation of space-use polymer materials:

Synthesis and durability evaluation of newly developed space materials

九州工業大学 宇宙環境技術研究センター

岩田 稔

宇宙航空研究開発機構

石田雄一、横田力男

1. 研究の概要

1.1 研究目的・意義

現在、世界中で巨大膜を展開することによって建造する、宇宙軟構造物による宇宙開発が計画されている。例えば、インフレータブルによる宇宙機・宇宙構造物、ソーラーセイル、および太陽発電衛星などが挙げられる。日本でもソーラーセイルや太陽発電衛星などのミッションの検討が進んでおり、今後このような巨大膜展開は、アンテナなどの衛星用アプリケーション、ソーラーセイルなどの次世代宇宙機、および太陽発電衛星や宇宙ホテルなどの大規模宇宙開発において重要な技術となる。

この巨大膜には重量等の観点から高分子膜を使用するが、この時、使用する高分子膜には高い耐宇宙環境性だけでなく、巨大膜を製作するための「のり」の性能、すなわち熱可塑性(熱を加えることによって熔融する性質)が必要となる。なぜならば数十m四方の巨大膜を継ぎ目なしの1枚の高分子膜で製作することは不可能であるため、地上で製作可能な最大サイズの高分子膜を接着あるいは熱融着で張り合わせて巨大な膜を製作しなければならないからである。しかしながら高い耐宇宙環境性、特に耐放射線性と良好な熱可塑性との両立は極めて困難であり、未だそのような材料は実現できていない。なぜならば、熱可塑性を発現させるためには分子構造に屈曲性を持たせる必要があるが、従来の材料は屈曲性をもたせるために導入した化学結合が耐放射線性を低下させてしまうからである。すなわち、熱融着でき

る材料は放射線で劣化しやすく、放射線に強い材料は熱融着が不可能であるという現状から、宇宙環境に耐え得る巨大膜の製造が不可能であり、巨大膜の展開による宇宙軟構造物を用いた宇宙開発は実現困難であった。この現状を打破する材料の試作と耐性評価が本研究の目的である。

1.2 科学的・技術的な意義

本研究のように材料の合成段階から耐放射線性と熱可塑性を考慮した研究はこれまでになく、新規性の高いものであり、非対称構造を導入することによって熱可塑性と耐放射線性向上の両立を図るアイディアは独創的である。また、熱可塑性を持ちながら耐放射線性の高い高分子材料が実現できれば、原子力分野においても革新的な材料となり、宇宙分野以外の用途展開も見込める。

将来、巨大膜展開による宇宙軟構造物を利用した宇宙開発が計画されているが、現状の材料ではミッションが実現できない。本研究の「耐宇宙環境性向上型新規熱可塑性ポリイミド」が実用化できれば、太陽発電衛星や宇宙ホテルなどの次世代宇宙利用や、ソーラーセイルなどの近未来のものと考えられてきた宇宙機の実現、さらには巨大アンテナの展開や巨大太陽電池膜の展開など、宇宙開発に大きく貢献できる。このような高機能性材料の開発は、将来の宇宙開発・宇宙環境利用における重要な基盤技術であり、従来の熱可塑性材料が使用

出来なかった部分に適用されることによって、より自由度の高いミッションが可能になると期待できる。

また本研究で開発する「耐宇宙環境性向上型新規熱可塑性ポリイミド」のように、耐放射線性が高く、加工が容易(良好な熱可塑性)な材料は、原子力分野での利用も期待できる。従来の熱可塑性材料は加速器の超伝導マグネットの絶縁材料として用いられているが、本研究の新規材料を用いれば、その寿命は従来よりも長くなると期待できる。

1.3 研究計画

1.3.1 研究背景

これまでの材料の現状と、本研究で試作する材料の具体的な内容を以下に示す。

図 1 に示すデュポン社の Kapton®は非常に高い耐放射線性を有してはいるが、分子構造が剛直なため熱可塑性を示さない。熱可塑性を持たせるためには



Ultem®のようにイソプロピリデン基($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)など、屈曲性のある結合を導入しなければならないが、イソプロピリデン基は放射線によって容易に切断されるため、図 1 に示すように耐放射線性は極端に低下する。このことから、良好な熱可塑性を有する材料は、耐放射線性に劣ることがわかる(熱可塑性ポリイミドと言われている Aurum®は Kapton®並みの耐放射線性を有するが、熱可塑性に乏しい)。しかし本研究の核になる技術を使えば、良好な熱可塑性と優れた耐放射線性の両立が可能になる。なぜならば放射線に容易に切断される結合を導入することなく、良好な熱可塑性をもたせることができるからである。

本研究では図 2 に示すように、酸二無水物もしくはジアミンに、従来のような対称構造(図 2(a))ではなく、非対称構造(図 2(b))を持ったものを用いて熱可塑性を持たせる技術を核として、良好な熱可塑性を有しながら耐放射線性に優れる材料を試作し、その耐宇宙環境性を実証することを目的としている。

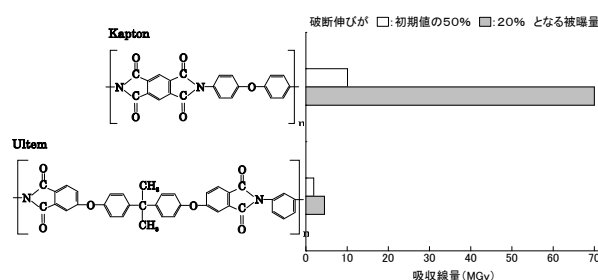
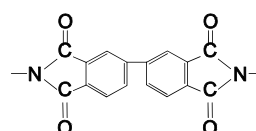
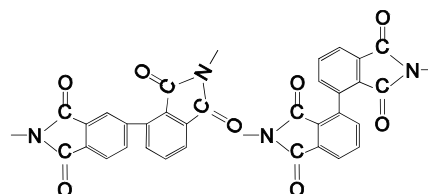


図 1 Kapton®および Ultem®の耐放射線性の比較(電子線)



(a) 対称構造



(b) 非対称構造(対称構造の異性体)

図 2 対称構造および非対称構造の例(酸二無水物)

1.3.2 研究方針

酸二無水物もしくはジアミンに非対称構造を導入したポリイミドフィルムは耐放射線性が低下せずに熱可塑性を有すると考えられる。非対称構造を導入したポリイミドフィルムの熱可塑性については、実際の熱融着試験に先駆けて動的粘弾性特性を調べることによって、ガラス転移温度での貯蔵弾性率の低下から判断することが出来る。新規開発したフィルムに対して当初の予想通り、耐放射線性が高いかどうかを検証する。評価は機械特性と、人工衛星の熱制御性能にかかわる熱光学特性に対して評価を実施する。以下に検証方法を記載する。検証方法として、下記の3つの試験を行う。

(1) 良好な熱可塑性を有する、非対称構造を導入したポリイミドの探索

耐放射線性を低下させる化学結合を導入することなく、酸二無水物もしくはジアミンに非対称構造を導入することによって熱可塑性を実現できるポリイミドフィルムを探索する。具体的には、酸二無水物もしくはジアミンの非対称構造を変化させ、良好な熱可塑性が得られるかどうかを動的粘弾性特性で評価する。候補材料に対しては以下の第二項・第三項に示した「フィルム本来の耐放射線性の評価試験」と「フィルムの融着部分の耐放射線性の評価試験」とを実施し、その結果を受けてフィルムの化学構造の改良に取り組む。

現在までに試行錯誤を繰り返し、非対称構造の酸二無水物もしくはジアミンを用いて、熱可塑性を発現させることに成功しており、評価対象となる試作品の準備が進んでいる。試作品を合成・製膜する設備は JAXA に現有である。

(2) フィルム本来の耐放射線性の評価試験

第一項による試作品に対して放射線照射を実施する。線種は陽子線とする(電子線については過去に実施済みであるため、ここでは結果のみを引用する)。耐放射線性の相対的な比較対象として、従来材料である Kapton®と熱可塑性フィルム(Ultem®など)に対しても同様に放射線照射を実施し、新規材料が従来材料に対してどの程度の耐放射線性を有するかを明らかにする。この評価結果をフィードバックし、新規材料の改良を行う。

放射線の照射線量は、従来品が明確に物性低下を示す 100MGy を目標に実施することとする。放射線の照射は日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所にて実施する。

(3) フィルムの融着部分の耐放射線性の評価試験

超音波融着機を用いて新規材料同士の張り合わせを行う。融着時の設定パラメータを調整して最適な融着

条件を検討すると共に、この融着部分に対して放射線照射を実施し、第二項での評価結果に比べ、照射前後で融着部分に特異な劣化が起きるか確認する。

1.3.3 引張試験

高分子材料の耐放射線性は機械特性、特に破断伸びが初期値の 50%まで低減した時の吸収線量を用いて評価することが多い¹⁾。これは放射線照射による様々な物性変化が、まず材料の破断伸びの変化として最初に現れると言われているためである。

本研究ではまず最初に、放射線照射した高分子材料の耐性を機械特性によって評価する。機械特性の測定には引張試験機(オリエンテック TENSILON UTM-II)を用い、試料サイズは 3mm×30mm、チャック間距離 20mm、クロスヘッドスピード 5mm/min とした。



図3 引張試験機

2. 本研究で得られた成果

2.1 想定する宇宙環境

材料の耐宇宙環境性を評価する為には、予め材料が宇宙環境で受ける放射線環境を知っておく必要がある。地球近傍を周回する人工衛星を想定する場合、地磁気捕捉荷電粒子放射線モデルを用いて放射線環境を決定し、材料が受ける吸収線量を予測することになる。このような放射線環境下で材料が受ける吸収線量の深度分布は深度吸収線量分布と呼ばれ、放射線モデル等を用いて計算することができる。地球近傍を考えた場

合、最も放射線環境が厳しい軌道は放射線帯(バンアレン帯)を通過する遷移軌道(GTO)である。図4に近地点高度1,000km、遠地点高度25,000km、軌道傾斜角 31° の軌道を飛翔する人工衛星が、2012年1月1日～2014年12月31日の3年間に受ける深度吸収線量分布を示す。

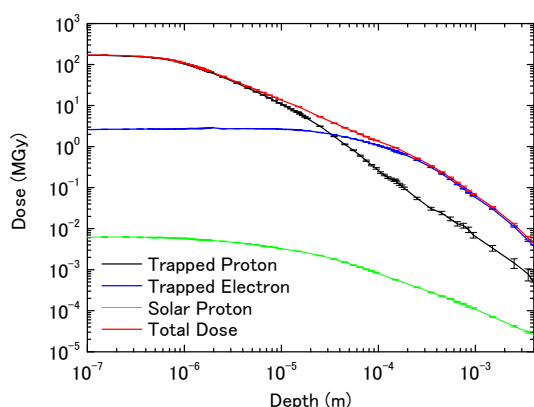


図4 放射線帯を通過する人工衛星の被ばく量(3年間)

図4より、材料の表面ほど被ばく量が大きく、60MGy/year 弱の放射線に曝されることになるので、本研究の新規熱可塑性ポリイミドは50MGy以上の耐放射線性確保をターゲットに研究を進めることとする。

また軌道上実証の方法として国際宇宙ステーション上での曝露試験が挙げられるが、低軌道では放射線が少なく、また本来の新規熱可塑性ポリイミドの用途にあった軌道上実証試験を実施できるとは言い難い。そこで本研究で進めている新規熱可塑性ポリイミドフィルムの宇宙実証試験の場として、宇宙航空研究開発機構のソーラー電力セイル計画の一環として進められている、ソーラーセイル電力セイル実証機「Ikaros (Interplanetary Kite-craft Accelerated by Radiation Of the Sun)」が挙げられる。このプロジェクトでは巨大なセイル膜材を製作する必要があり、本来の新規熱可塑性ポリイミドの用途に合致する。この実証機は現在、金星近傍への飛翔を計画しており、その被ばく

量はGTO軌道の1000分の1程度であるが、用途に合致した実機搭載実証試験としてまたとない機会であり、国際宇宙ステーションにおける曝露試験よりも有意義であると考えられる。図5にソーラー電力セイル実証機の深度吸収線量分布を示す。

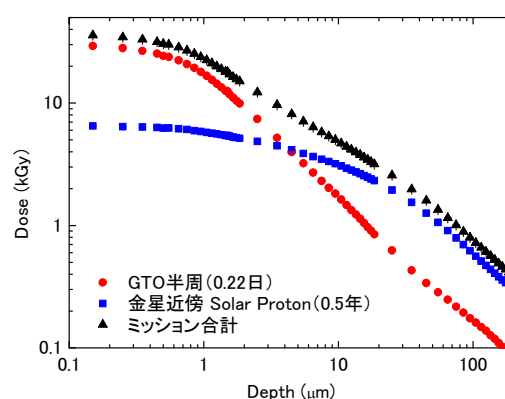


図5 ソーラー電力セイル実証機の放射線環境

2.2 使用材料

本研究では新規に合成・製膜する熱可塑性ポリイミドに加え、従来の熱可塑性ポリイミドPIXEO TP-Tおよび非熱可塑性ポリイミドKaptonを耐放射線性の比較対象試料としてとして使用する。本研究の新規熱可塑性ポリイミドはPIXEO TP-Tよりも高い耐放射線性を狙って開発を進めることとなる。

2.3 劣化の回復

放射線照射によって高分子フィルムの光透過性が変化する。目視では着色として現象を確認することができるが、この高分子フィルムの着色は照射後、大気に曝することによって退色することが知られている。この着色・退色は熱光学特性の変化量となって現れるため、材料の熱制御に関する特性が必要な場合、特に大きな問題となる。本研究では新規熱可塑性ポリイミドの熱光学特性(太陽光吸収率および垂直放射率)も耐放射線性の評価項目としているため、この大気中での退色が劣化評価において著しい問題とならないかどうかをあらかじめ

評価しておく必要がある。このことから本研究では電子線と陽子線について、退色現象を評価した。図 6 に電子線、図 7 に陽子線照射後の太陽光吸収率の変化量を示す。垂直放射率は通常、放射線照射による変化が非常に小さいため、評価していない。図の横軸は照射後、大気曝露した時間を示している。大気曝露により、電子線・陽子線照射のいずれのケースでも太陽光吸収率の変化が生じており、一部のケースでは変化量の逆転現象が生じている。例えば電子線照射後、大気に曝して6分以内ではPixeoの劣化が最も著しいが、退色も早く、その後は Upilex-S の劣化が最も大きい結果となる。また陽子線照射については照射後、放射線管理区域からの試料持ち出し許可を得るため放射化検査を受ける必要があるため、照射直後の劣化量を評価するのは管理区域内に評価装置が完備されていない現状ではほぼ不可能であると言わざるを得ない。このため本研究では機械特性を中心に耐放射線性の序列を評価することとする。

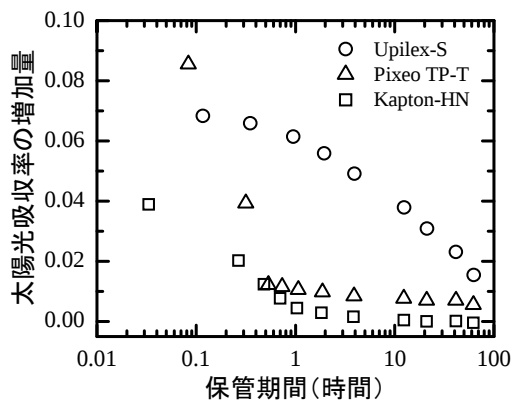


図 6 電子線照射後のポリイミドの退色

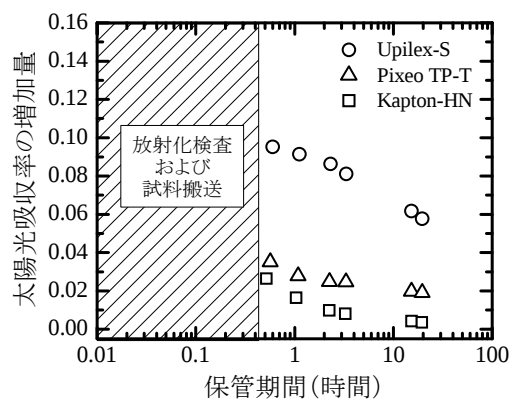


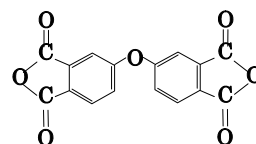
図 7 陽子線照射後のポリイミドの退色

2.4 合成・製膜と耐宇宙環境性評価試験結果

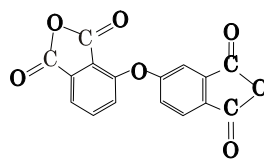
2.4.1 熱イミド化による合成・製膜と耐放射線性の確認

(1) ポリイミドフィルムの合成

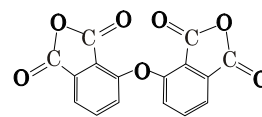
高い耐放射線性を有しながら、優れた熱可塑性を期待できるポリイミドとして、本研究では酸二無水物にオキシジフタル酸無水物(ODPA)、ジアミンに 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3,4-APB)を用いたポリイミドに着目し、酸二無水物に非対称構造を持ったものを使用することによって良好な熱可塑性を付与する。用いた酸二無水物およびジアミンは以下の通りである。



(a) s-ODPA(対称構造)



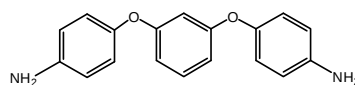
(b) a-ODPA



(c) i-ODPA

非対称構造(対称構造の異性体)

図 8 本研究で使用した酸二無水物



1,3,4-APB

図 9 本研究で使用したジアミン

酸二無水物とジアミンを NMP 溶媒中で等モルで反応させたポリアミド酸溶液を、基板上でキャストし乾燥させ、150℃/0.5h + 200℃/0.5h + 250℃/0.5h + 300℃/0.5h + 350℃/0.5h の熱イミド化を行い、ポリイミドフィルムを得た。図 10 に3種類の酸二無水物の異性体とジアミンを組み合わせた時の動的粘弾性特性を、表 1 に機

械特性を示す。動的粘弾性特性からは熱可塑性を、機械特性からは強靭さを、それぞれ確認できる。

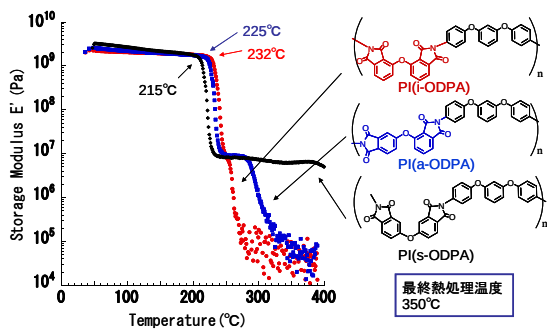


図 10 合成したポリイミドフィルムの動的粘弾性特性

表 1 合成したポリイミドフィルムの力学的性質

酸二無水物	ジアミン	弾性率 (GPa)	破断応力 (MPa)	破断伸び (%)
i-ODPA	1,3,4-APB	3.0	91	50
a-ODPA		3.1	111	83
s-ODPA		3.1	116	73

試験結果から、非対称構造 ODPa を用いたポリイミドは貯蔵弾性率が大きく低下することが明らかになり、良好な熱可塑性を有することが分かった。また、i-ODPA を用いたポリイミドフィルム（以下、PI(i-ODPA/1,3,4-APB)）は、a-ODPA を用いたものよりも熱可塑性に優れるが、機械特性が若干劣る（すなわち脆い）ことが分かる。

このことから、高い高温流動性を維持しながら強靭なフィルムを得る目的で、i-ODPA と a-ODPA の共重合体のポリイミドフィルムを作成し、その改善効果を評価した。図 11 および表 2 に評価結果を示す。a-ODPA を 50% 共重合しても、i-ODPA が 100% のものと同程度の高温流動性を示し、その一方で破断伸びが向上していることがわかる。すなわち i-ODPA に a-ODPA を共重合することにより、良好な熱可塑性を保ちながら、フィルムの脆さを克服できることが分かった。

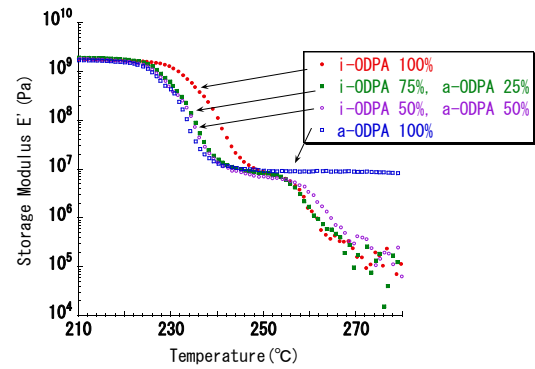


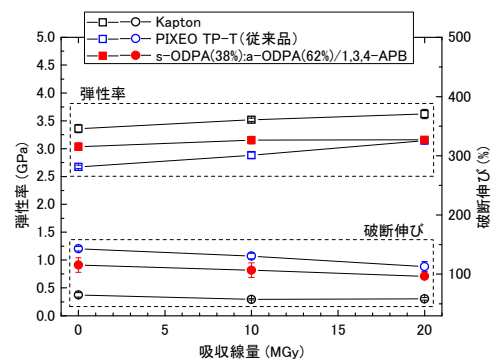
図 11 合成した共重合ポリイミドフィルムの動的粘弾性特性

表 2 合成したポリイミドフィルムの力学的性質

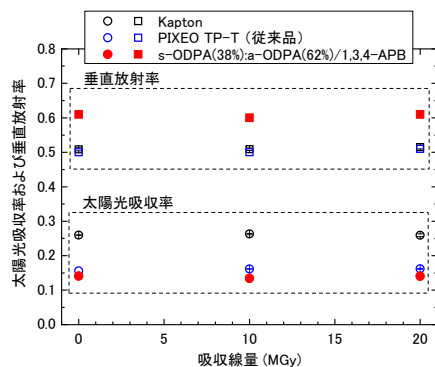
フィルム 名称	酸二無水物		弾性率 (GPa)	破断応 力 (MPa)	破断伸 び (%)
	i-ODPA	a-ODPA			
i-100	100	0	3.0	91	50
i-75	75	25	3.0	93	93
i-50	50	50	2.7	94	67
i-0	0	100	3.1	111	83

(2) 耐放射線性評価

上記の新規熱可塑性ポリイミドフィルムの構造最適化にはまだ検討を要するが、得られたフィルムが、従来のポリイミドフィルムに対して極端に耐放射線性が低いかどうか、電子線を用いて評価した結果を図 12 に示す。機械特性、熱光学特性共に 20MGy までは顕著な変化は認められず、現状では今後研究を進めるにたる材料であることが確認できた。



(a) 機械特性



(b) 熱光学特性

図 12 放射線照射結果

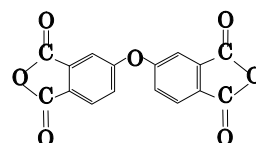
2.4.2 ポリイミドフィルムの改良

(1) ポリイミドフィルムの合成

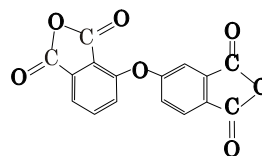
共重合することによってフィルムの脆さを克服できることが分かったが、通常の熱イミド化によって製膜すると、熱イミド化の際に水分が発生するため、インフレータブル構造に使用できる数ミクロン程度の膜を製造することは難しいことが予想された。このため、薄膜化が可能なフィルムの合成・製膜方法について検討し、その耐放射線性の評価を実施した。使用した酸二無水物とジアミンを図 13、14 に示す。

本研究では品質の安定したタフで良好なフィルムを得るために、3つの方法を用いてイミド化を行い、まずその特性を調べることによって最適な合成方法の検討を実施した。具体的には(1)ポリアミド酸(PAA)フィルムの熱イミド化で得た PI フィルムを NMP に溶解する方法 (film-2step)、(2)PAA 溶液を約 180℃5 時間溶液イミド化を行い、再沈殿させて PI 粉末とした後、NMP に溶解する方法 (powder-2step)、(3)m-クレゾールを溶媒とした one-pot 法を用いて得た PI 粉末を NMP に溶解

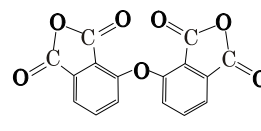
する方法(onepot)、の3つである。得られた PI 溶液はガラス板に流延し、約 70℃2 時間乾燥し、150℃/0.5h + 200℃/0.5h + 250℃/0.5h (一部、これに加えて 300℃/0.5h + 350℃/0.5h を実施)の熱処理を行い、得た PI フィルムの特性を評価した。表 3 にそれぞれの酸二無水物およびジアミンの組み合わせによる機械特性を、図 15(a)に酸二無水物による動的粘弾性特性の違いを、図 15(b)にイミド化の方法による動的粘弾性特性の違いをそれぞれ示す。



(a) s-ODPA (対称構造)



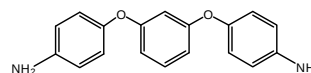
(b)a-ODPA



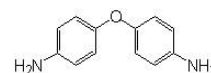
(c)i-ODPA

非対称構造 (対称構造の異性体)

図 13 本研究で使用した酸二無水物



1,3,4-APB



4,4'-ODA

図 14 本研究で使用したジアミン

表 3 より、onepot 法ではいずれの場合にも強靱なフィルムが得られることが分かり、また図 15(a)より十分な熱可塑性が得られること、図 15(b)よりイミド化の方法の違いにより、熱可塑性は変化していないことが分かる。

表 3 合成したポリイミドフィルムの力学的性質

酸二無水物	ジアミン		熱処理 温度		弾性率 (GPa)	破断応力 (MPa)	破断伸び(%)	
							Ave.	Max.
i-ODPA	1,3,4-APB	film-2step	250	脆い	—	—	—	—
		powder-2step	250	脆い	—	—	—	—
		onepot	250	丈夫	3.0	103	41	91
a-ODPA		film-2step	250	丈夫	3.0	106	87	111
		powder-2step	250	脆い	—	—	—	—
		onepot	250	丈夫	3.2	105	42	91
			350		3.1	105	68	133

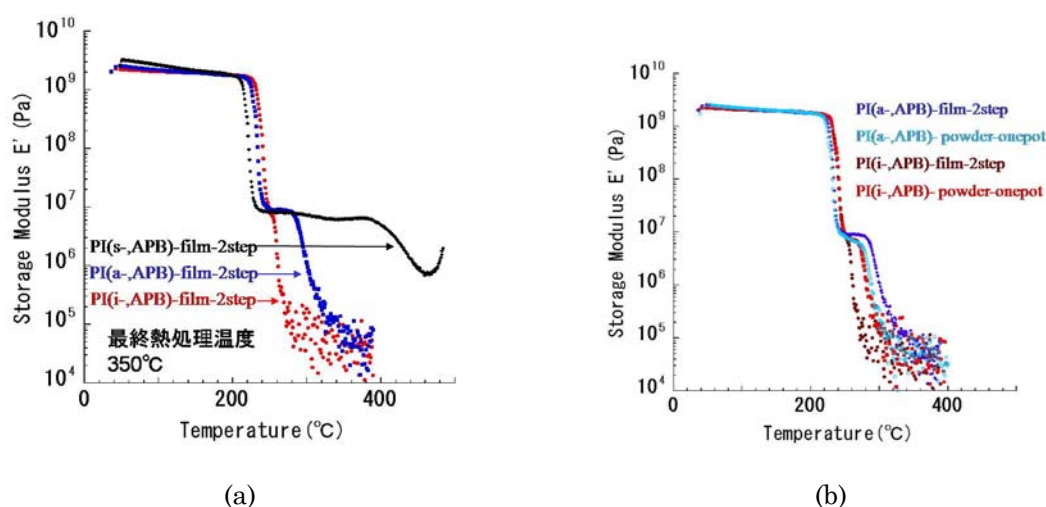


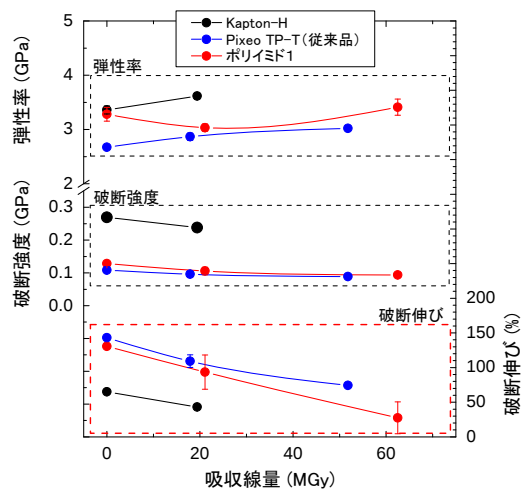
図 15 合成したポリイミドフィルムの動的粘弾性特性

(2) 耐放射線性評価

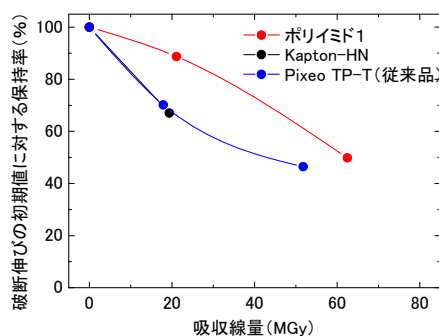
これらのフィルムに対して耐放射線性評価を実施した。当初は電子線および陽子線の照射を予定していたが、実宇宙環境での被ばく量は陽子線によるものが支配的であることから、まずは陽子線照射を集中的に実施した。

照射後の機械特性の評価結果を図 16 に示す。本研究で合成したフィルムは実験室での製膜のため、機械特性の測定データが製品フィルムに比べて大きくばらついている。これは引張試験用試料作成時のカッターによる切り出し作業における切断端面の乱れや、製膜作業中の混入物などが大きく影響すると考えられる。このため、結果は測定値の中から最大値を用いて比較している。表 4 に従来のポリイミドおよび新規に合成した

ポリイミドの陽子線照射後の破断伸びの保持率を示す。この結果から新規に合成したポリイミドは従来品と比べて著しい優位性は認められず、分子構造の改善が必要であることがわかった。



(a) 機械特性



(b) 破断伸びの最大値の比較

図 16 陽子線照射後の機械特性評価結果

(3) 分子構造の改善

1,3,4-APB を用いたポリイミドは従来材料と比較して、大きな優位性を確認するには至らなかった。そこで分子鎖中のエーテル結合を減らすことによって耐放射線性向上と耐熱性向上が見込める、4,4'-ODA をジアミンに使用し、ポリイミドを合成した。表 4 に合成したポリイミドフィルムの機械特性を、図 17 に動的粘弾性特性の評価結果を示す。4,4'-ODA をジアミンに用いたポリイミドフィルムでも良好なフィルムが得られ、十分な熱可塑性が得られた。また表 5 に示すように、1,3,4-APB を用いたポリイミドと比べてガラス転移温度が高く、耐熱性も向上している。これらの結果から、本研究では最終的に a-ODPA/4,4'-ODA を膜材として採用することとした。

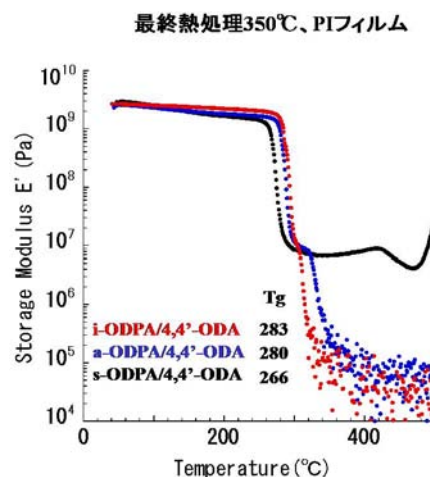


図 17 合成したポリイミドフィルムの動的粘弾性特性

本研究では実用化のために必要な、大量合成に備えて、急速イミド化によるフィルムの合成を行うと共に、業務用塗工機を用いたフィルムの製膜も実施した。急速イミド化の後、溶媒に溶かした PI 溶液を流延し、60°C /2h+150°C/h+250°C/h 乾燥して製膜した。急速イミド化により合成した a-ODPA/4,4'-ODA の機械特性を表 6 に示す。ハンドコートに比べて塗工機を使用した製膜は高い破断伸びを有しており、物理的な不純物の混入による機械特性の低下が少ないと考えられ、耐放射線性評価に適した膜が得られたと考えられる。

表 4 合成したポリイミドフィルムの力学的性質

酸二無水物	ジアミン		熱処理 温度		弾性率 (GPa)	破断応力 (MPa)	破断伸び(%)	
							Ave.	Max.
i-ODPA	4,4'-ODA	film-2step	250	脆い	—	—	—	—
			350	丈夫	2.7	91	55	111
onopot		250	丈夫	2.9	113	5.6	6.1	
a-ODPA		film-2step	250	丈夫	3.2	112	30	42
			350		2.8	113	70	92
		onopot	250	丈夫	2.9	110	57	90

表 5 合成したフィルムの特性比較

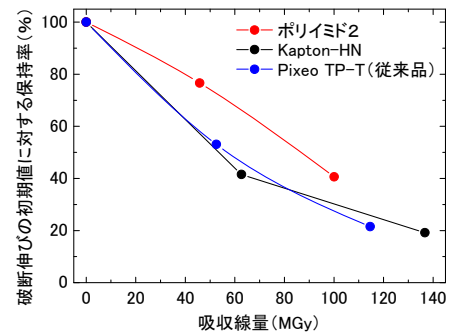
酸二無水物	ジアミン	ガラス転移 温度	破断伸び (%) Max.	製膜性	融着性
a-ODPA	1,3,4-APB	225	111	良	○
i-ODPA		232	136	不安定	○
a-ODPA	4,4'-ODA	280	85	良	○
i-ODPA		288	111	不安定	○

表 6 急速イミド化により合成した a-ODPA/4,4'-ODA フィルムの特性比較(ハンドコートと塗工機)

製膜方法	膜厚 μm	ガラス転移 温度(°C)	弾性率 GPa	破断強度 MPa	破断伸び(%)	
					平均値	最大値
ハンドコート	16	264	3.5	192	13	28
業務用塗工機	7	—	3.2	113	46	95

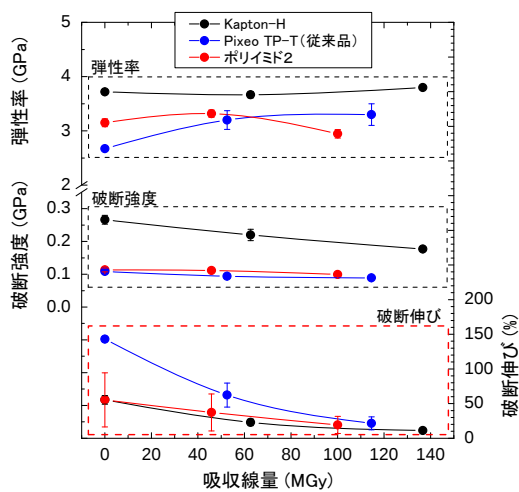
(4) 耐放射線性評価

図 18 に a-ODPA/4,4'-ODA の陽子線照射による機械特性変化を示す。a-ODPA/4,4'-ODA は 45MGy 照射後で初期値の 67%まで破断伸びが低下し、破断伸びの最大値で比較すると初期値の 77%の減少となる。一方、従来の熱可塑性ポリイミド PIXEO TP-T は 48.3 MGy の照射で破断伸びが半減する結果となり、a-ODPA/4,4'-ODA の優位性が認められる。また、エーテル結合を減らすことによって高吸収線量でも破断伸びの保持率が高く、耐放射線性向上が認められた。



(b) 破断伸びの最大値の比較

図 18 陽子線照射後の機械特性評価結果



(a) 機械特性

(5) 融着性評価

業務用塗工機で製膜した a-ODPA/4,4'-ODA を、熱融着機を用いて融着し融着強度を評価したところ、フィルム単体の 80%の融着強度を有することが確認された。陽子線照射によって融着部の破断強度を評価した結果を図 19 に示す。この結果、著しい強度の低下は認められなかった。

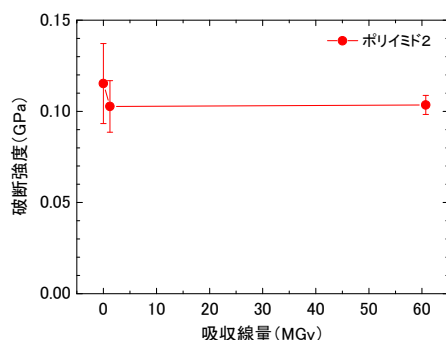


図 19 陽子線照射後の融着部の強度評価

3. 今後の課題と対応策

本研究では良好な熱可塑性と優れた耐放射線性をあわせ持つ新規熱可塑性ポリイミドフィルムの開発に取り組んだ。このポリイミドフィルムはその特異な製膜方法により、現在市販されている最も薄いポリイミドフィルムよりもさらに薄く製膜することができ、ソーラーセイルや将来のインフレーション宇宙機の軽量化に有効である。また優れた熱融着性を有すると共に、従来の熱可塑性高分子材料を凌ぐ耐放射線性を有することが本研究により明らかになった。今後は以下の事項が課題となる。

- 新規熱可塑性ポリイミドの劣化メカニズム解明
- 地球低軌道に対応した、耐原子状酸素性の付与

4. 参考・引用文献

- 1) T. Sasuga, N. Hayakawa, K. Yoshida, and M. Hagiwara: "Degradation in Tensile Properties of aromatic Polymers by Electron Beam Irradiation", Polymer, Vol. 26, pp.1039-1045 (1985).

5. 論文・特許

(1) 査読付論文

- M. Iwata, "Recovery of radiation-induced coloration on various polyimides," Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with

Materials and Atoms, Vol. 266, No. 12-13, June 2008, pp.3071-3074, (2008).

(2) 学会発表

- Minoru Iwata, Motoyasy Suzuki, K. Kazama, A. Ando, M. Miyauchi, Y. Ishida, and R. Yokota
"Properties of Newly Developed Thermoplastic Polyimide and Its Durability under Proton, Electron, and UV Irradiations," Proceedings of 11th International Symposium on Materials in a Space Environment, September 15 to 18, 2009, Aix-en-Provence, France.
- 岩田稔、宮内雅彦、石田雄一、横田力男
"非対称構造新規熱可塑性ポリイミドの耐放射線評価," P-40, 第 16 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議, 2008 年 12 月 5 日, 愛知県豊橋市, 豊橋技術科学大学. ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 2009
- M. Iwata, M. Suzuki, M. Miyauchi, Y. Ishida, and R. Yokota, "Synthesis of Thin Films for Gossamer-Spacecraft Structure and Evaluation of Its Durability in Space Environments," 8th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers, October 12 to 17, Angra dos Reis, Brasil.
- 鈴木基妥、岩田稔、石田雄一、宮内雅彦、横田力男
"長期宇宙環境性を有する非対称熱可塑性ポリイミドソーラー電力セイル計画," 2Pb138, 高分子学会予稿集, Vol.57, No.1, pp.1476, (第 57 回高分子学会年次大会, 2008 年 5 月 28 日~30 日, 横浜, パシフィコ横浜) 2008..
- 岩田稔、宮内雅彦、石田雄一、横田力男
"小型ソーラー電力セイル打ち上げ計画における新規ポリイミド材料の開発," 第 15 回日本ポリイミド

ド・芳香族系高分子会議, 2007 年 11 月 16 日, 東邦大学.

ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 2008, pp.38.

- 鈴木基妥、森内宏幸、矢野彰一郎、岩田稔、石田雄一、横田力男

“新規非対称熱可塑性ポリイミドの構造と性質 (IV)”、高分子学会予稿集, 第 56 巻, 2 号, pp.4934-4935, (第 56 回高分子討論会、2007 年 9 月 19～21 日) 2007.

- 鈴木基妥、矢野彰一郎、岩田稔、石田雄一、横田力男

“新規非対称熱可塑性ポリイミドの構造と性質 (III)”、高分子学会予稿集, 第 56 巻, 1 号, pp.1896, (第 56 回高分子学会年次大会、2007 年 5 月 29～31 日) 2007.

- 岩田稔

“薄膜高分子の耐放射線性評価に関する検討,” 第 51 回宇宙科学技術連合講演会(2007 年 10 月 北海道), 2007.

- 岩田稔

“放射線照射後のポリイミドの退色に関する研究,” 第 50 回宇宙科学技術連合講演会(2006 年 11 月 北九州国際会議場), pp.1293-1295, 2006.

- 鈴木基妥、森内宏幸、矢野彰一郎、岩田稔、石田雄一、横田力男

“新規非対称熱可塑性ポリイミドの構造と性質 (II) —化学構造の最適化”, 高分子学会予稿集, 第 55 巻, 2 号, pp.4086, (第 55 回高分子討論会, 2006 年 9 月 20～24 日), 2006.

- M. Iwata

“Recovery of Degradation on Thermal Control Film after Irradiation,” Proceedings of 10th International Symposium on Materials in a Space Environment, ESA SP-616, 2006.(2006 年 6 月 フランス コリウー

ル)

- 鈴木基妥、森内宏幸、矢野彰一郎、岩田稔、石田雄一、横田力男

“新規非対称熱可塑性ポリイミドの構造と性質”、高分子学会予稿集, 第 55 巻, 1 号, pp.1599, (第 55 回高分子学会年次大会、2006 年 5 月 24～26 日) 2006.

イオン照射によるナノリップル構造の形成

Formation of Nanometer Scale Ripple Induced by Ion Irradiation

京都工芸繊維大学・大学院工芸科学 高廣 克己, 尾崎 孝一, 川面 澄

東北大学・金属材料研究所 永田 晋二

若狭湾エネルギー研究センター 笹瀬 雅人

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門 山本 春也

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター 鳴海 一雅, 檜本 洋

1. はじめに

近年のナノサイエンス・テクノロジーの発展とともに、イオンビームやレーザーを用いた固体表面修飾においても、ナノメートルサイズで三次元的空間制御が要求されている。そこで、本研究では、イオンビームやレーザーの量子ビームを用いたナノサイズ表面修飾の独自の方法を開発・確立し、量子ビーム物質創製分野の格段の発展に貢献することを目指した。固体表面に斜入射イオンビームを照射すると、スパッタリングと表面拡散をともない自己組織化によって、周期的なナノリップル構造が形成されることが知られている。とくに、炭素表面上のナノリップルにおいて、次の観点(1)~(4)から、形成機構解明と実用化が強く望まれている。

(1) ダイヤモンド表面のナノリップル-1

ダイヤモンドは優れた電子電界放出特性を有するため、電子放出源として期待されている。また2005年、窒素イオンを注入したダイヤモンドの電子電界放出特性が極めて優れていることが見出された[1]。そこで、ダイヤモンドに窒素イオンを低角度で照射し、表面窒化物ナノリップルの形成が成功すれば、さらに優れた電子電界放出特性が期待できる。

(2) ダイヤモンド表面のナノリップル-2

100–200 nm の周期を有するリップルが再現性良く形成できれば、他の方法では作製困難である真空紫外光の回折格子への適用が可能となる。とくにダイヤモンド表面に作製することで、化学的不活性と高熱伝導性を併せ持つ回折格子の作製が期待できる。

(3) フラーレン基板のパターン形成

通常、炭素は金属ナノ粒子に対して不活性であり、金属ナノ粒子配列のための基板に用いられることが多い。そこで、ナノサイズパターン炭素表面をテンプレートとして用いることにより、低次元配列化金属ナノ粒子の形成が期待できる。さらに、d 電子系遷移金属ナノ粒子を C_{60} 分子と反応させ、低次元配列させれば、特異な磁気異方性を有する素子の創製が可能となる。

(4) ダイヤモンドライクカーボン表面のナノリップル

2001年米国IBMのグループは、液晶の基板であるダイヤモンドライクカーボンに低エネルギーアルゴンイオンを低角度で照射し、液晶の配向を制御することに成功した[2,3]。これは実用上極めて重要な研究成果ではあるが、未だその機構の解明には至っていない。低エネルギーイオン照射によるダイヤモンドライクカーボン表面の形態変化、つまり、ナノリップル形成に着目し、液晶配向機構解明に資する。

以上のことから、本研究ではターゲットを炭素に絞りそのナノサイズリップル形成の詳細を検討した。斜入射イオンビーム照射によるナノサイズリップルの形成は、主に Si について多くの事例が報告され、その形成機構のモデルがいくつか提案されている。炭素表面にそれらのモデルを適用すると、いずれの固体炭素に対しても、すべて同一なリップル構造が得られると考えられる。それは、炭素表面がイオンビーム照射により同一構造を有するアモルファス炭

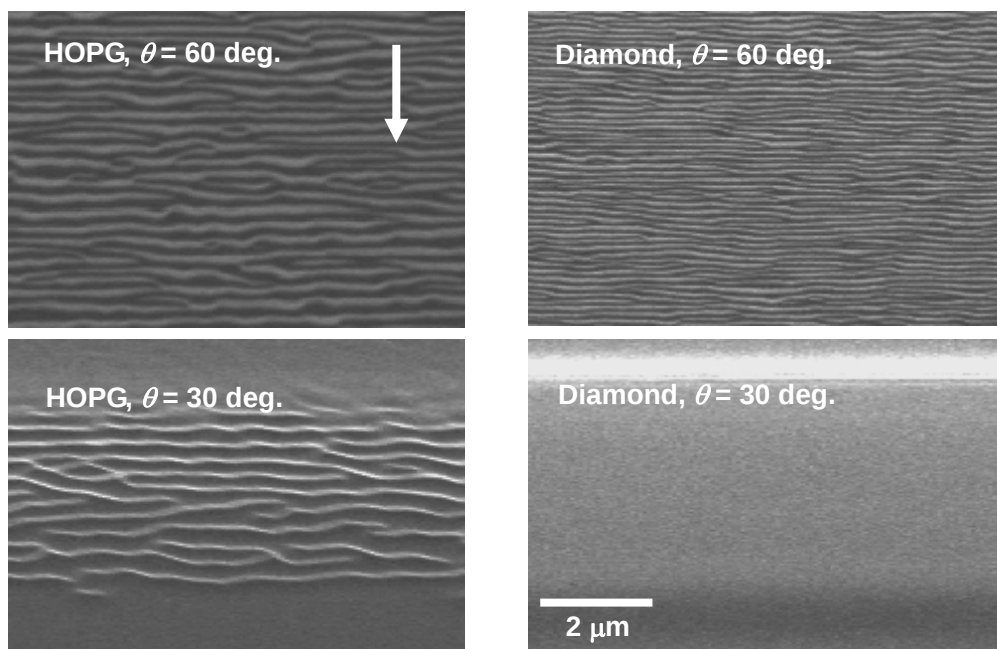


Fig. 1. FIB images of HOPG and diamond irradiated with 30 keV-Ga FIB at 60° and 30° to 10 nC μm^{-2} . An arrow indicates the projection of FIB.

素に相転移するためである。しかし、2007 年、高廣ら[4]は、高配向性熱分解黒鉛（HOPG）とダイヤモンドに対して、同一条件でイオンビームを照射すると、表面構造（リップルの完全性）が大きく異なることを、はじめて明らかにした。さらに、集束イオンビームを用いて両者の表面形態変化を調べた結果、明らかな差異が認められた (Fig. 1)。このことから、リップル形成モデルの再構築が必要である。本研究の研究期間では、広いエネルギー範囲で照射した HOPG とダイヤモンド表面に形成されるナノリップルの構造の類似性と相違性を検討し、炭素表面でのリップル形成機構の解明を目指した。

2. 研究・実験方法

HOPG とダイヤモンドに対して、同一条件でイオン照射を行い、表面リップル構造を検討した。10～200 keV Xe イオンを表面法線に対して 60° の方向から照射した表面を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。ここで、エネルギー 30～200 keV のイオン照射は原子力機構 TIARA で、エネルギー 10 keV の照射は東北大金研で行った。照射量はすべて $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ とした。イオン照射前後の表面構造を Ar⁺ レーザー ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) を励起光としたラマン散乱分光で調べた。さらに、イオン照射試料の極表

面層（表面からの深さ 1～3 nm 程度）の電子状態を解析するために、Mg K α X 線 ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) 励起による光電子分光およびオージェ電子分光を行った。なお、照射前の HOPG とダイヤモンドの表面荒さ (rms) は、それぞれ、0.32 nm および 1.28 nm であった。

3. 結果と考察

Fig. 2 は、計算機コード SRIM [5] によって計算した深さ方向の損傷分布である。照射条件は実験と同

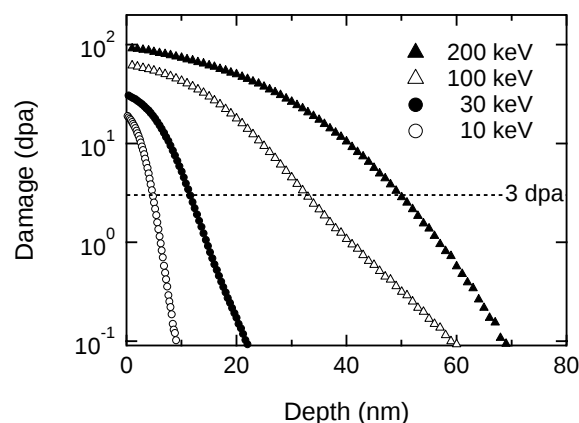


Fig. 2. The damage distributions predicted by the SRIM calculation [5] for carbon target with a density of $2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ irradiated with 10–200 keV Xe⁺ ions to a fluence of $2 \times 10^{17} \text{ Xe}^+\cdot\text{cm}^{-2}$ at an incident angle of 60° with respect to the surface normal, assuming that sputtering yields are 8.1, 12, 15 and 16 for Xe⁺ energy of 10, 30, 100 and 200 keV, respectively.

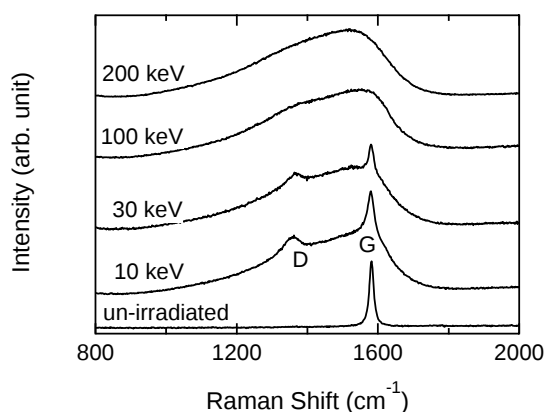


Fig. 3. Raman scattering spectra of HOPG before and after irradiation with 10–200 keV Xe^+ ions to a fluence of $2 \times 10^{17} \text{ Xe}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ at an incident angle of 60° with respect to the surface normal at room temperature.

じとした。エネルギーは 10–200 keV である。HOPG およびダイヤモンドともにアモルファス炭素に転移する損傷量がおおよそ 3 dpa とされている [4]。この計算結果から、斜入射 Xe イオン照射後のアモルファス層の厚みは、エネルギー 10–200 keV に対して、5–50 nm に変化することが予想される。このことを実験で確かめるために、照射 HOPG に対してラマン散乱分光を行った。10 keV-Xe 照射 HOPG では、結晶黒鉛に由来する波数 1580 cm^{-1} の G ピーク、乱れた黒鉛構造に由来する波数 1355 cm^{-1} の D ピーク、

およびアモルファス炭素に由来する波数 1500 cm^{-1} を中心とするブロードなピークの 3 成分から成ることが分かる。ラマン散乱分光の結果と計算機シミュレーション (SRIM) から、Xe 照射表面では、表面から順にアモルファス層、欠陥層、結晶層の層構造となっていると考えられる。また、30 keV-Xe 照射 HOPG のスペクトルでは、10 keV-Xe 照射 HOPG のスペクトルと比較して、アモルファス炭素成分の割合が増大しており、アモルファス層の厚みが増加したことを示している。さらに、200 keV-Xe 照射 HOPG では、ラマン散乱分光の励起光である Ar^+ レーザー ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) の分析深さ $\sim 50 \text{ nm}$ に相当する厚みのアモルファス層が形成されていると考えられる。

計算機シミュレーション (SRIM) の結果から、Xe イオン照射ダイヤモンドにおいても、最表面はアモルファス炭素が形成されていると考えられる。これまで、イオン照射で形成されるアモルファス炭素構造は、照射前の炭素の種類に依らずほぼ同一であるとされている。実際、HOPG やダイヤモンドなど種々の炭素材料に対して、イオン照射後の光電子分光およびオージェ電子分光スペクトルを計測した結果、炭素の種類に依らずほぼ同一のスペクトルであ

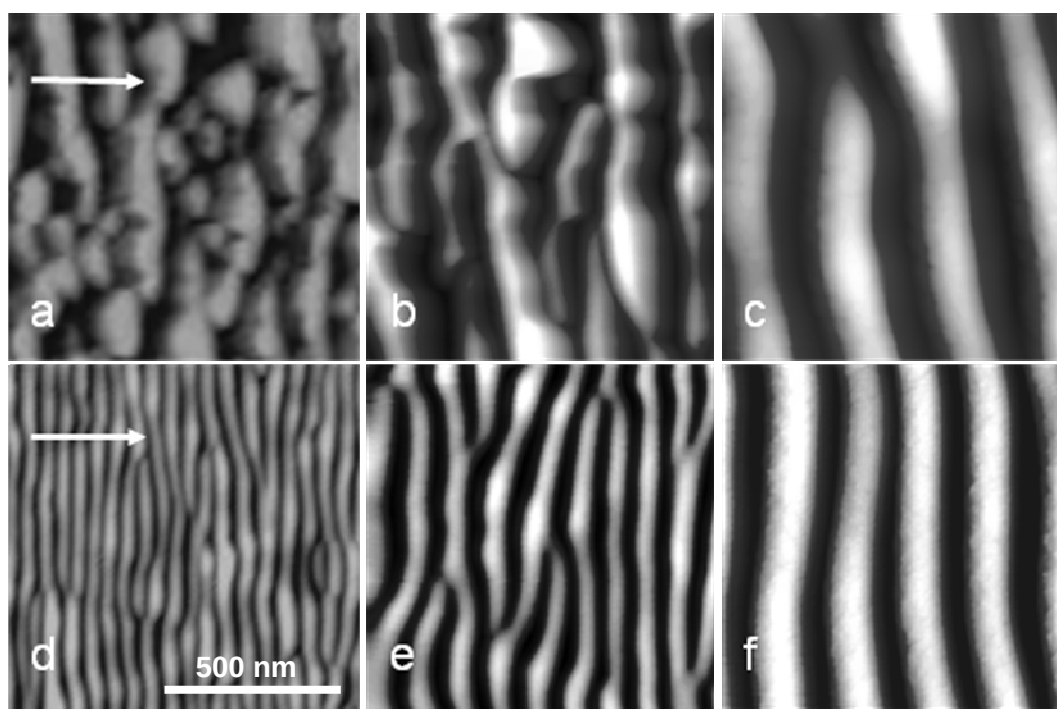


Fig. 4. AFM images of HOPG (a–c) and diamond (d–f) irradiated with 10 keV- Xe^+ (a and d), 30 keV- Xe^+ (b and e), 100 keV- Xe^+ (c and f) ions to a fluence of $2 \times 10^{17} \text{ Xe}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ at an incident angle of 60° with respect to the surface normal at room temperature. Arrows indicate the projection of ion-beam direction.

った。これは、イオン照射によって形成されるアモルファス炭素の構造の類似性を示唆するものである。

以上のように、HOPGとダイヤモンドでは、Xeイオン照射表面はほぼ同一構造のアモルファス炭素であるが、Fig. 4とFig.5に示すように、形成されるリップル構造は大きく異なる。計算機シミュレーションおよびラマン散乱分光との結果から、照射エネルギーが高いほど厚いアモルファス層が形成されるため、高エネルギーイオン照射HOPGの表面形態は、高エネルギーイオン照射ダイヤモンドの表面形態に近づくことが予想されたが、観察結果は著しく異なっていた。

Fig. 6は、HOPGとダイヤモンド表面に形成されたリップル構造の波長、振幅および表面荒さについて、照射エネルギー依存性を示したグラフである。波長、振幅、表面荒さのいずれも、HOPGの方がダイヤモンドと比較して大きい。また、振幅と表面荒さの照射エネルギー依存性において、ダイヤモンドの場合は照射エネルギーに対して一定値で飽和するのに対して、HOPGの場合は、照射エネルギーに対してほぼ線形に増大する。従来のリップル形成機構の理論 [6] に基づくと、室温程度におけるリップル形成では、表面スパッタリングの寄与が大きく、リップルの振幅と表面荒さはスパッタリング収率に強く依存する。Fig. 6 (c) のように、SRIM コード [5] を用いて計算したスパッタリング収率 Y は、照射エネルギー100 keV 以上で、ほぼ一定値 ($Y=13$ atoms/ion) となる。この傾向は、ダイヤモンドにおけるリップル振幅と表面荒さのエネルギー依存性と一致する。したがって、ダイヤモンド上のリップル形成は、従来のリップル形成機構理論から説明できる。一方、HOPG 上のリップル形成では、スパッタリング以外の表面浸食も作用するものと考えられる。このように、表面形態変化の照射エネルギー依存性から、HOPG 上のリップル形成の特異性が示唆される。

5. まとめ

10~200 keV Xe^+ を HOPG とダイヤモンドに照射し、得られるリップル構造の類似性と相違性を検討した。リップル振幅と表面荒さの Xe^+ エネルギー依存性から、ダイヤモンドでは物理スパッタリングの

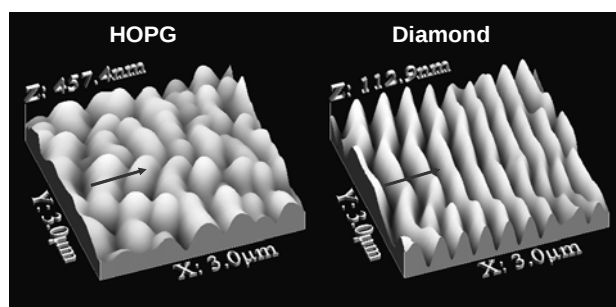


Fig. 5. AFM images of HOPG (right) and diamond (left) irradiated with 200 keV-Xe ions at 60° to $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Arrows indicate the projection of ion-beam direction.

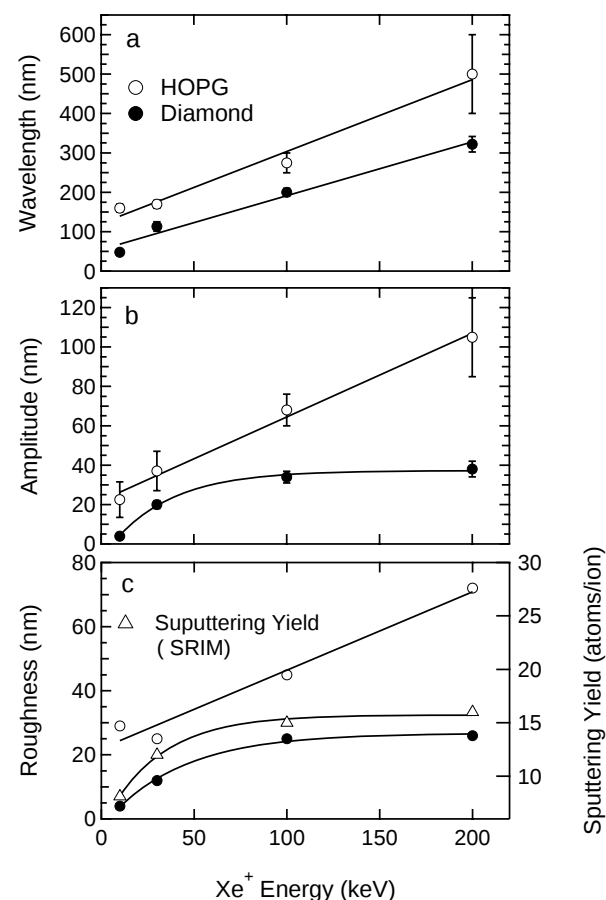


Fig. 6. The energy dependence of ripple wavelength (a), amplitude (b) and rms roughness (c) for HOPG (open circles) and diamond (full circles). The energy dependence of sputtering yield (open triangles) predicted by the SRIM code [5] for carbon target with a density of $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ is also shown. The solid lines are drawn as a guide to the eyes.

寄与が優勢であるが、HOPG ではスパッタリング以外の作用も表面浸食に寄与することが明らかになった。これは、HOPG におけるリップル形成の特異性を示すものである。炭素材料表面のリップル形成機構を議論するためには、等方性黒鉛、ガラス状炭素、CVD ダイヤモンド、アモルファス炭素膜など、数種

類の炭素に対して、イオン照射誘起表面形態変化を観察する必要がある、現在その実験を実施中である。

謝辞

本研究を3年間遂行するにあたり多大な協力をいただきました、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）および日本原子力研究開発機構の関係各位に感謝いたします。

参考文献

- [1] J. J. Li et al., *Appl. Phys. A* **81**, 357 (2005).
- [2] IBM Watson group, *Nature* **411**, 56 (2001).
- [3] IBM Almaden group, *Science* **292**, 2299 (2001).
- [4] Takahiro et al., *Nucl. Instr. Meth. B* **256**, 378 (2007).
- [5] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*, Pergamon, New York, 1985, and also available from the Web site [<http://www.srim.org/>].
- [6] R.M. Brandley, J.M.E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988) 2390.

成果の公表

[学会発表]

- (1) K. Takahiro, S. Oizumi, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto
“Ion-induced Self-organized Ripple Patterns on Graphite and Diamond Surfaces” Int. Conf. ACSIN-9, 2007 年 11 月, Tokyo.
- (2) K. Takahiro, S. Oizumi, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto
“Ripple Formation of Graphite and Diamond Surfaces by Ion Irradiation” MRS-J 国際シンポジウムセッション, 2007 年 12 月, Tokyo.
- (3) 高廣, 尾崎, 川面, 山本, 鳴海, 檜本
“炭素材料表面への斜入射イオン照射によるリップル形成” 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月, 船橋市.
- (4) K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto,
“Ion-induced Self-organized Ripple Patterns on

Graphite and Diamond Surfaces” 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, 2008 年 10 月, Matsue.

[学術論文]

- (1) K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto,
“Ion-induced Self-organized Ripple Patterns on Graphite and Diamond Surfaces”, *Appl. Surf. Sci.* 印刷中.

石英の ESR 信号強度と結晶化度を利用した風成塵の供給源変遷の研究
Provenance changes of eolian dust in the inland Asia based on the ESR
signal intensity and Crystallinity of quartz

東京大学 大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 多田隆治

独立行政法人海洋研究開発機構 長島佳菜

東京大学 大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 磯崎裕子

東京大学 大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 杉浦なおみ

(1) 研究の目的と意義

ヒマラヤ・チベットの隆起に伴ってアジア内陸部（タクラマカン、ゴビ砂漠域）が乾燥化すると共にアジア・モンスーンが強化されたとする仮説は古くから提唱されてきた。大気大循環モデルによるシミュレーション結果もこの仮説を支持する事から、構造運動が地球規模の気候変動を引き起こした典型例と考えられている。しかしながら、これまでヒマラヤ・チベットの隆起時期や様式、アジア・モンスーンの強化時期や発達の様式に関する地質学的証拠が不十分であったため、この仮説は十分検証されぬままだった。そこで本研究の目的は、アジア内陸部の乾燥化やアジア冬季モンスーンの開始時期・発達過程を調べ、ヒマラヤ・チベットの隆起に伴う乾燥化およびアジア・モンスーン強化の可能性を検証することにある。そのために、本研究では冬季モンスーン風および偏西風によりアジア内陸部の乾燥域から運ばれる風成塵に注目し、風成塵の起源、運搬・堆積過程とその時代変遷を復元し(第一段階)、②アジア内陸部の乾燥化およびアジア・モンスーン強化の時期や様式を検証する(第二段階)。

(2) 手法

本研究では、風成塵の供給源推定を行なう上で、風成塵の主要構成鉱物であり風化変質に

も強い石英に着目して碎屑物中の石英の provenance を推定した。そして、第一段階として、供給源地域の風成塵の特徴を捉えるべくタリム盆地（タクラマカン砂漠）に流入する河川成堆積物、盆地東部に分布する湖成堆積物、山岳レス中の石英について ESR 信号強度および結晶化度を測定してタリム盆地内の表層堆積物の特徴づけを行ない、それを元に、タリム盆地内における碎屑物の運搬・混合・再堆積過程について検討を行った。そして、その結果を元に、タリム盆地南縁に位置する Yecheng 地域に露出する鮮新世の扇状地堆積物に挟在される黄色シルト層および更新世の山岳レスを用いて、460 万年前から現在にかけてのタリム盆地起源の風成塵の供給源の変遷の復元を試みた。

γ 線照射ののち 300 度で加熱した石英について測定した ESR 信号 ($E1'$ 中心) は、石英中の酸素空格子の量を表し、母岩の形成年代を反映する指標と考えられている (Toyoda, 1992)。申請者たちのグループでは、石英の ESR 信号強度に結晶化度 (石英の晶出速度、温度を反映する) を組み合わせることによりその起源をより厳密に推定する方法を考案した。本研究では、風成塵およびその供給源候補地の母岩に含まれる石英について、コバルト 60 ガンマ線照射施設 (高崎) において γ 線照射を行い、岡山理科大学において ESR 信号の測定を行なった。石英の ESR 信号強度と結晶化度は、各々その形成年代と形成過程を反映する独立した

コバルト 60 ガンマ線照射施設 (高崎)、地球科学試料放射化分析

指標である。そのため、1 指標のみで見るとより石英が含まれていた母岩の特徴をより明確に識別できると期待される。この2つの指標を風成塵の発生源推定に応用した研究は過去に無い。また、本研究では、これら碎屑物を、風によって suspension による長距離移動が可能であるとされる $<16\ \mu\text{m}$ フラクション(風成塵)(Pye, 1998), および風の力では Saltation もしくは Creep によつての短距離移動しかできず、水流により運搬された可能性が高い $>64\ \mu\text{m}$ フラクション(河川成)(Pye, 1998)に分けて分析を行うことで、盆地内における風成塵の形成プロセスを考察した。

(3) 成果

タリム盆地に流入する河川から採取した堆積物中石英の粗粒要素($>64\ \mu\text{m}$)は、主に古生代前期の変成岩が分布する天山山脈中央部では15以上の大きいESR信号強度と8.6~8.8の中程度の結晶化度を、主に中生代の変成岩が分布する天山山脈西部では5~15の中程度のESR信号強度と8.6以下の低い結晶化度を示し、集水域の地質を反映した特徴を持つことが明らかになった。一方で崑崙山脈(特に最西部)では、主に古生代の原岩年代を持つ変成岩が分布しているにもかかわらず、1以下の著しく小さいESR信号強度を示した。これは新生代にパミール高原の隆起に伴い花崗岩が貫入したことにより、変成岩が広域変成を受け、ESR年代がリセットされたことによると解釈された。したがって、タリム盆地に流入する主要河川全てにおいて、河川堆積物の粗粒要素中の石英は河川集水域の地質を反映した特徴を示すことが示された。

一方で、タリム盆地内を吹く地上風の風下地域である崑崙山脈から流出する河川の堆積物の細粒要素中の石英は、ESR信号強度 $=7.2\pm 5$ および結晶化度 $=8.8\pm 0.1$ の領域に値が収束する傾向を示した。この値は、崑崙山脈北側斜面に堆積する山岳レスと一致する。これは、タリム盆地を取り囲む山脈を起源とする細粒碎屑物が、河川により扇状地、その末端の乾燥湖、および盆地東部湿地へ運搬され、それが北東から吹き込む地上風により侵食・運搬され、盆地南縁崑崙山脈北斜面へ風成塵として堆積し、そこから再び侵食されて盆地東部へ運搬されることの繰り返しを通じて均質化された

結果であると考えられる。

本研究では更に、崑崙山脈西部山麓の Yecheng 地域において、河川成堆積物に挟在する形で460万年前から180万年前にかけて堆積した Yellow Silt と呼ばれる風成堆積物及び80万年~100万年前以降現在まで堆積が続いている山岳レス中の石英に注目して、そのESR信号強度および結晶化度の測定を行い、現在の河川堆積物の粗粒要素の結果と比較することにより、460万年前から現在にかけての風成塵供給源の時代変動を復元し、その変化原因の考察を行った。

その結果、460万年前から400万年前にかけて、Yecheng 地域の風成堆積物の細粒要素のESR信号強度は13から20、CIは8.4から9.1を示した。この値は現在のタリム盆地内の河川堆積物の粗粒要素のデータと比べると天山山脈中央部から供給された碎屑物の値に近いことから、現在も天山山脈に分布する未変成のプレカンブリアから古生代前期の古い年代を持つ堆積岩が侵食を受け、碎屑物を供給していた可能性が高い。

400万年前から360万年前にかけて、ESR信号強度が20から30と一時的に著しく高くなり、CIが9.1から8へと急激に減少する。これは、この当時はまだタクラマカン砂漠が発達しておらず、タリム盆地の基盤岩が露出していたと考えられることから、基盤岩を構成する先カンブリア代(冥王代)の岩石が侵食を受け、碎屑物を供給していた可能性が高い。その後、360~350万年前にかけて、ESR信号強度は10以下へ急激に減少し、結晶化度の値は8.6程度で安定して、現在の値に近づく。これは、360万年前頃の崑崙山脈の活発な隆起にともなって、古生代前期の地層が露出して大規模に侵食され、碎屑物をタリム盆地内に供給した事を反映すると考えられる。その後は、210万年前および190万年前に5以下の小さなESR信号強度および結晶化度が9程度まで増加を示すほかは、190万年前まで、ほぼ現在のタリム盆地が放出している風成塵(崑崙山脈に堆積する山岳レス)値に近い値を示す。加えて、100~80万年前から堆積が続いている山岳レスについても、ほぼ現在のタリム盆地が放出している風成塵に近い値を示す。これは、崑崙山脈西部の隆起に伴って若い変成年代を持つ変成岩が露出し、侵食され、大量の碎屑物がタリム盆地に流入した事を反映すると考えられる。この様に、タリ

ム盆地内の細粒碎屑物の性質は、350 万年前以降現在まで維持されており、現在に近い風成塵の生成システムは、崑崙山脈西部の隆起に伴い350 万年前頃に確立したと考えられる。

(4) 評価

アジア内陸部の風成塵を石英の ESR 信号強度および結晶化度を組み合わせて特徴付けるという手法は、他に類を見ないものである。また、研究対象地域であるタリム盆地（タクラマカン砂漠）は、風下に位置する黄土高原や北太平洋、更には北半球全域への風成塵の主要供給源のひとつとみなされている (Zhang et al., 2003; Sun et al., 2004)。したがって、タリム盆地から放出される風成塵が、どこで・どの様に形成されるのか、どの様な特徴を持つのか、過去において、その特徴にどのような変化があったのか、その変化要因は何だったのか、を知することは非常に重要であると考えられてきた。しかし、実際には、広大な盆地全域にわたって碎屑物の組成を比較検討した研究は本研究のほかには存在しない。また近年、盆地内での風成塵の発生源と考えられる様になった枯川や扇状地などの河川成堆積物や乾燥湖の細粒碎屑物 (< 20 μm) を対象とした研究は、これまで行われていなかった。以上のことから、本研究が明らかにした。碎屑物の特徴づけやリサイクル過程は、風成塵研究において非常に意義のあるものである。

一方で、タリム盆地の乾燥史についても、少なくとも 460 万年前からタリム盆地は乾燥化し、風成塵を放出し始めたと推測されているが (Zhang et al., 2003)、この風成堆積物の供給源推定は行われていない。そのため、タリム盆地で発生する風成塵について、その供給源が放出開始当時から現在と同じなのか、それとも崑崙山脈の隆起に伴い供給源に変化があったのかは、これまで明らかにされていなかったが、本研究により、その時代変化が明らかにされた。

(5) 今後の方針

現在は、タクラマカン砂漠以外のゴビ、モンゴル、シベリアなど、想定される風成塵供給源から採取された風成堆積物中の石英の特徴づけを進めている。また、これまでの研究をさらに発展させるため、堆積年代の推定が精度

良く行われている日本海の海底堆積物や、古い時代まで遡ることができる北太平洋の海底堆積物を用いて、堆積物に含まれる風成塵の供給源を調べ、これまでに得られた中国の風成堆積物の分析結果と比較してアジア内部の乾燥化のタイミングを詳しく検証する。更に、こうした海底堆積物を用いた研究から、風成塵の発生・運搬に関するアジアモンスーンや偏西風の変動を復元し、東アジア地域の大気循環場の変遷を検証する予定である。

成果の公表

学術誌

●Tada, R., Zheng, H., Sugiura, N., Isozaki, Y., Hasegawa, H., Sun, Y., Yang, W., Wang, K., and Toyoda, S., Desertification and dust emission history of the Tarim Basin and its relation to the uplift of northern Tibet, in Clift, P., Tada, R., and Zheng, H. (eds.) “Monsoon evolution and tectonic-climate linkage in Asia”, Special Publication of Geological Society of London, 2009 in press.

紀要等

●Kana Nagashima, Ryuji Tada, Atsushi Tani, Youbin Sun, Yuko Isozaki, Shin Toyoda, Provenance study of eolian dust using electron spin resonance signal intensity of quartz, SOLAS NEWS, issue9, p33, 2009.

学会発表

(国際学会)

●Ryuji Tada, Yuko Isozaki, Kana Nagashima, Yoshimi Kubota, Youbin Sun, Zheng Hongbo, and Shin Toyoda, Provenance of eolian dust and reconstruction of millennial-scale atmospheric circulation changes in East Asia during the last glacial to the Holocene, 1st PAGES ADOM Workshop on “High-mid latitude northern hemisphere atmospheric circulation”, HYÈRES, FRANCE, 1-4 NOVEMBER, 2009 (Oral, Invited).

●Ryuji Tada, Yuko Isozaki, Hongbo Zheng,

Youbin Sun, Naomi Sugiura, Hitoshi Hasegawa, Wengang Yang, Ke Wang, and Shin Toyoda, Dust production process in the Tarim Basin and its relation with tectonics in northwestern Tibet, 1st meeting of IGCP- 581 “Evolution of Asian River Systems Linking to Cenozoic Tectonics, Climate and Global Geochemical Cycles”, Nanjing University, China, October 24, 2009 (Oral).

●Kana Nagahsima, Ryuji Tada, Atsushi Tani, Youbin Sun, Yuko Isozaki, Shin Toyoda, Millennial-scale oscillations in westerly jet path and their linkage with East Asian monsoon, PAGES 3rd Open Science Meeting, Corvallis, USA, 10 July, 2009 (poster).

●Kana Nagashima, Ryuji Tada, Yuko Isozaki, Shin Toyoda, Atsushi Tani, Youbin Sun, The timing of orbital-scale changes in the East Asian summer monsoon, westerly jet, and Northwestern Pacific surface temperature, AGU fall meeting, San Francisco, USA, 17 Dec, 2008 (poster).

●Kana Nagahsima, Ryuji Tada, Yuko Isozaki, Shin Toyoda, Atsushi Tani, Youbin Sun, Westerly Jet-Asian Monsoon Coupling during the Last Deglaciation and Holocene, 6th International Conference on Asian Marine Geology, Kochi, JAPAN, August 30, 2008 (oral).

● Kana Nagashima, Ryuji Tada, Atsushi Tani, Youbin Sun, Yuko Isozaki, Shin Toyoda, Evidence of millennial-scale oscillations of westerly jet axis and East Asian winter monsoon intensity during the last 80 kyr from the Japan Sea sediment, European Geosciences Union General Assembly 2007, Vienna, Austria, April 19, 2007 (poster).

●Kana Nagashima, Ryuji Tada, Youbin Sun, Yuko Isozaki, Shin Toyoda, Atsushi Tani, Coupled variations in Asian winter monsoon and westerly jet during the last 60 kyr recorded in the south-central Japan Sea sediments, 9th International Conference on Paleoceanography, Shanghai, China, September 4, 2007 (poster).

●Kana Nagahsima, Ryuji Tada, Youbin Sun, Yuko Isozaki, Shin Toyoda, Atsushi Tani, Evidence of

coupled variations in East Asian monsoon and westerly jet in association with Dansgaard-Oeschger Cycles from the Japan Sea sediment, 3rd Alexander von Humboldt International Conference on the East Asian Monsoon, past, present and future, Beijing, China, August 29, 2007 (Oral).

●Yuko Isozaki, Ryuji Tada, Shin Toyoda, Atsushi Tani, Youbin Sun, Kana Nagashima, Hitoshi Hasegawa, Asian dust provenance changes during the last 2.6 Mys at Lingtai section, the Chinese Loess Plateau and their implication to East Asian monsoon evolution. European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 15-20 April 2007 (poster).

●Yuko Isozaki, Ryuji Tada, Shin Toyoda, Atsushi Tani, Youbin Sun, Kana Nagashima, Reconstruction of aridity history of inland Asia based on eolian dust provenance of Lingtai, Chinese Loess Plateau. 3rd Alexander von Humboldt International Conference: The EAST ASIAN MONSOON, Past, Present and Future, Beijing, China, 27-30 August 2007 (poster).

(国内学会)

●多田隆治、数千年～数万年スケールでのアジアモンスーンの変動と地球規模気候変動へのインパクト、日本地球惑星科学連合 2009 年大会、千葉、5 月 17 日。

●長島佳菜、多田隆治、磯崎裕子、豊田新、谷篤史、原田尚美、The timing of orbital-scale changes in the East Asian summer monsoon, westerly jet, and Northwestern Pacific surface temperature, 地球惑星科学関連学会 2009 年連合大会、千葉、2009 年 5 月 19 日。

●磯崎 裕子、多田 隆治、Sun Youbin, Zheng Hongbo, 杉浦 なおみ、Yang Wenguang, 長島 佳菜、豊田 新、谷 篤史、杉浦なおみ Multi sources of eolian dust from the Taklimakan desert and their temporal change, 日本地球惑星科学関連学会 2008 年連合大会、千葉県、5 月 26 日。

●長島佳菜、多田隆治、豊田新、谷篤史、Youbin Sun, 磯崎裕子, Millennial-scale variations in

grain size and provenance of eolian dust in Japan Sea sediments, 地球惑星科学関連学会 2008 年連合大会, 千葉, 2008 年 5 月 29 日。

●長島佳菜, 多田隆治, Youbin Sun, 磯崎裕子, 谷篤史, 豊田新, 日本海に堆積する黄砂の供給源とその変動について, 気象学会 2007 年度春季大会, つくば, 2007 年 5 月 13 日。

●長島佳菜, 多田隆治, 谷篤史, 豊田新, 磯崎裕子, Sun Youbin, 最終氷期における千年スケールのアジアモンスーン変動の実態解明, 地球惑星科学関連学会 2007 年連合大会, 千葉, 2007 年 5 月 22 日。

イオン注入法による不定比化合物シリコン・チタン窒化薄膜の 成長過程のその場観察

In-situ Observation of Growth Processes of non-stoichiometric compound Silicon, Titanium Nitride Thin Films due to Ion Implantation

東北大学 国際交流センター/大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻 粕壁善隆
日本原子力研究開発機構 物質選択性セラミック材料研究グループ 山本春也、吉川正人

1. はじめに

チタン(Ti)は、配位子として窒素(N)、炭素(C)、酸素(O)を取り込むことにより構造変態を起こし、N、C、O との不定比化合物を作る。不定比化合物チタン窒化物(TiN_y)は、窒素の量が増加するにつれて hcp 構造から NaCl 型構造に変化し、共有結合性、金属結合性、イオン結合性を合わせ持ち応用上からも興味ある物性を示す⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。例えば、共有結合性は Ti 窒化物の硬度や高温特性を向上させ、切削工具等の被覆材としての耐摩耗性の向上等に寄与する⁽²⁾⁽⁴⁾。また、金属結合性による電気伝導性と共有結合性による化学的安定性を合わせ持つ特性は、シリコン基板のアルミニウム系配線デバイスの電気伝導性拡散障壁層への応用の際に重要となる⁽⁶⁾⁻⁽¹³⁾。イオン注入法、イオンビームアシスト蒸着法、マグネトロンスパッタリング法等により作製された Ti 窒化物薄膜のこれまでの研究から⁽¹⁾⁻⁽¹³⁾、これらの耐摩耗特性、拡散障壁特性、電気伝導特性あるいは弾性特性が Ti 窒化物薄膜層の基板との配向性に依存することが明らかとなってきた。しかしながら、Ti 窒化物薄膜の配向性の制御およびエピタキシャル窒化 Ti 薄膜の優先配向性の形成機構に関する研究は十分ではない⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。

そこで、本研究では、窒素イオン注入法による窒化 Ti 薄膜の形成過程を透過電子顕微鏡(TEM)法及び電子エネルギー損失分光(EELS)法でその場観察・評価し、離散的変分(discrete variational (DV)) -X α 法による分子軌道計算による電子状態の評価と合わせて、窒化 Ti 薄膜の形成機構及び配向の制御性に関する知見を得て、窒化 Ti 薄膜の機能性材料としての応用に関する情報を得ることを目的としている。なお、実験に際して Ti は大

気との反応性が高いため、イオン注入後大気に曝すことなく薄膜の構造および電子状態をその場観察・評価する必要がある、日本原子力研究開発機構イオン照射研究施設(TIARA)の加速器結合型多機能分析電子顕微鏡⁽¹⁴⁾を主に使用した。

2. 実験方法

超高真空中で NaCl(001)基板表面を 400℃で 20 分間加熱清浄化した後、この基板上に室温で市販の多結晶バルクチタン(純度 99.5%)を電子ビーム加熱蒸着法により蒸着した。蒸着速度は 10nm/min、膜厚は 100nm であった。イオン注入は主として日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所イオン照射研究施設(TIARA)の加速器結合型 400kV 多機能分析電子顕微鏡内で行った⁽¹⁴⁾。蒸着 Ti 薄膜に室温で 62keV の窒素イオン(N₂⁺)を試料表面の垂線に対して 30° の角度で注入した。これらの注入イオンの 100nm の Ti 膜内での平均飛程と深さ分布を TRIM コードを用いたモンテカルロシミュレーションにより評価し、ほとんどの注入粒子が膜内に留まっているエネルギーとして注入エネルギーを設定した。Ti 薄膜中の注入原子濃度はファラデーカップの電流値から計算される注入量から見積もった。本研究におけるイオンの最大注入量は 6×10¹⁷ 個/cm²であり、これは注入原子とチタン原子の比率が 1.06 の場合に相当する。加速器結合型 400kV TEM (JEOL 4000FX) 中で窒素イオンを Ti 薄膜に注入しながらその場観察を行い、結晶構造の変化を明らかにした。また、400kV TEM に付属する電子エネルギー損失分光装置(EELS)により、電子状態の評価もその場で行った。

3. 結果と考察

3-1. 蒸着 Ti 薄膜

室温で作製した蒸着 Ti 薄膜の TEM 観察結果の一例を図 1 に示す。(a)は(b)の明視野像の

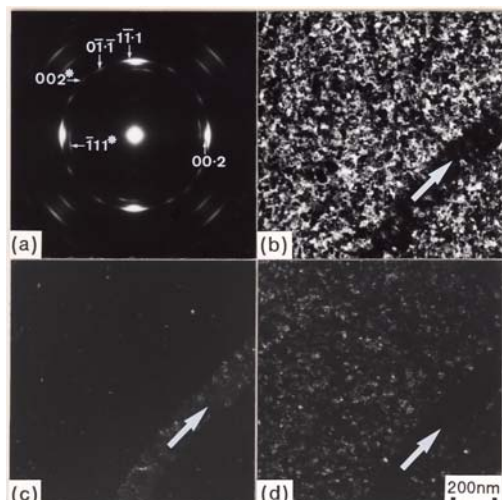


図 1. 室温で作製した蒸着 Ti 薄膜の TEM 観察。(a)は(b)の明視野像の領域からの電子回折図形。(c)は TiH_x の 002 反射を用いた暗視野像。(d)はそれぞれ (03・5) 配向の hcp-Ti の $1\bar{1}\cdot 1$ 反射を用いた暗視野像。(b)-(d)で矢印で示す帯状の領域はそれぞれ対応している。

領域からの電子回折図形である。この回折図形を解析した結果、蒸着 Ti 薄膜は(110)配向の CaF_2 型 TiH_x ($x \approx 1.5^{(15)}$; 格子定数: $a=0.441$ nm)と (03・5) 配向および $(\bar{2}1\cdot 0)$ 配向の hcp-Ti

(格子定数: $a=0.296$ nm, $c=0.471$ nm)からなることが分かった。ここで、3 指数表示で示す反射は TiH_x からのもので、4 指数表示で示す反射は hcp-Ti からのものである。(03・5) 配向

および $(\bar{2}1\cdot 0)$ 配向の hcp-Ti はそれぞれ $1\bar{1}\cdot 1$ お

よび $00\cdot 2$ 、 $0\bar{1}\cdot \bar{1}$ 反射をもたらす。(110) 配向の TiH_x の配向関係は $(110)\text{TiH}_x // (001)\text{NaCl}$ かつ $[001]\text{TiH}_x // [\bar{1}10]\text{NaCl}$ であり、(03・5) 配向

および $(\bar{2}1\cdot 0)$ 配向の hcp-Ti の配向関係はそれ

ぞれ $(03\cdot 5)\text{Ti} // (001)\text{NaCl}$ かつ $[2\bar{1}\cdot 0]\text{Ti} // [\bar{1}10]\text{NaCl}$ および $(\bar{2}1\cdot 0)\text{Ti} // (001)\text{NaCl}$ かつ $[00\cdot 1]\text{Ti} // [\bar{1}10]\text{NaCl}$ である。反射強度から、(03・5) 配向の hcp-Ti は $(\bar{2}1\cdot 0)$ 配向のそれ

よりはるかに優先的に成長していると判断

される。図 1(c)は TiH_x の 002 反射を用いた暗視野像である。図 1(b)に矢印で示す帯状の領域が(c)では明るい帯状の領域として出現している。これらから、この帯状の領域に(110)配向の TiH_x が成長していて、その伸びている方向が TiH_x の $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向であると判断される。図 1 の(d)は (03・5) 配向の hcp-Ti の $1\bar{1}\cdot 1$ 反射を用いた暗視野像である。これらから hcp-Ti は矢印で示す帯状の領域の外側に成長していると結論づけられる。

3-2. イオン注入による蒸着 Ti 薄膜の窒化

TIARA の加速器に結合した TEM 内で、蒸着 Ti 薄膜に 62keV の N_2^+ イオンを注入し、窒素の注入過程における薄膜の構造と電子状態の変化を TEM と EELS によりその場で観察・評価した。室温で作製した Ti 薄膜に N_2^+ イオンを $\text{N}/\text{Ti}=1.06$ まで注入した時の TEM 観察結果の一例を図 2 に示す。図 2(a)は(b)の明視野像の領域からの電子回折図形である。

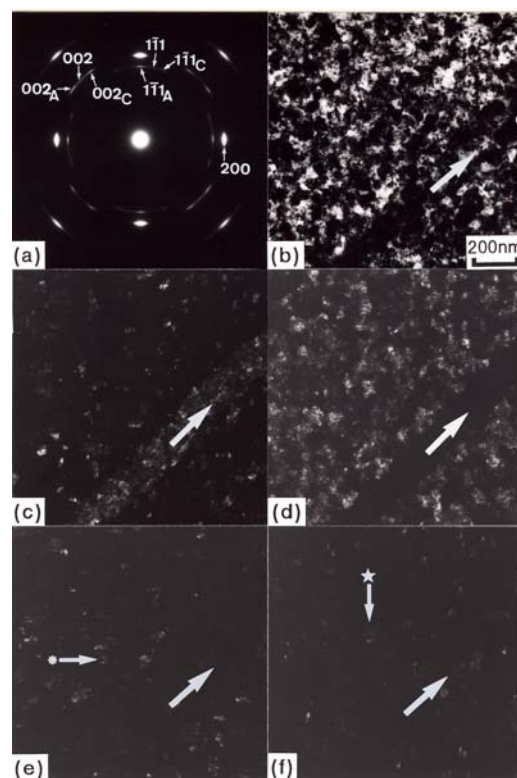


図 2. 室温で作製した蒸着 Ti 薄膜の窒化膜 ($\text{N}/\text{Ti}=1.06$) の TEM 観察。(a)は(b)の明視野像の領域からの電子回折図形。(c)は TiN_y の 002, 002_A, 002_C 反射を用いた暗視野像。(d)は TiN_y の 200 反射を用いた暗視野像。(e)と(f)は、それぞれ、 TiN_y の 002_A と 002_C による暗視野像。*、☆をつけた矢印の方向にそれぞれ伸びた結晶粒が成長している。

この回折図形を解析した結果、この窒化 Ti 薄膜には NaCl 型 TiN_y (格子定数: $a=0.423 \text{ nm}$) のみが成長していて、優先的に成長した(001)配向の TiN_y と(110)配向の TiN_y のみが存在していることが分かった。前者は4回対称性の強い反射(たとえば200反射)を、後者は002、で示すような弱い反射をもたらす。それらの配向関係は前者が(001) TiN_y //(03・5) Ti かつ $[\bar{1}10]\text{TiN}_y$ // $[2\bar{1}\cdot0]\text{Ti}$ 、後者は(110) TiN_y //(110) TiH_x かつ $[001]\text{TiN}_y$ // $[001]\text{TiH}_x$ である。200 反射を用いた暗視野像が(d)である。これより、(001)配向の TiN_y は(b)で矢印で示す帯状の領域の外側に、未注入の蒸着 Ti 膜では配向の hcp-Ti が成長していた領域に、優先的に成長していると判断される。これは、後で述べるように、(001)配向の TiN_y が(03・5)配向の hcp-Ti の窒化による“エピタキシャル”変態過程により形成されることを示している。(110)配向の TiN_y には面内で $\pm 9^\circ$ 回転した結晶粒が存在しており、(a)では $+9^\circ$ 回転したものを下付の”A”で、 -9° 回転したものを下付の”C”で示してある。 $\pm 9^\circ$ 回転した結晶粒からの反射を含めた 002、002_A、002_C による暗視野像が (c)である。(e)と(f)は、それぞれ 002_A と 002_C による暗視野像である。これらから、(110)配向の TiN_y は(b)で矢印で示す帯状の領域に成長していて、回転した(110)配向の TiN_y は帯状の領域の外側で、(03・5)配向の hcp-Ti が成長していた領域に、成長していると判断される。(110)配向の TiN_y は窒素注入前の TiH_x から水素が脱離し、不安定となった fcc-Ti 副格子の八面体位置に窒素を取り込むことで作られると考えられる。一方、回転した(110)配向の TiN_y は $(\bar{2}1\cdot0)$ 配向の hcp-Ti の窒化による“エピタキシャル”変態過程により形成されることが明らかとなった。

3-3. 蒸着 Ti 薄膜の窒化過程での EELS 観察

図1で示したように蒸着 Ti 薄膜には帯状に成長した TiH_x とその外部に成長した hcp-Ti の領域がある。hcp-Ti 領域と TiH_x 領域の窒化過程での EELS スペクトルの変化をそれぞれ図3と図4に示す。両図とも Ti3p-3d で示す損失ピーク(約47eV)はTiの3pと3dの電子による共鳴光電子放出、すなわち、

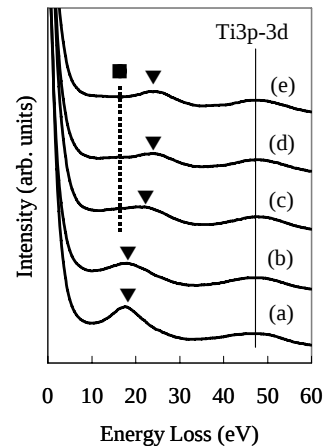
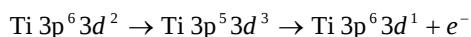


図3. 蒸着 Ti 薄膜中の hcp-Ti 領域の窒化過程における EELS スペクトルの変化。(a)未注入,(b)N/Ti = 0.077, (c)N/Ti = 0.266, (d)N/Ti = 0.415, (e)N/Ti = 0.645。

スペクトルにおける 17.5eV の損失ピークは Ti のバルクプラズモンの励起によるピーク(プラズモンピーク)であり⁽¹⁷⁾、このピークは注入とともに高損失エネルギー側に移動している(図3(b)-(e))。図3(e)および図4(e)のプラズモンピーク値(24.5eV)は、Pflüger et al. による TiN のバルクプラズモンの値(24.9eV)

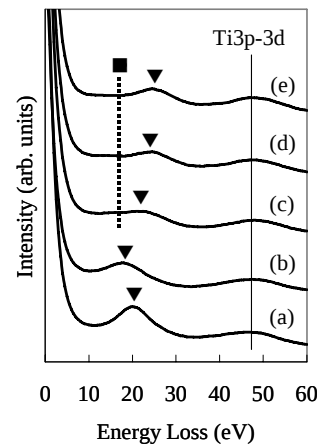


図4. 蒸着 Ti 薄膜中の TiH_x 領域の窒化過程における EELS スペクトルの変化。(a)未注入,(b)N/Ti = 0.077, (c)N/Ti = 0.266, (d)N/Ti = 0.415, (e)N/Ti = 0.645。

とほぼ一致している⁽¹⁾。これは、窒化の進行に伴い Ti と N の結合軌道が増え、Ti 3d と N 2p 軌道の混成軌道からなる価電子帯の電子密度が増加し、プラズモン励起による損失エネルギーが大きくなったことによる。一方、図4(a)の未注入のスペクトルにおける 20.0eV の損失ピークは Ti 3d と H 1s 軌道の結合性軌道からなる価電子帯の電子のプラズモンピークであり、このピークは注入の初期に注入とと

もに低損失エネルギー側に移動している (図 4(b))。これは、窒素の注入により Ti 3d と H 1s による結合性軌道の電子が反結合性軌道に励起され、H が Ti から解離し Ti と H の結合軌道が減少し、プラズモン励起に寄与する電子が減少したことによる。注入後期のプラズモンピークの高損失エネルギー側への移動は図 3(b)-(e)の変化と同様に窒化の進行によるものである。図 3 と図 4 において、注入後期に■付の点線で示した付近 (約 16.0eV) にブロードではあるがわずかなピークが出現している。これは、N 2s 電子の励起によると考えられる⁽¹⁸⁾。以上のことより、Ti と配位子である H 原子や N 原子との結合状態によってプラズモンのピークがダイナミックに変化することが分かり、Ti と配位子との結合状態を知る指標となると考えられる。

3-4. (03・5) 配向の hcp-Ti から (001) 配向の TiN_y への“エピタキシャル”変態

蒸着 Ti 薄膜の帯状領域以外の大部分の領域は(03・5)配向の hcp-Ti である。この hcp-Ti は窒化により(001)配向の TiN_y へ変態する。その変態過程を模式的に示したのが図 5 である。(a)は 配向の hcp-Ti であり、正方形 EFJK が NaCl 基板面に対してほぼ平行になっている。(a)で A,B,C,D 原子を含む 面が B で示す原子が B*で示す位置 (三角形 ABQ の重心) に来るように移動すると(b)のような構造になる。これは fcc 構造であり、通常の様式図のように描いたものが(c)である。なお、(a)の BS 方向は [01・0]方向である。また、八面体 LEFJKG は(a)-(c)の変態過程で継承されている。このように注入前の hcp 構造の原子配列の一部を継承してできた fcc-Ti 副格子の八面体位置に窒素が侵入したものが TiN_y である。変態前の原子配列を一部継承して変態後の結晶構造が作られるとき、変態の前後で、ある特定の結晶学的な配向関係を持つことになる。このような変態は“エピタキシャル”変態と呼ばれている。

この“エピタキシャル”変態過程においては、注入前の原子配列の一部、図 5 では正方形 EFJK (八面体 LEFJKG) を引き継いで hcp-fcc 変態を起こしている。エピタキシャル配向関係をもたらすのは、この引き継がれた正方形である。膜全体にわたって NaCl 型の TiN_y を得るためには hcp-fcc 変態を継続的に起こしていく必要がある。そのためには、図 5(a)で A,B,C,D 原子を含む(00・1)面は、B で示す原子が B*で示す位置に移るように、移動しなければならない。この原子の移動が窒素原子の注入により誘起される機構を原子レベルで明らかにするため、離散的変分 (discrete variational (DV)) -X α 分子軌道計算 (19)を行い、Ti 格子と N 原子の結合状態の変化を調べた。計算に用いられた Ti₁₉および Ti₁₉N クラスターモデルを図 6(a)に示す。図 6(a)の Ti₁₉ クラスターモデルは G で示された 8 面体位置に窒素原子を持たないもので、hcp-Ti の一部に相当し、理想結晶の Ti-Ti の結合距離、0.29238 nm を持っている。図 6(a)

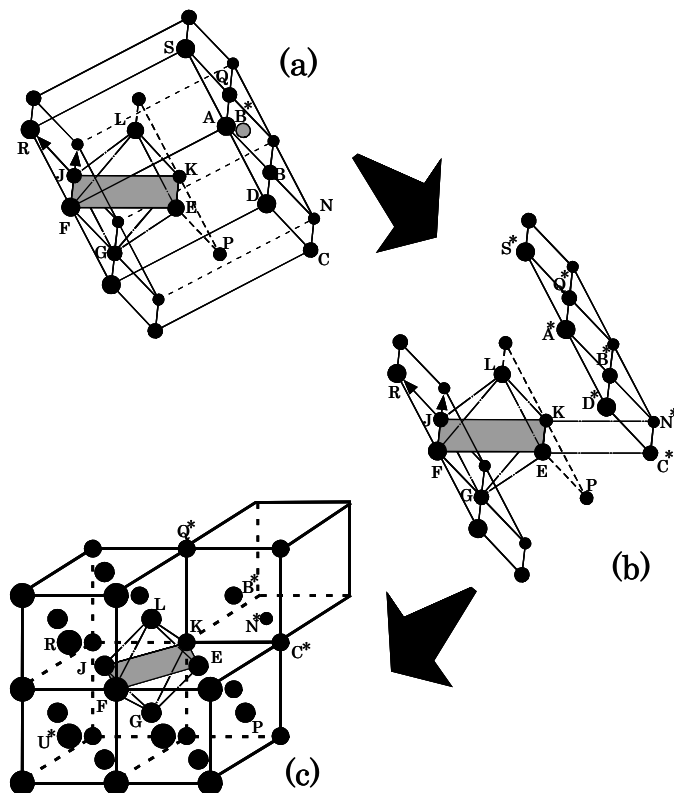


図 5. (03・5) 配向の hcp-Ti から (001) 配向の TiN_y への“エピタキシャル”変態機構の様式図。

の A, L, F, J 原子を含む $\{21\cdot0\}$ 断面について調べられた Ti_{19} クラスターの電子密度の等高線図が図 6(b)に描かれている。図 6(b)で G で示された位置は A-F 原子からなる 8 面体位置で、より大きな空間とより低い電子密度 (A 位置の約 1/5000) を持つ位置である。従って、8 面体位置は窒素原子の電子にとってより反発の少ない位置となっていて、窒素原子をより容易に取り込める位置と判断される。図 6(a)の G で示された 8 面体位置を窒素原子が占有するモデルが Ti_{19}N クラスターモデルである。その Ti-Ti の結合距離は Ti_{19} クラスターと同じとしている。計算された Mulliken の結合重なり密度 (bond overlap populations (OP)) の値が表 1 に示されている。

表 1. 図 6(a)の Ti_{19} と Ti_{19}N クラスターモデルについての Ti-Ti, Ti-N 原子間それぞれの結合重なり密度(OP 値)

クラスターモデル	A-B, A-C, A-D, A-E 原子	A-I, A-H 原子	C-B, D-E 原子	C-I, D-H 原子	A-G, F-G 原子
	原子	原子	原子	原子	原子
Ti_{19}	0.231	0.231	0.319	0.319	
Ti_{19}N	0.135	0.254	0.200	0.348	0.277

OP 値は共有結合の強さに相当する。2つのモデルを比較すると、A-B, A-C, A-D, A-E 原子と A-I, A-H 原子との間及び C-B, D-E 原子と C-I, D-H 原子との間に大きな挙動の違いがあることが分る。すなわち、6(a)の 8 面体 ABCDEF のように中心が窒素原子が占めるような 8 面体の Ti-Ti 結合は弱くなり、8 面体 ACDHIJ のような窒素原子が占有しない 8 面体の Ti-Ti 結合は変わらないか少し強くなる。8 面体位置の窒素の占有による Ti-Ti 結合の弱まりは格子面間隔、特に c 軸方向の膨張をもたらす。この格子膨張は TEM 観察で見出されている。一方、6(a)の点線で示された A-G、F-G 結合の OP 値は 0.277 で、6(a)の Ti_{19}N の 8 面体 ABCDEF の Ti-Ti 結合の OP 値と比較して相対的に大きいことが分る。従って、A-G、F-G 結合が強くなることにより、 Ti_{19}N モデルの $(00\cdot1)$ 面上の $\text{FL} \langle 01\cdot0 \rangle$ 方向に応力が誘起される。この応力の方向は図 5(a)の BS 方向に対応する。すなわち、この応力により F 原子が図 6(a)の三角形 BEF の重心に移動することで hcp-fcc の格子変態が起こると考えられる。フェルミレベル以下の -5.9715 eV のエネルギー固有値を持つ、主として Ti3d-N2p

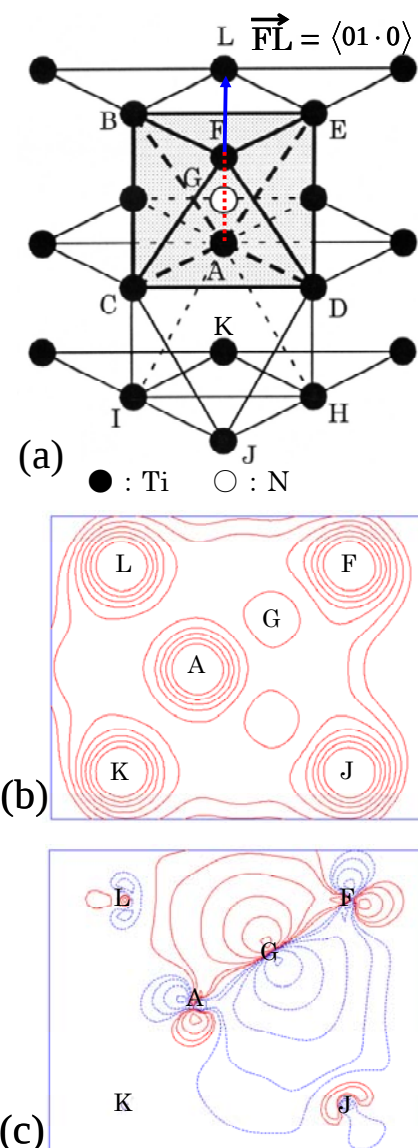


図 6. (a)の Ti_{19} および Ti_{19}N クラスターモデルの違いは G で示された 8 面体位置に窒素原子を持つかどうかである。(b) A, L, F, J 原子を含む断面について調べられた Ti_{19} クラスターの電子密度の等高線図。(c) -5.9715 eV のエネルギー固有値を持つ、主として Ti3d-N2p 結合性軌道の波動関数の等高線図

結合性軌道の波動関数の等高線を図 6(c)に示す。図 6(c)から強い Ti-N 結合 (A-G と F-G 結合) は Ti の $3d_{yz}$ と N の $2p_z$ 軌道の π 結合的な性質を持ち、さらに J 原子と相互作用を持つ一方で K 原子とは相互作用がないことが分る。N の $2p_z$ 軌道と Ti 原子 J との相互作用により、窒素原子 G が隣の 8 面体 ACDHIJ の中心、A と J 原子の間に hcp-fcc 変態の過程で移動するものと考えられる。hcp-fcc 変態後の fcc-Ti のサイト G はもはや 8 面体位置ではな

く、サイト G の窒素原子は fcc の 8 面体位置に移動しなければならない。この状態で N の $2p_z$ 軌道と Ti 原子 J との相互作用は TiN 格子のエピタキシャル成長のために N 原子の移動に重要な役割を果たすものと考えられる。エピタキシャル配向をもたらすものは hcp-fcc 変態過程で正方形の原子配列、たとえば図 6(a) では CDHI の正方形の原子配列、の継承であると考えられる。hcp-Ti の 8 面体位置の窒素の占有による強い Ti-N 結合の形成と Ti-Ti 結合の弱まりによる $(00 \cdot 1)$ 面の原子の移動と hcp-fcc 変態過程での局所的な正方形の原子配列の継承および hcp-fcc 変態後に 8 面体位置ではなくなる位置を占めた窒素の移動が hcp-fcc 変態および TiN_y のエピタキシャル形成の起源であると結論づけられる。

4. まとめと今後の課題

窒素イオン注入によるチタン薄膜の“エピタキシャル”変態は、hcp-Ti 格子の 2 つの $(00 \cdot 1)$ 面間の局所的な原子配列を引き継ぎながら、隣接する $(00 \cdot 1)$ 面間の 8 面体位置に窒素が侵入することで誘起される原子移動を伴って起こることが分かった。これらの結果から、イオン注入過程で起こる侵入原子と母格子との化学結合性の相互作用により母格子の原子配列と密接な関係を保ちながら構造の変態が誘起されるという“エピタキシャル”変態過程を、原子レベルで制御することで、これまでは合成が困難であったバンドギャップ制御型機能性 $\text{TiN}_y\text{C}_{1-y}/\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ 多層薄膜等が創製できるようになると期待される。 $\text{TiN}_y\text{C}_{1-y}/\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ 多層薄膜の成長を制御するためには、窒化・炭化・酸化反応、侵入イオンの拡散、集合、化学結合形成、結晶構造の変化等を電子状態変化の定量的な評価を通じてより詳細に解明していかなければならない。なお、シリコン窒化物系を含めたこれらの不定比化合物の詳細なデータの収集と解析は今後の課題となっている。

Ti 不定比化合物の新しい機能性の探索は、現在の材料工学・イオン工学および薄膜・表面物理学分野の大きな関心事の一つである。今後、“エピタキシャル”変態過程の制御が、新たな高機能性薄膜材料を創製する分野で重要なプロセスに発展すると期待される。

文献

- (1) J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. -P. Bohnen and G. Crecelius: Phys. Rev. B, 30(1984), 1155-1163.
- (2) J. E. Sundgren: Thin Solid Films, 128(1985), 21-44.
- (3) F. Elstner, A. Ehrlich, H. Giegengack, H. Kupfer and F. Richter: J. Vac. Sci. & Technol. A, 12(1994), 476-483.
- (4) L. Jiang, H. Hanninen, J. Paro and V. Kauppiene: Metall. & Mater. Trans. A, 27(1996), 2796-2808.
- (5) D. C. Kothari, P. Scardi, S. Gialanella and L. Guzman: Philos. Mag. B, 61(1990), 627-637.
- (6) K.-Y. Min, M. Tarutani, M. Inoue and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys., 33(1994), 3566-3570.
- (7) K.-Y. Min, S. Hohmann and R. Shimizu: Thin Solid Films, 295(1997), 1-4.
- (8) J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury and T. Zheleva: Appl. Phys. Lett., 61(1992), 1290-1292.
- (9) C. G. H. Walker, J. A. D. Matthew, C. A. Anderson and N. M. D. Brown: Surf. Sci., 412/413(1998), 405-414.
- (10) R. Banerjee, K. Singh, P. Ayyub, M. K. Totlani and A. K. Suri: J. Vac. Sci. & Technol. A, 21(2003), 310-317.
- (11) C.-S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov and J. E. Greene: J. Appl. Phys., 93(2003), 6025-6028.
- (12) K. Sano, M. Oose and T. Kawakubo: Jpn. J. Appl. Phys., 34(1995), 3266-3270.
- (13) J. Bøttiger, J. Chevallier, J. H. Petersen, N. Schell, W. Matz and A. Mücklich: J. Appl. Phys., 91(2002), 5429-5433.
- (14) H. Abe, H. Naramoto, K. Hojou and S. Furuno: JAERI-Research, 96-047(1996), 1-18.
- (15) A. Chre'tien, W. Freundlich, and M. Bichara: Compt. Rend., 238(1954), 1423-1424.
- (16) I. leR. Strydom and S. Hofmann: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 56(1991), 85-103.
- (17) J. L. Robins and J. B. Swan: Proc. Phys. Soc. (London), 76(1960), 857-869.
- (18) M. Delfino, J. A. Fair and D. Hodul: J. Appl. Phys., 71(1992), 6079-6085.
- (19) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn., 45(1978) 875.

Publications

1. Atomistic Nitriding Processes of Titanium Thin Films
due to Nitrogen-Implantation.
Y. Kasukabe, S. Nishida, S. Yamamoto, M. Yoshikawa and Y. Fujino
2008 年 ・ Applied Surface Science, 254(7942–7946).
2. Characterization of Heating and Nitriding Processes of Titanium Thin Films Grown
on NaCl (001) Substrate Held at Room Temperature.
Y. Kasukabe, Y. Watanabe, S. Yamamoto, M. Yoshikawa and Y. Fujino
2009 年 ・ e-J. Surf. Sci. Nanotech., 7(625–632).

イオンビーム累代照射による農作物変異体の作出

福德康雄¹⁾・橋本文雄²⁾・一谷勝之²⁾・清水圭一²⁾・尾上昌平²⁾・石黒悦爾²⁾・坂田祐介²⁾・佐藤宗治²⁾

1) 鹿児島大学フロンティアサイエンス研究推進センター 2) 鹿児島大学農学部

Mutation Induction by Ion Beam Irradiation in Successive Generations of Agricultural Crops

Y. Fukutoku¹⁾, F. Hashimoto²⁾, K. Ichitani²⁾, K. Shimizu²⁾, M. Onoue²⁾, E. Ishiguro²⁾, Y. Sakata²⁾, M. Sato²⁾

1) Frontier Science Research Center, Kagoshima University; 2) Faculty of Agriculture, Kagoshima University

1. はじめに

平成 11 年度からトルコギキョウやイネ種子等に対するイオンビーム照射実験を開始し、トルコギキョウでは花卉が八つに割れた変異体を得られた。更にその自殖後代より、花卉が九つや十に割れた変異後代を得、経過を観察中である。イネでも種々の後代変異体を得られている。そこで、本研究は、これまでの成果を進展させ、より有用な突然変異体を効率的に作出することをめざしたものである。トルコギキョウでは変異体獲得の機構の究明とともに、その花冠の形質について改変するためのイオンビームの照射条件を確定すること、累代照射を行い更なる変異体を得ること、イネでは新規の突然変異体を得ることを目的としている。

2. 材料と方法

供試材料は、それぞれ、トルコギキョウとイネの乾燥種子である。イオンビーム照射は TIARA に設置されている AVF サイクロトロンの深度制御種子照射装置を用いた。使用したイオン種は 220MeV 炭素イオンビーム ($^{12}\text{C}^{5+}$) である。

2-1 トルコギキョウ

トルコギキョウの野生種の花色は紫色で、その主要色素はデルフィニジン(Dp) 系のアントシアニンである¹⁾が、近年、その花色は、花卉に含まれるアントシアニン色素の種類で決定され、また、その鮮やかさは、それらの含量と正の相関があることが明らかにされている²⁾。トルコギキョウの花色は、アントシアニン色素の母核を成すアントシアニン色

素の種類から、ペラルゴニジン(Pg) が多い場合は

ピンク(赤) 色、シアニジン(Cy) が多く含まれる場合は赤色、Dp が多い場合は紫色に分別することができる³⁾。この 3 種の主要アントシアニン色素の生成の遺伝は、5 個の複対立遺伝子と 1 個のメンデル遺伝をする遺伝子によって制御される⁴⁾。図 1 に示す遺伝子型 H^T , H^F , H^D , H^Z , H^O は、フラボノイド生合成の前駆物質レベルでの B 環の水酸化に関与する複対立遺伝子であり、トルコギキョウ花卉のフラボノイド 3'-水酸化酵素 ($F3'H$) とフラボノイド 3',5'-水酸化酵素 ($F3',5'H$) の発現を制御している。これらのうち、 H^T は Pg と Cy の生成に働く前駆物質を与え、 H^F は Pg 生成に働き、 H^D は Dp のみを生成し、 H^O は Pg, Cy, Dp の生成に働く前駆物質を与え、 H^Z は Dp の生成に働く前駆物質を与える。さらに Pg への生合成では、Pg/pg で示される優性/劣性のメンデル遺伝子が存在する。これらの遺伝子群の存在は、数世代に亘る自殖後代と実際の交雑後代の花色や色素組成の調査・分析から推定し、実証されたものである。

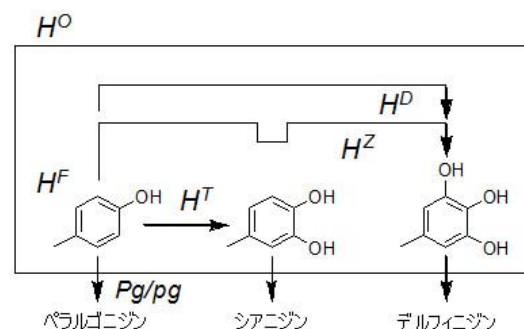


図 1. 複対立遺伝子のフラボノイド前駆体レベルでの働き。

一方、花冠の形質に関わる遺伝子型についても、

例えば、八重/一重の優性/劣性のメンデル遺伝

子を D/d で示し、覆輪/全色の形質を示す優性/劣性のメンデルアン遺伝子を E/e で示した。これらの遺伝子型を総合すると、トルコギキョウの花色形質を下記の遺伝子型で表すことができる。

$$D/d \cdot E/e \cdot H^X H^X \cdot Pg/pg$$

この設計図とも言うべき遺伝子型が決まることによって、遺伝される色素が決定され、その結果、発現する花色が決定される⁵⁾。

2-1-1 照射用 F₁ 種子の作成

F₁ 個体 A : RV x AK と記す。遺伝子型は、ddeeH^DH^TPgpgg である。本 F₁ 個体は、ロイヤルバイオレット自殖系統 (RV と記す。遺伝子型 ddeeH^DH^DPgpgg) を種子親に、あすかの紅自殖系統 (AK と記す。遺伝子型 ddeeH^TH^TPgPg 遺伝子型) を花粉親として交配し、作成した。

F₁ 個体 B : 白八重 x D と記す。遺伝子型は、DdeeH^FH^DPgpgg と ddeeH^FH^DPgpgg の混合型である。本 F₁ 個体は、白花八重系統 (白八重と記す。遺伝子型 DdeeH^FH^FPgpgg) を種子親に、RV 自殖系統 (遺伝子型 ddeeH^DH^DPgpgg) を花粉親として交配し、作成した。

F₁ 個体 C : RV (r1) x AK と記す。遺伝子型は、ddeeH^DH^TPgpgg である。RV (r1) 自殖系統 (RV (r1) と記す。遺伝子型 ddeeH^DH^DPgpgg) を種子親に、AK 自殖系統 (遺伝子型 ddeeH^TH^TPgPg) を花粉親として交配し、作成した。

F₁ 個体 D : Me1D (r3) x EPP と記す。遺伝子型は、D/d · E/e · H^OH^FPgpgg である。Me1D (r3) 自殖系統 (Me1D (r3) と記す。遺伝子型 ddeeH^OH^OPgpgg) を種子親に、エクローサピンク自殖系統 (EPP と記す。遺伝子型 DdEeH^FH^FPgpgg) を花粉親として交配し、作成した。

F₁ 個体 E : MRRV3313D15 x EX27C5 と記す。遺伝子型は、ddeeH^DH^OPgpgg である。トルコギキョウの MRRV3313D15 自殖系統 (遺伝子型 ddeeH^DH^DPgpgg) を種子親に、EX27C5 自殖系統 (遺伝子型 ddeeH^OH^OPgpgg) を花粉親として交配し、作成した。

F₁ 個体 F : RRP x RV (r3) C46 と記す。遺伝子型は、D/d · E/e · H^TH^D · Pg/pgg である。トルコギキョウの RRP

系統 (遺伝子型 DdEeH^TH^TPgpgg) を種子親に、RV (r3) C46 自殖系統 (遺伝子型 ddeeH^DH^DPgpgg) を花粉親として交配し、作成した。

2-1-2 種子の照射

各トルコギキョウ種子数百粒に対し、20, 40, 60, 80, 100Gy のイオンビーム照射を行った。照射した種子は、文献記載の方法で播種し、育苗、開花させた³⁾。

2-2 イネ

「台中65号」に対し、25, 30Gy のイオンビーム照射を行った。

3. 結果と考察

3-1 トルコギキョウの変異花

表 1 に M₁ 世代 (照射当代) に見られた変異個体数、変異花個数及び変異体出現率を示す。空欄は開花固体が得られなかったことを示す。

表 1 M₁ に見られた変異の調査

F ₁ 個体 A : RV x AK (ddeeHDHTPgpgg)					
吸収線量 (Gy)	20	40	60	80	100
開花個体数	1	2	1	2	1
変異花個数	20	48	44	44	44
変異体出現率 (%)	5%	4.1	2.2	4.5	2.2
F ₁ 個体 B : 白八重 x D (DdeeHFHDpgpgg または ddeeHFHDpgpgg)					
吸収線量 (Gy)	20	40	60	80	100
開花個体数	3	1			
変異花個数	32	44			
変異体出現率 (%)	9.3	2.2			
F ₁ 個体 C : RV (r1) x AK (ddeeHDHTPgpgg)					
吸収線量 (Gy)	20	40	60	80	100
開花個体数	1	5	2		
変異花個数	40	48	32		
変異体出現率 (%)	2.5	10.4	6.2		
F ₁ 個体 D : Me1D (r3) x EPP (D/d · E/e · HOHFpgpgg)					
吸収線量 (Gy)	20	40	60	80	100
開花個体数		4	1		
変異花個数		44	36		
変異体出現率 (%)		9	2.7		
F ₁ 個体 E : MRRV3313D15 x EX27C5 (ddeeHDHOpgpgg)					
吸収線量 (Gy)	20	40	60	80	100
開花個体数		3	5		
変異花個数		95	83		
変異体出現率 (%)		3.1	6		
F ₁ 個体 F : RRP x RV (r3) C46 (D/d · E/e · HTHD · Pg/pgg)					
吸収線量 (Gy)	20	40	60	80	100
開花個体数	6	12	2		
変異花個数	121	98	35		
変異体出現率 (%)	4.9	12.2	5.7		

次に、得られた変異花を写真に示す。

3-1-1 F₁ 個体 A : RV x AK (ddeeH^DH^TPgpgg)

写真1にイオンビームを全く照射していないRV x AKの花及び20Gyで得られた1個体(20G-4)の突然変異体の花, 写真2に40Gyで得られた(40J-4, 40J-8)の突然変異体の花, 写真3に60Gyで得られた1個体(60J-4)の突然変異体の花, 写真4に80Gyで得られた2個体(80J-12, 80J-19)の突然変異体の花を示す.



写真1. 左: RVxAK系統の正常花.
右: 20Gy 照射のRVxAK 20G-4.



写真2. 40Gy 照射のRVxAK 40J-4と40J-8.



写真3. 60Gy 照射のRVxAK 60J-4.



写真4. 上段: 80Gy 照射のRVxAK 80J-12.
下段: 80Gy 照射のRVxAK 80J-19.

3-1-2 F₁個体B: 白八重 x D ($DdeeH^F H^D pgpg$ または $ddeeH^F H^D pgpg$)

写真5に, イオンビームを全く照射していない白八重xDの3個体の花(花型が八重型と一重型のヘテロ型と分かる), 写真6に, 20Gyで得られた3個体の変異体花の写真を示す.



写真5. 白八重 x D 系統の正常花.



写真6. 20Gy 照射の白八重 x D 系統変異花.

3-1-3 F₁個体C: RV (r1) x AK ($ddeeH^D H^T pgpg$)

写真7に, イオンビームを全く照射していないRV x AKの花, 及び60Gyで得られた2個体の突然変異体の花を示す.



写真7. 左: RV (r1) x AK 系統の正常花.
右2つ: 60Gy照射のRV (r1) x AK変異花.

3-1-4 F₁個体D: Me1D (r3) x EPP ($D/d \cdot E/e \cdot H^O H^F pgpg$)

写真8に, イオンビームを全く照射していないMe1D (r3) x EPPの花, 写真9には, 左は40Gyの、右は60Gyのイオンビーム照射を行って変異体花が現れたMe1D (r3) x EPPを示す.



写真8. Me1D (r3) x EPP 系統の正常花.



写真9. 左：40Gy照射のMe1D (r3) x EPP 変異花。
右：60Gy照射のMe1D (r3) x EPP 変異花。

3-1-5 F₁ 個体 E : MRRV3313D15 x EX27C5 (*ddeeH^DH^Opgpg*)

写真10には、イオンビームを全く照射していない MRRV3313D15 x EX27C5 の花、写真11には、60Gy で得られた2個体の変異体の花を示す。



写真10. MRRV3313D15 x EX27C5 系統の正常花。



写真11. 60Gy照射のMRRV3313D15 x EX27C5 変異花。

3-1-6 F₁ 個体 F : RRP x RV (r3) C46 (*D/d · E/e · H^TH^D · Pg/pg*)

写真12には、イオンビームを全く照射していない RRP x RV (r3) C46 の花、写真13には、60Gyで得られた2個体の変異体の花を示す。



写真12. RRP x RV (r3) C46 系統の正常花。



写真13. 60Gy照射のRRP x RV (r3) C46 変異花。

花卉のイオンビーム育種に関しては、カーネーションで、その葉片または花卉由来の組織片に照射することにより多様な花色の変異体の作製に成功している⁶⁾。トルコギキョウでは、種子への照射が報告されているが花色の変異は報告されていない⁷⁾。照射一代目（以下、 M_1 または M_1 世代と記す。）に変異が認められることは非常に希であり、通常、変異は劣性遺伝であるため、変異二代目（以下、 M_2 または M_2 世代と記す。）を得ることにより劣性変異が初めて確認されることから、多大な労力と時間を要するという問題があった。

複対立遺伝の法則が提案されたのは、わずか5年前のことである。本研究では、複対立遺伝子型がヘテロ型を保有するトルコギキョウへのイオンビーム照射を行うことで、 M_1 世代（照射当代）に突然変異を容易に発現させることができることを見出した。すなわち、遺伝子型の組み合わせが、片親に *EgHf1* または *EgHf2* である $F3', 5'H$ 遺伝子を含む複対立遺伝子 H^O または H^D (H^2) を配偶子として保有するものと、もう片親に *EgHf3* である $F3', 5'H$ 遺伝子を含む複対立遺伝子 H^T もしくは H^F を配偶子として保有する、この二つの遺伝子型のヘテロ型を保有する個体にイオンビームを照射すると、 M_1 世代（照射当代）に容易に突然変異が生じることを見出したのである。

形質を固定化することに成功するためには、花色変異花の遺伝子発現の仕組みを理解することがその謎を解くカギである。現在、 $F3'5'H$ 遺伝子の発現とDNAの変化の調査を進めており、花色変異花の遺伝子発現の仕組みが明らかになる日も近い。

3-2 イネの変異体

25, 30Gy のイオンビームを照射した台中 65 号から、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）、栄養生殖を続け出穂しない変異体などが得られており、自殖可能な農業形質における突然変異体の形質調査を行った。表 2 はその結果の一部である。選抜した変異体の多くは元々短稈であることから選抜されたものであるが、多くは晩生化、少分げつ化、小粒化を伴っていた。また、粒が細く

なる変異体が 1 系統、晩生変異体が 3 系統得られている。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、それらの染色体上の座乗位置を調査する予定である。また、これら変異体のデータベースをインターネット上に公開する準備を進めている。写真 14 には、それぞれ、代表的な短稈、細粒及び晩生の各個体と粒形を示す。

表 2 農業形質における突然変異体の形質調査の結果

変異の主な特徴	系統名	世代	線量 (Gy)	到穂日数 (日)	稈長 (cm)	分げつ数 (本)	粒長 (mm)	粒幅 (mm)
原品種	台中 65 号			97.8	94.7	15.4	7.61	3.94
短稈	G43-3	M ₅	30	105.8	26.6	7.3	4.94	3.49
	183②	M ₄	25	108.1	40.3	13.4	7.20	3.54
	71-④	M ₄	25	102.5	55.6	7.8	6.62	3.45
	172①	M ₄	25	111.8	51.1	9.4	7.59	3.29
	72②	M ₄	25	118.0	62.0	10.4	6.95	3.55
	G6-15	M ₅	30	99.6	64.6	14.4	6.36	3.48
	G24-M1	M ₅	30	102.2	66.0	9.9	7.13	3.69
	133①	M ₄	25	115.4	71.3	7.6	7.81	3.63
	25②	M ₄	25	104.1	84.9	7.7	6.91	4.00
	13①	M ₄	25	101.1	87.0	9.8	7.77	3.88
細粒	95①	M ₄	25	109.1	89.9	15.6	7.89	3.36
晩生	39①	M ₄	25	159.8	79.8	8.5	7.37	3.35
	131①	M ₄	25	149.7	95.6	13.7	7.37	3.48
	G28-1	M ₅	30	146.3	83.8	13.7	7.48	3.45

A.



B.



C.

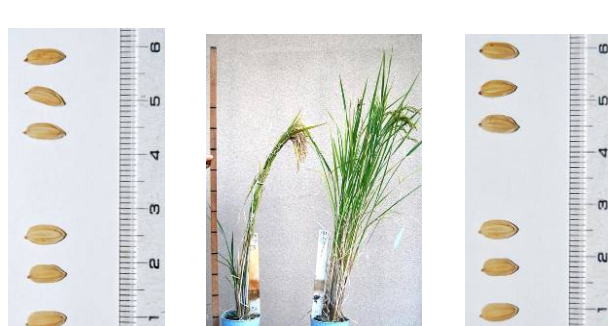


写真 14. イオンビーム照射により得られた突然変異体の例。A：矮性系統 G6-15。B：細粒系統 95①。C：晩生系統 131①。左は植物体の比較。右は粒形の比較で、それぞれ下が原品種台中 65 号(T65), 上が突然変異系統。上の写真の 1 目盛は 10cm, 下の写真の 1 目盛は 1mm を示す。

3-3 イオンビームの累代照射が突然変異率に及ぼす影響

イオンビームの照射によって突然変異が誘発されるのは、遺伝子の本体である DNA の塩基配列に乱れが生じるからである。これまでイオンビーム照射によって得られた突然変異遺伝子のほとんどが劣性であることから、イオンビーム照射は遺伝子機能の低下・喪失をもたらすことが分かる。しかし、これらの「乱れ」の中で、遺伝子の突然変異として表現型に表れ認識されるのはごくわずかなものと考えられる。その理由の一つは遺伝子機能の冗長さ (redundancy) で、ある遺伝子機能の喪失を他の遺伝子が補償する。したがって、新規突然変異体を得るためには、同一系統にイオンビームを累代照射し、DNA の塩基配列の乱れを蓄積することが有効と考えられる。

このような考えから、イネ品種台中 65 号に 20 または 25Gy の炭素イオンビームを累代照射し、変異の拡大を評価することにした。M₂ 世代でやや稈長が低くなり、分げつが減った突然変異体 13①と外見上の変化が見られなかった 35①の M₃ 世代で葉色突然変異個体が出現しないものを選び、播けば M₃ 世代になる乾燥種子にイオンビームを照射した。この世代を、累代を示す repeated の頭文字をとって R1M₁ 世代とよぶことにする。R1M₁ 種子から植物体を育成し、自殖次代系統(R1M₂ 系統)を 1 系統あたり約 35 粒播種し、幼苗における葉色突然変異個体の出現を調査した。また、播種後約 1 ヶ月で水田に移植し、農業形質における突然変異体を選抜した。稈性のあった農業形質における突然変異体は、自殖次代系統(R1M₃ 系統)を調べることで、突然変異体であることを確認したが、供試個体数が少なかったり、原品種との差が小さいため、次世代の調査が必要な系統を含んでいることに注意されたい。また、R1M₂ 系統

の中で葉色突然変異体が出現しないものは、播種しなかった残りの種子に再度の累代照射することで R2M₁ 世代を得、自殖次代系統 R2M₂ 世代系統を調査した。以上の累代照射の流れは図 2 に示した。また、対照を含む M₂ 世代における突然変異体の出現頻度を表 3 に示した。累代照射による突然変異体獲得効率の向上は今のところ見られないが、前述のような理由で累代照射によって初めて得られる突然変異体もあると考えられることから、今後も引き続き累代照射を進めるとともに、得られた農業形質突然変異体の遺伝子分析を進める。

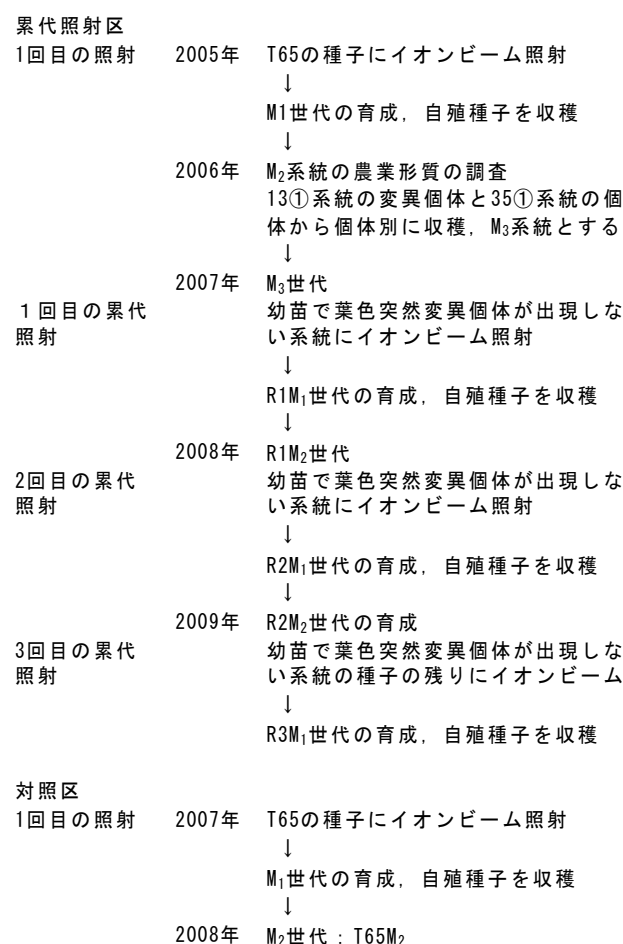


図 2. イオンビーム累代照射の経過

表 3. イオンビームの累代照射が突然変異系統出現頻度におよぼす影響

系統名	系統の説明	照射線量	供試M ₂ 系統数	幼苗における葉色突然変異体		自殖可能な農業形質変異体1)	
				突然変異体出現系統数	頻度	突然変異体出現系統数	頻度
13R1M ₂	13①(表1)にイオンビーム照射	20	49	10	0.204	8	0.163
		25	34	2	0.059	8	0.235
35R1M ₂	35①にイオンビーム照射	20	44	3	0.068	7	0.159
		25	44	7	0.159	12	0.273
13R2M ₂ 13R1M ₂	(25Gy照射)にイオンビーム照射	25	65	5	0.077	2009秋現在, 変異体を探索中	
35R2M ₂ 35R1M ₂	(25Gy照射)にイオンビーム照射	25	103	16	0.155	2009秋現在, 変異体を探索中	
T65M ₂	対照: 原品種台中65号(T65)にイオンビームを照射して得られたM ₂ 世代	20	162	21	0.134	35	0.216
		25	137	22	0.155	33	0.241

1) M₃ 世代による分析の結果であるが, 原品種との差が小さいため, または供試個体数が少なかったため M₄ 世代による再調査が必要な系統を含む。

引用文献

- 1) 大竹沙永子, 清水圭一, 大西奈々子, 森川典幸, 石神愛, ウレドバイセルモ, 坂田祐介, 橋本文雄. トルコギキョウの白色花で見出されたアントシアニン合成酵素の欠失変異. 園芸学会秋季大会, 園芸学会雑誌 (秋田大学), 第 8 巻 (別冊 2, p.152). 2009 年 9 月 27 日.
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 橋本文雄, 坂田祐介. 花きの花色遺伝型交配法. 鹿児島 TLO 株式会社, WO2004-103065, CN1794907, US2007011776, EP1629710.

- 6) 岡村正愛, イオンビーム育種の実用化—カーネーション品種シリーズの育成—, 放射線と産業, No.95, 57-63(2002)
- 7) 宮坂昌実, 他 2 名. 「トルコギキョウ吸水種子への重イオンビーム照射の影響」, 園芸学雑誌, 2003 年, 第 72 巻, 別冊 1, p.114.

成果の公表

- 1) 大竹沙永子, 清水圭一, 大西奈々子, 森川典幸, 石神愛, ウレドバイセルモ, 坂田祐介, 橋本文雄. トルコギキョウの白色花で見出されたアントシアニン合成酵素の欠失変異. 園芸学会秋季大会, 園芸学会雑誌 (秋田大学), 第 8 巻 (別冊 2, p.152). 2009 年 9 月 27 日.
- 2) 橋本文雄, 坂田祐介. 花きの花色遺伝型交配法. 鹿児島 TLO 株式会社, WO2004-103065, CN1794907, US2007011776, EP1629710.
- 3) 橋本文雄, 清水圭一, ヤウワパクソボンダララク, 坂田祐介. 花色の予測方法. 国立大学法人鹿児島大学, 特開 2007-325533.
- 4) Hashimoto, F., Ishiguro, E., Sakata, Y., Sato, M., Fukutoku, Y., Ichitani, K., Shimizu, K., Onoue, M. Method of Creating Mutants of Flowering Plants. Kagoshima University. WO2009119914.

半導体材料とデバイスの放射線損傷機構

Radiation degradation mechanism for semiconductor materials and devices

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

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

(Kumamoto National College of Technology)

井上直久（大阪府立大学産学官連携機構）

N. Inoue (Osaka Prefecture University, RIAST)

（１） 研究目的と意義

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

現在まで Si や化合物半導体デバイスの放射線損傷に関する研究は行われているが、特性の劣化過程と導入された格子欠陥との関連性やデバイスの特性の劣化挙動・照射量（率）依存性、更には特性劣化の照射温度効果や劣化した特性の熱処理による回復過程に関する詳しい報告はなされていない。こうした状況から、長年、半導体デバイスの照射損傷を、材料・構造・線源・照射条件（温度、照射量、照射線率等）の観点から研究してきた。ここでは平成 19、20 年度に得られた研究成果の中で、GaAlAs 系 LED（発光ダイオード）の放射線損傷について、電気的・結晶学的特性の劣化における照射量（率）と、照射後の熱処理による回復機構を主に報告する。併せて、バイポーラ Si トランジスタの電子線照射損傷についても考察する。

（２） 実験

使用した GaAlAs 発光ダイオード (Light Emitting Diode、シャープ製の GL3UR44) は、660nm の発光波長を持っている。

この LED に日本原子力研究開発機構・高崎量子研究所の電子加速器とサイクロトロンで室温、無バイアスの条件で照射した。照射量は静止軌道 36000 km において 1 年間に被爆する線量を基準として 2-MeV の電子線を 1×10^{13} から 1×10^{15} e/cm²（と 70-MeV 陽子線では、 1×10^{12} p/cm²）選定した。また、LED やバイポーラデバイスの損傷機構として指摘されている照射線量率依存性 (ELDRS: Enhanced Low Dose Rate Sensitivity) の有無を調べるために、トータル照射量が 1×10^{15} e/cm² において、線量率を 4.68×10^{11} と 4.68×10^{12} e/cm²s の 2 種類で照射した。照射後に、電流－電圧、容量－電圧特性と 77 から 300 K の温度範囲で DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 測定を行った。電流－電圧、容量－電圧特性からは、ダイオードの ideality factor と不純物濃度及びその分布を算出した。併せて、照射後の熱処理による回復過程を調べるために、100 から 250℃ の範囲で、15 分間の等時熱処理を行い、それぞれの温度において、電流－電圧特性を測定し、アレニウスプロットから回復の活性化エネルギーを算出して、回復（と劣化）のメカニズムを考察した。

同様に、バイポーラ Si トランジスタについても、GaAlAs 発光ダイオードと同じ条件での電子線照射を実施して、電気的特性劣化の照射量と照射線量率依存性を調べた。

照射施設： AVF サイクロトロン、電子線加速器（高崎） 研究分野：半導体デバイス（照射効果）

(3) 実験結果と考察

電子線や陽子線を照射することによって、GaAlAs LED の電気的特性は劣化する。図 1 は、陽子線照射前後入力特性である。

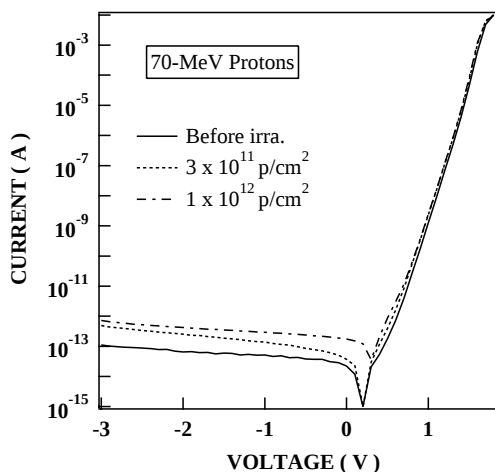


図 1 : 電流/電圧特性への損傷効果

図から分かるように、逆方向電流は、照射によって増加するが、順方向電流は高照射量では減少する。これは、基板抵抗の増加に起因している。同様の特性劣化は電子線照射後にも観測される。しかし、損傷の程度は、線源によって大きく異なる。損傷係数は、電子線に比べて、陽子線では約 3 桁程大きい。これは、線種の質量と、基板原子との衝突確率の違いに関係する。

図 2 は、陽子線照射後の容量－電圧特性と示したものである。

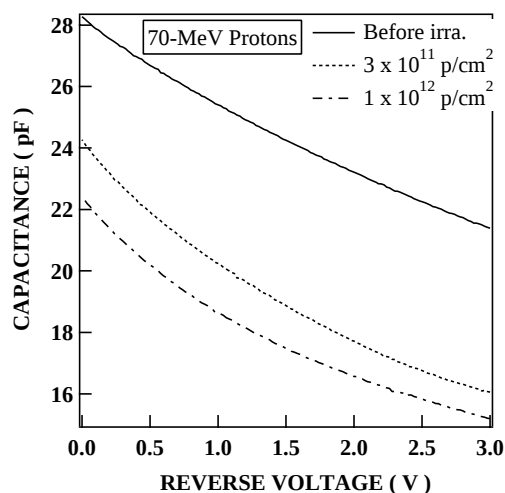


図 2 容量/電圧特性への照射の影響

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

図 3 は、照射後の D L T S 信号を示す。照射前に、GaAs 基板に既存の欠陥 (D X center) が存在しているが、これが照射量の増加と共に、大きくなっている。この格子欠陥によるキャリア捕獲によって図 2 に示すような容量の低下が起こるのである。

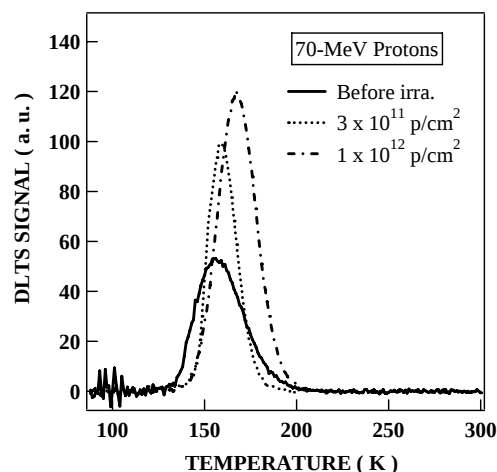


図 3 照射前後の D L T S 信号

図 4 は、トータルの電子線照射量を $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ と固定して、線量率を変化させた場合の電流/電圧特性を示している。これから分かるように、線量率が低い程、劣化が顕著であり、この結果から照射時における基板結晶の熱効果が考えられる。

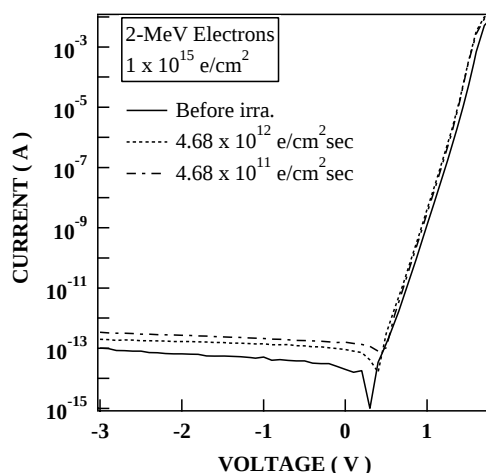


図 4 特性劣化に及ぼす線量率の効果

図 5 は、電流/電圧特性の熱処理による回復特性はアレニウスプロットしたもので、回復の活性化エネルギーは 0.29 eV と計算され、特性劣化が主に p n 接合の界面で発生していることが推測される。

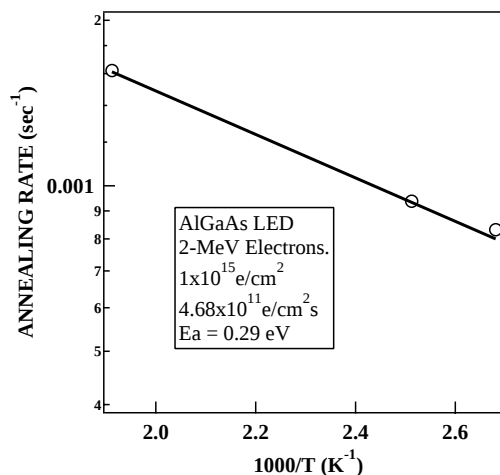


図5 熱処理による回復特性

また、通常のバイポーラ Si トランジスタの電子線損傷も、図4に示すような ELDRS 効果が観察される。

(4) 成果の公表

1. J. M. Rafi, E. Simoen, K. Hayama, H. Ohyama, F. Campabadal, A. Mercha, E. Simoen, C. Claeys, "Electrical stress on irradiated thin gate oxide partially depleted SOI nMOSFETs", Microelectron. Engineering, **84**, pp. 2081-2084 (2007).
2. K. Hayama, H. Ohyama, K. Takakura, M. Yoneoka, J. M. Rafi, A. Mercha, E. Simoen, C. Claeys, "Dose rate dependence of the back gate degradation in thin gate oxide PD-SOI MOSFETs by 2-MeV electron irradiation", Microelectron. Engineering, **84**, pp. 2125-2128 (2007).
3. H. Ohyama, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, S. Kuboyama, E. Simoen, C. Claeys, C. Kamezawa, "Performance degradation mechanism of irradiated GaAlAs LED", Physica B, **401-402**, pp. 33-36 (2007).
4. H. Ohyama, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, S. Kuboyama, C. Kamezawa, E. Simoen, C. Claeys, "Effects of gate interface on performance degradation of irradiated SiC-MESFET", Physica B, **401-402**, pp. 37-40 (2007).
5. K. Hayama, H. Ohyama, K. Takakura, S. Kuboyama, C. Kamezawa, E. Simoen, C. Claeys, "Dose rate dependence of

radiation-induced lattice defect and property degradation in npn Si bipolar transistors by 2-MeV electron irradiation", Physica B, **401-402**, pp. 469-472 (2007).

6. C. Londos, A. Andrianakis, D. Aliprantis, H. Ohyama, "IR studies of oxygen-vacancy defects in electron irradiated Ge-doped Si", Physica B, **401-402**, pp. 487-490 (2007).

7. H. Ohyama, K. Takakura, T. Nagano, M. Hanada, S. Kuboyama, E. Simoen, C. Claeys, "Degradation and their recovery behavior of irradiated GaAlAs LEDs", Solid State Phenomena, **131-133**, pp. 119-124 (2008).

8. K. Hayama, H. Ohyama, K. Takakura, K. Shigaki, T. kudou, S. Kuboyama, C. Kamezawa, E. Simoen, C. Claeys, "Carrier lifetime analysis in thin gate oxide FD-SOI n-MOSFETs by gate induced drain current transients, Journal of Materials Science. **19**, pp. 161-165 (2008).

9. H. Ohyama, K. Takakura, K. Shigaki, T. kudou, M. Arai, S. Kuboyama, C. Kamezawa, "Degradation of SiC-MESFET", Journal of Materials Science. **19**, pp. 175-178 (2008).

10. H. Ohyama, K. Takakura, K. Shigaki, T. kudou, S. Kuboyama, C. Kamezawa, E. Simoen, C. Claeys, "Radiation damages of GaAlAs LEDs by 2-MeV electrons and 70-MeV protons", Journal of Materials Science. **19**, pp. 171-173 (2008).

量子ビーム照射による金属ガラス相の安定化および表面改質

Phase stabilization and surface modification of metallic glasses by quantum beam irradiation

東北大学金属材料研究所 永田 晋二、村山 勇樹、土屋 文、四竈 樹男

京都工芸繊維大学工芸学部 高廣 克己

若狭湾エネルギー研究センター 笹瀬 雅人

原子力機構 井上 愛知、山本 春也

1. はじめに

熔融した金属を急冷することで液体構造が凍結された非晶質金属を得ることができる[1]。このうち、とくに過冷却液体領域を持つもの、すなわち結晶化温度以下でガラス遷移を起こすものを金属ガラスと呼ぶ。Fe や Co 基合金を基にした非晶質材料はすぐれた軟磁気特性をもつことから磁性材料として広く実用化されている。一方、Zr や Al を中心とする3種類以上の元素を含む多元系非晶質合金である金属ガラスはとくに強度、耐食性にすぐれている点が注目され、ゴルフヘッドや精密機械部品などに取り入れられている。しかし、現在のところ良好な金属ガラス特性を得るためには、液体を高速度冷却する casting 法に頼るのが一般であり、金属ガラスの加工処理には格段の工夫が必要とされている。

量子ビーム、とくにイオンビームの局所的エネルギー付与による表面改質効果に着目すると、入射イオンと標的原子との核的および電子的衝突による金属ガラス相の構造変化はこれまでほとんど調べられておらず興味深い。また、イオン照射では非平衡状態で添加された元素の化学的効果と原子の強制的な混合過程が期待されることから、材料形成後の表面改質プロセスとしての応用が期待される。

われわれは、これまで急冷法によって作成したリボンおよび板状 Zr-NiAl-Cu 金属ガラス試料に対してイオン、電子線、ガンマ線、中性子線照射を施し、構造変化や機械的特性変化、あるいは加熱によって析出する初相を調べることで金属ガラス相の安定性に対する放射線の影響について検討を進めてきた。その結果、Zr 基合金への貴金属イオン注入後の加熱によって安定な非平衡相が析出することを見

出した[2, 3]ほか、原子炉環境下における機械的性質の変化に関する知見を得ている [4]。本研究では、金属ガラス合金へのイオンおよびガンマ線による、構造・微細組織・組成変化や、相安定性に与える影響を調べ、元素添加、核的衝突、電子励起効果による構造変化および機械的性質への影響を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法

本研究では、試料として Zr, Ni, Al, Cu からなる Zr 基合金を用いた。バルク材としては急冷法で作成した $Zr_{55}Ni_5Al_{10}Cu_{30}$ の組成を持つ結晶合金と金属ガラスを、薄膜材料としては、 $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{17.5}Al_{7.5}$ 合金をターゲット材として Ar ガスをを用いた RF マグネトロンスパッタリングによって Si および岩塩基板上に数百 nm の膜厚で作成したものを準備した。イオン注入は Mg, P, Ag, Au イオンを 200 -1000 keV のエネルギーに加速し、最大 8×10^{20} ions/m² まで注入した。イオン注入時の試料は試料背面からの水冷却により 320 K 以下に保った。結晶構造および組織を調べるためには、X線回折 (XRD) 実験および走査および透過電子顕微鏡観察 (SEM, TEM) をい、ラザフォード後方散乱法 (RBS) で注入表面における深さ方向の元素濃度分布を測定した。イオン注入による電子状態の変化を調べるためには光電子分光分析 (XPS) を行った。さらにナノインデントを用いた微小押し込み試験によって機械的性質への影響についても検討した。とくにイオン照射、ガンマ線照射およびイオンビーム実験には日本原子力研究所高崎研究所のイオン照射研究施設を利用した。

3. ZrNiAlCu 結晶および非晶質バルク合金へのイオン照射による構造変化

Fig. 1 に ZrNiAlCu 金属ガラスおよび結晶合金に室温で 500 keV Au⁺ イオンを注入した場合の X 線回折パターンの変化を示す。一般に純金属、合金へのイオン照射で非晶質構造が得られることはまれであるが、ZrNiAlCu 結晶合金に対する貴金属イオン注入では、 $10^{20}/\text{m}^2$ 程度の注入量で回折ピーク強度が減少しブロードなパターンが現れ、表面非晶質化が起こっていることがわかる (Fig. 1(c), (d))。イオン注入ではピコ秒のオーダーで高密度のエネルギー付与による局所的な熔融領域の形成が予想されることから、この熔融状態がガラス形成能の高い ZrNiAlCu 合金に対し十分な速さで冷却されたことと同等であると考えられる。一方、非晶質合金ではイオン注入前後の X 線回折パターンに変化はなく (Fig. 1(a), (b))、長周期構造に大きな影響はないようにみられる。さらに透過電子顕微鏡観察をおこない局所構造を観察すると、Fig. 2 に示すように、未照射では非晶質特有のメイズパターンが観察されるが、 $10^{19}/\text{m}^2$ 程度の注入量で数十 nm 程度のナノ結晶が現れていることが確認された。RBS により注入元素の深さ方向の濃度分布を測定したところ、Au, Ag, Cu などの貴金属元素はほぼイオンの飛程の終端 (最大 200nm) で捕捉され、室温ではほとんど拡散しないことがわかって [3]。結合状態を調べるために XPS 分析を行った結果、Fig. 3 に示すように注入 Au 原子はバルク Au に比べ価電子帯の Au5d 分裂幅が 2.7 eV から 1.5 eV へと小さくなっていることが確認された。また、Fig. 4 に示すように Au4f 電子の結合エネルギーの増加が認められた。Zr および Cu バルク金属中に注入された Au と比較した結果、注入された Au は試料の主要元素である Zr と強く結びついていることが示唆される。Zr と Au とのあいだには多くの金属間化合物が形成されることが知られているが、本研究では現在のところ構造の同定には至っていない。Ag イオン注入でも価電子帯 Ag4d の分裂幅の縮小がみられるが、Au にくらべ Zr や Cu との結合は弱く、Ag クラスターを形成している可能性も考えられる。

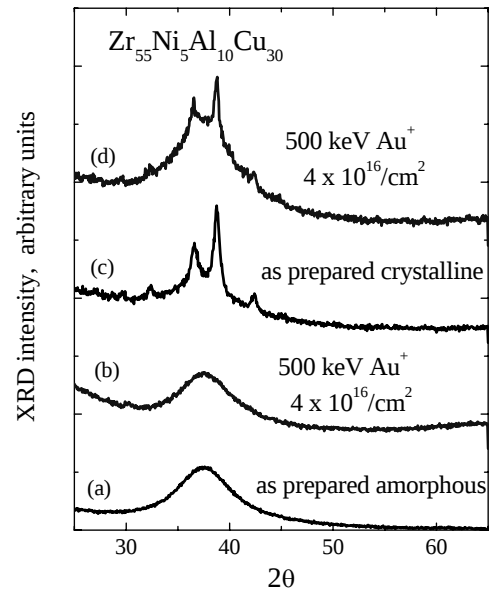


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the partially amorphous $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ alloy for the as prepared state (a), implanted with Au ions to a fluence of $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (b), a partly crystalline $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ alloy plate for the as prepared state (c), implanted with Au ions to a fluence of $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (d).

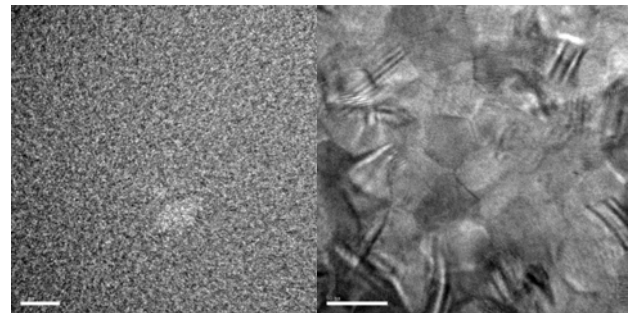


Fig. 2. TEM bright filed images of an un-implanted area (left) and implanted by 500 keV Au ions to a fluence of $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (right).

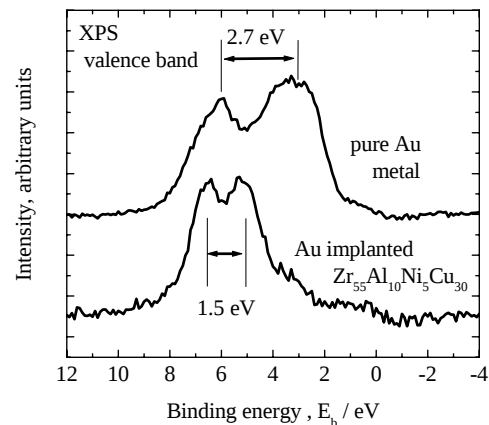


Fig. 3. XPS valence-band spectrum obtained by subtracting the spectrum of the un-implanted $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloy from the implanted one as shown in Fig. 4, in comparison with the pure Au metal.

4. ZrNiAlCu 非晶質薄膜へのイオン照射による構造変化

室温で作成した ZrNiAlCu 薄膜は X 線回折ではバルク材と同様なブロードピークを示すが、SEM による断面観察では Fig. 5 に示されるような柱状組織が確認された。試料面に垂直方向から Ag イオンを $1 \times 10^{20}/\text{m}^2$ 注入すると一様なコントラストとなり、より微細な組織へと変化する様子が見られるとともに、照射による膜厚の減少が認められる。金属ガラスが自由体積を持つことを考慮すると、イオン照射による膜厚の減少は自由体積の減少すなわち密度の増加に対応すると考えられる。二体衝突によるモンテカルロ計算によれば、薄膜構成原子と基板原子との双方で原子の混合が起こることが予想されるが、RBS 分析を行った結果、Si 基板の場合には Si 原子の薄膜合金への流入はほとんどみられず、Zr, Ni, Cu などの薄膜構成原子は反跳によって基板方向への混合が起きていることがわかった。

薄膜試料の TEM 像と回折像を Fig. 5 に示す。明視野像のコントラストはスパッタ試料に特有な柱状構造を示し、回折像ではハローパターンが観察された。また高分解能像ではバルク試料と同様なメイズパターンが見られた。イオン照射を行うとこれらの柱状領域のなかに点状の黒いコントラストがあらわれ、照射量が増えるとともに大きさおよび数が増加する。高分解能電子顕微鏡観察ではメイズパターンのなかに格子縞が現れており、非晶質相から微細な結晶相がランダムに析出している様子が見られた。回折像にはデバイリングが見られ、Bi 照射の場合にはスポットが観察された。カメラ長と電子波長を用いた回折パターンの解析から、析出物は fcc-Zr₂Cu であると同定される。析出相はイオン種によらず、熱平衡相である bct-Zr₂Cu および fcc-Zr₂Ni、Zr₆Al₂Ni は見られなかった。なお、イオン照射量の増加にともなう構造変化の傾向は、核的衝突によるはじき出し効果に起因していることを示している。また、ナノインデントを用いた微小押し込み試験では、イオン照射量とともに硬さとヤング率が増加する結果がえられた。ナノ結晶の析出によるせん断変形への抵抗と非晶質層の構造緩和が機械的特性変化として現れていると予想される。

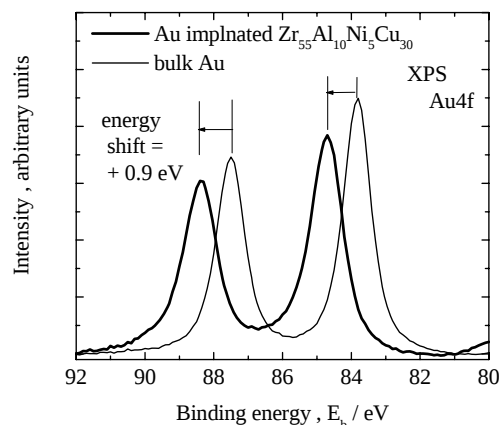


Fig.4. XPS Au 4f spectra for ion implanted Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ alloy and a bulk Au plate.

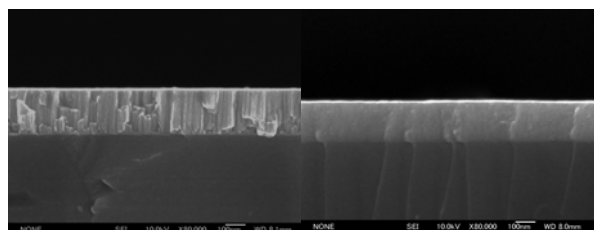


Fig.5. Cross-sectional SEM images from a thin Zr-Al-Ni-Cu film on Si wafer prepared by RF magnetron sputtering. (left) as prepared (right) 1 MeV Ag 1×10^{20} ion/ m^2 implanted.

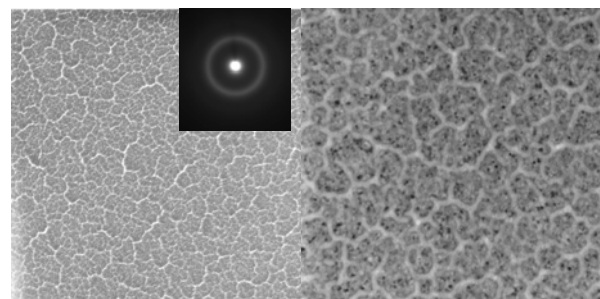


Fig.6. Bright-field TEM images obtained from as prepared Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ film prepared by sputtering(left), and irradiated by 1×10^{16} Mg ions/ cm^2 (right).

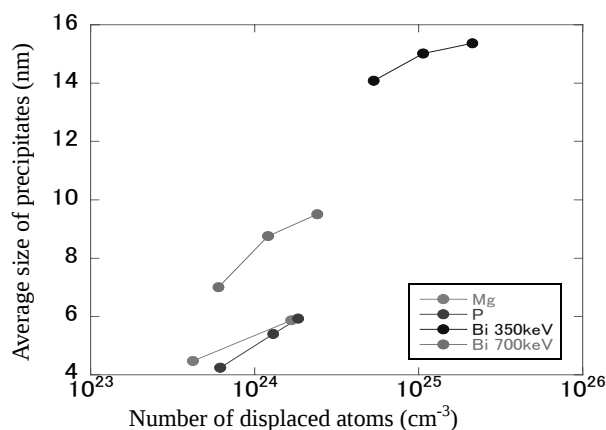


Fig. 7.. Diameter of precipitates plotted as a function of the ion induced displacement calculated by SRIM..

最後に、中性子およびガンマ線による構造変化との関連について簡単に述べる。原子炉照射による高速中性子束 $2 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ までの照射をおこなった結果、500 K以下の照射温度では金属ガラスの機械的特性に変化は見られないが、570 K以上の照射温度になると、結晶化温度が低下し、ビッカース硬さおよびヤング率の増加が観測される。このような脆化現象は照射初期にはじまるが、中性子線照射量の増加に伴う著しい劣化は起こらないことが明らかとなった。一般の結晶金属ではガンマ線照射による大きな変化は期待されないが、金属ガラス試料の温度に対する電気伝導度曲線にはガラス転移および結晶化に対応すると考えられる温度で折れ曲がりが見られた。ガラス転移によると思われる変曲点の温度は照射量とともに減少する傾向がみられ、ガンマ線照射により過冷却液体領域が広がることを示唆する結果が得られた。ここでみられる金属ガラス状態の安定性増加が、自由体積の増大によるものかあるいはナノ結晶相の析出によるものかについて、引き続き検討を行う予定である。

5. まとめ

ZrNiAlCu 金属ガラスへのイオン注入では、X線で見られる長周期構造に変化はないものの、熱平衡状態では得られない微結晶や析出物が形成され、加熱による結晶化が起こりにくくなる結果が得られた。すなわち、イオン照射が金属ガラス表面の安定性を高める技術として十分なポテンシャルを持つことが明らかになった。注入元素と金属ガラス構成元素との結合状態もガラス安定性に寄与すると考えられるが、本研究で用いた、P, Cu, Ag, Au, Bi イオンで得られる主な析出相はいずれのばあいも fcc-Zr₂Cu であり、イオン種の違いよりもむしろ局所的な原子衝突効果が構造変化に大きな役割を果たしていることを示している。イオン照射にともなう硬さの増加はナノ結晶の分散によるものと解釈することができるが、ガンマ線照射においても過冷却液体領域が広がる結果が得られており、金属ガラス最大の構造的長所とされる自由体積との関係について今後検討を進める必要がある。

謝辞

本研究を2年間遂行するにあたり多大な協力をいただきました、東京大学原子力研究総合センター・大学開放研究室、日本原子力研究所高崎研究所および東北大学金属ガラス総合研究センターの関係各位に感謝いたします。

参考文献

- [1] W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, *Nature*, 187 (1960) 869.
- [2] 東誠二郎、室岡和樹、永田晋二、四竈樹男、藤健太郎、土屋文、“Zr 基金属ガラスの放射線照射効果”，粉体および粉末冶金 53 (2006) 85-89.
- [3] S. Nagata, S. Higashi, K. Takahiro, B. Tsuchiya, K. Toh, T. Shikama, K. Kawatusra, “Ion irradiation effects on amorphization and thermal crystallization in Zr-Al-Ni-Cu alloys”, *Nuclear Instr. and Meth. B* 257 (2007) 420.
- [4] 室岡和樹、土屋文、永田晋二、藤健太郎、四竈樹男、“Zr 基アモルファス合金における中性子照射誘起欠陥”，*まてりあ* 44 (2005) 1003.

成果の公表

[学会発表]

- (1) 永田、土屋、四竈、井上、山本 “ZrNiAlCu 合金のイオンミキシング効果” 日本金属学会秋期大会 2007 年 9 月、岐阜市
- (2) S. Nagata, M. Sasase, K. Takahiro, B. Tsuchiya, A. Inouye, S. Yamamoto, T. Shikama, “Structural modification of Zr-Al-Ni-Cu metallic glasses by ion irradiation”, 16th International Conference on Ion Beam Materials Modification, 2008, September, Germany.
- (3) 村山、永田、土屋、四竈、井上、山本 “Zr 基金属ガラスのイオン照射による構造変化と機械的特性の変化” 日本金属学会秋期大会、2008 年 9 月、熊本市

[学術論文]

- (1) S. Nagata, M. Sasase, K. Takahiro, B. Tsuchiya, A. Inouye, S. Yamamoto, T. Shikama, “Ion induced structural modification and nano-crystalline formation of Zr-Al-Ni-Cu metallic glasses”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 267, (2009)1514.

「電子機能材料への量子線照射による特性変化の評価」

Estimation of characteristic change in electronic functional materials
due to quantum beam irradiation

東京大学 大学院工学系研究科原子力国際専攻 寺井隆幸、鈴木晶大、久保俊晴
国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 筑本知子

目的・背景

超伝導現象はゼロ電気抵抗や完全反磁性等により特徴付けられ、電流輸送用の線材および情報処理用デバイスなどへの応用が期待されるため、活発に研究が進められている。特に 1986 年に銅酸化物高温超伝導体が発見されたことにより、液体窒素温度の 77K で超伝導現象が利用できるようになった。銅酸化物超伝導体等の技術応用される超伝導体は、Fig. 1 に示すように、磁場中で輸送電流が流れると、超伝導体中の量子化された磁束にローレンツ力が働く。この量子化磁束の運動により超伝導電流が破壊されてしまうため、欠陥などの常伝導領域からもたらされるピンニング力とローレンツ力が釣り合う必要がある。この磁束ピンニング現象において、低温では静止していた量子化磁束は高温では熱エネルギーにより力の釣り合いが破れて一斉に動いてしまい、超伝導臨界電流密度 J_c が大きく低下するという問題がある。よって、強いピンニング力を持つピンニングセンターを超伝導体中に多数導入することが必要となる。

本研究では、ピンニングセンターの導入方法として量子線照射に着目し、研究を継続して行っている。量子線照射は、製作過程によらず、照射条件を変化させることで超伝導体内のピンニングセンターの形状および密度を制御できる利点がある。特に、重イオン照射実験では、以下のことが明らかとなっている。入射イオンがターゲット材料の単位長さあたりに電子励起等で与えるエネルギーを示す電子的阻止能 S_e [keV/nm] が大きいほど、中心にアモルファス構造を持つ円柱状欠陥の直径が大きくなり、ピンニング力が増大する[1]。照射フルエンスを最適値より過剰にすると、照射欠陥が超伝導体の超伝導性を劣化させてしまうが、熱アニールにより回復する[2]。平成 17 年度から 19 年度にかけて YBCO 超伝導線材に対して行った実験では、まず、照射フルエンス、イオン種を変え、重イオン照射および照射後アニール実験を行い、超伝導特性の変化を磁化によって評価し、

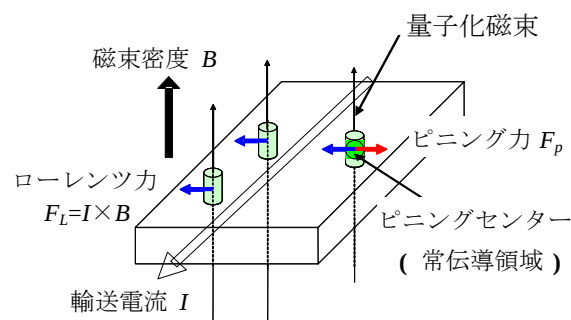


Fig. 1 第 2 種超伝導体の混合状態

試料の特性向上条件を調べた[3]。次に、実際に超伝導線材として使用する場合を考え、輸送電流を直接測定し、 J_c を調べる実験を行った。また、種々の角度から磁場が印加される可能性のあることを考慮して、試料の全ての角度から磁場をかけ、重イオン照射の前後で J_c を調べた。その結果、超伝導層の厚さおよび重イオン照射時の S_e に依存して、 J_c の磁場角度依存性に変化が見られた。そこで、20 年度はさらに実験を重ね、重イオン照射が YBCO 超伝導線材の輸送臨界電流密度 J_c の磁場依存性に及ぼす影響を、イオンフルエンス、 S_e 、超伝導層の厚さを制御し、詳細に調べることで、実用的なデータを取得することを目的として研究を行った。さらに YBCO 線材より高い J_c を有する可能性があり、超伝導線材として注目されている GdBCO 線材に対しても同様の研究を行った。

実験方法

①高エネルギー重イオン照射実験

試料は昨年度に引続き(財)国際超電導産業技術研究センター超伝導工学研究所において PLD(Pulsed Laser Deposition)法により作製された、YBCO 超伝導線材と GdBCO 超伝導線材を用いた。これらの線材は層状の結晶構造を有する高温超伝導体の層に垂直な c 軸方向の配向性の良い実用的な超伝導線材である。照射試料は 2 mm×5 mm 程度に切出し、重イオ

ン照射部位のみ Ag 保護層をケミカルエッチングにより除去した。試料の図を Fig. 2 に示す。高エネルギー重イオン照射には、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の AVF サイクロトロンを用いた。試料は鉛製のサンプルホルダに固定し、超伝導層の c 軸に対して平行に Ag 面側から照射した。照射フルエンスは $2.5 \times 10^{11} \sim 1.0 \times 10^{12}$ [ions/cm²] の範囲で行った。照射イオン種は、これまでの実験から J_c の特性向上が期待できる 450MeV の Xe²³⁺ を選択し、入射イオンの超伝導層での S_e は、2.5 μm , 5.0 μm , 7.5 μm , 10.0 μm の銀箔を入射イオンと照射試料の間に挟むことで調節した。YBCO 線材に導入される円柱状欠陥の直径は、電子的阻止能から過去の実験データを用いることで評価した[1]。Ag 箔の厚さと YBCO 超伝導体中の円柱状欠陥の直径の相関を Table 1 に示す。

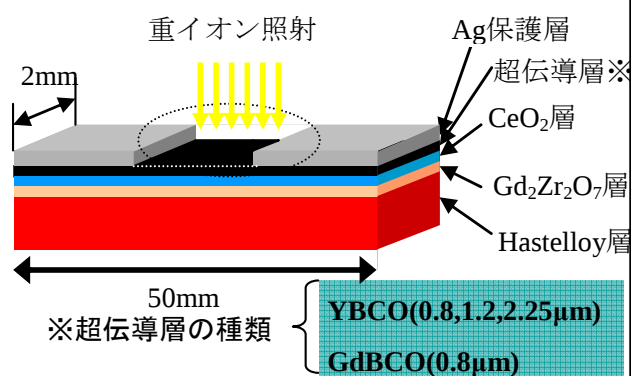


Fig. 2 作製した照射試料

Table 1 Ag 箔の厚さと YBCO 超伝導体中の円柱状欠陥の直径との相関

超伝導中の深さ Ag 箔の厚さ [μm]	[um]	表面	0.8	1.2	2.25
2.5		9.0nm	8.9nm	8.8nm	8.6nm
5.0		8.1nm	8.0nm	7.9nm	7.2nm
7.5		7.0nm	6.5nm	6.2nm	5.5nm
10.0		4.5nm	3.7nm	3.1nm	2.0nm

②輸送臨界電流密度 J_c の磁場強度依存性、磁場角度依存性の測定

輸送臨界電流 I_c の測定には、磁場強度 B 、試料に対する磁場角度 θ を自由に設定することができる超電導工学研究所内の I_c - B - θ 特性装置を用いた。 I_c - B - θ 特性装置では電流・電圧端子を直接試料に接合させることで輸送電流の測定を可能にし、外部のモーターで磁場中にある試料を回転させることで磁場角度依存性をみることができる。本研究では測定

温度を液体 N₂ の沸点温度の 77~78 K に固定し、磁場を 1, 3 T にそれぞれ固定した時の J_c の磁場角度依存性および J_c の磁場強度依存性を 0.01~7 T の範囲で測定した。また、輸送電流密度と磁化から導出した臨界電流密度を比較するために、同試料に対して PPMS 装置(Physical Properties Measurement System)を用いて磁化ヒステリシス曲線を測定した。各外部磁場におけるヒステリシス曲線の幅 ΔM から拡張 Bean モデル[4]を用いて、外部磁場に対応する臨界電流密度 J_c を算出した。なお、以後磁場角度の定義は、超伝導層の c 軸に対して平行な方向（重イオン照射と平行な方向）にかかる磁場の方向を 0° とする。

研究成果

①輸送電流測定と磁化測定の関係

Fig. 3 にフルエンス 2.5×10^{11} [ions/cm²]、Ag 箔 7.5 μm の条件で照射した膜厚 0.8 μm の YBCO 線材に関して、輸送臨界電流密度と磁化測定より算出した臨界電流密度を比較したグラフを示す。磁化測定より算出した臨界電流密度の値の方が、輸送臨界電流密度の値より大きいことが分かる。これは結晶粒界の弱結合部分が輸送電流経路の妨げになっていることを示している。よって、c 軸配向性の良い超伝導線材においても、実用上の観点からは、磁化測定の他に、輸送臨界電流密度を評価する必要があることが示された。

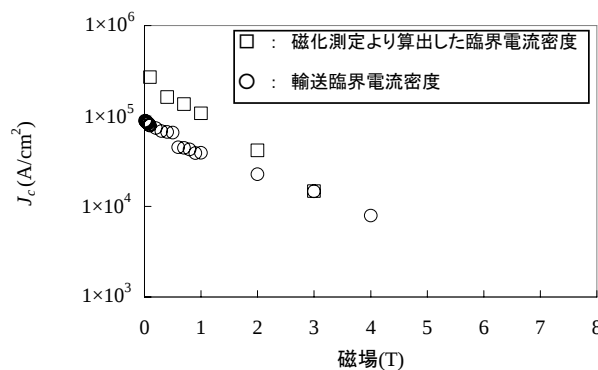


Fig. 3 輸送臨界電流密度と磁化測定より算出した臨界電流密度との比較

②臨界電流密度 J_c の磁場強度依存性

Fig. 4 に超伝導層の厚さ 0.8 μm 、2.25 μm の YBCO 線材の臨界電流密度 J_c の磁場強度依存性を示す。磁場角度は重イオン照射と平行の 0° である。本研究では 2.5×10^{11} , 5.0×10^{11} , 7.5×10^{11} , 1.0×10^{12} [ions/cm²] のフルエンスで照射しており、円柱状欠陥の密度と量子化磁束の密度が等しくなるマッチング磁場 B_ϕ は 5, 10, 15, 20 T である。実際には量子化磁束が三角格子の最密構造をとる場合、量子化磁束の 3 倍程度

の密度の円柱状欠陥数が最適な条件となるので、照射フルエンスごとの最適磁場は 1.7, 3.3, 5.0, 6.7 T 程度である。そこで、まず Fig. 4 の□, ■で示した 2.5×10^{11} [ions/cm²] のフルエンスで重イオン照射した試料と、○, ●で示した重イオン照射する前の試料の J_c の磁場強度依存性を比較する。照射後の試料において、磁場の増加に対して J_c が低下し始める点が高磁場側にシフトしており、1~2 T 付近あたりで急激に J_c が低下している。この磁場は予想される最適磁場とほぼ等しいことから、c 軸方向に導入した円柱状欠陥のほぼ全てがピンングセンターとして機能していることが分かった。

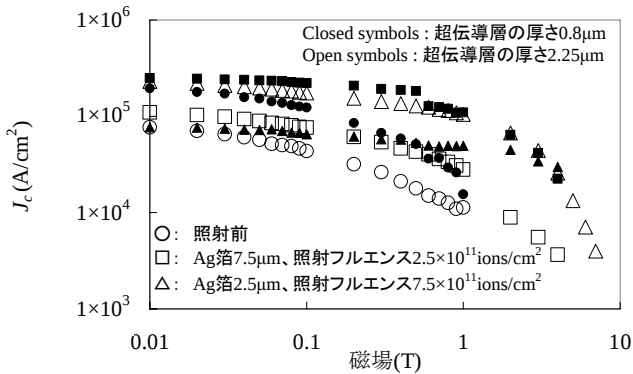


Fig. 4 YBCO 線材の J_c の磁場強度性(磁場角度: 0°)

次に、Fig. 4 の△, ▲で示した 7.5×10^{11} [ions/cm²] のフルエンスで重イオン照射した結果から、高フルエンスで重イオン照射した試料は、磁場の増加に対して J_c が低下し始める点のさらに高磁場側にシフトしていることが分かるが、 J_c が低下し始める磁場は予想される最適磁場の 5 T より低磁場であった。これは、円柱状欠陥同士の密度が増え、重なってしまう欠陥が増えたことに加え、過剰に欠陥を導入したことで超伝導部分の損傷が大きくなり、超伝導特性が低下したことが原因として考えられる。

以上から、輸送臨界電流密度に関しても、これまでに磁化測定から得られた結果と同様の磁場強度依存性を示すことが明らかとなった。

③臨界電流密度 J_c の磁場角度依存性

Fig. 5 に超伝導層の厚さ 0.8 μm、2.25 μm の YBCO 線材の臨界電流密度 J_c の磁場角度依存性を示す。

○印の重イオン照射前の磁場角度依存性から、角度 90°付近で J_c が急激に向上するが、そのピーク値は重イオン照射により低下することが分かる。角度 90°付近で J_c が急激に向上するのは YBCO の層状構造によるものであり、絶縁層に量子化磁束がトラップされることによる。また、重イオン照射でその J_c が低下したのは、円柱状欠陥が導入されることによ

り、磁束が動きやすくなったことが原因として考えられる。このことから、磁場が超伝導層に平行に印加される場合は重イオン照射は有効でないことが示された。

次に、□, ■で示した Ag 箔 7.5 μm、照射フルエンス 2.5×10^{11} [ions/cm²] の条件で照射したグラフを比較すると、超伝導層の厚さが 0.8 μm の時は J_c が向上したのに対し、超伝導層の厚さが 2.25 μm の時は 1, 3 T 両磁場下で J_c の向上があまり見られなかった。これは、超伝導層の厚さが 2.25 μm の時は、超伝導の相間の長さであるコヒーレンス長 $\times 2$ (7.6 nm) と比較して、Table 1 に示すように円柱状欠陥の直径が小さかったため、ピンングセンターとしてあまり機能していなかったことが原因として考えられる。

△, ▲で示した Ag 箔 2.5 μm、照射フルエンス 7.5×10^{11} [ions/cm²] の条件で照射したグラフを比較すると、超伝導層が 2.25 μm と厚い方が 0°での J_c の向上の割合が大きい。また、磁場角度が 0°から 90°になる際の J_c の低下が大きいことが分かる。超伝導層が厚い場合に 0°での J_c が大きいのは、超伝導層に均一な直径の円柱状欠陥が導入される場合、超伝導層が厚い方が円柱状欠陥の体積が増えるため、それによってピンング力が増すことが原因だと考えられる。

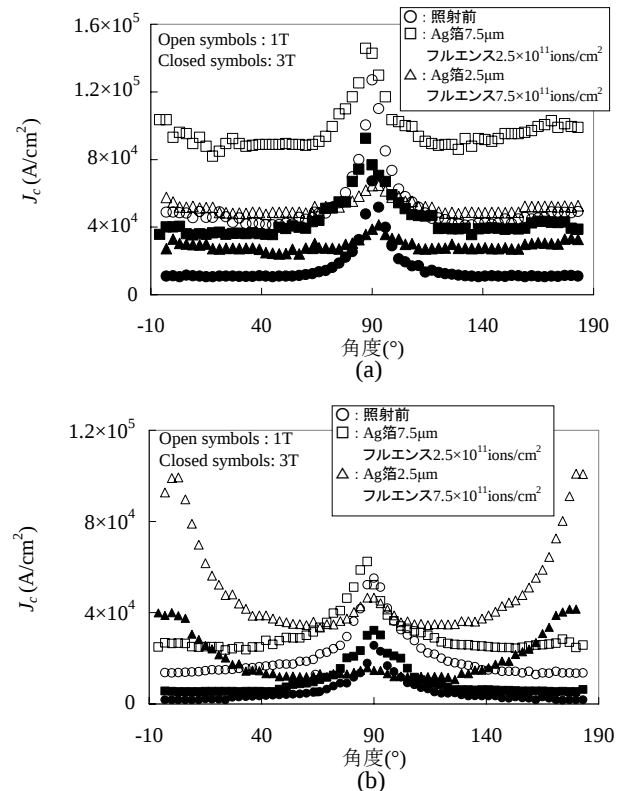


Fig. 5 YBCO 線材の J_c の磁場角度依存性
(a)超伝導層 0.8 μm (b)超伝導層 2.25 μm

また、超伝導層が厚い場合に角度による J_c の低下が大きいのは、磁束が斜めに印加された場合に、超伝導層中で磁束が変位する箇所が増大し、ピンング力が弱まること等が考えられる。

以上のことから、重イオン照射により円柱状の欠陥が超伝導層に垂直に導入される場合、磁場が円柱状欠陥と平行に印加される場合は超伝導層が厚いほどピンング力は強くなり、重イオン照射が J_c の向上に有効であるが、磁場の印加方向と円柱状欠陥に角度が存在する場合には、超伝導層が薄い方が重イオン照射が有効であることが明らかとなった。

④GdBCO 線材への重イオン照射

Fig. 6 に超伝導層の厚さ $0.8\ \mu\text{m}$ の GdBCO 線材の臨界電流密度 J_c の磁場角度依存性を示す。YBCO 線材と同様に、重イオン照射によって、角度 0° 近傍の J_c が向上することが示された。また、Ag 箔が $5\ \mu\text{m}$ の時は、重イオン照射によって超伝導電流が消失したことから、GdBCO 線材は重イオン照射による円柱状欠陥径が YBCO 線材と比較して広がりやすいことが示唆された。

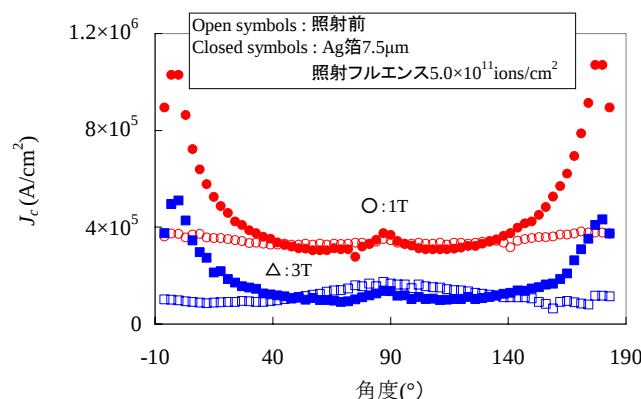


Fig. 6 GdBCO 線材の J_c の磁場角度依存性

参考文献

- [1] Y.Zhu et al., Phys. Rev. B 48 (1993) 6436.
- [2] T.Terai et al., Physica C 282-287 (1997) 2285.
- [3] K.Nakashima et al., Physica C 463-465 (2007) 665.
- [4] E.M.Gyorgy et al., Appl.Phys.Lett.55 (1989) 283.

研究成果に対する評価

本研究成果は2008年10月27日から29日にかけて茨城県つくば市にて開催された超伝導の国際会議である International Symposium on Superconductivity 2008 (ISS2008)にてポスタ発表され、多くの国内、国外の研究者に発表を見ていただき、重イオン照射による超伝導線材の特性改良について、評価していただきました。

成果の公表

報告書

1. Fumiyasu Awai, Noriko Chikumoto, Akira Ibi, Seiki Miyata, Yutaka Yamada, Hiroshi Ushiki, Toshiharu Kubo, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, “Control of Superconducting Properties of Y and Gd Series Tapes due to High-energy Xe Ion Irradiation followed by Thermal Annealing”, JAEA-Review 2008-055 (2008) 144.

学会発表(国際学会)

1. Hiroshi Ushiki, Noriko Chikumoto, Takato Machi, Akira Ibi, Seiki Miyata, Yutaka Yamada, Toshiharu Kubo, Akihiro Suzuki, Takayuki Terai, “Effect of ion-irradiation on the magnetic field direction dependence of critical current of YBCO and GdBCO tapes prepared by PLD-method”, ISS2008 (Oct. 27 - 29, 2008 Tsukuba, Japan).

報告会

1. 久保俊晴, 中島一雄, 筑本知子, 鈴木晶大, 寺井隆幸, “量子ビーム照射による超伝導体の特性改良”, 弥生研究会：原子力専攻施設共同利用成果報告会, 2008年8月18日-19日 東海, 茨城.

強磁性体 Fe₃Si/半導体スピン注入界面の結晶構造および相互拡散挙動の解析

Structural Analysis and Interdiffusion at Spin Injection interface of Ferromagnetic

Fe₃Si/Semiconductors

京大 前田佳均, 上西隆文, 平岩佑介

Kyoto University Yoshihito Maeda, Takafumi Jonishi, Yusuke Hiraiwa

九大 安藤裕一郎, 佐道泰造

Kyushu University Yu-ichiro Ando, Taizoh Sadoh

(1)はじめに

鉄シリサイド・ホイスラー合金 Fe₂(YSi), (Y=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)は, 半導体への偏極スピン注入電極として理論と実験の両面から盛んに研究されている. そこで, 本研究では偏極スピン注入界面としてハーフホイスラ合金 Fe₃Si とフルホイスラー合金 Fe₂MnSi の Ge 上での分子線エピタキシャル (MBE)成長を行い, 界面スピン注入特性に大きく影響する結晶軸の配向性と界面での構成原子の相互拡散挙動, 界面構造の変化, 界面反応を主としてラザフォード後方散乱法(RBS)および軸イオンチャネリング測定を行って明らかにした.

(2)エピタキシャル成長界面での拡散挙動

Fe₃Si(111)/Ge(111)エピタキシャル界面を介した Fe, Si と Ge 原子の相互拡散による界面構造・組成の変化を明らかにするため, 界面にイオン注入によって活性ガス(Xe)マーカーを形成して, 高温での熱アニールによるマーカーの移動 (カーケンドル効果) を観察することで Fe, Si, Ge 原子の拡散流束および拡散経路を検討した. 試料に Xe⁺をイオン注入 (230keV, 10¹⁵cm⁻²)して, 界面より深い位置に Xe 分布を形成した. 赤外線ランプアニールを行った試料の Fe, Ge, Si および Xe 原子の深さ分布を 2MeV-⁴He⁺ RBS により測定した. イオン注入により Fe₃Si 層は非晶質化したが, イオンミキシングによる組成の変化は起こらなかった.

Fig.1 に(a)イオン注入後と(b)アニール(400°C, 30min)後の各原子の深さ分布を示す. アニール後, Fe 原子の Ge 基板側への拡散と Ge 原子の Fe₃Si 層への拡散が確認され, Si 原子はほとんど拡散していないことが分かった. アニール後の Fe と Ge 原子の Matano 界面がほぼ一致していることから, Fe と Ge の相互拡散を実証できた. またアニールにより Matano 界面は Ge 基板方向に 34nm 移動し, Ge 基板内にあった Xe マーカーも同じ方向に 40nm 移動した. これは, Ge 基板側から Fe₃Si 層への拡散流束がその逆方向より大きいことを示している. 次に, 各原子の相互拡散流束 $\tilde{J}_i$ と 3 元系相互拡散係数 $\tilde{D}$ を測定した各原子の深さ分布 $C_i(x)$ から以下の式(1)-(3)を用いて計算した.

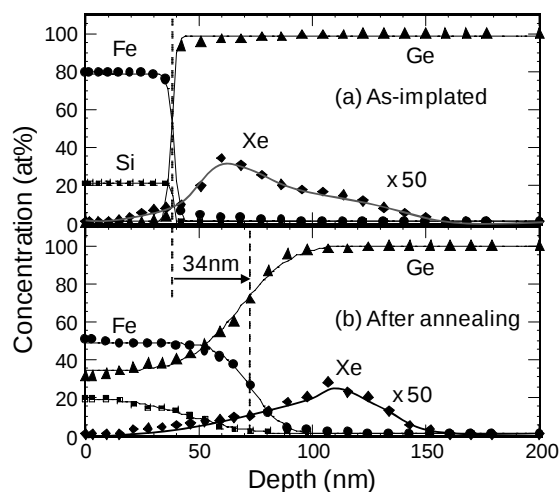


Fig.1 Depth profiles of Fe, Ge, Si and implanted Xe atoms in (a) as-implanted samples and (b) samples annealed at 400°C for 30min.

$$\tilde{J}_i(x) = \frac{1}{2t} \int_{C_i(-\infty)}^{C_i(x)} (x - x_0) dC_i \quad (1)$$

$$\tilde{J}_i(x) = -\tilde{D}_{i,Fe}^{\text{Si}} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial x} - \tilde{D}_{i,Ge}^{\text{Si}} \frac{\partial C_{Ge}}{\partial x} \quad (i=Fe, Ge) \quad (2)$$

$$\tilde{D} = \sqrt{(\tilde{D}_{FeFe}^{\text{Si}} - \tilde{D}_{GeGe}^{\text{Si}})^2 + 4\tilde{D}_{FeGe}^{\text{Si}}\tilde{D}_{GeFe}^{\text{Si}}} \quad (3)$$

Fig.2 に Fe₃Si/Ge 拡散対の組成の変化と拡散経路および代表的な組成で求めた 3 元系相互拡散係数 $\tilde{D}$ を示す. 本実験では, 拡散経路を決定するために 400°C よりも短時間で組成変化の大きい 450°C で試料をアニールした. Fe₃Si/Ge 拡散対では Si 濃度はほとんど変化せず, 主に Fe と Ge 原子の相互拡散により組成が変化し, FeSi と FeGe を結ぶ相平衡線上に近づくことが確認できた. さらに相平衡線での 3 元系相互拡散係数は他の組成に比べて 2 桁ほど小さいことが分かった. 以上の結果より, Fe₃Si/Ge

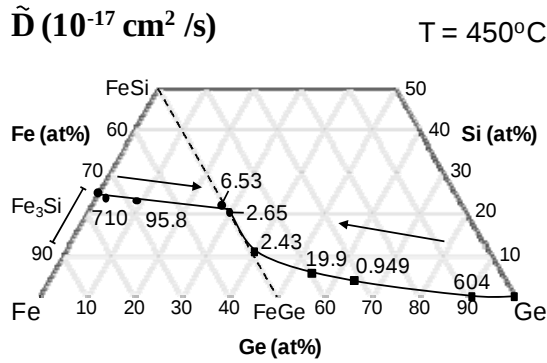


Fig. 2 Ternary interdiffusion coefficients and diffusion path in the isothermal section of the Fe-Ge-Si phase diagram at 450°C.

ヘテロ構造は Fe と Ge 原子の相互拡散により 2 相平衡 (FeGe+FeSi) した界面構造に最終的に変化することが明らかになった。この結果は、Fe と Ge の親和性が予想以上に大きく、安定なスピン注入界面を形成するためには Fe と Ge の相互拡散を防ぐべく低温での成長や素子作製が必要であることを示す重要な結果である。検討の結果、MBE 成長温度については 300°C 以下の低温 MBE の開発に繋がった。そしてフルホイスラー合金 Fe₂MnSi(111)/Ge(111) の高品質結晶成長に大きく寄与した。

(3) DO₃, L2₁ 規則格子の結晶軸配向性

L2₁-Fe₂MnSi 系はハーフメタリック性に優れており、Si への偏極スピン注入が報告されている先端材料として注目されている。われわれは上述した低温 MBE によって Fe₂MnSi(111)/Ge(111) の高品質結晶成長を可能にした。そこで本研究では、DO₃-F₃Si/Ge(111), L2₁-Fe₂MnSi/Ge(111) ヘテロエピタキシャル界面の軸配向性をイオンチャネリングで評価し、成長温度依存性、原子相互拡散による劣化、Mn 濃度依存性、低温チャネリング実験による静的原子変位について明らかにした。また、比較材料として Fig. 3 に示したようにサイト占有状況の全く異なる Fe₂CoSi/Ge(111) ヘテロ界面の評価を行い、L2₁ 格子内サイト占有特性と結晶軸配向性への影響を調べた。

成長温度：200°C 以下で行う低温分子線エピタキシャル(MBE)成長によって Ge(111) 清浄面上に鉄シリサイド・ホイスラー合金薄膜 (～50nm 膜厚) を成長させた (Fig. 4)。MBE 成長中は RHEED 観察、成長後は XRD にてエピタキシャル成長を確認した。薄膜の軸配向性を最小収量: $\chi_{\min}$, 半値角 $\psi_{1/2}$ から評価するために、2MeV-⁴He⁺イオンを用いた 165° 後方散乱測定から得た Ge<111>軸チャネリングディ

DO₃ 規則格子の各サイトへの
Mn, Co 置換による L2₁ 規則格子の形成

Mn, Co は異なったサイトを置換する傾向

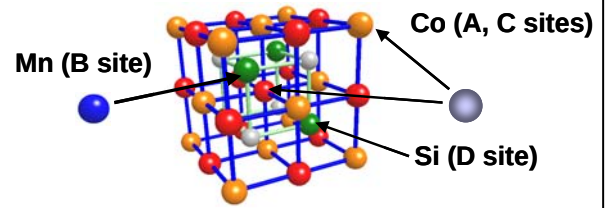


Fig. 3 ホイスラー合金の原子サイトと置換

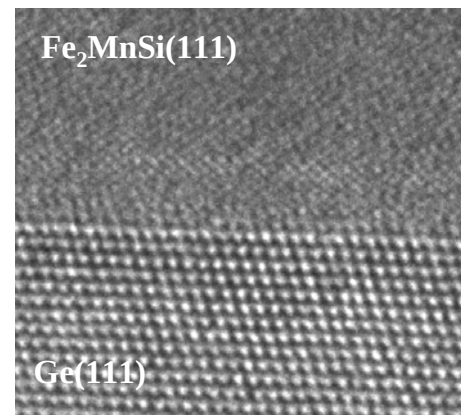


Fig. 4 HRTEM image of interface between Fe₂MnSi and Ge(111)

ップ曲線 $\chi(\theta)$ から、次の式を用いて $\chi_{\min}$ と $\psi_{1/2}$ を求めた。ここで、 $m=4$ とした。

$$\chi(\theta) = 1 - (1 - \chi_{\min}) \exp \left(- \ln 2 \left(\frac{\theta}{\psi_{1/2}} \right)^m \right)$$

表 1 にホイスラー合金 / Ge(111) ヘテロ界面で得られた $\chi_{\min}$, $\psi_{1/2}$, 平均原子変位: u_1 , Ge 基板との格子不整合率: δ , ホイスラー合金の格子定数: a , 置換型格子占有率: f を示す。 u_1 と f は以下の式から計算した。

$$u_1 (\text{nm}) = \frac{0.1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\left(\frac{d\psi_{1/2}}{126} \right)^4 + 4 \left(\frac{\chi_{\min}}{18.8Nd} \right)^2} - \left(\frac{d\psi_{1/2}}{126} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$f = \frac{1 - \chi_{\min}(Y)}{1 - \chi_{\min}}$$

ここで d は面間隔, N は原子密度, $\chi_{\min}(Y)$ は Mn, Co 原子の軸付近の最小収量である。

Fe₂CoSi/Ge(111) 界面の $\chi_{\min}$ と $\psi_{1/2}$ の大きさから評

表1 ヘテロ界面の軸配向性の測定結果

	Fe ₃ Si	Fe ₂ MnSi	Fe ₂ CoSi
$\chi_{\min}$	0.017	0.045	0.013
$\psi_{1/2}(\text{deg.})$	0.98	0.85	0.88
$u_1(\text{nm})$	0.0062	0.016	0.0082
$\delta/\text{Ge}(\%)$	-0.053	+0.265	-0.212
$a(\text{nm})$	0.5654	0.5672	0.5645
f	-	0.978	0.979

格子定数 Ge : $a=0.5657\text{nm}$

価して、軸配向性は Fe₂MnSi/Ge(111)に比較して非常に良好であることが明らかになった。Fe₂MnSi 界面の軸配向性は、格子不整合が大きいことに起因した Mn 原子変位による構造乱れによって支配されている。一方、正負の違いで格子不整合率のほぼ等しい Fe₂CoSi 界面では軸配向性は良好で、Co 原子変位が小さいという結果が得られた。非常に小さな格子不整合しかない DO₃-Fe₃Si /Ge(111)界面と比較すると、L₂₁ 合金薄膜の軸配向性はいずれも劣化しているが、置換型格子占有率 f が両者で同じ値であることなどから、L₂₁ 格子内の B サイトと(A, C)サイト占有特性の差、およびそれによる最近接原子間格子振動の平均振幅の大きさの違いが、これらヘテロ界面の軸配向性の違いを生み出していると推察される。スピン注入の観点からは B サイトが磁性に大きく寄与するために、B サイト置換型の Fe₂MnSi よりも(A, C)サイト置換型の Fe₂CoSi の方が軸配向性と原子変位が少なく好ましい事があきらかになった。以上の知見は、ホイスラー合金から半導体へのスピン注入を目的とした材料の選択に大きく貢献できると考えられる。

この他にも本研究の当初の目的ではないが、界面反応による(FeGe/FeSi/FeGe)層状構造の形成など強磁性体／電子相関物質のヘテロ接合への応用ができる興味深い結果が得られており、また、本実験データには未解析なものがあり、今後解析を進めてその成果を学会発表や学術論文誌に公表する計画である。

(4) 成果の公表

1. 前田佳均, 池田達哉, 鳴海一雅, 高橋康之, 安藤裕一郎, 浜屋宏平, 佐道泰造, 宮尾正信 :
イオンチャネリングによる L₂₁ ホイスラー合金 /Ge(111)ヘテロエピタキシャル界面の評価, 第4回高崎量子応用研究シンポジウム要旨集 (2009) p.177.
2. Y. Maeda, T. Sadoh, Y. Ando, K. Narumi ,
T, Jonishi and Y. Hiraiwa: Interdiffusion

behavior at spin-injection interfaces of ferromagnetic Fe₃Si/Semiconductor hetero-structures, JAEA-Review 2008-055 (2008) p. 143.

「高エネルギー中性子対応型電子式個人線量計の開発」

Development of electronic personal dosimeter for high energy neutrons

神戸大学 海事科学研究科

小田 啓二, 岩野 健介, 里藤 裕隆

(1) 緒言

近年、粒子加速器施設は、多くの国で建設・設計されており、医療研究や基礎科学研究、物性科学研究など、多岐に渡って使用されている。それら中性子源や照射施設において、約 100 MeV までの高エネルギー中性子の線量寄与が比較的大きいことが指摘されている。既存の線量計は、約 20 MeV までの中性子を測定範囲としているため、それ以上のエネルギーを有する中性子に対して、線量を過小評価してしまう恐れがある。本研究は、約 100 MeV までの高エネルギー中性子に対しても、十分な感度を有する直読式個人線量計の設計を目的としている。そのために、シリコン半導体検出器の特性を理論的、実験的に調査することで、エネルギー依存性の改善を試みた。

(2) 実験手順

現在、実用化されている種々の検出器の中から、作業者が装着する個人線量計への適用を考慮すると、検出器は (a) 小型・軽量、(b) 動作が安定している、(c) ガンマ線による影響が少ない (空乏層が薄い) などの条件を満たす必要がある。これらの条件より、部分空乏層型検出器 (有感面積 0.64 cm²、以下”PD 型”と称す) と全空乏層型検出器 (有感面積 0.25 cm²、以下”FD 型”と称す) を候補として実験に使用した。なお、検出器に印加する電圧とその時の空乏層厚さは、定格で、PD 型は 3 V において 50 μm、FD 型は 10 V において 20 μm と見積もられている。

中性子照射実験は、検出器前部に厚さ数 mm のポリエチレンラジエータを置いて行った。検出器で発生したパルスを前置増幅器 (ORTEC 142H) を通し、線形増幅器 (ORTEC 572) で増幅し、多重波高分析器 (Laboratory Equipment 製、2100C/MCA) に導き、波高分布として計測を行った。横軸を、²⁴¹Am のアルファ線とパルスジェネレータを用いて、チャンネル数からエネルギーに変換した。

(3) 数値計算

ポリエチレンとシリコンから成る単純な体系で、

垂直入射した中性子が弾性散乱によって陽子を発生させ、シリコンの有感層に入射したときに付与するエネルギーを求め、陽子数 (イベント) の付与エネルギー分布を次式で求めた。

$$P(E_d) = \frac{d}{dE_d} \left[N_H \cdot \sigma_{el} \int_0^{w_r} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\phi d\theta dz \right]$$

N_H はポリエチレン中の水素の原子密度、 σ_{el} は弾性散乱断面積、 $d\sigma/d\Omega$ は角度微分断面積、 ϕ は回転角、 θ は陽子の反跳角である。角度微分断面積は、評価済み核データ (ENDF/B-VI.8) を用いた。計算過程において、ラジエータ内での中性子の減弱やガンマ線の影響、ラジエータと検出器の間の空気層は無視した。用いた計算手法の妥当性を確認するために、一例として、5.0 MeV の中性子場において FD 型検出器で得られたパルス波高分布との比較を行った結果を図 1 に示す。間接電離放射線による検出器応答を予想するのに、最も効果的なモンテカルロシミュレーション PHITS を用いて計算した結果も同図中に点線で示す。

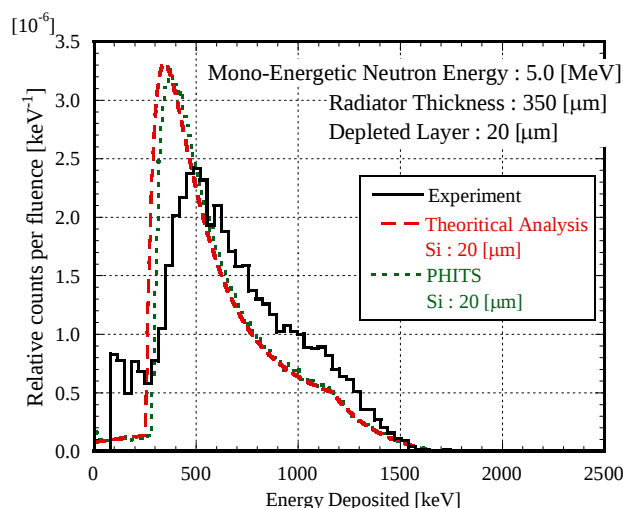


図 1 実験結果と計算結果の比較

図 1 の横軸は付与エネルギー、縦軸は単位付与エネルギー当たりのイベント数を検出器面積及び中性子フルエンスで規格化したカウント数を表している。実験結果 (実線) と計算結果 (破線) を比較すると、

両者の分布形状は、相対的に一致しているが、ピークの位置が約 100 keV 程ずれている。計測した波高分布の高エネルギー側へのシフトは、検出器内で 20 μm 以上の空乏層が形成されている、あるいはエネルギー校正の際、アルファ線と陽子の検出器出力を等しいと仮定したためではないかと考えられる。PHITS と計算結果を比較すると、分布の形状及びピーク位置が概ね一致し、計算手法の整合性を確認することができた。

以降、PHITS に比べて計算時間がはるかに短く、様々なパラメータを変更可能な数値計算を用いて検討を行った。

(4) TIARA における実験結果及び考察

FD型に 3 mm のポリエチレンラジエータを装着し、TIARA に設置されている AVF CYCLOTRON で発生した 65 MeV 準単色中性子の計測を行った。実験結果を図 2 に、同条件で計算した結果を図 3 に示す。

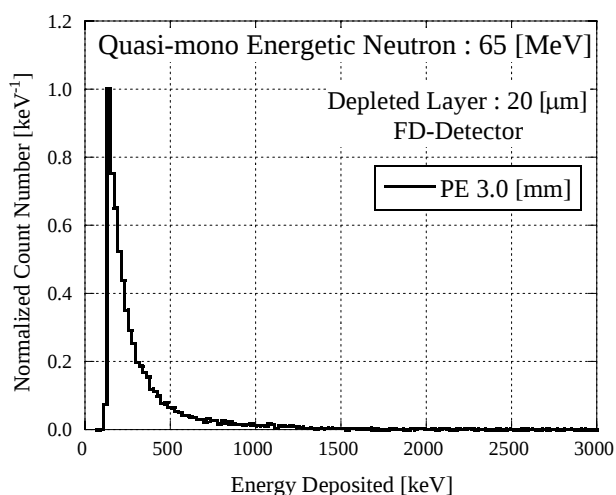


図2 65 MeV 中性子から得られたパルス波高分布

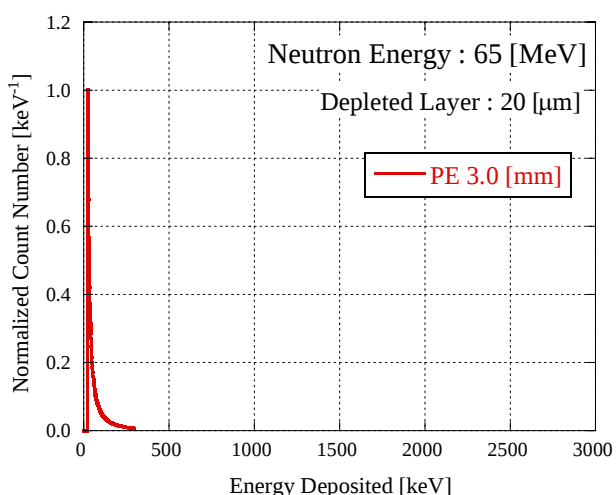


図3 計算結果 (FD 型)

実験結果と計算結果を絶対値で比較することが出来なかったため、両者ともピーク値で規格化を行った。ピーク位置のずれは約 100 keV であり、この差異は、既述した空乏層厚さあるいは検出器出力に起因するものであると考えられる。ピーク位置はわずかに異なっているが、計算した付与エネルギー分布の概形は、概ね測定したパルス波高分布と一致していることが確認できた。以上の結果から、FD 型を線量計に適用する有望な素子として選択した。

次に、3 mm のポリエチレンラジエータを装着した PD 型を用いて、45 MeV の中性子計測を行った。実験結果並びに計算結果を図 4 に示す。

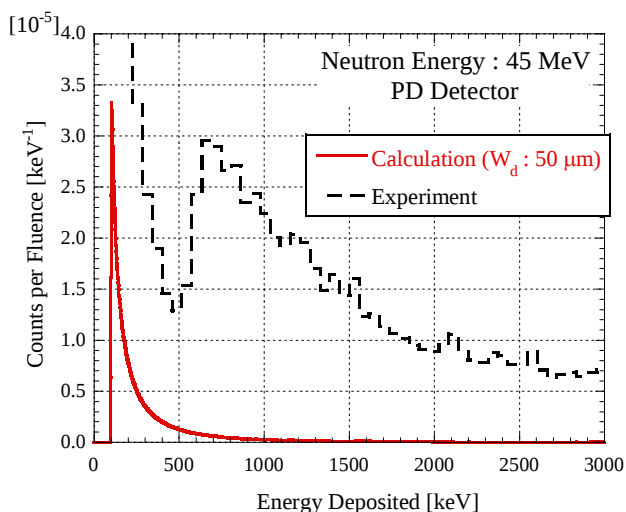


図4 実験結果と計算結果比較 (PD 型)

実験結果で見受けられる低エネルギー側約 400 keV までの分布は、ガンマ線や検出器内部での陽子の散乱に起因する分布であると考えられる。両者を比較すると、ピーク高さは概ね一致しているが、分布の形状及びピーク位置は大きく異なっている。実験結果のピークは約 700 keV、計算結果のピークは約 105 keV である。これらピーク位置と分布形状の大きな差異は、既述した要因だけでなく、部分空乏層型検出器で報告されている、空乏層よりも深い空乏化されていない領域から電荷が収集される「Funneling 効果」の影響も要因の一つであると考えられる。そのため、PD 型を用いて、中性子と弾性散乱して発生した反跳陽子による付与エネルギー並びにパルス波高分布を数値計算で再現することは困難であると判断し、線量計に適用する素子の候補から除外した。

(5) エネルギー依存性の改善

線量計を個人線量当量の計測に用いるためには、すべての中性子エネルギー範囲で、線量計の単位フルエンス当たりのレスポンスが、個人線量当量換算係数に比例することが望ましい。そこで、数値計算

を用いてエネルギー依存性の改善を試みた。

ラジエータ厚さ、空乏層厚さ、中性子エネルギーの関数であるパルス波高分布のうち、付与エネルギー範囲 $E_L \sim E_U$ における積算値を線量計相対感度（以下“感度”）と定義すると次式で表される。

$$S(E_n) = \frac{1}{h_p(E_n)} \int_{E_L}^{E_U} P(E_n) dE_d$$

E_n は中性子エネルギー、 $h_p(E_n)$ は個人線量当量換算係数である。なお、中性子エネルギー 20 MeV 以上の領域では、現在のところ個人線量当量換算係数が未定義のため、周辺線量当量の値を代用した。高エネルギー中性子に対するエネルギー依存性を改善するという目的のために、着目するエネルギー領域を 10~100 MeV に絞った。また、ガンマ線の影響を排除するため、ガンマ弁別レベルを 120 keV として計算した。まず、感度の中性子エネルギー依存性をラジエータ厚さ、空乏層厚さをそれぞれ変化させて計算を行い、感度の平坦化を試みた。その結果を図 5 に示す。

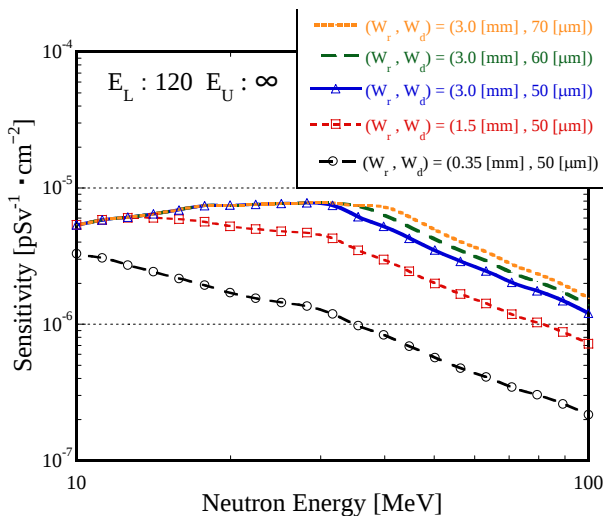


図 5 検出器感度変化

ラジエータを厚くすると反跳陽子の検出事象が増加するため感度も増加するが、陽子の最大飛程以上の厚さにしても、ラジエータ効果が飽和する厚さがあるため、感度の向上に限界がある。空乏層を厚くすると、パルス波高分布が高エネルギー側にシフトするため、感度は増加するが、厚くするほどガンマ線の影響が顕著になるため、厚さを制限する必要がある。多くの組み合わせに対して感度の計算を行ってみたが、これら二つのパラメータを変化させても、着目領域内で感度を平坦化することができなかった。

次に、空乏層及びラジエータ厚さの組み合わせを設定し、波高弁別法の適用を試みた。この手法は、

あらかじめ設定した波高弁別レベルでパルス波高分布を分割し、それ以上と以下のそれぞれの計数に加重係数をかけ、それらの一次結合を線量計感度とするものである。検出器の空乏層厚さを 60 μm 、ラジエータ厚さを 3 mm と想定し、波高弁別法により、感度の最適化を試みた。その結果の一例を図 6 に示す。

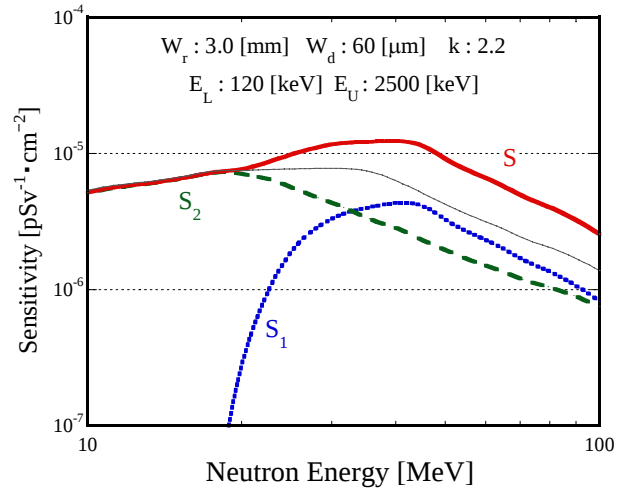


図 6 波高弁別法を用いた感度の最適化

S_1 は波高分布の 120~300 keV までの感度、 S_2 は 300~2500 keV までの感度、 k は加重係数である。 S は $S = kS_1 + S_2$ として最適化を行った感度である。図中の灰色の実線は、波高弁別を適用しなかった場合の感度を示している。最適化を行った S の感度と比較すると、高エネルギー側の感度が補償されていることがわかる。また、着目する領域内において中性子エネルギーに対する検出器のエネルギー依存性を約 30%まで抑えることができた。

(4) 今後の方針

実際の放射線場において、中性子は様々な方向から検出器に入射する。理想的な線量計を設計するためには、角度依存性についても考慮する必要がある。また、検出器に入射する中性子が、高エネルギーになるにつれて、パルス波高分布が低エネルギー領域に分布するため、ガンマ線に起因するパルス波高分布に埋もれてしまう。そのため、弁別レベルを設けたときに、中性子との弾性散乱によって発生した反跳陽子からの寄与を同時に排除してしまう恐れがある。そこで、今後は、高エネルギー中性子から得られるパルス波高分布を、高エネルギー側にシフトさせ検出効率を増加させるために、多層構造ラジエータを用いて計測並びに最適化、検出器に対して斜めに入射する体系での中性子計測を行うことを検討している。

(5) 成果の公表

【学会誌等】

- ・小田啓二：“個人中性子線量計の高エネルギー領域への対応”，*放射線*, Vol.32, No.4, pp.247-253, 2006.
- ・K.Oda, K.Iwano, T.Yamauchi, T.Nunomiya, S.Abe, T.Nakamura: “Response of semiconductor-type electronic personal dosimeter to high energy neutron”, *Radiation Measurements*, Vol.43, No.2-6, pp.1072-1076, 2008.
- ・K.Oda, K.Iwano, T.Yamauchi, H.Ohguchi, T.Nunomiya, S.Abe, T.Nakamura: “Some improvements in personal dosimeter for high-energy neutrons”, *proceedings of 12th International Congress of the International Radiation protection Association*, CD-ROM, ID-0468, 2008.
- ・岩野健介, 里藤裕隆, 竹本友樹, 山内知也, 小田啓二：“高エネルギー中性子用直読式個人線量計の設計”，*放射線*, Vol.34, No.3, pp.218-226, 2008.

【口頭発表及び報告集】

- ・小田啓二：“個人中性子線量計の高エネルギー領域への対応”，第 67 回応用物理学会学術講演会講演要旨集, No.0, p48, 立命館大学, 2006 年 8 月.
- ・小田啓二, 岩野健介, 山内知也, 布宮智也, 安部 繁, 中村尚司, “電子式個人線量計の高エネルギー中性子に対する応答”，*日本保健物理学会第41回研究発表会講演要旨集*, p.118, 東京, 2007 年 6 月.
- ・K.Oda, K.Iwano, T.Yamauchi, T.Nunomiya, S.Abe, T.Nakamura: “Response of semi-conductor-type electronic personal dosemeter to high-energy neutrons”, p.360, *Abstracts of 15th International Conference on Solid State Dosemetry*, Delft, July 9-13, 2007.
- ・岩野健介, 小田啓二, 山内知也, 布宮智也, 安部繁, 中村尚司, “電子式個人線量計の高エネルギー中性子に対する応答”，*日本原子力学会 2008 年春の年会要旨集*, 第 I 分冊, p.72, 大阪, 2008 年 3 月.
- ・岩野健介, 小田啓二, 山内知也, 布宮智也, 安部 繁, 中村尚司：“電子式個人線量計の高エネルギー中性子に対する応答 (2)”，*日本保健物理学会第42回研究発表会予稿集*, p.105, C-25, 沖縄, 2008 年 6 月.
- ・K.Oda, K.Iwano, T.Yamauchi, H.Ohguchi, T.Nunomiya, S.Abe, T.Nakamura: “Some improvements in personal dosimetry for high-energy neutrons”, *Abstracts of 12th International Congress of International Radiological Protection Association*, p.11, Buenos Aires, October 19-24, 2008.
- ・小田啓二, 岩野健介, 早野大介, 里藤裕隆, 山内知也：“高エネルギー中性子用電子式個人線量計の設計”，*春季第56回応用物理学会学術講演会大会講演予稿集*, No.1, 31a-ZC-2, 筑波大学, 2009 年 3 月.

4.1 中性子利用分析を用いた自然科学の究明

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

Sensitive detection of alkaline cryptotephra layers in deep-sea cores from the Sea of Japan using high-resolution INAA analysis

豊田和弘・任忠完・梅津 茜・川島奈那子・篠塚良嗣・似内真幸（北海道大学・大学院環境科学院）

Kazuhiro Toyoda, Chungwan Lim, Akane Umetsu, Nanako Kawashima, Yoshitsugu Shinozuka, Masayuki Nitani

(Graduate school of Environmental Science, Hokkaido Univ.)

1. 研究の背景とその意義

地表の堆積層中に挟まれた火山噴出物（テフラ）は、広い地域での厳密な同一時間面を示す鍵層となる。そのため、露頭やコア試料に記録されている高密度なテフラ層序のデータは、地球温暖化の将来予測に有用であるとされる最終氷期末などの気候激変を復元する上で欠かせない、高分解能で高精度な年代軸となりうる。そのため、肉眼では検出できないほど希薄なテフラ層（クリプトテフラ）を、地層中から効率よく数多く検出し、そのテフラの給源火山を特定すること、また同一火山からのテフラ層群を噴火毎に区別する手法について、西欧州を中心に盛んに研究されはじめたという状況が背景にある。

申請者は以前の原子力機構施設の共同利用の成果として得られた、琵琶湖ピストンコアの微量元素の連続垂直分布を詳しく検討したところ、約1万年前に鬱陵島（韓国）から噴出した鬱陵隠岐（U-0ki）テフラ層の、そのすぐ下位の2層準で、U-0kiと同様なアルカリ岩質テフラの混入とみられるタンタル／スカンジウム含有量比（Ta/Sc 比）異常を検出することができた。大陸性のアルカリ岩は、日本列島のような島弧火山岩に比べてタンタル含有量が一桁大きく、またスカンジウム含有量は一桁ほど小さいことが多いので、精度良く微量元素分析を連続的におこなうと、わずかな量のアルカリ岩質テフラの混入が検出できる計算になる。しかしこれらの年代での鬱陵島での噴出軽石層準はほとんど報告されてない。

他方、鬱陵島中の噴出軽石層の炭素年代測定では、現在より約五千年前や約八千年前にも大規模なプレニ式噴火があったことが判明している。ところが琵琶湖の他のピストンコアでもその年代でTa/Sc 比の異常は検出できなかった。よって、この2つの噴火によるテフラ降下分布は鬱陵隠岐（U-0ki）の南西方向ではなく、数万年前に降下した鬱陵大和（U-Ym）テフラのように、北西方向に拡散軸をもつのだろうと推測している。これらの考察から日本海全域の深海底ピストンコアの放射化分析に興味をもった。また、中性子放射化法はテフラの同定法のひとつとして古くから利用されていたが、本研究のように肉眼でも確認できない程の薄いテフラ層の検出法として利用した例はこれまで世界でも日本でも全くないので、その有用性について検証しようというのが、本研究の申請の第一の動機である。

ちなみに、日本列島に降下するアルカリ岩質テフラの供給火山は、日本海西端の韓国・鬱陵島周辺と中朝国境の白頭山の2カ所に限られる。この偏西風によって日本にもたらされる大陸性テフラは、日本の沈み込み帯の島弧火山から供給されるテフラとは大きく異なる組成を持つため、その特異性から日本のテフラ群の中からの判別は容易である。それでも、第四紀後期に鬱陵島も白頭山もそれぞれ数回以上噴火しているのに、広域テフラとして確定していたのは、鬱陵島から約1万年に飛来したU-0ki（鬱陵隠岐）テフラと、約千年前の白頭山の大噴火に由来する

γ線スペクトロメトリー、JRR-4 T パイプ

アルカリ岩質テフラと海底堆積物の放射化分析

B-Tm(白頭山苦小牧)テフラの2つのみで、U-Ym や B-J などのテフラに関してはその噴出年代には未だ不確定さが残っていた。

さらに、日本海における第四紀堆積物中には明暗色互層があり、その変遷は氷期と間氷期での世界的な海水準変動やより短期の数千年周期の世界的な気候変動などとも対比されているので、地球環境変化の研究対象として優良である。しかしその色調の変化に乏しいコアもあり、肉眼で見えるアルカリ岩質テフラ層も限られているため、その層序には不明な点が残されている。そこで、今回「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」という本題目で、原子力機構施設利用共同研究の本申請をおこなった。

2. 研究の目的

(1) 検出の方法論の検証：まず、中性子放射化分析を用いた日本海堆積物中の微量元素の連続垂直分布の測定が、アルカリ岩質クリプトテフラの検出に特に高感度であり、かつ効率的で、有用な手法である事を示す。

(2) クリプトテフラ層の検出：次に、日本海南部から日本海東北部にかけての複数のコアを用いて、鬱陵島周辺から過去9万年間に、また白頭山から過去十数年間に、日本周辺にもたらされたアルカリ岩質テフラ層をすべて走査して、検出する。

(3) 検出層の同定とテフラ層序の構築：さらに、検出したテフラ層内から抽出した火山ガラスの分析から、供給火山と噴火毎での化学組成の相違を見つけ出した上で、対比をおこない、明暗色互層の年代とも比較して、これまでほとんど不明であった第四紀後期における日本海海域でのアルカリ岩質テフラ層序を確立する事を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 分析手法

①バルク試料の微量元素分析：中性子放射化分析の長寿命核種の測定のために、乾燥粉末にした堆積物 100m g をポリエチレンで3重に封入した照射試料を、JR-3 と JB1a などの標準岩石試料と一緒に日本原子力機構東海研内の大学開放研に郵送して、東海研内の研究炉 J R R 4 の T-A 孔で 20 分間照射を依頼した。照射後 1 ヶ月ほど冷却してから、大学開放研より北大へ搬送していただき、北海道大学大学院環境科学院内の地下管理区域内の γ 線半導体検出器で 1 試料につき九千秒間測定した。1 日に約 7 試料のペースで測定をして、期間内で約四千個のバルク試料の微量元素分析を行った。定量した元素はクロム、コバルト、セリウム、タンタル、スカンジウム、ハフニウム、ユウロピウムなどの約十元素である。

②抽出したテフラ粒子の放射化分析：肉眼で判るテフラ層と、希薄なテフラの混入を示唆する微量元素組成の異常を示す堆積物試料からは、ふるいと重液分離を用いて、火山ガラス粒または長石粒の抽出をおこない、北海道大学大学院理学院内の X 線分析研究室に設置されたエネルギー分散型 EPMA を用いて、これらの粒子の主成分分析をおこなった。微量元素分析については、抽出成分からハンドピックで集めたテフラ粒子約 1 mg を高純度石英管中に減圧封入した照射試料を標準試料と共に、バルク試料と同様に J R R 4 の T-A 孔で 6 時間照射した。1 週間冷却後に本原子力機構施設内の大学開放研の γ 線半導体検出器にて中寿命核種の測定をおこない、1 ヶ月冷却後に北大に郵送していただき、バルク試料と同様に長寿命核種の測定を行った。テフラ粒子中の微量元素含有量の定量は解析が修了して、解析に取りかかっている。

(2) 分析試料

① 分析に用いた試料は主として日本列島沿いの日本海における産業技術総合研究所所有のピストン

コアである。目的(1)については、以下の5つのコア中のいずれも過去数千年～約2万年前の堆積年代に相当する部位から連続して1 cm 間隔で採取した約千二百個の試料について微量元素分析を行った。

- ・ GH86-2-D: 島根沖(対馬海盆南部) コア 18-232 cm
- ・ GH86-4-P510 :

隠岐北東方(大和海盆南西端) コア 76-402 cm

- ・ GH87-2-308 : 鳥取沖 コア 80-295 cm
- ・ GH87-2-KT : 丹後半島沖 コア 22-223 cm
- ・ GH88-2-303 : 金沢沖(北陸沖縁辺台地) コア 10-246 cm

②次に、目的(2)と(3)については、日本海南東部の北陸沖、大和海盆、山陰沖の5つのコア中から、過去2～9万年前又は約7万年までの年代の部位から連続して1 cm 間隔で分取した約千五百試料について微量元素分析をおこない、鬱陵島周辺および白頭山を供給火山としたアルカリ岩質テフラの検出を行った。

- ・ GH86-2-N: 山陰沖 コア 218-558 cm
- ・ GH89-2-28; 北陸沖(大和海盆) 182-524 cm
- ・ GH89-2-26; 北陸沖(大和海盆) 71-465 cm
- ・ GH89-2-25 : 男鹿半島沖(大和海盆) 164-487 cm
- ・ GH99-1259 男鹿半島沖(佐渡海嶺近傍) 123-303 cm

③さらに、過去十数万年間の朝鮮半島北部白頭山を供給源とするアルカリ岩質の広域テフラの検出を行うため、連続して1 cm 間隔で分取した千数百試料についての微量元素分析がほぼ終わった段階である。

- ・ KR05-09 PC01 松前海台 160-860 cm
- ・ KR05-09 PC02 留萌沖(日本海盆)解析中
- ・ GH96-1212 羽幌沖(日本海盆) 150-520 cm

4. 研究成果

(1) クリプトテフラ検出の有効性の検証

日本海南部の5本の海底コア中の数千万年から1万数千年前の堆積層のバルク分析のタンタル/スカンジウム含有量比の垂直分布を図1に示す。なお、図1中のハッチをかけた層が肉眼で確認された

U-0ki テフラ層序である。

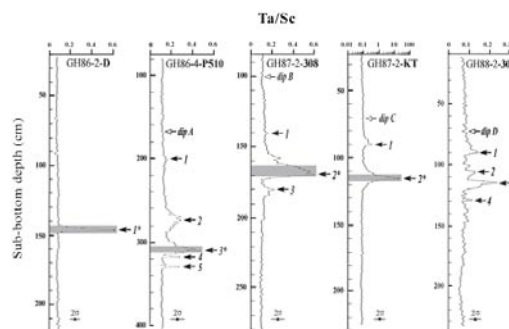


図 1. 日本海南海域の5コア中のTa/Sc垂直分布

一番西の海域で採取された(図1の左端の)コアを除く4つのコアについて、U-0ki 層以外にもタンタル/スカンジウム含有量比からそれぞれ1～3層の化学的な異常層が検出された。これらはプレU-0ki やポストU-0ki とこれまで呼ばれていた、その存在が不確かなアルカリ岩質テフラに相当する可能性が高い。その異常層から抽出した粗粒な粒子について顕微鏡観察とEPMA-EDS分析をおこなった結果、その粗粒粒子中の97%が鬱陵島系火山を給源とするアルカリ岩質テフラ粒と判定された。つまり肉眼では特定できないほど希薄なアルカリ岩質マイクロテフラ層が微量分析から検出できる実例を挙げる事ができた。

さらに、約七千三百年前に西日本に広く降下した鬼界アカホヤ(K-Ah)のテフラ層が確認できたのは、5つのコアのうちの一つ(図2の中央)だけである。K-Ah テフラは日本海堆積物に比べてクロム含有量が小さいのがその化学組成の特徴である。そのコア以外の3つのコア中のクロム/スカンジウム含有量比の垂直分布(図2)には、K-Ah テフラの混入を示唆する化学的異常層(図2中の矢印A, B, CそしてD)が検出された。これらのクロム/スカンジウム含有量比の異常層から抽出された粗粒の流紋岩質火山ガラス粒と長石について、屈折率測定(企業に測定依頼)

と EPMA-EDS 分析 (図 3) を行った結果、その 94-97% の粒子が K-Ah というテフラ成分と特定された。

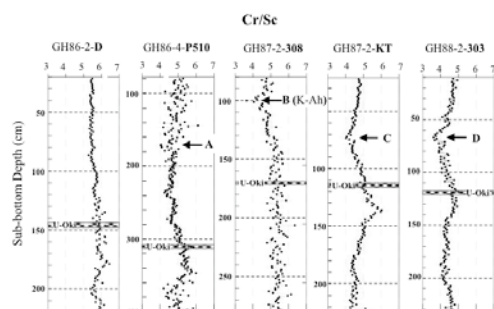


図 2. 日本海南海域の 5 コア中の Cr/Sc 垂直分布

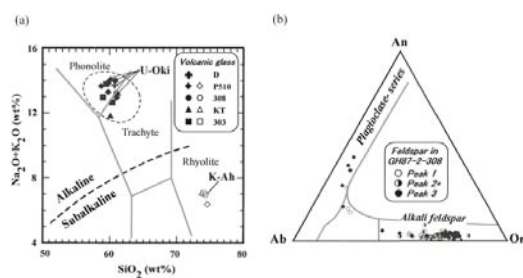


図 3. 抽出鉱物の主成分組成 (a) 火山ガラス (b) 長石

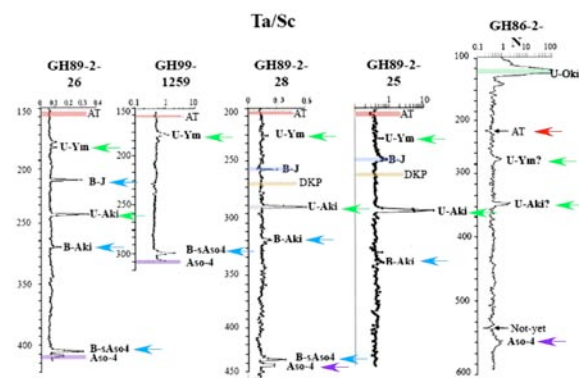
本手法によって検出されたクリプトテフラ層と肉眼で確認できるテフラ層との相違は、テフラ成分の他の堆積物成分による希釈率だけでなく、テフラ粒子の粒度の違いにより生じると考えられる。本試料中の肉眼で確認できるテフラ層中のテフラ粒子は 0.2 mm よりも粗粒であるのに対して、本手法で検出されたクリプトテフラ層中のテフラ粒の大部分は 0.04 mm 以下の大きさで、その抽出と分離には 1 試料でも相当な時間と手間が必要となる。本法はテフラ成分とそれ以外の堆積物成分との間の大きな化学組成の相違を利用して、日本海堆積物中の重量比で約 2% に希釈された鬱陵島系テフラ層でも検出できる事を実証できた。

さらに、日本海西南部における過去 2 万年間のアルカリ岩質テフラ層序を確定するためには、抽出したテフラ粒の噴火毎での微量元素パターンの相違を見いだすことも必要で、現在解析中である。

(2) 日本海南東部での過去 9 万年間のアルカリ岩質テフラ層序の構築

次に本手法を用いて、山陰沖コア 1 本と東北地方西岸コア 4 本における 3-9 万年前の年代での層を走査したところ、タンタル/スカンジウム含有量比の垂直分布 (図 4) にあるように、アルカリ岩質テフラの混入を示す多数の化学的異常層が検出された。その異常層のほとんどは肉眼では確認できないものであり、またもうひとつの年代決定法としてよく使用される明暗色互層もやや不明瞭なため、明暗色互層層序のみで確実な年代確定をするのは難しいコアである。

図 4 日本海東南部の 5 コア中の Ta/Sc 垂直分布



これらの異常層の粗粒相から分離した火山ガラス中の主成分元素の定量 (図 5) を行うことで、そのクリプトテフラが、鬱陵島系テフラか白頭山系テフラか、またはタンタル/スカンジウム含有量比がやや高いのが特徴である Aso-4 (阿蘇 4) テフラなのかを区別する事ができる。

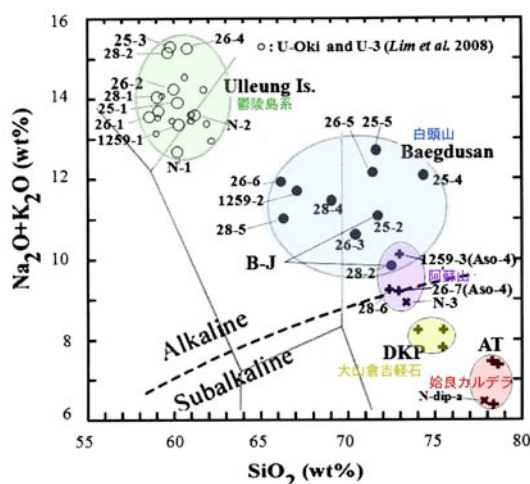


図5 抽出した火山ガラスの主成分組成と供給火山

層序学的な考察から、U-Ym (鬱陵-大和) テフラを含むであろう2層の鬱陵島系テフラ、およびB-J (白頭山-日本海盆) テフラを含むであろう3層の白頭山系テフラ層が、それぞれ3つのコアから検出されたと考えられる。新しく検出できたテフラはU-Aki (鬱陵-秋田沖)、B-Aki (鬱陵-秋田沖)、B-sAso4 (Aso-4直後の鬱陵系) とそれぞれ命名した。

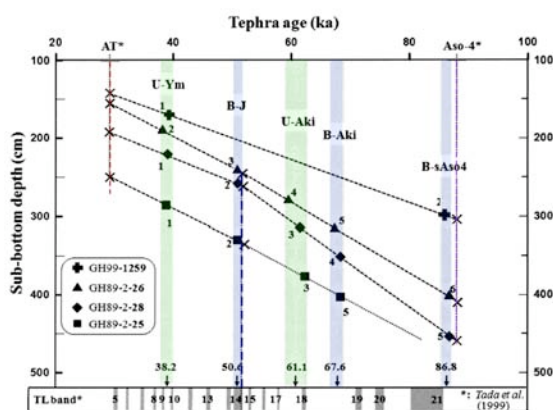


図6 日本海東南海域の5コア中のテフラ対比

これらの検出層から抽出したコア間での各テフラ層の対比をおこなう事で、試料コア中の不明瞭な明暗色互層の年代も一部確定する事ができた。AT (始良) テフラを29.24千年前、Aso-4 テフラを88千年前の噴出、TL (暗色層)-14の底面の年代を51.5千年前として年代を補間すると、それぞれのテフラの年

代は、U-Ym が38.2千年前、B-J が50.6千年前、61.1千年前、67.6千年前、86.8千年前と計算された (図6)。抽出したテフラ粒中の微量元素の定量もほぼ終わっており、現在、給源火山の違いだけでなく、それぞれの給源火山の噴火毎での微量元素パターンの相違について解析中であり、これらの結論についても国際学術雑誌に投稿準備中である。

(3) 日本海北東部での過去15万年間の白頭山系テフラ層序の構築

さらに本法を用いて、北海道西岸の2つの日本海コア内の2~15万年間の層について同様に走査したところ、23千年前のB-V (白頭山-ウラジオストック)、B-Jおよび前述のB-AkiとB-sAso4のテフラを含む6層のアルカリ岩質テフラ層が検出されており、これらは主成分元素分析の結果、すべて白頭山系テフラ層と判明した。ここで新たに検出された2つの白頭山系テフラの年代は、このコアの明暗色互層層序 (池原、未発表データ) から補間して104千年前と148千年前と計算される。これらの層から抽出したテフラ粒中の微量元素の定量することで、さらに白頭山の詳しい噴火履歴やマグマ溜まりの化学組成の変化を再現できる可能性を示唆できればと考えている。

5. これらの成果に対する評価と今後の方針

以上の研究成果では、近年注目されているクリプトテフラの高感度な新検出法を示し、それが効率的な手法である事を日本海の堆積物で実証して、日本の第四紀後期のアルカリ岩質テフラ層序を確立しつつあることを示した。研究成果 (1) は既に *Geochimica et Cosmochimica Acta* という一流の国際学術雑誌に掲載されており、研究成果 (2) と (3) についても、抽出したテフラ粒中の微量元素含有量の解析が完了次第、それぞれ主要な国際学術雑誌に投稿するように準備中である。現在急務とされている最終氷期末の気候激変の日本近郊と世界各地との

時間的なずれ、及び気候激変の機構の解明や、最終氷期末の日本周辺の海流と海面の変化についての編年をおこなう上でも、本研究は重要な役割を果たす。この新手法を活用することで、世界の他の活動的縁辺部地帯におけるテフラ層序も飛躍的に精密になり、過去の地球環境変動の復元に寄与する事が期待される。

今後、さらに、本成果を押し進めて、過去30万年前の西日本における高密度なテフラカタログ・微量元素データベースの作成を目的に、平成21年度から「琵琶湖掘削コアの火山灰降灰層準中の火山ガラスの放射化分析」という題目で、本原子力機構施設の共同利用を申請して受理されたので、11月から原子炉の運転が再開次第、測定を開始したい。2008年に琵琶湖中央部にて掘削された100m級の湖底堆積物コアは、本報告書の日本海コアとは異なり、花粉分析や珪藻分析、有機化学分析等の多数の項目について同一の試料に関して高分解能に解析が行われており、情報量の多い試料である。平成21年度より3年かけて、琵琶湖100m級コア試料についての連続的な放射化分析を行いたいと考えている。

謝辞

本書に記載された試料の放射化と中寿命核種の γ 線測定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ご心より感謝申し上げます。また、本研究は独立行政法人産業技術総合研究所・地質情報研究部門・研究グループ長の池原研博士との共同研究という事で行われ、都立大学名誉教授の町田洋先生にもご教示いただいた。心よりお礼を申し上げます。さらに本研究では、文部科学省の科学研究費補助金（課題番号 17340148）基盤研究（B）により購入したオートサンプラー付きの γ 線スペクトロメトリーが大活躍した。引き続き、残りの研究成果も一流の国際学術雑誌に掲載されるようにしたい。

5. 成果の公表（2006-2008）

〔雑誌論文〕

- ① Lim C., Ikehara K., Toyoda K., Cryptotephra detection using high-resolution trace-element analysis of Holocene marine sediments, southwest Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2008, 5022-5036.

〔学会発表〕

- ①任忠完、池原研、豊田和弘、日本海堆積物コアの中性子放射化分析による第四紀後期のアルカリ岩質テフラ層序の構築、日本地球化学会 2008 年会、2008 年 9 月 19 日、駒場（東京）
- ②Chungwan LIM、Kazuhiro TOYODA、Ken IKEHARA、Cryptotephra detection by high-resolution trace-element profiles of hemipelagic sediments.. 京都大学原子炉実験所専門研究会、2008 年 1 月 23 日、熊取（大阪）
- ③UMETSU Akane, MACHIDA Hiroshi, Lim Chungwan, TOYODA Kazuhiro、Neutron activation analysis of volcanic glasses in alkaline tephra layers at Baitoushan volcano and Ulreung island, Korea、京都大学原子炉実験所専門研究会、2008 年 1 月 23 日、熊取（大阪）
- ④Chungwan LIM、Kazuhiro TOYODA、Ken IKEHARA、Identification of multiple cryptotephra layers from Ulleung Island and Baitoushan volcanoes detected by INAA at deep-sea cores in the Japan Sea、日本第四紀学会 50 周年記念国際シンポジウム 2007 年 11 月 20 日、産総研（筑波）
- ⑤UMETSU Akane, MACHIDA Hiroshi, Lim Chungwan, TOYODA Kazuhiro、Neutron activation analysis of volcanic glasses in alkaline tephra layers at Baitoushan volcano and

Ulreung island, Korea、日本第四紀学会 50 周年記念国際シンポジウム 2007 年 11 月 20 日、産総研（筑波）

⑥Toyoda K., Shinozuka Y, Lim C., Takemura K., Kitagawa H., Yasuda Y.、GEOCHEMICAL DETECTION OF ALKALINE CRYPTOTEPHRA LAYERS: AN EXAMPLE OF LAST TERMINATION SEQUENCES IN JAPANESE LAKE SEDIMENTS、The 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA12)、2007 年 9 月 17 日、首都大（東京）

⑦任忠完、池原研、豊田和弘、Geochemical detection of multiple cryptotephra layers from Ulleung Island and Baegdusan volcanoes detected by INAA at deep-sea cores in the Sea of Japan、地球惑星連合学会、2007 年 5 月 22 日、幕張メッセ（千葉）

⑧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、日本地球化学会 2006 年会、2006 年 9 月 13 日、日大（東京）

⑨任忠完・豊田和弘・千鍾華・篠塚良嗣・池原研、放射化分析法を用いた日本海・海底コア中のクリプトテフラ検出法の検討、日本地球化学会 2006 年会、2006 年 9 月 13 日、日本大学（東京）

⑩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、日本地球惑星科学連合大会、2006 年 5 月 15 日、幕張メッセ（千葉）

⑪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、日本地球惑星科学連合大会、2006 年 5 月 15 日、幕張メッセ（千葉）

海水準変動堆積物の蛍光年代測定と放射化分析による年間線量

Luminescence dating of eustatic sediments and annual dose measurements by NAA

Yoshihiro Ganzawa

雁沢 好博*

Yoshihiro Ganzawa*

*北海道教育大学函館校

*Hakodate School, Hokkaido University of Education

1. はじめに

火山石英の RTL (赤熱蛍光) 研究は Hashimoto et al. (1989) や Miallier et al. (1991, 1994) によって開始された。RTL は地質年代測定に優れた基本的な性質を有しており、それらは捕獲電子の長い寿命, RTL ホールの安定性, 2kGy を越える高い飽和線量, トラップ電子の異常消失の不存などであり, 2ka から 1.2Ma に及ぶ広い時代の年代測定が可能とされている (Fattahi and Stokes, 2000, 2005)。一方, 加熱によって火山石英から放出される RTL は, 350-380 °C の高温領域で 600-650nm の放出バンドを示すため, これを加熱装置から放出されるバックグラウンドシグナルと分離する作業は, 試料 RTL 測定の要となっている。これを達成するため, フィルター組み合わせ, 適切な PMT の利用, そして RTL 検出装置の改善などの技術改良も進められている (Hashimoto 2008; Yawata and Hashimoto, 2007)。

また, 年間線量を求めるために, 一般には ICP マス等の方法が取られるが, 我々は U および Th の正確な測定を行うために, 原子力機構施設の JRR4 を利用した中性子放射化分析を進めている。しかし, 残念ながら, 施設故障のため申請 3 年間のうち, 2 年半以上にわたって実験できない状況が続いている。したがって, 放射化分析に関する内容を十分に反

映できない報告になることを予め記しておきたい。

本論では Murray and Wintle (2000) が提唱した単アリコット再現法 (SAR 法) を採用した。また, 改良された RTL 装置を用いて一粒子による年代測定を試みた結果について報告する。用いた試料は, 海水準変動堆積物に含まれる北海道に位置する洞爺カルデラから噴出した洞爺火砕流堆積物である。

2. 実験

2.1. 地質と試料採取地点

洞爺カルデラの噴火は更新統における東北日本の主要な激しい火山活動の一つで, 噴出テフラ量は Tpf1 火砕流 20km³ と TpfA 降下テフラ 150km³ で, 合計 170km³ におよぶ (Machida and Arai, 2003) (Fig. 1a, b)。洞爺カルデラの周辺 (50x70 km² の範囲) は, 3 ないし 4 層の厚い火砕流ユニットに覆われ, 各ユニットは挟在する降下テフラやラグプレシアで区分することができる。我々の野外調査では, 洞爺カルデラの南側, 火砕流堆積物層序のタイプ地点, 長流川流域において, Tpf1 は連続的な 3 ユニットからなり, 下位より Tpf1-A, Tpf1-B と Tpf1-C に区分される (Fig. 1c)。Tpf1 の層序学的研究によれば, 次のようなマグマ活動が復元されている (Machida, 1999)。最初の噴火 (Tpf1-A) はマグマ貫入による激し

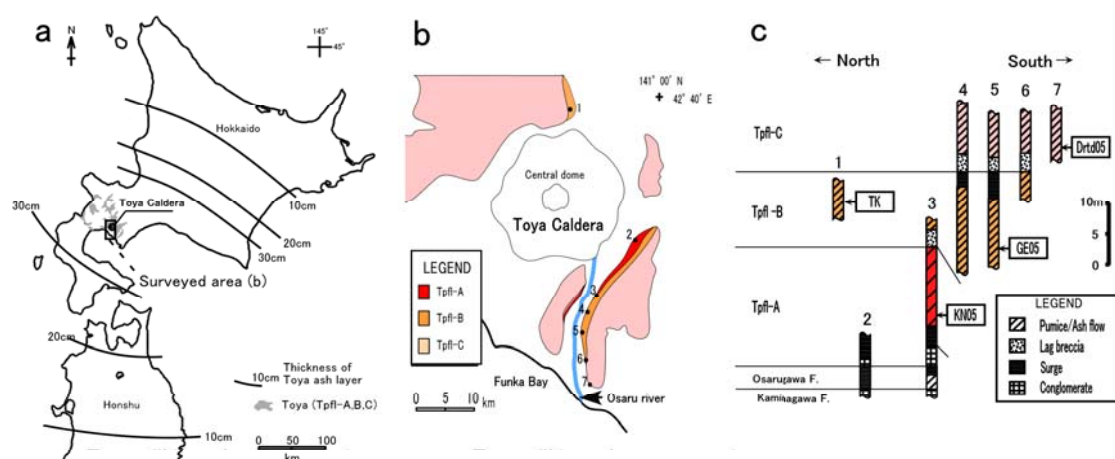


Fig.1 洞爺火砕流の分布と試料採取位置

い破碎と水蒸気爆発に始まり、第2ステージの火砕流である中規模な噴火(Tpfl-B)へ引き継がれた。最後ステージは広域な降下テフラ(Tpfa)を伴う軽石流からなるプリニアン噴火型の噴火(Tpfl-C)で終了した。

RTL年代測定に用いた試料は3つの火砕流ユニットから採取され、それらは KN05, TK, GE05 および Drtd05 である。Fig. 1b, c にサンプリング地点と採取層準を示した。

2.2. 試料準備

サンプリング試料から以下の手順で石英を分離した。露頭の深さ40cmから採取された試料は、含水率測定後、水洗し、乾燥後、355-500 μm サイズの粒子を分離するため篩い分けを行なった。次に分離粒子の化学処理を、6M NaOH, 6M HCl, 24%HF を用いて、各2時間、マグネティックスティーラーによる攪拌をおこなった。試料を乾燥後、ガラス除去のため試料を指で細砕し、篩いわけにより355-500 μm 粒子選別を行なった。さらに、2度目の24%HF処理を2時間行ない、石英粒子の純度を高めるとともに、粒子表面のエッチングを行なった。最後に、篩い分けを行ない、実験に用いる粒径(355-425 μm)を分離した。以上の分離方法により、サンプリング試料、KN05, TK, GE05, Drtd05 から測定に必要な十分な量の石英粒子を得ることができた。

2.3. RTL 測定装置

実験に用いた装置は [Ganzawa and Maeda \(2009\)](#) で用いた装置で、光電子増倍管(PMT)

に GaAsP/GaAs 光カソードと電子冷却システムを備えた H7421-40 を用いた。PMT のカソード放電感度(cathode radiant sensitivity)の中心は580nm にあり、この波長は Kenko R60 と Kenko IRCL65L の2つのフィルター組み合わせから得られる透過波長560-570nm とよく一致する。そのため、従来使用された PMT R649S と比較し、約2倍の RTL シグナルの検出に成功した。加熱速度は試料を確実に加熱させるため、1°C/秒の遅い速度に設定した。また、サンプルホルダーと PMT の間にライトガイドが挿入され、RTL シグナルの透過能力を向上させている。また、ライトガイドはヒーターの熱から PMT を保護する役目を果たしている。

実験では、単粒子測定用の試料ホルダーを用意した。新ホルダーは直径8mmの銀製で、センターに直径1mmの試料保持孔があり、測定粒子を挿入できる。さらに、銀サンプルホルダーを覆う黒雲母シールドの使用により、バックグラウンドをさらに低減させた。

RTL 装置には小型X線照射装置が導入され、SAR 法測定が可能である。小型X線装置の前面には厚さ120 μm のアルミシートが挿入され、低エネルギーのX線を除去した ([Hashimoto et al, 2002](#))。その結果、50W,

0.1A で 6.1Gy/min の放射線強度を確保することができた。

2.4. SAR 法

Murray and Wintle (2000) により提唱され Fattahi and Stokes(2000) によって石英 RTL 法に初めて試みられた SAR 法を、石英単粒子 RTL 年代測定に採用した。

石英の天然 RTL 強度を測定後、再現 X 線照射を 49Gy あるいは 98Gy から 293Gy まで行いそれぞれの 100–450°C 間の RTL 測定後、テスト測定 (テスト照射=49Gy) を行なった。プレヒート温度は 220°C, 180 秒で行なった。測定の最後に Dose recovery test (195Gy) を行い、SAR 曲線の信頼性を Recycling ratio (SAR-De/195Gy) により検証した。石英単粒子の SAR 測定は試料 KN05, TK, GE05 and Drtd05 から抽出された 30 から 50 粒子について行なった。

2.5. NAA 分析

試料の年間線量を評価するために、NAA 法と ICP マス法により Ganzawa et al. (2005) および Ganzawa and Maeda (2009) の手順に従って、U, Th and K2O 濃度を決定した。この 2 つの手法の内、NAA は U と Th の分析感度に優れるので、原子力機構において正確な含有量決定のための試験を進め、最終的に次の測定方法を採用した。中性子照射は原子力機構施設 JRR-4 原子炉, T パイプ (最大出力: 3.5MW, 最大中性子フルエンス: $7.0 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$, Cd 比: 3.9) の A ポジションで 7 分間行なった。照射試料は 140 時間冷却し、その後、共同利用大学開放研究室に設置された AMS42 の Ge ディテクターにより、 ^{239}Np では 228keV および 278keV, ^{233}Pa では 312keV の γ 線計測を試料に応じて 5000 から 10000 秒間おこなった。測定試料の重量は 1 試料あたり 80 から 100 mg で NAA 測定は 3 回行ない、その平均値を濃度計算に採用した。

標準岩石試料として産業技術機構から提供された 7 試料を用いたが、それら 2 つの核種

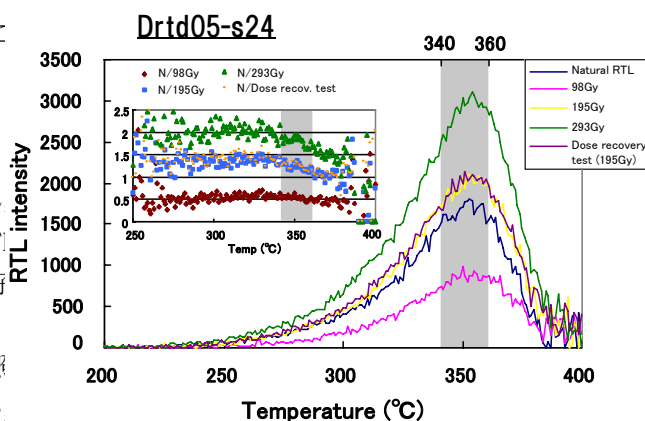


Fig2 石英単粒子の発光曲線

の推奨濃度は、Th が 1.27 から 31.6ppm の範囲、U が 0.48 から 11.3ppm の範囲にある。 γ 線強度と推奨濃度から導かれるカリブレーション線を用いて、年代測定試料の U および Th 濃度が決定された。また、K₂O 濃度は ICP マスにより決定した。

3. 実験結果と考察

3.1. 発光曲線とプラトーテスト

改善した測定装置を用いて行なった石英単粒子の SAR 測定の発光曲線の一例 (試料コード: Drtd05-s24) を (Fig. 2) に示す。天然 RTL 強度は 350°C ピーク付近で約 1800 カウントを示し、再現線量 (Regenerative dose = 98Gy-293Gy) も十分に明瞭な発光カーブを示している。そこで、プラトー領域にある 340–360°C の 20°C 間の RTL 積算値を RTL 強度とした (Fig. 2 挿入図)。また、テストドーズ測定においても同じ温度領域の RTL 積算値をテストドーズ RTL 強度とした。

3.2. 蓄積線量と年間線量

SAR 法による De 評価の一例 (試料: Drtd05-s24) を Fig. 3 に示した。SAR 補正前の線量応答線再現線量 98Gy–293Gy 間でよい直線性を示すが、感度変化率に基づいて、各 RTL 測定値の感度補正 (照射 RTL 強度/線量還元 RTL 強度) を行なった。その結果、感度補正線量応答線の傾きはやや減少し、試料の De は感度補正前の 176Gy から 187Gy に増加した。

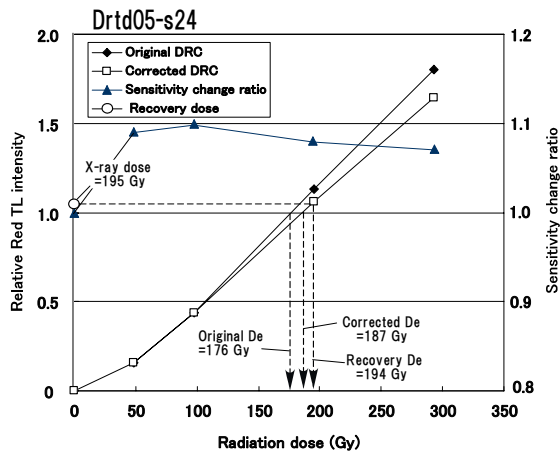


Fig.3 線量応答曲線と石英のSARによる感度変化

また、線量復元テストでは、既知照射量 195Gy に対し、感度補正復元 De は 194Gy を示し、線量復元率は 0.99 (=194Gy/195Gy) のよい値を示した。この結果は、実験で用いた火山石英の De 決定に SAR 法が適していることを示している。したがって、本実験ではすべての石英単粒子で SAR-De 決定と線量復元テストにより線量応答線の信頼性を評価した。

標準岩石試料の U 含有量と NAA 分析から得られた ^{239}Np の γ 線強度の関係、また Th 含有量と ^{233}Pa の関係を Fig. 4a, b に示した。両者から導かれるカリブレーション線はともによい直線性 (相関係数=0.99) を示した。その結果、この実験例では GE05 の U と Th 含有量として 1.65ppm, 5.78ppm が決定された。3 回の NAA 分析から示された各試料 (KN05, GE05, TK, Drtd05) の U 含有量は、平均値で 2.2 ± 0.1 , 1.5 ± 0.2 , 1.6 ± 0.1 , 1.7 ± 0.1 ppm, Th は 4.6 ± 0.1 , 4.9 ± 0.2 , 4.9 ± 0.1 , 5.8 ± 0.2 ppm であった。また、ICP マス分析によって決定した平均 K20 含有量は、2.17, 2.06, 1.98, 1.50% であった。

これらの放射性核種に起因する石英粒子の β 線透過率は, Adamiec and Aitken (1998) の新コンバージョンファクターから、粒径が 355-425 μm であることを考慮して計算し、その結果、 $X=0.209$, $Y=0.303$, $Z=0.155$ が得られた。試料の含水率は異なる 3 季節に採取した試料から見積もり、その平均含水率は KN05,

GE05, TK, Drtd05 でそれぞれ 0.15, 0.14, 0.15, 0.17 であった。宇宙線量評価のために, Prescott and Stephan (1982) および Prescott and Hutton (1994) が示した、北緯 40° で海水準 0m の値である 0.185mGya^{-1} を参考にした。この値をサンプリング地点の高度と深度から査定した結果、宇宙線量はわずか 0 から 0.07mGya^{-1} であることが示された。以上の放射性元素濃度、 β 線透過率および含水率から導かれる年間線量と宇宙線量 (0 から 0.07mGya^{-1}) の合計から得られる Da (KN05=1.99, GE05=1.91, TK=1.95, Drtd05=1.63 mGya^{-1}) を Table 1 に示した。

3.3. 石英単粒子 RTL 年代

最初期火砕流 Tpf1-A (KN05) の 44 粒子の SAR 年代の測定結果は、測定誤差が 2σ 内に分布する 34 粒子と大きくはずれる 10 粒子が存在した。10 粒子を除外した 34 粒子の SAR 年代は 90-122ka の範囲を示す。RTL 測定計数誤差

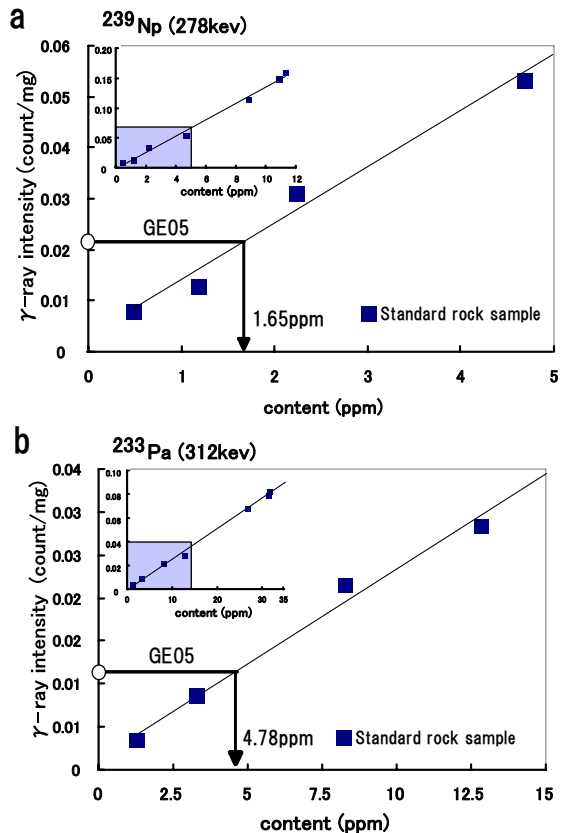


Fig.4 標準岩石試料を用いたNAAによるUおよびTh測定

Table 1 洞爺火砕流石英単粒子によるSAR年代

Flow unit	Sample code	Grain number	U(ppm)	Th(ppm)	K2O(%)	Water content	Cosmic dose (mGy/a)	Da (mGy/a)	Original ave.De (Gy)	Corrected ave.De (Gy)	Corrected ave. age (ka)	Single grain Age range (ka)	Recycling ratio Ave. (Range)	χ^2 test (%)	Others
Tpf1 A	KN05	33	2.2 ± 0.1	4.6 ± 0.1	2.17	0.15	0	2.01	196	210	105 ± 8	90-122	1.01 (0.92-1.10)	46.8	Detritus
		10										238-761			
Tpf1 B	GE05	30	1.5 ± 0.2	4.9 ± 0.2	2.06	0.14	0.01	1.85	189	199	114 ± 21	86-133	1.00 (0.88-1.20)	45.8	
Tpf1 B	TK	50	1.6 ± 0.1	4.9 ± 0.1	2.30	0.15	0.02	2.01	229	238	118 ± 15	93-149	0.96 (0.74-1.08)	47.3	
Tpf1 C	Drtd05	44	1.7 ± 0.1	5.8 ± 0.2	1.50	0.17	0.07	1.61	156	166	104 ± 15	70-156	1.15 (0.63-1.21)	47.1	

および年間線量誤差を考慮した平均年代は $106 \pm 8\text{ka}$ となった (Table 1). Tpf1-B 火砕流 GE05 および TK の単粒子年代はそれぞれ、 $83-129\text{ka}$, $83-134\text{ka}$ の分布を示し、誤差を考慮した平均年代は $104 \pm 21\text{ka}$, $114 \pm 15\text{ka}$ である。Tpf1-C 火砕流 Drtd05 の単粒子年代は、 $73-140\text{ka}$ のやや広い範囲にあり、平均年代は $103 \pm 15\text{ka}$ である。

以上の火砕流 3 ユニットの石英単粒子 RTL 年代は、 $103 \pm 15\text{ka}$ から $114 \pm 15\text{ka}$ の範囲にあり、火砕流が連続的で短期間に噴火したことを示している。これらの年代は地質学推定年代とよく一致した。この結果は、本論で進めた単粒子石英による RTL-SAR 法は火砕流堆積物の年代測定に有効に機能し、中期更新世の年代測定にも優れていることが示している。

文献

Adamiec, G., Aitken, M. J., 1998. Dose -rate conversion factors: update. *Ancient TL* 16, 37-50.

Fattahi, M., Stokes, S., 2000. Extending the time range of luminescence dating using TL (RTL) from volcanic quartz. *Radiat. Meas.* 32, 479-485.

Fattahi, M., Stokes, S., 2005. Dating unheated quartz using a single aliquot regeneration-dose red thermoluminescence protocol (SAR RTL). *Journal of Luminescence* 115, 19-31.

Ganzawa, Y., Furukawa, H., Hashimoto, T., Sanzelle, S., Miallier, D., Pilleyre T., 2005. Single grains dating of volcanic quartz from pyroclastic flows using Red TL. *Radiat. Meas.* 39, 479-487.

Ganzawa, Y., Maeda, M., 2009. $390-410^\circ\text{C}$

isothermal red thermoluminescence (IRTL) dating of volcanic using the SAR method. *Radiat. Meas.* 43, 1-6.

Hashimoto, T., Habuki, H., Tanabe, I., Sakai, T., Takahashi, S., 1989. Dating using red thermoluminescence from quartz grains in strata related to fossil bones of *Elephas Naumanni*. *Chikyukagaku (Geochemistry)* 23, 35-43 (in Japanese).

Hashimoto, T., Nakagawa, T., Hong, D. G., Takano, M., 2002. An automated system for both red/blue thermoluminescence and optically stimulated luminescence measurements. *J. Nucl. Sci. Technol.* 39, 108-109.

Hashimoto, T., 2008. An overview of red-thermoluminescence (RTL) studies on heated quartz RTL application to dosimeter and dating. *Geochronometria*, 30, 9-16.

Machida, H., 1999. The stratigraphy, chronology and distribution of distal maker-tephras in and around Japan. *Global and Planetary Change*. 21, 71-94.

Machida, H., Arai, F., 2003. Atlas of Tephra in and Around Japan. University of Tokyo Press, Tokyo. (in Japanese)

Miallier, D., Fain, J., Montret, M., Pilleyre, T., Sanzelle, S., Soumana S., 1991. Properties of the red TL peak of quartz relevant to thermoluminescence dating. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 18(1/2), 89-94.

Miallier, D., Fain, J., Montret, M., Pilleyre, T., Sanzelle, S., Soumana, S., 1994. Sun bleaching of the red TL of quartz: preliminary observations. *Ancient TL*. 12,

1-4.

Murray, A. S., Wintle, A. G., 2000.

Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiat. Meas.* 32, 57-73.

Stokes, S., Fattahi, M., 2003. Red emission luminescence from quartz and feldspar for dating applications: an overview. *Radiat. Meas.* 37, 383-395.

Prescott, J. R., Stephan, L. G., 1982. The contribution of cosmic radiation to the environmental dose for thermoluminescence dating. *PACT* 6, 17-25.

Prescott, J. R., Hutton, J. T., 1994. Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: large depths and long-term time variations. *Radiat. Meas.* 23, 497-500.

Yawata, T., Hashimoto, T., 2007. Development of a red TL detection system for single grain quartz. *Radiat. Meas.* 42, 1460-1468.

成果の公表

〈学会発表〉

1) 十和田八戸火砕流堆積物 (To-H) の石英単粒子による SAR-RTL 年代測定. 鴈澤好博, 栗田寛子, 細畑有未, 2007 年度日本地質学会 111 年次総会, 2007. 9. 札幌

2) 火山石英単粒子の Red TL-SAR 年代測定. 鴈澤好博, 池麻由美, 2007 年度ルミネセンス年代測定研究会, 2008. 3. 奈良女子大学.

3) SAR 法による Red TL-390°C ITL 年代測定. 前田真, 鴈澤好博, 2007 年度ルミネセンス年代測定研究会, 2008. 3. 奈良女子大学.

4) バイカル湖細粒堆積物のルミネセンス年代測定. 伊藤一充, 長谷部徳子, 鴈澤好博, 柏谷健二, 2007 年度ルミネセンス年代測定研究会, 2008. 3. 奈良女子大学.

5) Red-ITL dating of volcanic quartz grains using over 390 °C signals. 12th international conference on luminescence and electron spin resonance dating. 2008. 9. 18. Peking University. Chania.

6) Dating the activity of Toya caldera, Japan, using single grains by means of red thermoluminescence (SAR) dating. 5th Japan-Korea-China international workshop on present earth surface process and historical environmental changes in East Asia. 2008. 10. 8. Hakodate.

7) SAR Red-TL dating of late Pleistocene Toya volcano, Japan, Using single quartz grains. 2nd Asia Pacific Conference on luminescence and ESR dating. 2009. 11. 12-15. Ahmedabad. India.

〈公表論文〉

1) SAR 法による洞爺火砕流堆積物の赤色熱ルミネセンス年代測定. 鴈澤好博, 臼井理沙, 田中瞳, 東剛, 地質学雑誌, 113, 470-478 (2007)

2) LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology. K. Ito, N. Hasebe, R. Sumita, S. Arai, M. Yamamoto, K. Kashiwaya, Y. Ganzawa, *Chemical Geology*, Volume 262, Issue 3, Pages 131-137 (2009)

3) Single-grain two-fragment method for dating terrace deposits using red thermoluminescence from quartz. Y. Ganzawa, T. Azuma, *Ancient TL*. Volume 27, No. 1 1-8 (2009)

4) 390-410 °C isothermal red thermoluminescence (IRTL) dating of volcanic quartz using SAR method. Y. Ganzawa, M. Maeda, *Radiation Measurements*. Volume 44, 517-522 (2009)

「瀬戸内火山岩類中のヒ素，アンチモン含有量」

Arsenic and antimony contents in the Setouchi Volcanic Rocks

東京経済大学・経営学部・新正裕尚

Hironao Shinjoe (Faculty of Business Administration, Tokyo Keizai University)

(1) 研究の目的と意義

島弧火山岩のマグマ成因を考える上で、沈み込むスラブに由来する成分の評価は極めて重要である。また、そのスラブ由来成分をマントルウェッジにもたらし媒体は、水を中心とする流体相であるのか、ケイ酸塩メルトであるのかも重要な問題の一つである。沈み込むスラブの温度構造により、両者のいずれが主体となるかが決まり、島弧により、さらに島弧の中でも異なるものと見られる。

一般に、海嶺沈み込みの見られるような、高温の海洋プレート沈み込みがおこった場所においては、スラブ由来成分が、主にケイ酸塩メルトとして、マントルウェッジに添加されるものとされる。すなわち、沈み込むスラブが融解して発生したメルトが上位のマントルウェッジを汚染する。

このようなスラブ由来成分の評価は、いわゆる液相濃集元素 (incompatible element) の含有量や種々の同位体組成 (Sr, Nd, Pb 等) の分析に基づいて行われることが多い。これらの元素濃度は、結晶分化作用等、浅所でのマグマ進化プロセスでも変化する。また、島弧マグマの場合、厚い地殻を通過する際の、地殻物質の同化や混染も評価の妨げになる。そこで、記載岩石学的になるべく未分化な岩石と判断されるものを試料として用いることが望ましい。また、元素種により流体相や、ケイ酸塩メルトの中での挙動が異なるので、様々な元素種、あるいは同位体種の分析により得られる情報を総合的に検討することが望ましい。

上記のような、島弧マグマへのスラブ由来成分の貢献の評価を行う対象の一例として、今回は西南日本弧で中新世中期に活動した瀬戸内火山岩の高 Mg 安山岩および玄武岩中のヒ素，アンチモン含有量の中性子放射化分析の結果を報告する。その意義としては、以下に掲げるようなものがある。

a) 瀬戸内火山岩は日本海形成に伴う、西南日本弧の時計回り回転直後の、高温の四国海盆スラブの沈み込みのもとで活動したものである。

b) 瀬戸内火山岩のなかで、玄武岩および、高 Mg 安山岩マグマは記載岩石学的特徴から、マントルウェッジかんらん岩と平衡に存在し得た、初生的マグマである。

c) 瀬戸内火山岩類の玄武岩および、高 Mg 安山岩については、スラブ融解メルトとマントルウェッジの反応によるマグマ成因が提案され、多種の液相濃集元素や同位体種を取り入れた、そのマグマ成因論に沿ったモデルが検討されている。しかしこれまで、親銅元素であるヒ素やアンチモンについての分析の報告は無い。これらの元素は、沈み込むスラブ上の堆積物や熱水変質を受けた玄武岩には豊富に含まれ、スラブ由来成分の評価には、重要な元素種の一つであると考えられる。比較可能な種々の地球化学的データの蓄積されている、瀬戸内火山岩類の玄武岩および、高 Mg 安山岩についての分析を行なうことで、親銅元素を含めて、スラブ由来成分を総合的に検討することができると考えられる。

d) ヒ素やアンチモンは非破壊の中性子放射化分析により、他の手法より、比較的精度よく定量することができる。

なお、本研究に用いた試料については後述するように、ヒ素，アンチモンのみならず種々の微量元素濃度の分析も併せて行っている。野外調査や試料の入手および、中性子放射化分析以外の分析については、産業技術総合研究所の角井朝昭氏および、東京大学地震研究所の折橋裕二氏との共同研究として行われたものである。また後述の蛍光 X 線分析および、ICP-MS 分析は東京大学地震研究所の共同利用プログラムの援助を受けて行ったものである。

(2) 研究方法

試料は、九州～紀伊半島西部の瀬戸内火山岩分布域の各地から、高 Mg 安山岩および、玄武岩を収集した。列挙すると、大分県の大野火山岩類、愛媛県の高縄半島周辺、香川県の讃岐平野および小豆島、大

阪地域である。粗割した岩石片を洗浄後、メノウ自動乳鉢で細粉化したものを分析に供した。瀬戸内火山岩類は古典的には、東は愛知県の設定地域から、西は九州東部の大野火山岩類までの分布域を持つとされる。しかし、瀬戸内火山岩類を特徴づける、高 Mg 安山岩が出現するのは、今回分析した試料を調達した九州～紀伊半島西部の範囲に限られる



図 1：瀬戸内火山岩類を含む、中期中新世の西南日本弧の海溝寄り火成岩の分布

中性子放射化分析を行なった試料については、合わせて、蛍光 X 線分析により、主成分と一部の微量元素組成を定量し、さらに ICP-MS を用いて、希土類元素を含む多くの微量元素組成を定量した。また、本報告では取り扱わないが、JRR-3 原子炉に敷設の熱中性子ビームラインでの即発ガンマ線分析により、ホウ素含有量の定量も併せて行っている。

ヒ素、アンチモンの定量は日本原子力研究開発機構東海研究開発センターの JRR-4 原子炉を用いた中性子放射化分析で行った。なお、これらの元素をより精度よく定量するために、試料をカドミウム板で包むことにより、主に熱外中性子の照射による放射化を行った。

粉末試料はポリエチレン袋に 2 重に融封した後、10 試料あまりをとりまとめて、カドミウム板で全体を覆った。さらにそれを厚手のポリエチレン袋内に融封したものを、照射用の試料とした。照射は、JRR-4 原子炉の低出力 (350 kW) 運転時に、T または S パイプにおいて、20 分間行った。その後 3 日間冷却し、大学開放研究室のガンマ線スペクトロメーター (ASC-20) でガンマ線計測を行った。定量は、産業技術総合研究所、地質調査総合センターの地球化学 (岩石) 標準試料である JA-3 を標準として対比法で行った

(3) 結果と議論

高 Mg 安山岩については、ヒ素の含有量は、1.2

～9.2 ppm、アンチモンの含有量は、0.2～1.2 ppm であった。玄武岩については、ヒ素の含有量は 1.2～2.7 ppm、アンチモンの含有量は 0.2～0.4 ppm であった。分析結果の例を表 1 に掲げる。先に述べたように、試料は島弧伸長 (東西) 方向に数地域から収集したものであるが、ヒ素、アンチモン含有量について、東西方向の変化傾向は見られなかった。

マグマ噴出前の結晶分別や、マントルでのマグマ分離時の部分融解度の効果をキャンセルするために、相互にマントル鉱物に対する液相濃集度の類似した元素の比を取ることがある。ヒ素やアンチモンの液相濃集度については、資料が乏しいが Ce と比較的液相濃集度が近いとする Noll et al. (1996) に従い、As/Ce, Sb/Ce 比について検討する。

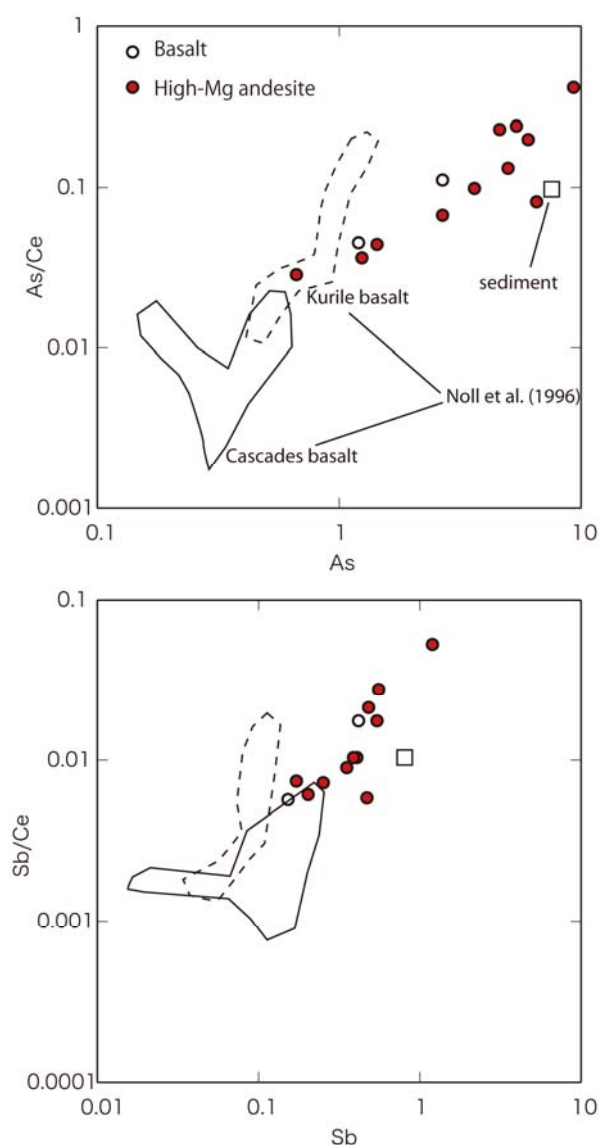


図 2: 瀬戸内火山岩類の As/Ce 比対 As 含有量および、Sb/Ce 比対 Sb 含有量。比較のために千島弧、カスケード弧の玄武岩の組成範囲 (Noll et al., 1996) を示した。

図2に示したように、As/Ce比、Sb/Ce比は広範囲にばらつき、堆積物のマグマソースへの寄与を示唆するトレンドを形成する。

As/Ce比、Sb/Ce比についても試料の地域による分散が大きく、東西変化傾向は見られなかった。ただし、同地域で見ると、As/Ce比、Sb/Ce比とも、玄武岩よりは高Mg安山岩の方が高かった(表1)。一般にこれまで多くの微量元素、同位体組成に基づく議論からは、高Mg安山岩について、より、スラブ由来成分の添加の度合いが大きいと判断されることと整合的である。

(Shodo-shima)	As	Sb
SNK92 (basalt)	2.67	0.41
SNK94 (HMA)	4.54	0.55
(Osaka)	As	Sb
SB (basalt)	1.19	0.15
NB (HMA)	9.17	1.17

表1：小豆島および大阪地域の、玄武岩および高Mg安山岩のヒ素、アンチモン含有量 (ppm)

また、全般に千島弧、カスケード弧の玄武岩と比較して、As/Ce比、Sb/Ce比も、ヒ素、アンチモンの含有量自体も高い試料が多い。

また、図2には、沈み込む堆積物の組成を日本の付加体堆積物 (Togashi et al., 2000) や南海トラフの陸源堆積物および四国海盆の遠洋性堆積物 (Shimoda et al., 2003) のデータに基づいて推定したものも示した。一部の試料は、堆積物自体よりAs/Ce比、Sb/Ce比が高く、マグマソースへの添加は、メルトまたは流体を媒体にしていることを明確に示している。

(4) 今後の研究方針

2009年度より「中性子放射化分析による火成岩、堆積岩中の親銅元素の定量」という課題で、ヒ素、アンチモン等の分析をさらに継続して試みようとしている。その中では、以下の2点について留意して研究を進めたい。

- a) 標準試料の選定：これまで、未知試料と同時に、様々な標準試料を照射し分析を行なった。先に記したように、今回は産業技術総合研究所、地質調査総合センターの地球化学標準試料 JA-3 (安山

岩) を標準として対比法で行った分析結果を報告した。それ以外に、同じく産業技術総合研究所の地球化学標準試料の JR-2 (流紋岩) や CRM7302a (海底質：産業技術総合研究所、計量標準総合センターの環境分析用組成標準物質)、 SRM1633b (Coal fly ash: NIST 標準試料) も併せて照射、分析を行った。いくつかの測定回において、JA-3を標準として求めた分析値と、SRM1633bを標準として求めた分析値を比較した場合、特にヒ素について最大17%程度の差異が見られた。今のところその原因は不明であり、今後も複数の標準試料を照射しクロスで分析値を検討し、適切な標準試料の選別を行う必要がある。

- b) より広い種類の分析試料への適用：これまで記した通り、現在までは瀬戸内火山岩類、特に高Mg安山岩および玄武岩を中心に分析を行ってきた。将来的には、より広い試料種について分析を進めたい。火山岩試料としては、西南日本の中新世火山岩と同様に、高温のスラブ沈み込みが見られる地域の島弧火山岩に加えて、比較的低温のスラブが沈み込む地域の島弧火山岩について適応することを計画している。また、これら島弧の火山岩におけるスラブ由来成分として重要であると考えられる、堆積岩類についても適切な試料を収集し分析を行いたいと考えている。特に、今回報告した瀬戸内火山岩類のマグマソースに関連するものとしては、西南日本の付加体堆積物などが重要な対象物であると考えている。さらに、ヒ素や、アンチモンは流体による移動、特に火山弧より浅所の、高圧型変成作用の領域での移動も知られ、変成岩岩石学の立場から議論されている (たとえば Bebout, 1999)。そこで、三波川変成岩などの高圧変成帯の堆積岩由来の結晶片岩も分析対象として、検討してゆきたい。

(5) 成果の公表

【学会発表】

新正 裕尚・折橋 裕二・角井 朝昭・福岡 孝昭・長谷中 利昭・佐野 貴司 (2008) 瀬戸内火山岩類のホウ素含有量。日本地球惑星科学連合2008年大会 (幕張メッセ)

河川・汽水域および海洋底堆積物の放射化分析

Activation analysis of river, estuarine and marine sediments

松尾基之・久野章仁・小豆川勝見・長谷川篤¹・諸町大地

高橋麻子・山ノ井俊²・星野真有美³・山野孝嶺³・原直樹・藤井政光³

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

¹ 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

² 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

³ 東京大学教養学部広域科学科

1. はじめに

近年、河口域や干潟の環境保全は人々の重大な関心事となっているが、これらの場所は、淡水と海水が混ざり合う複雑な系であり、そこにおける化学的環境や元素の挙動については、まだ詳しくは理解されていない。放射化分析法は、多元素同時定量分析が可能のため、多くの元素の分布を総合的に判断するのに最適な分析法と言える。我々はこれまで ^{57}Fe 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底質の化学的環境、特に酸化還元状態を推定してきた。これに対し、従来多くの研究により、試料中の微量元素の分布が化学的環境を反映することも知られている。本研究では、メスバウアー分光法により得られた鉄の化学状態と、出来るだけ多くの微量元素の分布との関連を調べ、比較検討するために多元素同時分析が可能な放射化分析を行った。このような観点から、次に掲げる試料について種々の環境化学的、地球化学的な検討を行ったので、それぞれの試料ごとに研究内容およびその結果を報告する。

2. 干潟底質の元素分布に及ぼす周辺部埋立ての影響に関する研究

【序】環境意識が高まり、干潟の埋立て中止や保全・再生の動きが活発化している。一方で、諫早湾干拓事業が断行され、有明海の漁民らが漁業被

害を訴えているが、福岡高裁は科学的な証明がないとして訴えを退け、佐賀地裁は水門常時開放と調査を国に命じている。このように、干拓や埋立てが周辺に及ぼす影響は未解明であり、これらを明らかにすることが社会的にも科学的にも求められている。本研究では、埋立ての影響が極端に大きかったと考えられる千葉県谷津干潟と、そのすぐそばにありながら比較的影響が小さいと考えられる三番瀬猫実川河口付近を対象として、当研究室で河口域底質や干潟底質に用いられてきた分析手法および統計的手法を用いて、埋立てが周辺に与えた影響を調査した。また、干潟底質中では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(FeS_2) を生成することから、メスバウアー分光法により鉄の化学状態を測定した。

【実験】谷津干潟は、元は東京湾奥に広がる広大な前浜干潟の一部であったが、埋立てにより四方が陸地となった長方形の干潟で、東京湾とは2本の細い水路によってつながっている。埋立て後、さらに高架橋によって大小2つのエリアに分断されたことから、それぞれのエリアで底質試料を柱状に約 50 cm 採取した。得られた試料を 3 cm ごとに切り分け、空気による酸化に注意しながら、窒素加圧濾過により間隙水と湿試料に分離し、湿試料の一部を凍結乾燥により乾燥試料とした。こ

研究施設と装置名

JRR-4、JRR-3M、気送管、 γ 線スペクトロメーター

研究分野

環境化学、地球化学、放射化分析

これらの操作の前後の重量変化から含水率を求め、湿試料を用いてメスバウアー分光法により Fe の状態分析を行い、乾燥試料を用いて機器中性子放射化分析(INAA)および中性子誘起即発γ線分析(PGA)により元素の垂直分布を求めた。

【結果及び考察】谷津干潟両地点において周辺埋立ての影響と考えられる大きな変化が各測定の結果に現れていた。一方、三番瀬試料については谷津干潟のような目立った変化は見られなかった。得られた測定結果のうち、INAA と PGA による元素垂直分布のデータに対して主成分分析を行った。主成分分析では、分散共分散行列を用いる方法と相関行列を用いる方法の二手法が存在する。前者はデータの値をそのまま反映させるのに対し、後者はデータを分散 1、平均 0 に標準化した値を用いる。本研究ではまず、両手法の比較を行った。その結果、前者を用いるとばらつきの大きさが影響し、微量元素のデータがほとんど考慮されない結果となった。一方、後者を用いると第 2 主成分以降がノイズとしてしか解釈できない結果となった。そこで、元素垂直分布のデータを各元素の平均濃度で割り、平均を 1 に規格化した上で分散共分散行列を用いて主成分分析を行った。図 1 に、谷津干潟の小さいエリアにおける試料に対する上記 3 手法による主成分分析の結果を示す。この地点では、周辺埋立ての影響が約 40 cm、分断の影響が 25 cmの深さに現れていた。本手法を用いた場合のみ、第一主成分得点も第二主成分得点も埋立てや分断の影響を反映していると思われる値を示し、固有ベクトルの値が平均濃度と相関せずに微量元素が主要元素と同様に扱われていることがわかった。

次に、メスバウアー分光法により得られた pyrite(FeS_2)の垂直分布を図 2 に示す。これらの結果と含水率や有機物量など他の測定結果との比較から、第一主成分は堆積時の水の流れの弱さを示す指標、第二主成分は堆積後の海水とのインタラクションの強さをあらわす指標となると考えられる。すなわち、埋立てにより海水の流れが弱まり還元的環境となった後、高架橋による分断により狭い水路のような状態になったため、単位面積あたりの流量が増え、海水とのイ

ンタラクションが強まり、溶存酸素量が増加して還元度合が弱まったものと考えられる。

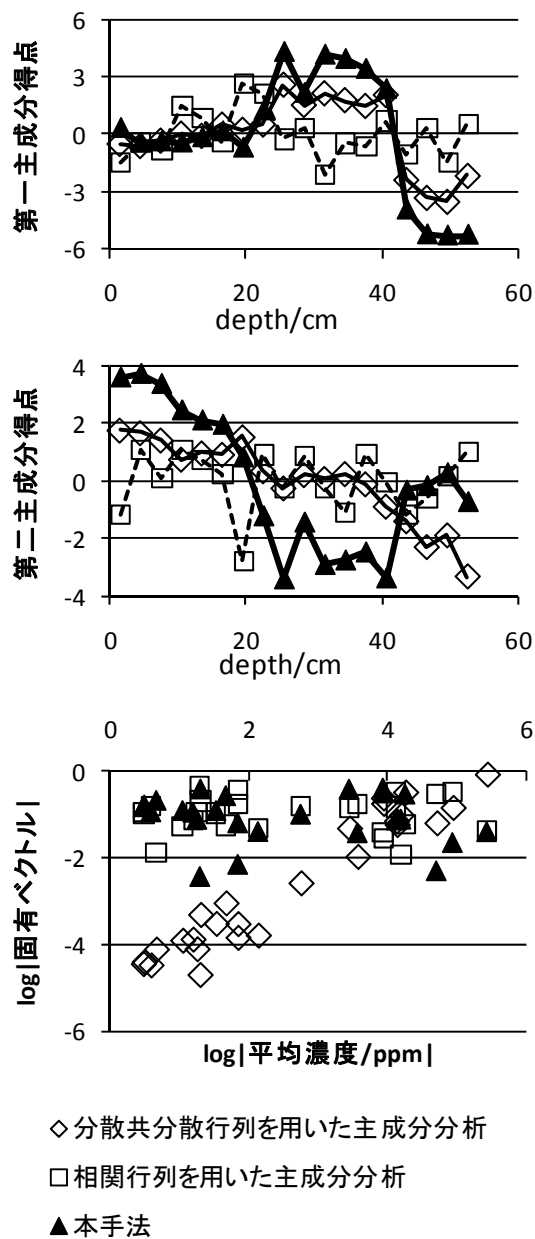


図 1. 3 手法による主成分分析の結果比較
上段: 第一主成分得点 中段: 第二主成分得点
下段: 各元素の第一主成分の固有ベクトルと平均濃度の関係

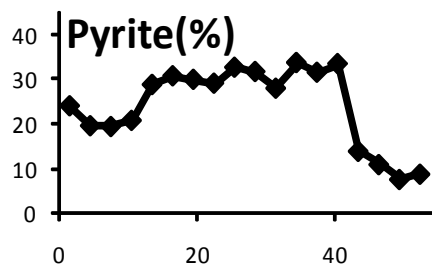


図 2. 谷津干潟底質の pyrite の垂直分布

3. 東京湾感潮域底質における酸化還元電位と元素の挙動

【序】東京湾では近年水質が改善したと言われているが、青潮の発生により漁業への影響が報告される等、今日でも未解決の問題を抱えている。2008年7月には環境省や各沿岸自治体(46機関・団体)による水質環境調査が東京湾内568カ所で行われ、夏期における東京湾の鉛直方向の溶存酸素量の分布や貧酸素水塊の実態を明らかにしている。しかし、この調査では溶存酸素量・水温・塩分濃度などの水質環境に関する調査結果のみが報告されている現状であり、底質に関するデータは不十分である。特に河口域(感潮域)は、生物の生産性は高いが汚染されやすいという特徴を持っており、近年環境評価の重要性が高まっているが、物質収支等のメカニズムは非常に複雑であり、要素毎の影響を評価することは容易ではない。よって本研究では、東京湾の流入河川である多摩川の河口域について、底質中の元素の定量値に統計的処理を用いることで、元素の挙動の特徴を見出すことを研究の目的とした。

【実験】河口域底質はコアサンプラーで鉛直方向に採取したものを深さ方向に3cmごとにカットし、加圧ろ過を行った後、フリーズドライした。得られた乾燥試料について、機器中性子放射化分析と即発γ線分析を用いて多元素の定量分析を行った。定量値はデータの類似度をユークリッド距離の大小で表すクラスター分析と多次元尺度構成法による統計的手法を用いて解析し、深度別、元素別に分類を行い、酸化還元電位等との相関について考察を行った。

【結果と考察】図3に、多摩川河口干潟底質の酸化還元電位(ORP)の鉛直変化を示す。20cm以深の試料ではORPは負の値を取っていた。この酸化還元電位の正負を、元素分析値より得られたクラスター分析等の結果と組み合わせて考えると、ORPが正の試料と負の試料で、ユークリッド距離が大きくなるという傾向が見られた(図4)。また、元素別の比較では、ORP変化による影響を受けやすいと言われるFeとSのユークリッド距離が近いという傾向が見られた。河川感潮域においては底質中で還元的環境が生じ、硫酸還元が起こるこ

とで、pyrite(FeS_2)が生成することが知られている。よって本研究においてFeとSのユークリッド距離が近い、つまり底質中での挙動が似通っていたということは、硫酸還元の影響を評価する上で意義がある結果だと考えられる。また、還元的環境下では溶出することが知られているMnは、深層の試料では表層の試料に比べ減少が見られ、他の元素とのユークリッド距離が大きくなっていた。これらから、底質中の元素濃度の鉛直分布が、ORP変化によって大きな影響を受けていることが示唆された。また、CrやZn等の人為起源が疑われる元素については、特定の深さの試料で顕著に増加が見られ、その他の元素との有意差が見られた。これらの結果から、多元素の定量値に対し、クラスター分析や多次元尺度構成法等の統計的手法を適用することで、河口域底質について特徴的な元素の挙動を分類できることが示唆された。

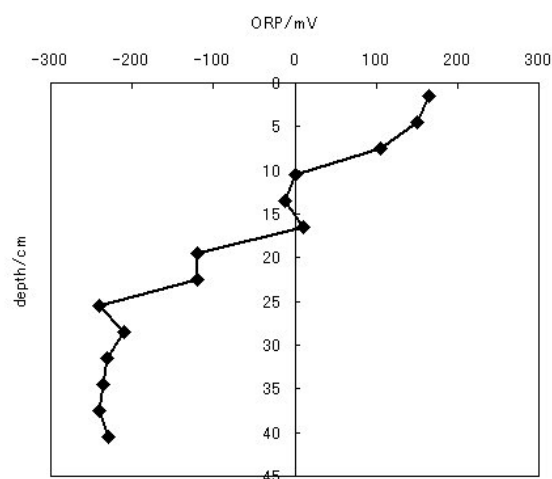


図3. 多摩川河口干潟底質の酸化還元電位

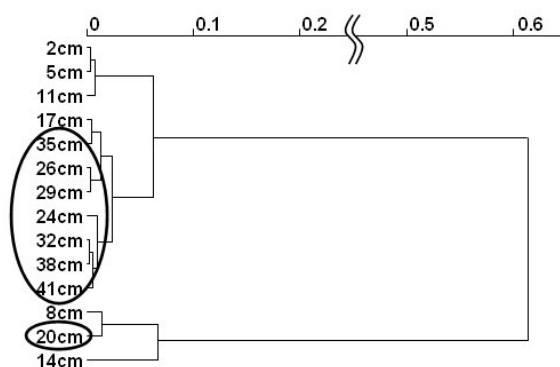


図4. 多摩川河口干潟底質の深度別デンドログラム
(ORPが負の試料を丸で囲んで示した)

4. 成果の公表

学術誌、紀要等

1. Estimation of the sources of pelagic sediments from the South Pacific Ocean to the Antarctic Ocean, K. Shozugawa, A. Kuno, Y. Sano and M. Matsuo, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 278, 331-335 (2008)
2. Influence of reclamation on the concentrations and chemical states of elements in tideland sediment, D. Moromachi, A. Kuno and M. Matsuo, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 278, 495-498 (2008)
3. Elemental analysis of airborne fine particles collected at roadside of an arterial road, M. Hirabayashi, M. Matsuo, S. Hasegawa, S. Kobayashi and K. Tanabe, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 278, 479-483 (2008)
4. 南太平洋における遠洋性堆積物をプローブとした堆積当時の気候変動の検討、小豆川勝見・金井豊・佐野有司・松尾基之、「放射化分析法利用に関する国際化」専門研究会報告書、京都大学原子炉実験所、58-69 (2008)
5. Elemental analysis and acid neutralization capacity of soil at the area where the acid rain damage is observed, A. Takahashi, A. Kuno and M. Matsuo, 「放射化分析法利用に関する国際化」専門研究会報告書、京都大学原子炉実験所、70-78 (2008)
6. 谷津干潟及び芝浦運河の底質中における水質浄化作用の解析、長谷川篤・田中美穂・久野章仁・松尾基之, 分析化学, 58, 87-94 (2009)
7. 谷津干潟堆積物中の浄化機能における間隙水の役割に関する研究、長谷川篤・田中美穂・隈倉 真・久野章仁・松尾基之, 分析化学, 58, 327-332 (2009)
8. ^{57}Fe Mössbauer study of specific iron species in the Antarctic Ocean sediments, K. Shozugawa, A. Kuno, H. Miura and M. Matsuo, J. Nucl. Radiochem. Sci., 10, 13-17 (2009)
9. 東京湾感潮域底質における酸化還元電位と元素の挙動に関する研究、原直樹・小豆川勝見・松尾基之、「京大原子炉の再開と放射化分析」専門研究会報告書、京都大学原子炉実験所、53-59 (2009)

学位論文

10. 底質の化学分析から見た東京湾周辺の親水環境の評価、星野真有美、東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2006 年 11 月)
 11. 酸性雨による土壌の酸中和能の鉛直変化、山野孝嶺、東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2006 年 11 月)
 12. 多摩川とその支流における河川環境の評価～人為起源物質の影響を調べる～、原直樹、東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2007 年 11 月)
 13. 雪氷中の粒子状物質の元素分析による大気汚染物質の挙動に関する研究、藤井政光、東京大学教養学部広域科学科 卒業論文 I (2008 年 11 月)
 14. 干潟底質の元素分布に及ぼす周辺部埋立ての影響に関する研究、諸町大地、東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士論文 (2009 年 1 月)
 15. 酸性雨被害が見られる地域における土壌の元素分析と酸中和能との関連性、高橋麻子、東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士論文 (2009 年 1 月)
 16. 交換性陽イオンによる土壌の酸中和能の解析、山ノ井俊、東京大学大学院理学系研究科化学専攻 修士論文 (2009 年 2 月)
 17. 谷津干潟および芝浦運河の底質・間隙水中における浄化機能に関する研究、長谷川篤、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 修士論文 (2009 年 3 月)
- ##### 学会発表
18. 放射化分析法を用いた遠洋性海洋堆積物表層における供給源の検討、小豆川勝見・久野章仁・佐野有司・松尾基之、第 51 回放射化学討論会 (2007 日本放射化学会年会) (2007 年 9 月)
 19. 機器中性子放射化分析法・即発ガンマ線分析法による環境試料・地球化学的試料の多元素分析、松尾基之・小豆川勝見・諸町大地、原子力機構施設利用一般共同研究成果報告会 (2008 年 8 月)
 20. 干潟および運河の底質・間隙水中の元素分析による環境評価、長谷川篤・田中美穂・松尾基

- 之、日本分析化学会第 57 年会 (2008 年 9 月)
21. 干潟底質中の元素垂直分布への主成分分析の適応による環境変動の評価法の検討、諸町大地・松尾基之、日本地球化学会年会 (2008 年 9 月)
22. 土壌の酸中和能へ影響を与える交換性 Ca イオンの化学形態、山ノ井俊・小豆川勝見・松尾基之、日本地球化学会年会 (2008 年 9 月)
23. 酸性雨被害が見られる地域における土壌の元素分布と酸中和能との関連性、高橋麻子・小豆川勝見・松尾基之、日本地球化学会年会 (2008 年 9 月)
24. 硫酸還元と栄養塩から見た都市河川の環境評価、原直樹・小豆川勝見・松尾基之、日本地球化学会年会 (2008 年 9 月)
25. 過剰 ^{230}Th により年代決定された遠洋性海洋堆積物表層における Aragonite-Calcite 相転移、小豆川勝見・金井 豊・佐野有司・松尾基之、第 52 回放射化学討論会 (2008 日本放射化学会年会) (2008 年 9 月)
26. 放射化分析法を用いた干潟の変遷と底質中の元素垂直分布の関連性の検討、諸町大地・松尾基之、第 52 回放射化学討論会 (2008 日本放射化学会年会) (2008 年 9 月)
27. 酸中和能の観点から見た土壌における Ca の吸着形態の分析、山ノ井俊・小豆川勝見・松尾基之、第 52 回放射化学討論会 (2008 日本放射化学会年会) (2008 年 9 月)
28. 底質・間隙水中の鉄の挙動による干潟の浄化機能に関する研究、長谷川篤・田中美穂・松尾基之、第 5 回茨城地区分析技術交流会 (2008 年 10 月)
29. Monitoring of environmental contamination and environmental changes, M. Matsuo, FNCA 2008 Workshop on Research Reactor Utilization, Vietnam, (October 2008)
30. 干潟底質における酸化還元電位と元素の挙動に関する研究、原直樹・小豆川勝見・松尾基之、日本地球化学会年会 (2009 年 9 月)
31. 還元的環境下における東京湾底質に含まれる元素の化学状態、原直樹・小豆川勝見・松尾基之、第 53 回放射化学討論会 (2009 日本放射化学会年会) (2009 年 9 月)
32. Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring, M. Matsuo, FNCA 2009 Workshop on Research Reactor Utilization, Hachinohe, (September 2009)

研究課題名：造山帯の熱年代学的研究Ⅱ（課題番号：8136）

岡山理科大学自然科学研究所 兵藤 博信

岡山理科大学自然科学研究所 板谷 徹丸

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

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

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

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

*Hiruzen Institute for Geology and Chronology

目的と意義

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

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

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

JRR-3、HR-2 パイプ、地球科学試料放射化分析

JRR-4、TB パイプ、地球科学試料放射化分析

実験

試料と照射実験

対象とした岩石はカナダ・グレンビル地質区のグレンビル岩脈の周辺の岩石（母岩）である。母岩の年代は変成年代がよく研究され、貫入年代は $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法とU-Pb法によって決定されており、その一致も良い。岩脈の熱的モデルは比較的分析しやすいので、貫入時にできた熱変成を経験した周辺の母岩片麻岩中の鉱物のアルゴン拡散を $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法で解析することによりそれぞれの鉱物の特性を調べた。

試料をこぶし大の大きさと採取し、60メッシュ程度の細粒に砕き、造岩鉱物である角閃石、黒雲母および長石をハンドピッキングにより分離した。対象とする鉱物を2ミリ径のドリル孔があいた高純度アルミトレイにのせ、4・5段積みにしてボルトナットで固定する。この試料ホルダをJRR-3は簡易アルミ容器、JRR-4は石英管に真空封入した後0.5ミリ厚のカドミウムを巻いて、6時間照射を1－4サイクル行った。各アルミトレイには未知試料の他に中性子照射量をモニターするための標準年代試料としてhb-3grを中性子束密度の偏りの有無をある程度評価できるようにトレイの外側対角に2個、中心に1個配置した。

年代測定実験

大きさ約0.5ミリの鉱物試料を赤外放射温度計

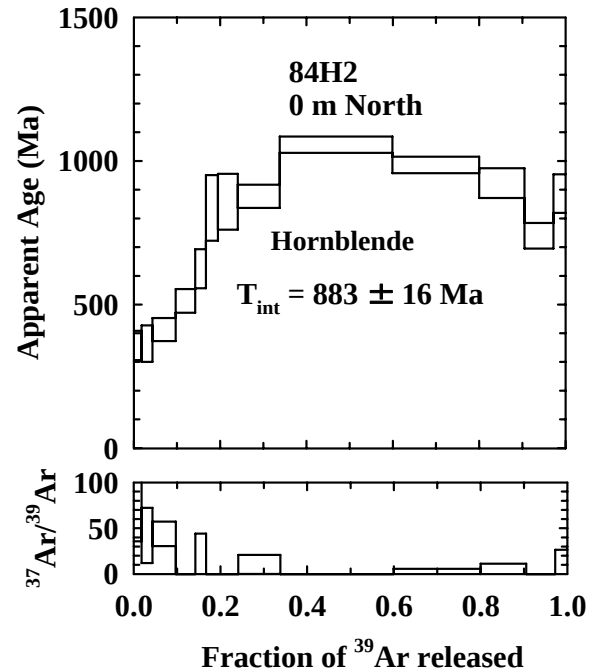


図 1 グレンビル岩脈に貫入された片麻岩中の熱変成を受けた角閃石試料(カナダ、オンタリオ)。コンタクトから 10cm 以内。

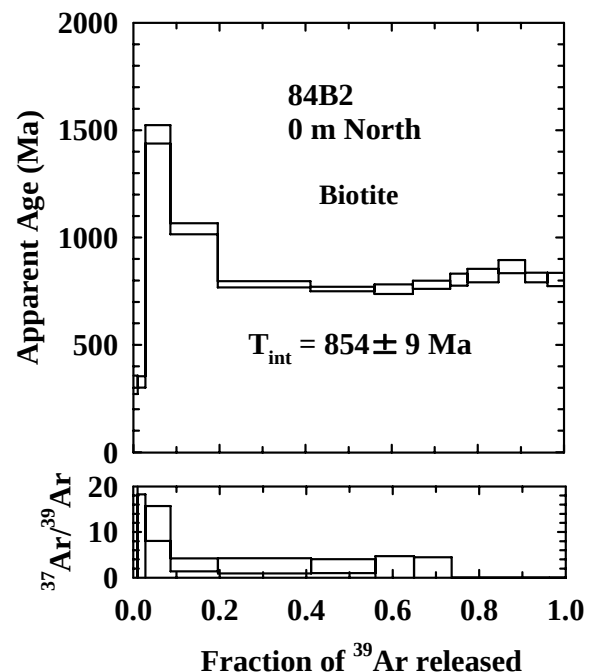


図 2 グレンビル岩脈に貫入された片麻岩中の熱変成を受けた黒雲母試料(カナダ、オンタリオ)。コンタクトから 10cm 以内。

によって温度をモニタしながら連続レーザーで段階的に温度を増加させながら 30 秒間加熱し、ゲッターによって反応性ガスを除去精製した後、希ガス質量分析計で各ステップごとの $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定を行った。

結果および成果

測定した角閃石および黒雲母は貫入岩脈の周りに図 1 および図 2 に示すような複雑な年代スペクトルを示す。これらは同じ熱履歴を経験しているものであるから閉止温度に対応した同じようなスペクトルを示すことが期待される。トータル年代だけに注目すれば必ずしもその開きは大きくなく整合的にみえる。しかし結果を見て明らかなようにそれらのスペクトル形状は低温部と高温部で全く異なる。この現象は接触部（コンタクト）から近いほど顕著である。また岩脈の走行は東西であり、平面が北に向かって垂直より約 20 度傾いているが、トータル年代だけでなく、同じ距離だけコンタクトから離れた北側と南側の試料で黒雲母、角閃石の年代スペクトル形状が全く異なる事が確認された。

ここにすべてのデータを示すことが出来ないの
で詳しい議論は別の機会とするが、岩脈をへだてた北と南の黒雲母の年代スペクトルの違いは岩脈の平面の両側に線対称を作り出す熱伝導プロセスだけで形成されたとは考えにくく、おそらくそれ

に伴う流体の移動が関与したと考える方が妥当であろう。その反面で流体による熱の移動は permeability の著しく低い結晶質岩石の中では量的な寄与はあまり大きくないと考えられるので、流体は主にアルゴンの移動に関与し、温度が支配する鉱物中のアルゴン拡散は、岩脈の両側でほぼ同等であると推測される。過剰アルゴンのソースはおそらく母岩自体であるので岩脈の両側での年代スペクトルの違いは、流体の経路の違いとその時間的変化であると推測される。

まとめと評価

この研究では $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定においてしばしば問題となる過剰アルゴンの原因が母岩に起因するものであることを示すことができた。またその蓄積のしかたで $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代スペクトルの形状が大きく異なる結果を示した。この原因として流体の関与が推論され、またその強度においても流体の経路が大きく影響していると思われる。

実施された JRR-3, JRR-4 での $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定では、干渉同位体の補正值は $(^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$ の値を除き前回の研究と同様まだ実験ごとに誤差が大きい。これが準備した標準試料に起因するものなのか、原子炉の立ち上げごとの中性子束密度のばらつきによるものかは判断がついていない。JRR-4 ではカドミウムを試料に巻いて熱中性子をおおむね程度遮蔽することができる。試料の放射性強度はカ

ドミウムを巻いていないものと比べると著しく低く、また干渉同位体のへの影響も低減できる事がわかった。年代標準試料の J-値のばらつきから評価した中性子束の均質性では、同じ照射条件で水平および垂直分布はややばらつきが大きいがおおよそ数パーセントに収まっている。しかし個々の試料のばらつきで比較すると 10 パーセントを越えるものもあり、今後の検討課題である。

この報告での結果はまだ公の場で発表されていないものがほとんどである。それは照射後 3 ヶ月以上の冷却期間をおく必要性や、測定そのものに時間がかかること、マシンタイムなどによる。従って多くの測定は平成 19-20 年度の試料を 1 年後に測定するようなスケジュールとなり、発表の機会を得ていないものが多い。今後学会、論文誌などに発表していく予定である。

研究の性格上、同じ年度内に具体的業績を報告することは著しく困難である。今回の共同利用による照射実験の直接的結果とは無関係ではあるが、参考として 19-20 年度以前に京都大学原子炉で行った中性子照射による $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定の結果から発表された論文を以下に参考のために列挙する。このうち 4 と 5 のデータおよび解釈について原子力機構施設利用共同研究の結果を一部使用している。著者の不覚により謝辞に施設利用の件を

記載していないことをお詫びいたします。

発表論文 ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法を用いたもの。

直接的関与は 4 と 5 のみ)

- 1) Itaya, T., Hyodo, H., Tsujimori, T., Wallis, S., Aoya, M., Kawakami, T., Gouzu, C. (2009) Regional-scale excess Ar wave in a Barrovian type metamorphic belt, eastern Tibetan Plateau, *Island Arc*, **18**, 293-305.
- 2) Miki, M., Taniguchi, A., Yokoyama, M., Gouzu, C., Hyodo, H., Zaman, H. and Otofujii, Y. (2009) Paleomagnetism and geochronology of the Proterozoic dolerite dyke from southwest Greenland: indication of low paleointensity, , *Geophysical Journal International*, **179**, 18-34.
- 3) Nuong, N.D., Itaya, T., Hyodo, H. and Yokoyama, K. (2009) K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ phengite ages of Sanbagawa schist clasts from the Kuma Group, central Shikoku, SW Japan. *Island Arc*, **18**, 282-292.
- 4) Hyodo, H. (2008) Laser Probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating: History and development from a technical perspective. *Gondwana Research* **14**, 609-616.
- 5) 兵藤博信 (2008) 研究炉 JRR3 で得られた J 値および干渉同位体補正值, *岡山理科大学自然科学研究所研究報告* 第 34 号, 39-42.
- 6) 内野隆之・川村信人・郷津知太郎・兵藤博信 (2008) 根田茂帯礫岩から得られた含ザクロ石泥質片岩礫の白雲母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代. *地質学雑誌* **114** (6) 314-317.
- 6) Kawamura, M., Uchino, T., Gouzu, C. and Hyodo, H. (2007) 380 Ma $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of the high-P/T schists obtained from the Nedamo Terrane, Northeast Japan. *Journal of Geological Society of Japan*, **113**, 492-499.
- 7) Nakatsukasa, M., Sawada, Y., Sakai, T., Hyodo, M., Hyodo, H., Itaya, T., Nakaya, H., Saegusa, H., Mazurier, A., Saneyoshi, M., Tsujikawa, H., Yamamoto, A., Mbua, E. (2007) A new Late Miocene great ape from Kenya and its implications for the origins of African great apes and humans. *Proceedings of National Academy of Science USA*, **104**, 19220-19225.

鉱石試料を含む日用品の Sm/Gd 比法による産地同定と鉱石の体系化

Production identification method of consumer products including ores as radiation sources and classification of ores by Sm/Gd ratios.

古田 悦子（お茶の水女子大学大学院）、箕輪はるか（東京慈恵会医科大学）

Etsuko Furuta; Ochanomizu University Graduate School

Haruka Minowa; The Jikei University School of Medicine

【研究目的、意義】

天然放射性同位元素を含む日用品は放射性コンシューマプロダクト(RCP)と呼ばれ、広く生活圏内に流通している。RCP は放射線を放出しており、放射線源の濃度の高い RCP は外部・内部被ばくの原因となる危険性がある。本研究は、鉱石由来成分を含む RCP (NORM) の原材料を、即発 γ 線放射化分析法 (PGAA) により推定することを目的とする。

RCP の放射線源は、人工・天然の放射性同位元素のどちらも有りうるが、近年チタンなどの鉱石を用いた産業界における天然放射性同位元素の含有が作業者、廃棄物業者の被ばくにつながり、大きな社会問題となってきた。このような天然放射性同位元素を多く含む原材料（鉱石）、中間製品や一般消費財は NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) と呼ばれ、その健康影響は世界的な問題となってきた。IAEA, WHO などが NORM の規制を検討しているところである。日本においても「ウラン又はトリウムを含む原材料、製品等の安全確保に関するガイドライン」が策定された。しかし、日本の「ガイドライン」は NORM 原材料や一般消費財等の製造事業者を対象としたものであり、放射性物質が添加された一般消費財そのものの存在を否定するものではなく、この点が EU の「添加禁止」とは大きく異なっている。このため、今後も生活圏内には、放射線サーベイメータが大きく反応するような放射能の強い一般消費財が存在し続ける。

一般消費財の放射線源は、トリウム (Th) , ウラン (U) がほとんどである。これら放射線源として、モナザイト鉱石、バストネサイトなど数種類が「ガイドライン」では、指定原材料として挙げられている。しかし、これは科学的根拠があるわけではない。

Th, U を多く含む鉱石は、希土類元素を同時に多く含んでいることが多い。NORM の PGA による非破壊分析により、Sm, Gd のみが測定出来ることから、一般消費財としての NORM の原料鉱石の推定には PGAA が有効であると考えられる。日本国内に入ってきている放射線源は、多岐にわたっているとは考えにくい。本法により原材料鉱石を特定することが可能と考えられる。原材料鉱石が特定された場合、輸入時の注意喚起につながり、不必要な RCP の生活圏への侵入を防ぐことが可能となると考えられ、この意義は大きい。

【計画と遂行方法】

(本研究計画は、平成 19 年度に古田が行った、PGAA トライアルユース時に NORM である「ホルミシス化粧品」から得られた結果に基づき、計画したものである。)

1. 脱臭材、燃費向上材、マイナスイオン製品などの多くの一般消費財及び産出国、地域の明らかな鉱石標本などの NORM を試料とし、半導体検出器による γ 線スペクトルの測定により、その Th, U 等の放射能濃度を求める。

JRR-3 PGAA 即発 γ 線放射化分析装置、放射化学、

PN-1 中性子放射化分析、放射化学

2. これら試料を 3 回の PGAA により分析し、試料中の Sm, Gd の放射能を求める。
3. 1. 及び 2. の結果を図示することにより、Th/U に対する Gd/Sm の関係を求める。
4. INAA を用いた放射化により、Sm, Gd 以外の元素による体系化が可能であるか否かを求める。

【成果および今後の方針】

PGAA3 回と、追加でお認めいただいた INAA1 回を行った。しかし、鉱石等の標本試料は、結果として平成 21 年 2 月中旬に手元に届いたため、平成 20 年度内に遂行できた測定は以下の通りとなり、平成 21 年度以降に改めて実験計画を提出し、お認め頂いた。

1. 27 種類の一般消費財 NORM および鉱石試料の放射能測定（お茶大、HPGe）
2. 27 種類の一般消費財 NORM および一部鉱石試料の 2～3 回の PGAA 測定
3. 一部の一般消費財と鉱石試料の 1 回の INAA 測定

得られた放射能を表 1；一般消費財(p 3)、表 2；鉱石試料として次ページ(p 3～4)に記した。さらに、PGAA から得られた一般消費財中の Gd と Sm の関係図 1 を p 4 に記した。

HPGe による γ 線測定により求めた Th と U の関係からは、Th もしくは U が多い NORM の存在と、Th>U の NORM の存在が明らかとなった。しかし、鉱石試料との相関関係を Th, U の関係のみから見出すことは、予想通り不可能であった。一方、一般消費財 NORM

に含まれる Sm, Gd は、その多くが一直線上に集まり、特別な関係を示した。平成 21 年度以降、ここに鉱石試料を加え、何らかの傾向が得られるか、あるいは更なる元素による 3 次元グラフにより解析する必要があるかを見極めているところである。

【成果に対する評価】

H21 年度、放射化学討論会において、口頭発表を行った。その結果、1. X 線解析は行っているか、2. 試料としている NORM からの被ばく線量評価を行っているか否か、3. NORM に関する主張があったら聞かせてほしい、4. 今後の方針の質問をいただいた。1. はいくつかの試料については行っており、今後も検討していること、2. は全てについて被ばく線量評価を行い、通常の使用形態では一般公衆に対する被ばく限度を超えることはない旨を報告、3. は「正当性」の話をさせて頂き、4. は産地の判明しているモナザイトに絞り PGAA, INAA を行う予定を述べた。

【今後の方針】

本課題は、遂行可能かも含め、単年度の申請としたが、可能であるとの感触を得て、H21-22 年度の継続課題として申請し、継続している。

【成果の公表】

平成 21 年に開催される Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry' 09 において発表するとともに、その Proceedings として Journal Radiochimica Acta に投稿予定である。

表 1 22 種類の RCP (NORM) に含まれる放射能濃度

Code	NORM		Effect claimed by maker	Concentration(Bq/g)		Ratio of Th/U	Additives specified in the label (Specification)
	Kinds:	Name		Th	U		
1	Toiletry	Jell-1	Hormesis	4.1×10^1	1.5×10^1	2.7×10^0	Zirconium Oxides
2		Liquid (red)		2.1×10^1	3.9×10^0	5.4×10^0	Tourmaline
3		Cream		2.1×10^1	7.1×10^0	2.9×10^0	Xenotime
4		Face powder		6.8×10^1	1.3×10^1	5.2×10^0	Dolomite, mica, Si and so on
5		Jell-2	Minus-ion	4.1×10^1	1.5×10^1	2.7×10^0	(unknown)
6		Liquid		3.0×10^{-2}	1.7×10^{-1}	1.7×10^{-1}	Tourmaline
7	Toothpaste		Healthy	3.4×10^{-3}	1.5×10^{-2}	2.2×10^{-1}	Tourmaline
8	Spring-bath powder	Bedrock-bath (red)	Relax and healthy	1.3×10^3	1.9×10^2	6.8×10^0	(Hearsay information: Monazite from China)
9		Bedrock-bath (white)		1.3×10^3	2.1×10^2	5.6×10^0	
10		Bakelite		5.4×10^3	8.6×10^1	6.3×10^1	(Rn spring)
11		Ra spring		2.6×10^{-1}	2.0×10^{-1}	1.3×10^0	(Ra powder)
12	Gas lantern mantle		Lightning	1.7×10^2	4.2×10^0	4.1×10^{-1}	Th (Canada patent)
13				2.9×10^2	5.8×10^0	5.0×10^{-1}	Th (China patent)
14	Car goods		Mileage improvement	2.0×10^0	4.6×10^0	4.3×10^{-1}	Mineral (unknown) (China patent ; brown)
15	Deodorant	Shoes-box	Deodorant	1.7×10^2	2.1×10^1	8.0×10^0	Monazite
16		Foot deodorant		1.6×10^2	1.6×10^0	9.9×10^{-1}	Mineral (unknown)
17	Pillow		Relax and healthy	1.2×10^2	2.0×10^1	6.0×10^0	Mineral (unknown)
18	Wall-paper		Minus-ion	4.1×10^0	9.9×10^{-1}	4.2×10^0	Mineral (unknown)
19	Ornament	Bracelet	Hormesis	8.1×10^2	1.4×10^2	5.8×10^0	(The name is "monazu-bracelet".)
20		Under wear	Detoxification	1.1×10^0	1.1×10^{-1}	1.0×10^1	Ge
21	Cloth	T-shirt	Minus-ion	1.0×10^{-2}	1.5×10^{-2}	7.2×10^{-1}	Mineral (unknown)
22		Wide stomach band	Minus-ion	1.5×10^{-2}	9.5×10^{-3}	1.5×10^0	Tourmaline

表 2-1 50 種類の鉱石、鉱物、砂に含まれるトリウム、ウラン濃度

Code	Kinds	Ore		Concentration (Bq/g)		Ratio Th/U	Specification
		Name	Producer and field	Th	U		
1	Ore	Ti-ore* ¹	South Africa Richards Bay	1.6×10^2	5.4×10^2	3.0×10^{-1}	TiO ₂ (Natural Rutile)
2			Australia Perth	2.8×10^2	2.2×10^2	1.3×10^0	FeTiO ₃ (Ilmenite)
3			South Africa Richards Bay	1.7×10^2	7.4×10^1	2.2×10^0	TiO ₂ (Natural Rutile)
4			Vietnam	2.3×10^2	1.6×10^2	1.5×10^0	TiO ₂ (Natural Rutile)
5			Australia Perth	2.3×10^2	5.3×10^1	4.4×10^0	FeTiO ₃ (Ilmenite)
6			Australia Perth	9.1×10^3	1.7×10^3	5.5×10^0	FeTiO ₃ (Ilmenite)
7			Canada	1.3×10^3	5.4×10^2	2.3×10^0	TiO ₂ (Natural Rutile)
8			India	6.2×10^4	7.5×10^3	8.2×10^0	TiO ₂ , FeTiO ₃
9			India	7.1×10^4	6.4×10^3	1.2×10^1	TiO ₂ , FeTiO ₃
10	Sand	Zr-sand* ¹	Australia	5.9×10^{-1}	2.7×10^0	2.2×10^{-1}	ZrO ₂ ・SiO ₂ :ZrSiO ₄
11			Australia (West coast)	5.5×10^{-1}	2.5×10^0	2.2×10^{-1}	ZrO ₂ ・SiO ₂ :ZrSiO ₄
12			Pakistan	2.0×10^0	7.2×10^0	2.8×10^{-1}	ZrO ₂ ・SiO ₂ :ZrSiO ₄
13			Pakistan	1.4×10^1	5.7×10^1	2.4×10^{-1}	ZrSiO ₄ Red
14	Mineral	Zircon	Sri Lanka	1.7×10^1	7.1×10^1	2.4×10^{-1}	ZrSiO ₄ Red
15			Australia Northern Territory	3.3×10^{-1}	3.5×10^0	9.4×10^{-2}	ZrSiO ₄ Yellow
16			Malawi Rift Mineral Province	9.0×10^0	5.6×10^1	1.6×10^{-1}	ZrSiO ₄ Red
17			Tanzania Mabumbi	8.0×10^{-1}	5.8×10^0	1.4×10^{-1}	ZrSiO ₄ Red
18			Pakistan North West Province	9.5×10^0	-	-	(Ce):Ce(CO ₃)F
19	Mineral	Bastnesite	Pakistan	4.8×10^1	6.7×10^{-1}	7.2×10^1	(Ce):Ce(CO ₃)F
20			Pakistan	5.0×10^1	4.2×10^{-1}	1.2×10^1	(Ce):Ce(CO ₃)F
21	Mineral	Monazite	America Colorado	2.7×10^3	2.9×10^2	9.4×10^0	ex.(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
22			Canada Ontario	2.5×10^3	3.5×10^2	7.2×10^0	ex.(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
23			Brazil Tocantis	4.0×10^2	4.2×10^1	9.5×10^0	ex.(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
24			Unknown—1	6.1×10^0	9.7×10^{-1}	6.3×10^0	ex.(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
25			Unknown—2	2.9×10^{-1}	4.5×10^{-1}	6.5×10^{-1}	ex.(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
26	Ore	Monazite	Unknown—3	3.6×10^{-1}	4.4×10^{-1}	8.3×10^{-1}	ex.(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
27			Unknown—4	2.8×10^{-1}	4.7×10^{-1}	5.9×10^{-1}	ex.(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
28*2		Monazite(+Xenotime)	Iran	6.5×10^{-1}	5.0×10^{-1}	1.3×10^0	Sold under the name of "Ra ore"

表 2-2

Ore				Concentration (Bq/g)		Ratio	Specification
Code	Kinds	Name	Producer and field	Th	U	Th/U	
29	(Beach) Sand	Monazite	India Thengapattanam-1	5.6×10^1	1.3×10^1	4.2×10^0	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
30			India Thengapattanam-2	2.9×10^2	5.8×10^1	5.0×10^0	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
31			India Thengapattanam-3	2.7×10^2	5.6×10^1	4.9×10^0	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
32			India Thengapattanam-4	3.6×10^2	7.5×10^1	4.9×10^0	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄
33	Mineral	Xenotime	Brazil Bahia	6.8×10^1	1.8×10^1	3.9×10^0	YPO ₄
34			Brazil	5.0×10^1	1.1×10^1	4.5×10^0	YPO ₄
35			Pakistan North West Province	1.9×10^1	8.0×10^1	2.4×10^{-1}	YPO ₄
36			Brazil	2.9×10^4	3.2×10^3	8.9×10^0	YPO ₄
37	Ore	Tourmaline (powder)	China, South Africa and Brazil	1.3×10^{-1}	2.0×10^0	6.5×10^{-2}	NaX ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄ , X=Al,Fe,V
38		Aeschynite	Canada Bandcroft	1.6×10^2	1.5×10^4	1.1×10^{-2}	(Y,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆
39		Allanite	Brazil Minas Gerais	7.4×10^3	9.3×10^1	8.0×10^0	Ca(Ce,La,Y,Th)(Al,Fe,Mg) ₃ OH(SiO ₄) ₃
40 ^{*2}		Allanite(+Zircon)	Korea	1.1×10^{-1}	8.6×10^{-2}	1.3×10^0	Sold under the name of "Ge ore"
41		Betafite	Madagascar Antsirabe	1.1×10^4	5.8×10^{-2}	1.5×10^5	(Ca,Na,U) ₂ (Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆ (OH)
42		Davidite	Kazakhstan Qaraghandy Oblisy	2.2×10^2	5.5×10^2	4.0×10^{-1}	(Ce,La)(Y,U,Fe ²⁺)(Ti,Fe ³⁺) ₂₀ (O,OH) ₃₈
43		Euxenite	Brazil Espirito Santo	8.0×10^2	1.9×10^4	4.3×10^{-2}	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆
44		Euxenite	America Wyoming	1.0×10^3	2.2×10^4	4.7×10^{-2}	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆
45		Samarskite	America Colorado	1.4×10^3	9.6×10^3	1.5×10^{-1}	(Y,Fe ³⁺ ,U)(Nb,Ta) ₅ O ₄
46		Samarskite	Rossiya South Ural	1.2×10^2	1.5×10^3	8.3×10^{-2}	(Y,Fe,U)NbO ₄
47	Mineral	Stillwellite	Tazhikistan Alayskiy	1.8×10^0	5.1×10^1	3.5×10^{-2}	(Ce,La,Ca)BSiO ₅
48		Thorianite	Madagascar Taolanaro	2.3×10^4	8.6×10^3	2.6×10^0	ThO ₂
49		Uraninite	Congo Katanga	1.1×10^2	8.6×10^4	1.2×10^{-3}	UO ₂
50		Uraninite	America New Hampshire	6.9×10^2	6.7×10^4	1.0×10^{-2}	UO ₂

*1; These ores and sand are used as industrial materials for paint, ink, plastic and so on. They are imported by some big companies and their radioactivities are controlled by the companies. They are called "industrial NORM". In the industrial NORM, 3 kinds of Ti-ores were not shown in

*2; The two ores of Code No. 24 and 36 were sold at a normal handcraft shop under the name of each ore shown in the Specification column.

They were analyzed by Dr. Miyawaki like as each written in the Name column.

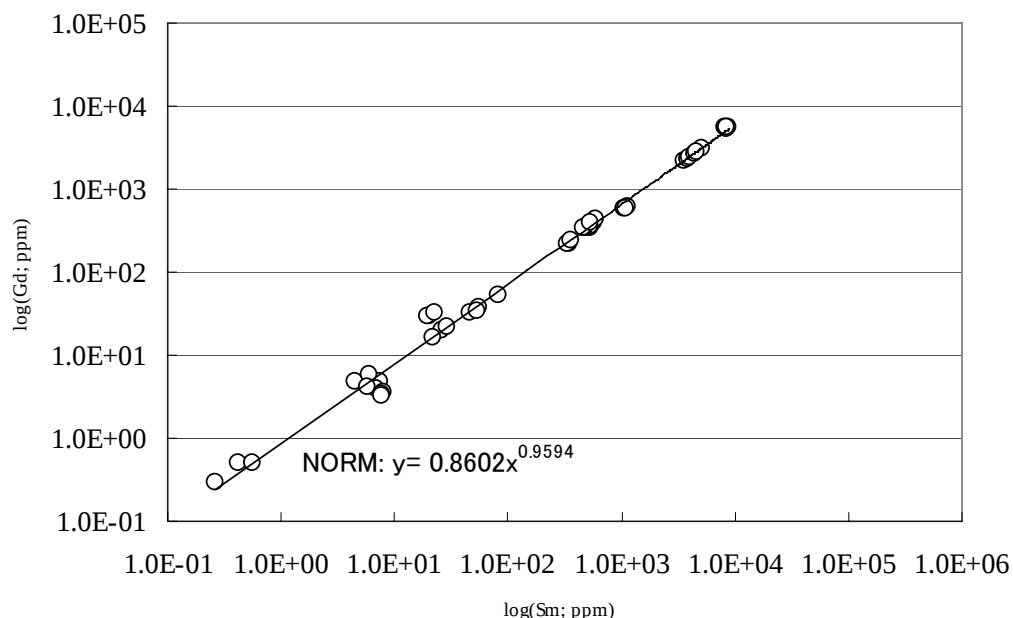


図 1 PGAA により求めた NORM に含まれる Sm と Gd の関係

4.2 中性子利用分析によるライフサイエンスへの応用

大気環境試料における微量元素の定量とその挙動（Ⅱ）

Determination and behavior of trace elements in atmospheric samples（Ⅱ）

研究代表者：本多照幸（東京都市大学原子力研究所）

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, Tokyo City University)

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及び大気粒子状物質（Airborne Particulate Matters, APM）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、2種類ある。①降下物については、神奈川県川崎市の東京都市大（原子力研究所）で採取した全降下物（乾性+湿性）月間試料

であり、②APMについては、同じく東京都市大（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。

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）APM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-3のP-3並びにP-1またはP-2気送管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）、マンガン（Mn）等の短寿命核種は、当日、原子力機構（JRR-3）にて測定し、他の中・長寿命核種については東京都市大原子力研究所に郵送した。然る後、東京都市大にて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

表 1 中性子照射及びガンマ線の測定条件

照射場所	最大熱中性子束 $[n/(cm^2 \cdot s)]$	照射時間	照射量(mg)	冷却時間	測定時間(sec)
PN-1	5.2×10^{13}	20(m)	30	1,4weeks	1500, 7000
PN-2	4.7×10^{13}	20(m)	30	1,4weeks	1500, 7000
PN-3	1.5×10^{13}	10(s)	5	7,40min	200, 300

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. 大気降下物における微量元素等の挙動

1-1 元素濃度の季節変動

中性子放射化分析により、2007 年 9 月から 2008 年 9 月までの川崎試料から 27 元素(Na、Al、Sc、ランタノイド等)が定量された。定量された土壌起源元素 Al、Sc、Fe、La と海洋起源元素 Na の元素濃度 ($\mu g/g$) の月別変化を図 1 に示す。図 1 より、土壌起源元素は春季にピークを持ち、海洋起源元素は春季と夏季～秋季にピークを持った。両起源元素とも春季のピークについては、偏西風の影響によりアジア大陸から粒子が飛来したため、ほかの月よりも多量に降下したと考えられる。海洋起源元素 Na については、トラジェクトリーの分析結果より、太平洋側からの海塩粒子が原因で夏季～秋季にピークを持ったと考えられる。また、2007 年 9 月に台風が 1 度上陸しているため、2007 年 9 月の Na のピークは台風が起因している可能性がある。

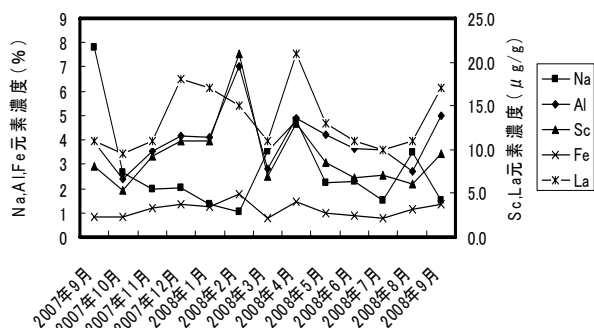


図 1 元素濃度の月別変化

1-2 濃縮係数を用いた起源の検討

中性子放射化分析により定量された元素が自然発

生的なものなのか、人為的なものなのか詳しく知るために、濃縮係数による検討を行った。濃縮係数とは定量された元素の起源を知る指標になるもので濃縮係数が 10 以上なら人為的で、10 より小さいなら自然発生的なものと考えられる。(1) 式に濃縮係数 (EF 値) の定義を示す。各元素に対する濃縮係数の最大値、最小値、平均値を図 2 に示す。図 2 より、ほとんどの元素は自然発生的なものであるが Zn、Sb は EF 値の平均値がそれぞれ 48、184 と 10 以上で、人為発生的と考えられる。

$$EF_x = (C_x/C_{Al})_D / (C_x/C_{Al})_R \quad (1)$$

C_x : 問題となる元素濃度

C_{Al} : Al 濃度

添字 D: 降下物

添字 R: 地殻存在度

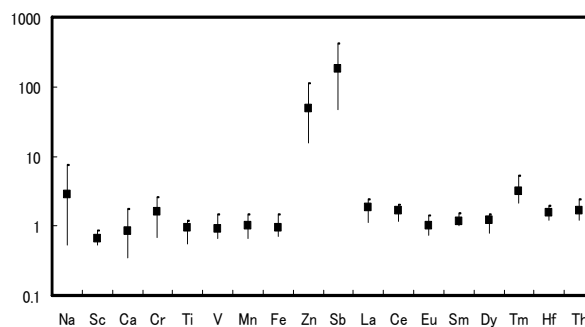


図 2 濃縮係数 (2007 年 9 月～2008 年 9 月)

1-3 統計的主成分分析による検討

中性子放射化分析の結果を詳しく評価するために統計的な主成分分析を行った。分析には海洋起源元素 Na、土壌起源元素 Al、Th、Sc、Fe、Ce、La、人為起源元素 Zn、Sb の元素濃度 ($\mu g/g$)、気象因子、月間降下量を因子に用いた。

表 2 は主成分分析の結果である。第 1 主成分に対しては土壌起源元素が強い因子負荷量を持っている。

また気象因子が因子負荷量を持たないことを考慮すると、第1主成分は、土壌起源元素が自由落下により降下することを示していると考えられる。第2主成分に対しては、ZnとSbが強い因子負荷量を持っていることから、第2主成分はZnとSbの相関関係を示していると考えられる。第3主成分では海洋起源元素Na、月間降水量及び月間平均気温が強い因子負荷量を持っていることから、第3主成分では海塩粒子に含まれているNaが月間降水量と相関を持つことを示していると考えられる。

次に、第4主成分の結果から海洋起源元素NaとZnが相関関係にある可能性が示唆されたので、Na、Zn及びSbの相関係数を算出した。表3は2008年6～9月の海洋起源元素と人為起源元素の濃度の相関係数である。これより、夏季において各元素濃度がそれぞれの元素濃度に対して高い正の相関を示していることがわかる。1-1の検討から、Naは夏季において太平洋側から飛来すると考えられるので、相関係数からZn、Sbも太平洋側から飛来すると考えられる。また、Znについては廃棄物の燃焼または自動車の排ガス、Sbについては廃棄物の燃焼または自動車のタイヤの摩耗により排出される。採取地点の南東約3Kmには東名高速道路や国道246号があるので、自動車がZn、Sbの排出源になっている可能性がある。しかし、Zn、Sbは廃棄物の燃焼からも排出されるので、これらの元素の起源は別々の可能性もある。

表2 主成分分析

	第1	第2	第3	第4
Na	-0.26	-0.37	0.57	0.62
Al	0.87	-0.37	-0.05	-0.26
Th	0.91	-0.04	0.25	0.19
Sc	0.89	-0.21	-0.23	-0.05
Fe	0.88	0.20	0.05	-0.21
Ce	0.92	0.00	0.32	-0.02
La	0.87	0.20	0.34	0.08
Zn	-0.02	0.76	-0.05	0.58
Sb	0.16	0.86	0.37	0.08
風速	0.30	-0.76	0.08	0.29
降水量	-0.24	-0.03	0.85	-0.29
気温	-0.65	-0.21	0.53	-0.41
降下物量	-0.07	-0.94	0.01	0.24

表3 相関係数

	Na	Zn	Sb
Na	1	0.98	0.59
Zn		1	0.74
Sb			1

1-4 Caとトラジェクトリーを用いた黄砂の飛来

中性子放射化分析で定量されたCa濃度(%)とトラジェクトリーの分析結果を用いて黄砂の降下現象の月別変化について検討した。図3はCa濃度の月別変化を示したグラフである。図3より、Ca濃度は冬季から春先にかけて高い値を示すことがわかる。トラジェクトリーの分析結果より冬季から春先はアジア大陸から粒子が飛来していることがわかった。Caは黄砂に含まれる主な元素のひとつなので、少なくとも春季はアジア大陸から偏西風に乗って黄砂が飛来すると考えられる。

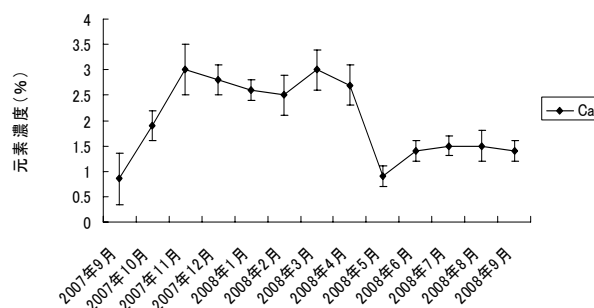


図3 Ca濃度の月別変化

2. 大気粒子状物における微量元素等の挙動

2-1 ^{210}Pb 放射能と ^7Be 放射能

まずAPM濃度と ^{210}Pb 放射能濃度の関係を調べるために、APM濃度と ^{210}Pb 放射能濃度の相関係数を求めたところ相関係数は $R=0.69$ であった。また、風速と降水量で規格化したところ、相関係数はそれぞれ $R=0.80$ 、 $R=0.98$ となり、降水量で規格化した場合は非常に強い相関を示した。図4に降水量で規格化した場合のAPM濃度と ^{210}Pb 放射能濃度を示す。なお ^7Be についても同様の傾向を示した。

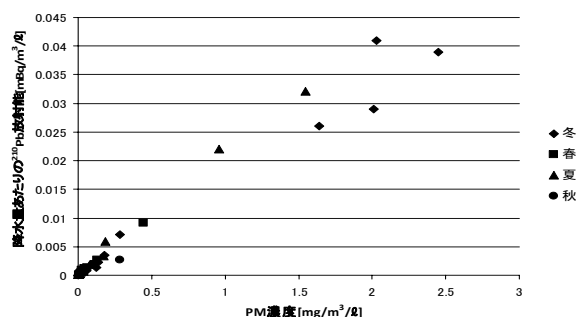


図4 降水量あたりのAPM濃度と ^{210}Pb 放射能

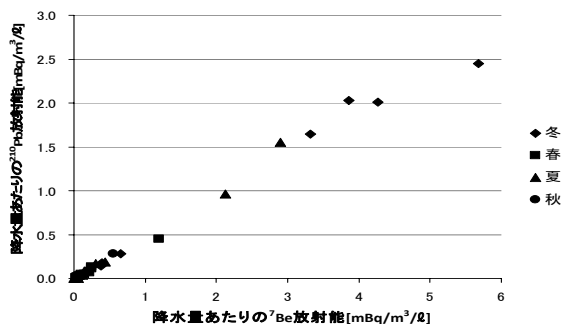


図5 降水量あたりの ^{210}Pb と ^7Be の関係

次に ^{210}Pb と ^7Be 両核種の関係を調べるために、同様に相関係数を求めたところ $R=0.84$ と強い相関を示した。さらにAPM濃度と放射能濃度の関係と同様に、風速と降水量で規格化した上で相関係数を求めると、それぞれ $R=0.95$ 、 $R=0.99$ となり非常に強い相関を示した。このことからAPM濃度、 ^{210}Pb 及び ^7Be 放射能濃度は降水現象と風速に支配されていることが分かる。図5に降水量あたりの ^{210}Pb 放射能濃度と ^7Be 放射能濃度を季節別に示す。

2-2 季節変動

^{210}Pb と ^7Be の季節変動を調べるために、相関関係のある降水現象と風との関係を利用する。まず降水現象による季節変動を調べるために、図6に月間の降水量あたりの ^{210}Pb 放射能と降水量の関係を示す。図6より、放射能は冬に高くなり、その他の季節で低くなる傾向を示した。これは梅雨の時期や、夏から秋にかけて日本に接近してくる台風が雨を大量にもたらすことによってwash-out効果が起こり、APM濃度が低くなったことに起因していると考えられる。また図6において、夏に高い値を示している箇所があるが、これは7月のデータである。2008年7月は例年と比較して降水量が大幅に少なかったため、冬の時期と似た傾向を示した。従って ^{210}Pb 放射能の季節変動は降水現象と密接に関係しており、APMと降水現象の密接な関係を裏付けている。なお ^7Be についても同様の傾向を示した。

次に風との関係から季節変動を調べる。まず平均風速については、大きな季節変動を示さず、 ^{210}Pb と ^7Be との関係においても季節変動は見出せなかった。

続いて風向との関係に着目してみると、北風が吹いた時は南風が吹いた時と比較して、放射能濃度が約1.3倍高い値を示した。そのため、南風が吹く6月から8月にかけて、放射能濃度が低くなる季節変動を示すことが分かった。このことは、 ^{210}Pb の起源が主に大陸の土壌であること、また ^7Be の起源が主に高緯度地域であることに起因していると考えられる。このことは図7に示した2008年の冬(1月～2月)と夏(6月～8月)のトラジェクトリー分析の結果からも裏付けられている。

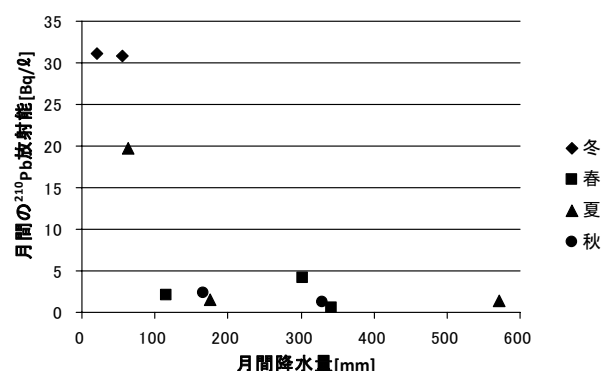


図6 ^{210}Pb の季節変動

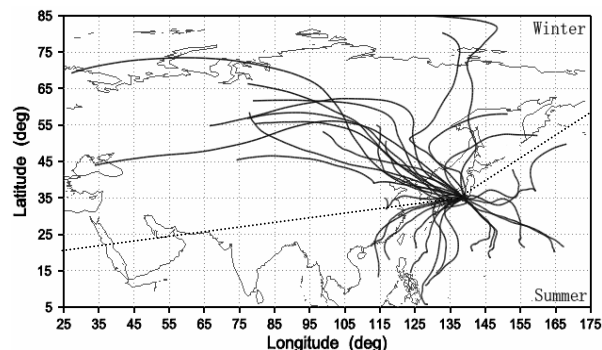


図7 2008年冬と夏のトラジェクトリー

2-3 放射化分析の定量結果と発生起源

2003年7月から9月の13期間におけるAPMにおいて19種類の元素、2007年及び2008年の7月から9月の13期間においては26種類の元素が定量できた。

定量できた元素の発生起源を推察するために濃縮係数(Enrichment Factor, E.F.)を求めた。E.F.値は以下の式で定義され、この値が1に近いほど自然起源の寄与が大きいことを意味する。

$$E.F. = \frac{[X/Al]_{APM}}{[X/Al]_{地殻}}$$

X : 注目する元素濃度

Al : Al の元素濃度

E.F.値を求めた結果を図8に示す。図8より、平均値からのずれ等を考慮して E.F.値 10 未満を自然起源元素、10 以上を人為起源元素とした。

また元素間の関係を調べるために、各元素間及び各元素と気象因子の相関係数を求めた。

まず自然起源の元素については、発生起源を土壌と海塩に分けることができる。土壌起源元素は Al, Sc, Ti やランタノイド等が挙げられ、Al, Sc, Ti が相互に強い相関(R=0.82~0.90)を示し、ランタノイドとも相関(R=0.35~0.61)を示した。また、これらの元素と Ca, Cr, Mn, Fe, Zn が比較的強い相関(R=0.55~0.81)を示したことから、Ca, Cr, Mn, Fe, Zn も土壌起源の影響を受けている元素と言える。海塩起源元素は Na, Cl, Ca, Br が挙げられる。Na は南風の風速と比較的強い相関(R=0.73)を示したことから海塩起源であると言え、Na と比較的強い相関(R=0.63)を示した Cl も海塩起源だと考えられる。Ca と Br は Na や Cl とは相関を示さなかったことから、Ca は土壌、Br は人為起源からの影響が大きいと考えられる。

次に人為起源の元素については、発生起源を主に石油燃焼系粒子、廃棄物焼却系粒子、自動車、鉄鋼、非鉄金属鉱業、肥料に分けることができる。石油燃焼系粒子起源の元素は、Mg, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As などが挙げられる。この中で E.F.値から人為起源に分類されたのは Cu, Zn, As であり、これらは相互に相関(R=0.49~0.56)を示した。また Mn, Fe は Zn と相関(それぞれ R=0.74, R=0.70)を示しことから、少なからず影響を与えていると考えられる。廃棄物焼却系粒子起源の元素は Zn, Sb が挙げられ、Zn と Sb の相関を調べると、比較的強い相関(R=0.75)を示した。また風速との相関を調べたところ、南風に対して負の相関を示したことからサンプリング地点の北側からの運ばれてきた可能性が高い。自動車起源の元素は Zn, Cl, Br が挙げられるが、これらの元素

は相関を示さなかった。そのため Zn と Cl は他の起源の影響が大きく、ガソリンの添加剤として用いられる Br が自動車起源の元素だと考えられる。サンプリング地点の南東約 3km に高速道路や幹線道路が通っているため、ここからの影響を受けている可能性がある。鉄鋼業・非鉄金属鉱業起源の元素は Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sm が挙げられる。これらの元素はサンプリング地点南東の工業地帯からの排出が考えられるが、相互の相関が弱い影響は非常に小さいものと考えられる。肥料起源の元素には U がある。E.F.値から U は人為起源元素であるので、畑などへの施肥の影響を受けたと考えられる。

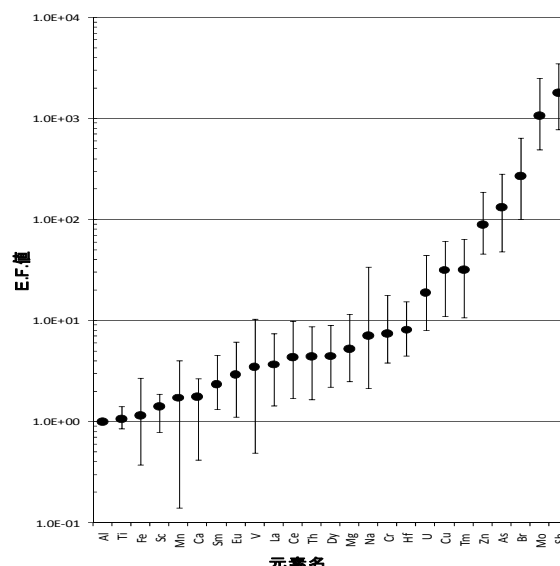


図8 濃縮係数(2003、2007及び2008年の7月から9月)

[成果の公表]

I. 学術誌

1. M. Suzuki and T. Honda ; Investigation of the origin and sedimentary environment of marine sediments from coastal areas of western Japan by INAA, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol.278 (No.2), 337-341(2008)
2. K. Oda, Y. Kikawada, T. Oi and T. Honda ; Behaviors of chemical elements in the atmosphere, Kawasaki, Japan, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol.278

- (No.2), 475-478(2008)
3. T. Honda and H. Pettersson ; Determination of lanthanoids and uranium in groundwater from southeast Sweden by neutron activation analysis and their behavior including uranium series nuclides, RADIOISOTOPES, vol.57(No.1), 71-78 (2008)
 4. T. Honda and Y. Satoh ; Sedimentary environment and origin of marine sediments collected from Kagoshima Bay and Shimabara Bay in Kyushu, Japan, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, vol.62 (No.1), 28-34(2008)
 5. 木川田喜一, 小田幸平, 本多照幸, 大井隆夫 ; 放射性降下物標準試料のウラン同位体比, 武蔵工業大学原子力研究所報, 通巻 34 号, 21-27(2008)
 6. 西田知広, 木川田喜一, 本多照幸, 大井隆夫 ; 神奈川県東部の大気粒子状物質に含まれる二次粒子の動態解析, 武蔵工業大学原子力研究所報, 通巻 34 号, 28-39(2008)
 7. 嵯峨浩子, 本多照幸 ; ^{210}Pb 並びに ^{137}Cs を用いた東京湾海底堆積物の堆積年代とインベントリー, フィッション・トラック ニュースレター, 第 21 号, 28-30(2008)
 8. 永田寛, 本多照幸, 岩月輝希, 水野崇 ; 東濃ウラン鉱床周辺の瑞浪層群に産する堆積岩類中のウラン, トリウム及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 20 号, 30-33(2007)
 9. 木川田喜一, 早津岳宏, 前川裕子, 本多照幸, 大井隆夫 ; 逐次溶解法を用いた火山性海底堆積物の微量元素形態別分析, 日本海水学会誌, 第 61 巻 (第 5 号), 286-292(2007)
 10. M. Suzuki and T. Honda ; Distribution and behavior of trace elements in marine sediments from coastal areas of western Japan, Bull. Atomic Energy Research laboratory, Musashi Institute of Technology, No. 34, 7-13(2007)
 11. T. Honda and Y. Satoh ; Sedimentary environment in marine sediments from two coastal areas in the Kyushu district, Bull. Atomic Energy Research laboratory, Musashi Institute of Technology, No. 33, 7-15(2007)
 12. 早津岳宏, 木川田喜一, 本多照幸, 大井隆夫 ; 火山性海底堆積物の微量元素形態別分析における逐次溶解法の適用, 武蔵工業大学原子力研究所報, 通巻 33 号, 16-28(2007)
 13. 本多照幸, 後藤仁美, 北原照央 ; 2003-2004 年川崎大気環境中の ^{210}Pb 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, 27-31(2006)
 14. 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, トリウム及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, 33-37(2006)
- ## II. 口頭発表
1. Y. Kikawada, K. Oda, T. Oi, M. Nomura, T. Honda and K. Hirose; Uranium isotope ratios in atmospheric deposits in Japan, 18th Annual V. M. Goldschmidt Conference, Geochim. Cosmochim. Acta, 72, Suppl. 1, A469, 2008
 2. 木川田喜一, 小田幸平, 大井隆夫, 野村雅夫, 本多照幸, 廣瀬勝巳 ; 国内大気降下物試料の異常ウラン同位体比, 2008 年度日本地球化学会第 55 回年会講演要旨集, p.345, 2008
 3. 永田寛, 本多照幸, 岩月輝希, 水野崇 ; 地球化学的環境の相違に起因する堆積岩中の微量・主要元素の分布と挙動, 第 45 回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, p.19, 2008
 4. M. Suzuki and T. Honda; Distribution and behavior of trace elements in marine sediments from coastal areas of western Japan, 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis, pp. 92, 2007
 5. K. Oda, Y. Kikawada, T. Oi, and T. Honda; Behavior of antimony in the atmosphere,

Kawasaki, Japan, 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis, pp. 104, 2007

6. 鈴木美咲, 本多照幸; 紀伊水道, 広島湾及び土佐湾海底堆積物における微量元素の分布と挙動, 第44回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, p.98, 2007
7. 永田寛, 本多照幸; 瑞浪層群における地球化学的環境の変化に伴う微量元素の分布と挙動, 2007年度日本地球化学会第54回年会講演要旨集, p.181, 2007

8. 小田幸平, 木川田喜一, 大井隆夫, 本多照幸, 廣瀬勝巳; 福岡における大気降下物中のウラン同位体比分析, 2007年度日本地球化学会第54回年会講演要旨集, p.247, 2007
9. 鈴木美咲, 本多照幸; 伊勢湾並びに大阪湾海底堆積物における微量元素の挙動と堆積環境, 2006年度日本地球化学会第53回年会講演要旨集, p.111, 2006

「亜鉛欠乏状態における肝細胞および膵細胞中の可溶性タンパク質の構造変化」

Effects of Zn deficiency on metalloproteins in hepatic and pancreatic cells

矢永誠人、菅沼英夫、野口基子、上島淳慈、川島美智子、

村松 航、山野 喜、川口剛広、河村 昂、下山弘高、山本 督

静岡大学理学部

Makoto YANAGA, Hideo SUGANUMA, Motoko NOGUCHI, Junji KAMISHIMA,

Michiko KAWASHIMA, Wataru MURAMATSU, Yoshi YAMANO,

Takehiro KAWAGUCHI, Akira KAWAMURA, Hirotaka SHIMOYAMA, Osamu YAMAMOTO

Faculty of Science, Shizuoka University

(1) はじめに

我々の体は、主として、炭素や酸素、水素など、有機物を構成する元素により構成されている。また、生命活動には、塩分、すなわちナトリウムやカリウム、塩素などの電解質も必要とされ、さらに、窒素やイオウ、リンなどは、タンパク質や核酸の構成成分となっている。我々の体には、これらの元素の他、その量は微量ではあるが、必須性の高い元素が多数含まれている。その中でも亜鉛は、存在量は鉄に次いで2番目であるが、その機能の多様性から、もっとも必須性の高い生体微量元素であると言える。

この亜鉛が欠乏すると味覚・嗅覚障害、性腺機能低下、皮膚障害、免疫機能低下、成長障害などの症状が現れることがある。亜鉛欠乏の原因の一つとして食餌中の亜鉛不足があげられるが、我々は、この食餌中の亜鉛不足に伴う亜鉛欠乏を対象とし、亜鉛欠乏が金属結合タンパク質、特に、亜鉛結合タンパク質を介して他の元素の挙動に与える影響について検討してきている。これまで、亜鉛欠乏餌および対照餌で飼育したマウスの各臓器および組織について、機器中性子放射化分析法により種々の微量元素の定量を行い、比較検討してきた。その結果、外観上および組織学的観察においても亜鉛欠乏による影響が認められない場合において、亜鉛濃度に関しては、亜鉛欠乏群の骨や膵臓では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。

これらことは、顕著な亜鉛欠乏症状が認められる以前の亜鉛結合タンパク質などの生体内金属結合物質の変化を示しているものと考えられる。そこで、本研究では、亜鉛欠乏症状が現れる以前に変化する

生体物質、特に金属結合タンパク質が細胞内のどの部分にあるかを検索するために、肝細胞および膵細胞について遠心分離法による細胞分画を行い、各画分について、機器中性子放射化分析を行うこととした。

(2) 実験

2-1 供試動物および細胞分画

8週齢のICR系オスマウスを、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超純水を、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)および超純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、1週間の飼育の後、エーテル麻酔下において、臓器の摘出を行った。摘出した肝臓や膵臓を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×g 7分、1,000×g 10分、9,000×g 10分、30,000×g 30分、105,000×g 65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サイトゾル画分の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、膵臓については、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

凍結乾燥した各画分をポリエチレン袋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

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

研究分野

生体試料の放射化分析

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。すなわち、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、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

肝細胞の各細胞成分中の亜鉛濃度の分析結果を図1に示す。

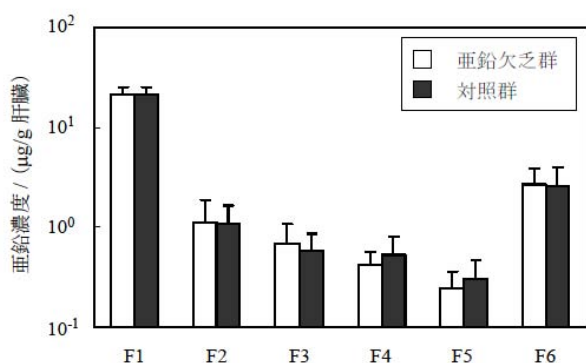


図1 8週齢から1週間飼育したマウス肝臓の各細胞成分における亜鉛濃度；F1：非破壊細胞、F2：核画分、F3：ミトコンドリア画分、F4：リソソーム画分、F5：ミクロソーム画分、F6：サイトゾル画分

以前に行った、本研究と同条件で飼育したマウス肝臓中亜鉛濃度の分析結果では、8週齢から1週間飼育した場合において、亜鉛欠乏群の亜鉛濃度がわずかに低下していた。しかし、今回、分画していない肝臓と同様に考えることができる非破壊細胞の定量値について見ると、両群間に有意な差を認めることはできなかった。これは、複数の肝臓についての分画操作を完全に同じように行うことは困難であるため、もともとわずかであった差をとらえることができなかったためと考えている。

また、その他の細胞成分においても亜鉛欠乏群と対照群の間で亜鉛濃度に有意な差を認めることはできなかった。一方、過去に行った実験結果より、8週齢から3週間飼育したマウスの肝臓について、本研究と同様の実験を行ったとき、亜鉛欠乏群では対照群と比べて、ミトコンドリア、ミクロソーム、サイトゾルの3つの画分で亜鉛濃度の減少が見られることがわかっている。このことから、飼育1週間の時点では肝臓の各細胞成分中では、亜鉛濃度の変化は起こっていないか、または非常にわずかなものであるが、亜鉛欠乏状態の期間が長く続くにつれ、サイトゾル画分などで亜鉛濃度が減少していくと考えられる。

次に、肝細胞の各細胞成分中のコバルト濃度の分析結果を図2に示す。

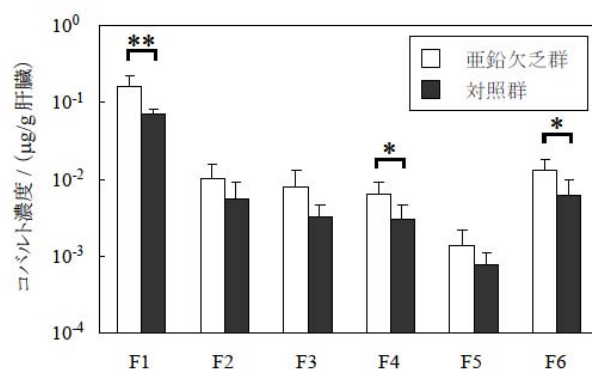


図2 8週齢から1週間飼育したマウス肝臓の各細胞成分におけるコバルト濃度；F1：非破壊細胞、F2：核画分、F3：ミトコンドリア画分、F4：リソソーム画分、F5：ミクロソーム画分、F6：サイトゾル画分

コバルト濃度は、亜鉛欠乏群の非破壊細胞、リソソーム画分、サイトゾル画分において有意な濃度増加が見られた。また、その他の画分についても有意水準には達しなかったが、どの画分においても亜鉛欠乏群で濃度の増加傾向が見られた。以前に行った8週齢から3週間飼育したマウスの肝臓の分析においては、全ての画分で亜鉛欠乏群でのコバルト濃度の有意な増加が見られた。亜鉛欠乏群間および対照群間で、1週飼育時の定量値と3週飼育時の定量値とを比較したところ、飼育週によるコバルト濃度の変化は両群ともほとんど見られなかった。このことから、1週飼育時にも全ての画分において亜鉛欠乏群でコバルト濃度の増加が起きていると考えられる。本実験において有意差の見られなかった核画分などについても、分析試料数をさらに増やすことにより、有意差が確認できると考えられる。また、肝臓の全分析においては、3週飼育した亜鉛欠乏群では1週飼育のものよりもわずかにコバルト濃度の増加が見

られていた。しかし、今回行った実験においては、どの画分においても1週飼育と3週飼育の間に濃度差を見出すことはできなかった。これは、分画操作を行ったことにより、分析試料として供することができる試料が少なくなったことや、試料間のばらつきが大きくなったためだと考えられる。

生体内に存在するコバルトの化学形としては、コバラミン等のビタミンB群の形で存在するか、あるいは無機イオンとしてタンパク質と結合して存在していることが考えられる。コバルトを含む酵素としてはトランスカルボキシラーゼやアミノペプチダーゼなどがあるが、酵素活性に必要なのは他の金属であることから、今回の実験結果とこれら酵素との間の関係を議論することは難しいであろう。また、 Zn^{2+} を Co^{2+} に置換した場合に、活性を保つあるいは活性を増大させる亜鉛酵素が数多く報告されている。さらに、微生物起源の亜鉛酵素の中には、添加した Co^{2+} が酵素中の Zn^{2+} と置換することなく取り込まれて、酵素を活性化させるものも知られている。このことから、食餌中の亜鉛が欠乏した場合には、コバラミンが食餌から積極的に取り込まれたり、体外への排出が抑制されたりするというよりは、亜鉛結合タンパク質中の亜鉛とコバルトが置換する、あるいはコバルトが付加することにより、その酵素活性を維持または上昇させるなどの働きをしている可能性が考えられる。亜鉛酵素中の亜鉛と置換が起きた場合には亜鉛濃度が減少することが考えられるが、肝臓中のコバルト濃度は亜鉛濃度の100分の1以下であるため、仮に増加したコバルトの全てが亜鉛と置換した場合においても、亜鉛濃度の減少を検出することは難しいと考えられる。また、亜鉛濃度が減少していない段階においてもコバルト濃度が増加していることから、細胞内の亜鉛濃度を保つための調節機能にコバルトが関与している可能性も考えられる。

3-2 脾臓

脾細胞の分析は、実験の章で記したように、その臓器の小ささのため、8個体分を1試料として分析を行った。再現性が得られた結果として、可溶性タンパク質が存在するサイトゾル画分では、亜鉛欠乏群の亜鉛濃度が低下し、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。サイトゾル画分には多くのタンパク質が存在することから、サイトゾル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。

その考えられる可能性としては、亜鉛結合タンパク質の消失、亜鉛が遊離したアポタンパク質として存在、亜鉛と他の金属との置換がある。

そこで、サイトゾル画分中のタンパク質について、SDS-PAGEや2次元電気泳動の他、ゲルクロマトグラフィーによる分子サイズ別の分離と分離した各フラクションの分析等に着手した。今後は、これらの結果を踏まえて、食餌中の亜鉛不足と脾臓中の金属タンパク質の変化との関係を検討していく予定である。

(4) 研究成果

学会発表

- 1 川島美智子、上島淳慈、松下和馬、皆吉龍二、野口基子、菅沼英夫、矢永誠人、「亜鉛欠乏マウスすい臓細胞中の微量元素濃度の定量」、2006 日本放射化学会年会・第 50 回放射化学討論会 (2006 年 10 月 水戸、東海)。
- 2 上島淳慈、小木貴憲、皆吉龍二、川島美智子、衣川信之、菅沼英夫、野口基子、石川勝利、世良耕一郎、矢永誠人、「亜鉛欠乏マウス肝細胞成分中における微量元素濃度および金属タンパク質の変化」、2006 日本放射化学会年会・第 50 回放射化学討論会 (2006 年 10 月 水戸、東海)。
- 3 村松 航、上島淳慈、川島美智子、山野 喜、菅沼英夫、野口基子、矢永誠人、「亜鉛欠乏初期におけるマウス肝臓中の微量元素濃度の変化」、2007 日本放射化学会年会・第 51 回放射化学討論会 (2007 年 9 月 静岡)。
- 4 村松 航、上島淳慈、川島美智子、山野 喜、菅沼英夫、野口基子、矢永誠人、「亜鉛欠乏初期におけるマウス肝臓中の微量元素濃度およびタンパク質の変化」、2008 日本放射化学会年会・第 52 回放射化学討論会 (2008 年 9 月 広島)。

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.*, **272**, 419-422(2007).

放射化分析法を用いた樹木年輪解析による金属元素の環境動態

人間環境大学 片山幸士、長井正博、青木 達
京都大学 大学院農学研究科 岡田直紀
東京農工大学 留学生センター 川端良子

Environmental Investigation of Metallic Elements by Dendrochronology with Activation Analysis

Yukio Katayama¹, Masahiro Nagai¹, Toru Aoki¹, Naoki Okada², Yoshiko Kawabata³

¹The Division of Human Environment, University of Human Environments, ²Graduate School of Agriculture, Kyoto University, ³International Center, Tokyo University of Agriculture and Technology

愛知県北設楽郡の津具鉱山は金鉱山として知られ 1600 年ころから操業を始めた。金の副産物として出てくる Sb の採掘と製錬も行われていた。鉱山は 1930 年代に活動が最も盛んで、1956 年に閉山した¹⁾。現在はスギとヒノキが植林され過去の姿を伺うことはできない。

Sb は毒性を持つ元素として知られており、石田と片山は滋賀県米原町にある Sb の製錬工場周辺の Sb 汚染を調査し周辺住民の健康被害について警告した²⁾。

津具鉱山周辺に現在どのくらい Sb が存在するか過去の経過をふまえて明らかにすることは産業考古学的観点からも重要である。

樹木の年輪中に取り込まれた微量元素や放射性物質は周辺土壌の濃度を反映することから樹木年輪ごとの物質量を測定することで過去の環境の変遷を解明できる可能性を持つ。この樹木年輪解析法により鉱山周辺の Sb 濃度の変遷を調べた。Sb の定量には高感度で検出可能な中性子放射化分析法を用いた。

一部はすでに報告しているが³⁾、新しく測定結果も得られたので加えて報告する。

実験

試料

津具鉱山の試料採取地点を Fig. 1 に示すとともに、Table 1 に各地点の目印等と標高を示した。土壌試料は 2006 年と 2007 年に地表から 10 cm の深さから採取した。Sb の最大濃度が検出された地点で Sb の深度分布を見るため 5cm 間隔で深さ 50cm まで土壌を採取した。予備実験と鉱山跡地の Sb 濃度を比較するため Sb の汚染は考えられない人間環境大学構内の演習林から 2004 と 2005 年に土壌を採取した。



Fig. 1. Locations of sampling points.

Table 1. Sampling points

Point No.	Note	Altitude(m)
1	side of a woodland path	730
2	near wreckage of the structure	740
3	near wreckage of the structure	740
4	near the beginning of the second tunnel	750
5	near the beginning of the third tunnel	760
6	near the basnet	885
7	near the small shrine	910
8	near the top of hill	930

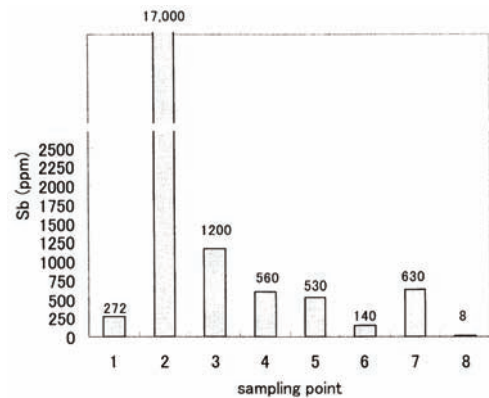


Fig. 2. Concentrations of Sb in the soil.

土壌試料は 105℃で 24 時間乾燥した。荒く砕き、500 μ m メッシュのふるいを通した後、酸化アルミニウムの乳鉢で細かく砕いた。

樹木試料は成長錐(HagrofSweden AB 製、長さ 30cm、コア径 5.5mm)を使用し、ヒノキとスギ樹幹部から 2006 年と 2007 年に採取した。採取した試料は 105℃で 24 時間乾燥した後、辺材と心材に分け形成層側からそれぞれ約 5 年輪ごとに切り分けた。

樹皮試料は 105℃で 24 時間乾燥した後、細片化した。

Sb の定量

土壌試料は約 50mg、樹木試料は 300-400mg、樹皮は 200mg を精標しポリエチレンの袋に入れ密封し照射試料とした。中性子照射は、日本原子力研究開発機構の JRR-4 の T パイプ A 系統 (中性子束 $5.3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2}$) で 20 ないし 30 分間行った。 ^{122}Sb と ^{124}Sb の γ 線測定は、照射約 7 日後から 7,000 秒間行った。

Sb の定量は、原子吸光分析用標準試料をろ紙上に一定量滴下し乾燥したのち、ポリエチレンシートで密封し試料と同じように照射して試料の γ 線と比較した。

結果と考察

土壌中の Sb 濃度

鉾山跡地の Sb 濃度分布

津具鉾山跡地の土壌中の Sb 濃度を Fig. 2 に示す。Sb 濃度は採取場所により 8 ppm から 17,000ppm と大きく異なった。採取地点 2 で最大値を示し斜面の頂上に近づくにしたがい、その濃度は減少した。地点 8 の値を除き愛知県岡崎市本山町にある人間環境大学演習林の土壌中の Sb 濃度 (1-2 ppm) より高い値となった。Sb で汚染されていない土壌の Sb 濃度は文献値で 0.2-2 ppm と報告されている⁴⁾。

地点 2 に近い地点 1 で Sb は 270 ppm となったがこの地点は森林の保守に利用する林道の傍である。従って鉾山閉山後攪乱されたため地点 2 の値に比べ低い濃度になったと考えられる。

Sb の深度分布

土壌中の Sb が最高濃度を示した地点 2 の周辺を詳細に調べた。地表より 50 cm の深さまで掘り下げ Sb の濃度変化を調べた。5 cm 刻みで測定した Sb 濃度を Fig. 3 に示す。地表近くで 300-390 ppm あった Sb が深度を増すにしたがいその濃度は減少した。この結果は過去になんらかの人工的影響があったことを示唆している。すなわち、製錬工場から Sb が飛散し地表に集積して現在もその影響が残っていると推測できる。

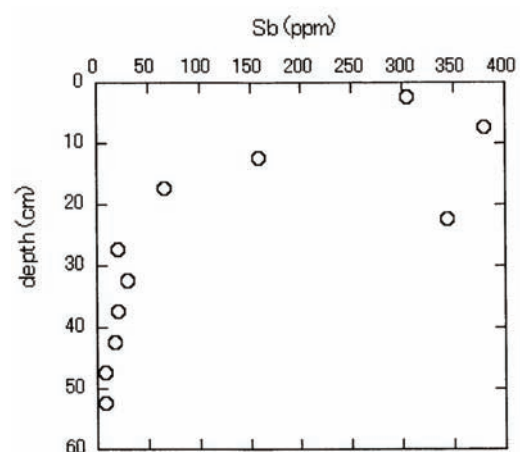


Fig. 3. Distribution of Sb in the soil at point 2.

採取地点2周辺のSb分布

採取地点2を中心にして西、北、南西方向に10m間隔で土壌試料を採取した。結果をTable 2に示す。

西側方向に沿ってSb濃度が高濃度になった。この測定地点の周辺には地点2と同様な工場の残骸が残っていた。この場所でも製錬の影響を受けたものと思われる。

Table 2. Concentrations of Sb in the soil around point 2 (ppm)

Distance from the center (m)	Westward	Northward	Northeastward
0	610 ± 5		
10	2920 ± 10	100 ± 2	860 ± 6
20	2290 ± 9	220 ± 3	1040 ± 6
30	5140 ± 14	9 ± 1	540 ± 4
40	90 ± 2	15 ± 1	19 ± 1
50	30 ± 1	12 ± 1	-

樹木年輪中のSb分布と樹皮のSb濃度

ヒノキ年輪中のSb分布

異なる5地点で生育したヒノキ年輪中のSb分布をFig. 4に示す。各番号は土壌を採取した地点の番号に対応している。Sb濃度は最も外側の年輪で最大値を示し、辺心材境界に向け減少したのち心材部ではほぼ一定値となった。土壌試料のSb濃度が最も高かった地点2で生育したヒノキのSb分布は他の曲線と似たパターンが得られたが、Sb濃度は全体的に高く他の試料と比べ5倍程度の値となった。

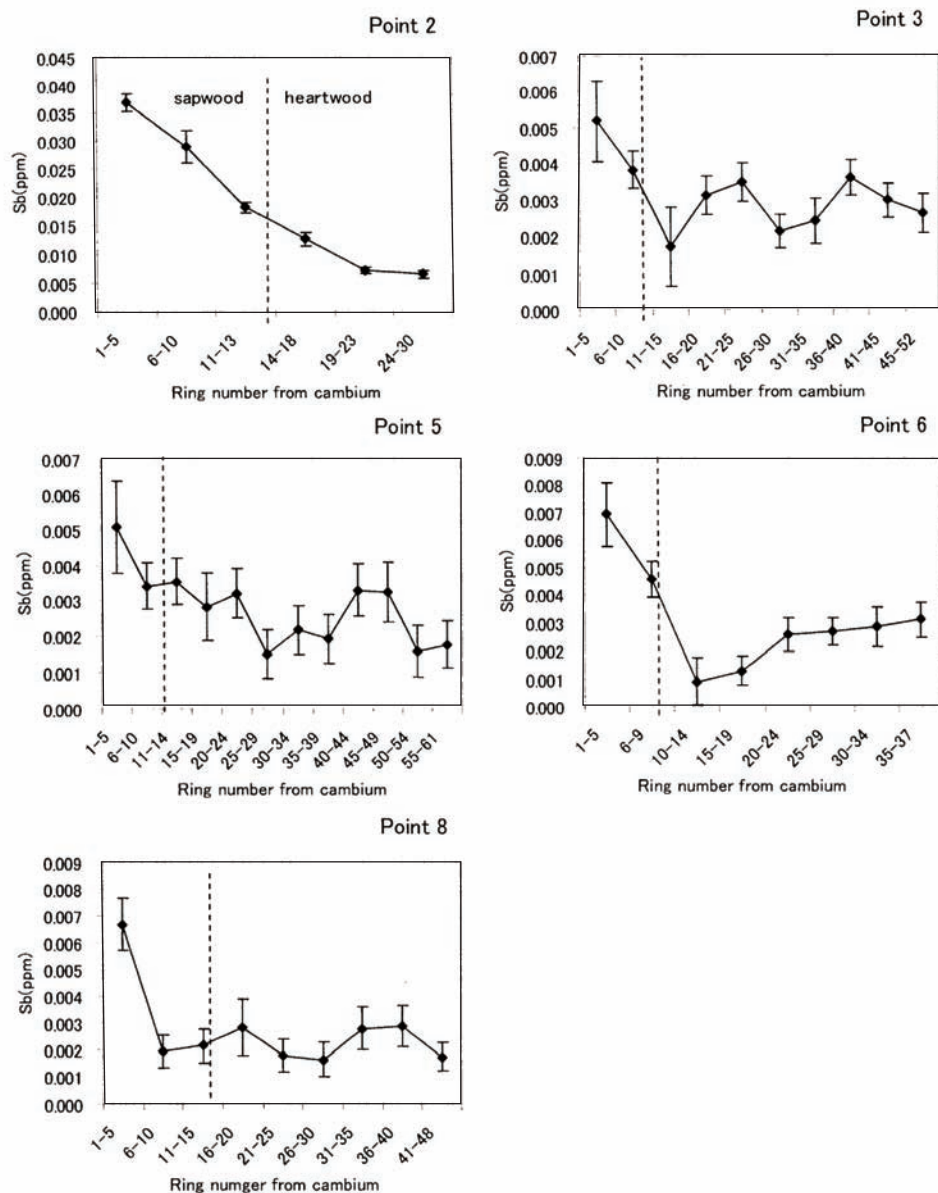


Fig. 4. Distribution of Sb concentrations in hinoki stems.

スギ年輪中のSb分布

Figure 5に3本のスギ年輪中のSb分布を示す。番号はヒノキと同様土壌採取地点の番号に対応している。3樹木年輪の分布曲線のパターンはそれぞれ異なり、ヒノキのそれとも異なった。地点2の試料ではヒノキと同様Sb濃度が他の試料に比べ全体的に高い値となった。

これらの結果を総合すると、この年輪解析法で津具鉾山跡の過去のSb環境変動を評価することは困難であることが分かった。

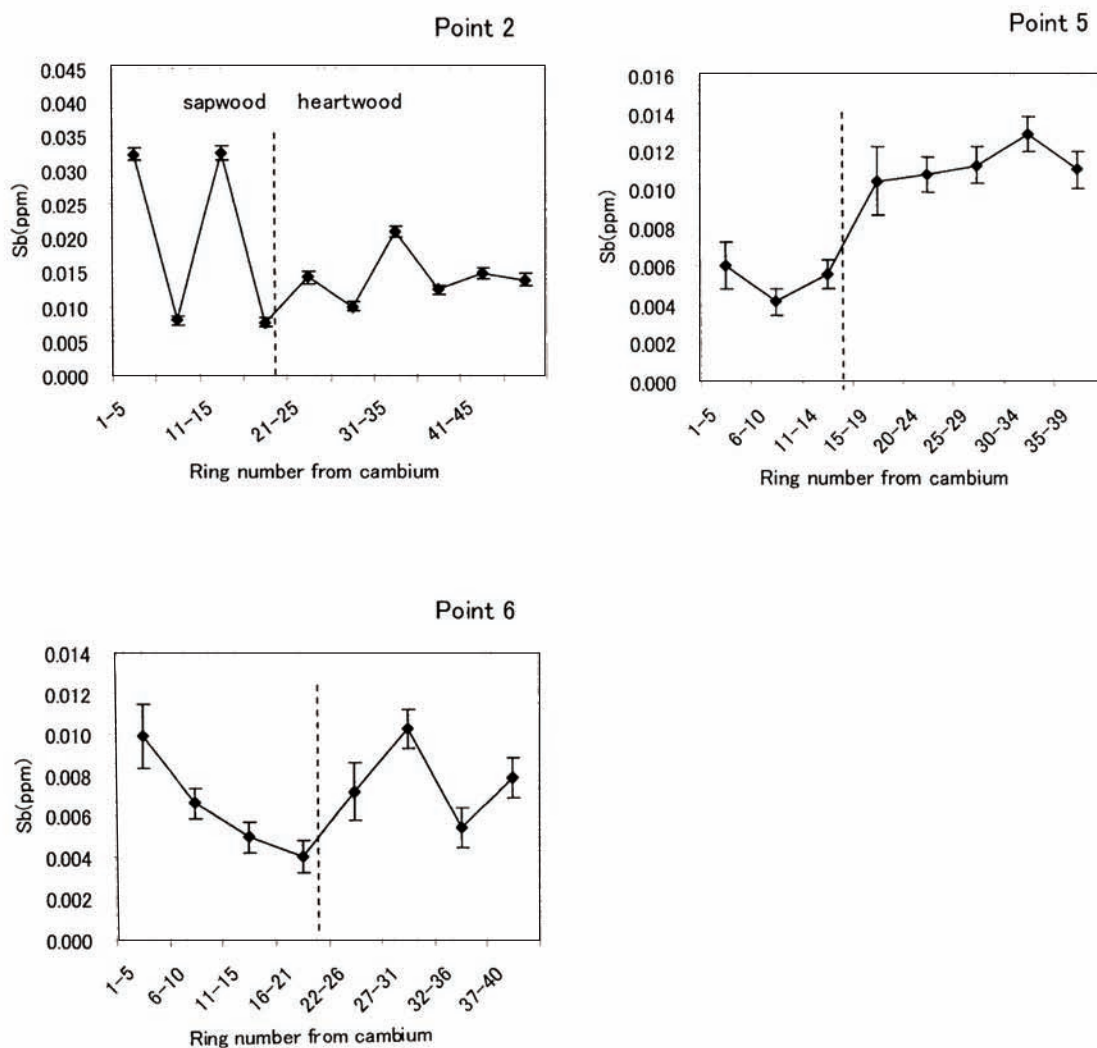


Fig. 5. Distribution of Sb concentrations in sugi stems.

ヒノキおよびスギ樹皮中の Sb

ヒノキおよびスギ樹皮中の Sb 濃度を Table 3 に示す。地点 2 と地点 3 に生育する樹皮中の Sb 濃度は他の地点で得た樹皮中の濃度に比べ高い値を示した。この結果は樹木が生育する土壌環境を反映していると思なすことができる。すなわち樹皮はバイオモニターとしての可能性がある。

Table 3. Concentrations of Sb in the bark of hinoki and sugi trees (ppm)			
Sampling point	Hinoki	Sugi	Soil
2	4.19	1.40	17,000
3	2.68	1.65	1,200
5	0.46	0.63	530
6	0.39	0.95	140
8	0.23	0.91	8

結論

津具鉾山跡地の 8 地点の土壌中 Sb 濃度は 8 - 17,000 ppm となった。製錬工場の基礎部分と思われる残骸が残っている地点 2 の表層土壌中の Sb は、17,000ppm と極めて高い値を示し深さとともに減少した。このことは過去に製錬工場が存在し操業していたことを明らかにするものである。このように製錬工場周辺土壌中の Sb 濃度が高いことから操業当時製錬作業に従事した者のなかには多量の Sb にさらされた者がいたと推察される。現在も Sb の汚染に注意が必要である。

また、Sb はヒノキやスギに取り込まれにくく高感度の放射化分析法で定量したにもかかわらず検出限界に近く明瞭な傾向は得られなかった。この結果から年輪解析法で津具鉾山の Sb 環境を過去に遡って推定することは困難であることが分かった。

謝辞

放射化分析に関する指導助言を頂き、また測定にご助力いただいた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）のスタッフの方々に感謝の意を表します。

文献

1. 藤城豊：津具金山、私本(1982)
2. 石田紀郎、片山幸士：アンチモンによる環境汚染、科学、**48** (1978) 509
3. Y. Katayama, A. Misawa, N. Yamada, S. Yachi, H. Muto, T. Aoki, Y. Kawabata, and M. Nagai: Analysis of Antimony

Around the Abandoned Tsugu Mine in Aichi Prefecture by Neutron Activation Analysis, Journal of Radiochemical and Nuclear chemistry, **278** (2008) 283

4. 浅見輝夫：日本土壌の有害金属汚染、アグネ技術センター (2001)263.

成果の公表

Y. Katayama, A. Misawa, N. Yamada, S. Yachi, H. Muto, T. Aoki, Y. Kawabata, and M. Nagai, Analysis of Antimony Around the Abandoned Tsugu Mine in Aichi Prefecture by Neutron Activation Analysis, Journal of Radiochemical and Nuclear chemistry, **278** (2008) 283

サンゴ骨格中のハロゲン元素の放射化分析

Instrumental Neutron Activation Analysis of Halogen in Coral Skeletons

大出 茂、田中健太郎

S. Ohde, K. Tanaka

琉球大学理学部

Faculty of Science, University of the Ryukyus

1. はじめに

サンゴ骨格（結晶形：アラゴナイト、主成分： CaCO_3 ）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が本研究の目的である。サンゴ骨格への陰イオン共沈機構を解明することによって、サンゴが生育していた環境水の情報を得ることが可能である。1価陰イオンの CaCO_3 への共沈が、つぎのイオン交換で起こると仮定すると、 $\text{CaCO}_3 + 2\text{A}^- = \text{CaA}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ （Aは1価陰イオン）、その平衡定数は、 $K = [\text{CaA}_2][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CaCO}_3][\text{A}^-]^2$ と書ける。そして、 $[\text{CaA}_2]/[\text{CaCO}_3] = K[\text{A}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ と変形できる。したがって、サンゴ骨格中の陰イオン含量は、サンゴが生育した海水の炭酸イオンと陰イオンの比によって決定される可能性がある（サンゴの酸不溶解部は0.1%以下であり、イオン交換を仮定することは可能である）。アラゴナイト結晶へフッ化物イオン（F⁻）2個が炭酸イオン1個のサイトへ置換する可能性はある。しかし、塩化物イオンより大きいハロゲンはフッ化物イオンよりイオン半径が大きいので、炭酸イオン1個に対して2個の置換はむずかしいかもしれない。そこで、サンゴ骨格中のハロゲン元素を定量する意義がある。平成18年度から20年度までの3年間、JRR-3原子炉を使ってサンゴ試料中のハロゲンの

放射化分析をPN-3気送管照射、ガンマ線測定装置を使って行った。本研究では、試料としては、沖縄、和歌山、タイ、ポナペ、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）、JDo-1（ドロマイト）を使用した。サンゴ骨格試料は沖縄（ルカン礁、水釜）、堺（和歌山）、タイ（カンカオ島）、フィリピン（セブ島）、ポナペ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. ハロゲンの放射化分析

サンゴは主成分が炭酸カルシウム（約97%）であり、 ^{49}Ca および ^{47}Ca 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：サンゴ中のフッ素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メーターを用いて15秒間測定を行い、F（ ^{20}F ；

研究施設と装置

JRR-3（PN-3、気送管）

研究分野

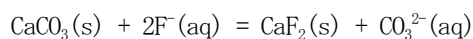
環境化学、海洋地球化学

1633 keV) と Al (^{28}Al ; 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、Cl、Mn、Sr、I が分析可能であった。

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 回以上繰り返し替えし放射化分析した。JCp-1、JDo-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)。



$$K_F = [\text{CaF}_2][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{CaCO}_3][\text{F}^-]^2$$

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、和歌山 (堺) 沖縄 (ルカン礁、水釜)、タイ (カンカオ島)、フィリピン (セブ島)、ポナペ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。

サンゴ骨格のフッ素含量とサンゴが育成した海域の炭酸イオン濃度の関係を考察するために、サンゴを採取した海域の炭酸イオン濃度を以下の方法で計算することが可能である。塩分、アルカリ度、 pCO_2 の値を一定 (塩分 35psu, アルカリ度 2.3 mmol/kg, $\text{pCO}_2 = 360 \mu\text{atm}$) として、海水の温度を 18 °C から 30 °C まで 1 °C 毎に変化させ、大気二酸化炭素 (360 ppm) が 1 気圧下で海水と化学平衡にあると仮定し、海水中の炭酸イオン濃度が計算できる。海水中の炭酸イオン濃度は海水温の上昇とともに増加する傾向がある。海水中のフッ化物イオンは保存性成分であるので、その濃度は塩分 35 psu に対し 68 μM である。よって、 $[\text{F}]^2(\text{aq}) / [\text{CO}_3^{2-}](\text{aq})$ は温度の上昇に伴い減少する。生育海域の海水温が高いほど、海水中の炭酸イオンとフッ化物イオンの濃度比が小さくなる。したがって、上式からサンゴの生育海水の温度が高いほどサンゴ骨格中のフッ素含量が小さくなる傾向が予測される。サンゴ骨格の成長率はおおよそ 1 cm/yr なので、試料に用いた骨格が形成されたのは採取以前の約 1 年間である。採取地ごとにこの期間の 1 ヶ月毎の平均海水温をアメリカ海洋大気局 (<http://www.noaa.gov/wx.html>) の人工衛星で観測した表面海水の温度のデータを用いて、生育期間の年平均海水温と海水の炭酸

イオン濃度を計算し、表3及び図1に示す。サンゴが生育した海水の温度が低いほど骨格中のフッ素含量が大きい可能性があり、表3の温度データからポナペ、カンカオ、セブ、水釜、ルカン礁、堺港のサンゴ試料の順にフッ素含量が大きくなることが予想される。表3にまとめたフッ素含量の平均値は、ポナペとカンカオの順がいれかわっている以外は、セブ、水釜、ルカン礁、堺港の順に大きな値を示し、ほぼ予想どおりである。

サンゴ骨格に共沈したフッ素含量を測定し、フッ素含量とサンゴが生育した海域の炭酸イオン濃度の関係を考察した。その結果、サンゴ骨格のフッ素含量は海水中の炭酸イオン濃度に反比例する傾向を示した(図1)。また、海水と大気間の二酸化炭素平衡を仮定した計算の結果、海水中の炭酸イオン濃度は海水の温度の累乗に比例して変動すると計算できる。

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

- (1) Aizawa S., Akaiwa H. 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) 大出茂、吉村和久(2006)「炭酸塩の地球化学」によせて、地球化学、40, 177-178
- (2) 田中健太郎、大出茂(2007) サンゴ骨格中のフッ素含量と海水中の炭酸イオン濃度の関係、日本海水学会誌, 61, 118-122
- (3) 大出茂(2007) サンゴの化学像を通してみる海洋環境の変遷、海洋化学研究, 20, 54-77
- (4) Hossain, M. S., Ohde, S., Tanaka, K., Sirirattanachai, S., Snidvongs, A. (2008) Oxygen isotope composition in *Porites* coral from the Northern Gulf of Thailand: an implication for its skeletal growth. Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 62, 112-113
- (5) Bogan, R. A. J., Ohde, S., Arakaki, T., Mori, I., McLeod, C. W. (2009) Changes in Rainwater pH associated with increasing atmospheric carbon dioxide after the industrial revolution. Water Air Soil Pollut., 196, 263-271

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)

Code (Material)	No.	INAA	IC	Spectrophotometry	Literature value
JCp-1 (coral)		764 ± 41 (18)	759 ± 7 (6)	699 ± 13 (3)	808 ± 67 (8) ⁵
JDo-1 (dolomite)		279 ± 18 (11)	249 ± 6 (6)	186 ± 4 (2)	214-260 ²

表 2. サンゴ試料のフッ素分析結果 (ppm)

Sample ^{*1}	Location	Genus	F (ppm)
88031201	Pohnpei	<i>Porites</i>	758
88031202	Pohnpei	<i>Porites</i>	688
880313	Pohnpei	<i>Porites</i>	693
981101	Khang Khao	<i>Porites</i>	526
981102	Khang Khao	<i>Porites</i>	832
981103	Khang Khao	<i>Porites</i>	620
01031501	Khang Khao	<i>Porites</i>	667
01031502	Khang Khao	<i>Porites</i>	720
01031503	Khang Khao	<i>Porites</i>	698
03040406	Cebu	<i>Porites</i>	719
030405031	Cebu	<i>Pocillopora</i>	790
03040403	Cebu	<i>Pocillopora</i>	743
03040404	Cebu	<i>Porites</i>	677
03040405	Cebu	<i>Porites</i>	756
03040406	Cebu	<i>Porites</i>	552
03040407	Cebu	<i>Porites</i>	668
03040409	Cebu	<i>Porites</i>	864
03040410	Cebu	<i>Foliose</i>	636
03040501	Cebu	<i>Porites</i>	843
00070401	Mizugama	<i>Porites</i>	814
00070402	Mizugama	<i>Porites</i>	840
00070502	Mizugama	<i>Porites</i>	796
00071601	Mizugama	<i>Porites</i>	724
00071901	Mizugama	<i>Porites</i>	780
00071902	Mizugama	<i>Porites</i>	797
00071903	Mizugama	<i>Porites</i>	749
00071904	Mizugama	<i>Porites</i>	824
00081103	Mizugama	<i>Porites</i>	651
00081208	Mizugama	<i>Porites</i>	725
00081209	Mizugama	<i>Porites</i>	850
03073101	Rukan-sho	<i>Porites</i>	839
03073102	Rukan-sho	<i>Porites</i>	917
03073104	Rukan-sho	<i>Pocillopora</i>	896
03073105	Rukan-sho	<i>Porites</i>	896
03073106	Rukan-sho	<i>Pocillopora</i>	737
03073103	Rukan-sho	<i>Acropora</i>	826
83021621	Sakai port	<i>Fungia</i>	801
83021622	Sakai port	<i>Porites</i>	815
83021623	Sakai port	<i>Acropora</i>	1060
83021624	Sakai port	<i>Acropora</i>	1070
83021625	Sakai port	<i>Acropora</i>	1010
83021627	Sakai port	<i>Acropora</i>	974

^{*1} : Sample code gives information on sampling data,
e.g. 88031201 was collected on 12 March 1988

表 3. サンゴ骨格中のフッ素含量の平均値と CaF_2 、および海水の温度と CO_3^{2-} （計算値）

Location	Number of samples	F (ppm)	CaF_2 ($\mu\text{mol/g}$)	Sea surface temperature ()	CO_3^{2-} ($\mu\text{mol/kg}$)
Pohnpei	3	713 $\pm$ 32	37.5	28.7(27.5-29.8)	248
Khang Khao	6	677 $\pm$ 93	35.6	28.4(26.3-30.1)	246
Cebu	10	725 $\pm$ 91	38.2	28.3(25.3-30.5)	246
Mizugama	11	777 $\pm$ 57	40.9	23.1(19.5-28.9)	216
Rukan-sho	6	852 $\pm$ 61	44.8	22.7(20.6-30.1)	213
Sakai	6	955 $\pm$ 108	50.3	19.6(10.5-27.6)	194

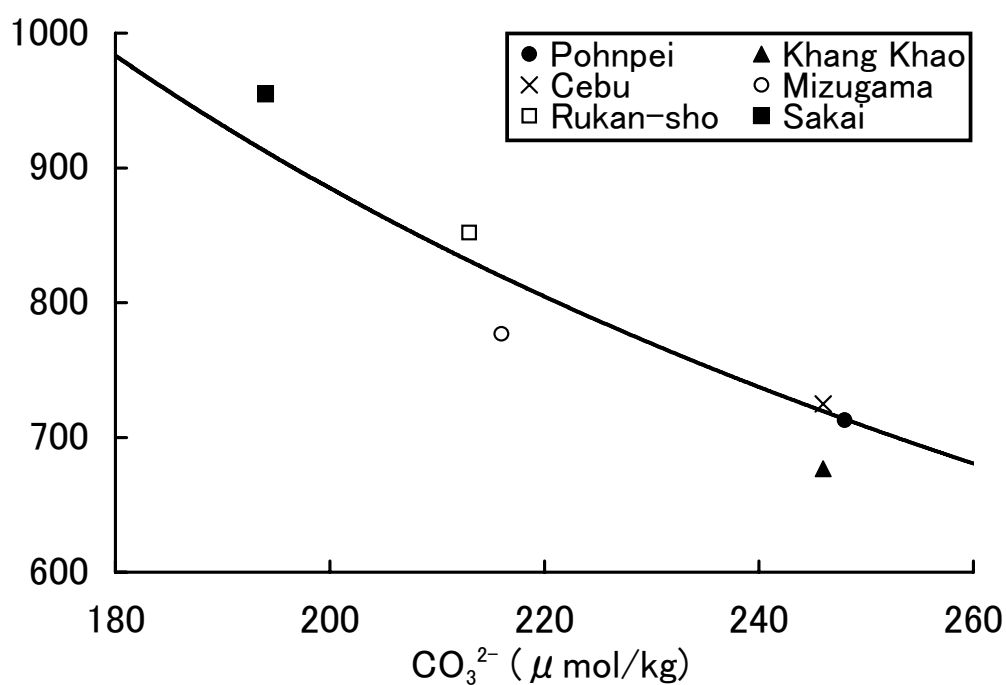


図 1. サンゴ骨格中のフッ素含量（平均値）と海水の CO_3^{2-} 濃度（計算値）の関係 ($R^2 = 0.922$)

雌雄セレン欠乏における酸化ストレスと生体内微量元素動態

Dynamics of biotrace elements in selenium deficient female and male rats

遠藤和豊¹、本田智香子¹、松岡圭介¹、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, Chikako Honda¹, Keisuke Matsuoka¹, and Masamichi-Tsukada²,

1 Showa Pharmaceutical University, Higashi-Tamagawagakuen, Machida, Tokyo, 194-8543,

2 School of Agriculture, Meiji University, Higashi-Mita, Tama-ku, Kawasaki 214-8581

生体の主要成分元素は酸素(O)、炭素(C)、水素(H)、窒素(N)、カルシウム(Ca)、リン(P)、硫黄(S)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、塩素(Cl)、及びマグネシウム(Mg)であり、それらを合わせると、体内に存在する全元素の 99%以上になる。一方、生体微量元素の体内存在量は全元素量の 1%未満であり、それらの殆どが蛋白質や酵素と結合して存在している。生体に存在する金属元素のうち、ヒトの必須微量元素として明らかにされているものはセレン(Se)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、ヨウ素(I)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)、及びコバルト(Co)の 9 元素である。生体を取り巻く環境には多くの金属元素が存在し、生体にとって必須な金属元素だけでなく、有害な元素も共に、生体内へ取り込まれる可能性が極めて高い。また、たとえ、必須元素であっても、それらの元素を過剰に摂取した場合、生体に対して悪影響を与えることがある。一方、必須元素が欠乏すると生体に様々な障害を引き起こすこと

が知られている。このように生体微量元素は過剰摂取あるいは欠乏により様々な疾患の原因となることが明らかにされている。生体に存在する必須微量元素はその元素が単独で生体機能に関与しているだけでなく、他の元素と互いに作用し、その元素間相互作用が生理活性に影響を及ぼしている。特に Se, Fe, Zn, Cu, Mn, Co は酵素やビタミンの活性中心として存在し、生体内での酸化還元反応の調節に深く関わっている。Se は、生体内ではグルタチオンペルオキシダーゼ(GPX-Px)の活性中心で、過酸化水素(H₂O₂)の消去に関係している。GPX-Px おもに肝臓に多く存在しており、この酵素の活性が低下した状態では、肝臓は H₂O₂ を介した酸化的ストレスに曝されると考えられる。これまでの研究では、8 週齢雄性 Se-欠乏ラットの肝臓、およびその他の臓器の元素量を測定した。

本研究では、1) 酸化ストレスのモデルとして雌性および雄性 Se 欠乏ラットをモデルに用いて、上記

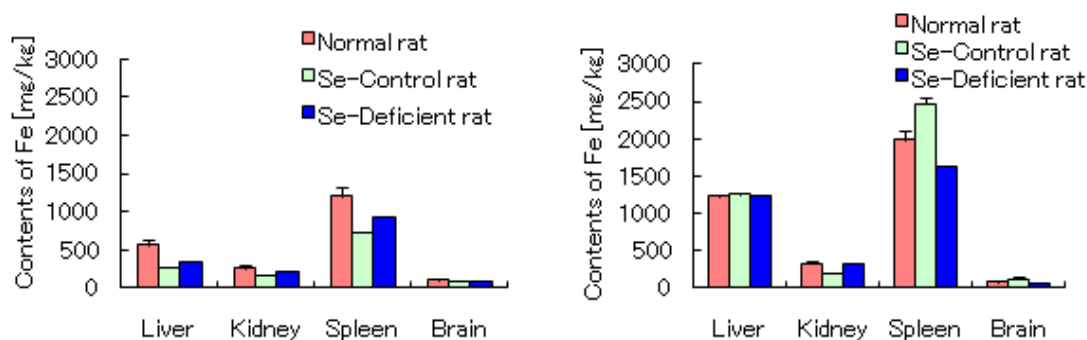


Fig. 1 肝臓、腎臓、脾臓、脳における Se 量の比較； 左) 雄性ラット、右) 雌性ラット

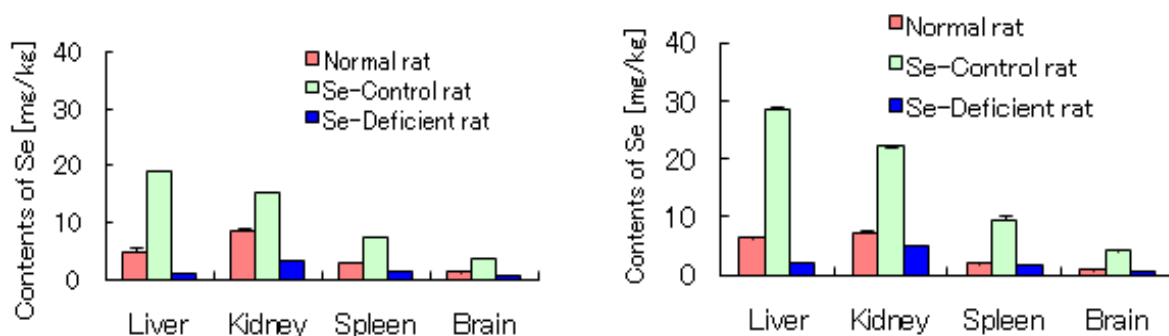


Fig. 2 肝臓、腎臓、脾臓、脳における Fe 量の比較； 左) 雄性ラット、右) 雌性ラット

微量元素の臓器分布と抗酸化酵素や抗酸化物質における雌雄の差異を比較検討すること、2) 雄性 Se 欠乏ラットを用いて、長期間の Se 欠乏が及ぼす生体微量元素の臓器分布の変化を明らかにすることを目的にした。生体内での活性酸素の生成と消去に関わる抗酸化酵素・あるいは抗酸化物質である GPX 活性、GSH 量、SOD 活性、生体の酸化ストレスマーカーである TBARS 値、生体微量元素である Se, Fe, Co, Cu, Zn を放射化分析によって測定し、それぞれの量を比較した。

1) 雌雄ラットの Se および Fe 量の取込み量

8 週齢の雌雄の正常(normal)群、Se コントロール

(SeC)群、および Se 欠乏(SeD)群の肝臓、腎臓、脾臓、および脳中の Se 量を Fig.1 に示した。Se に関して雌雄を比較すると、Se 量の十分な SeC 群では各臓器とも雌性ラットのほうが、各臓器への取込みが多くなっている。これは、別に測定した GSH-Px 活性が雌性において有意に高いことに対応している。normal 群、SeC 群、および SeD 群の肝臓、腎臓、脾臓、および脳中の Fe 量を Fig.2 に示した。雌性と比較して雌性は、どの臓器も Fe 量が 1.5~2 倍程度多い。Fe 貯蔵と代謝に主要な役割をする脾臓において雌雄では異なっていた。8 週齢の雌雄ラット肝臓中の SOD 活性を測定した結果、SeC 群と SeD 群を

比較すると雄性においては両群とも有意な差はなかった。一方、雌性では SeC 群のほうが高い値が得られた。これは、雌性のほうが GSH-Px 活性が高く、過酸化水素を還元する能力が高くことと、それに伴いスーパーオキシド ($\cdot O_2$) から過酸化水素を生成する SOD 活性が高くなっているとも考えられる。これまで、雄性について実験を続けてきて今回雌性について実験を行い、基礎データを得ることができた。雌性に関してはさらにデータの蓄積と比較が必要である。

2) 長期間の Se-欠乏の影響

これまでに Se 欠乏ラットの飼育開始週齢及びその飼育期間に伴い過酸化水素レベルなどの酸化ストレスに変化が生じることを明らかにしてきた。また、Se 欠乏ラット及びビタミン E 欠乏ラットでは共に肝臓での Fe の蓄積が観察されており、Se 欠乏動物では週齢に伴う Fe の動態変化も予想されている。Se 欠乏の期間を延長させれば、生体に与えられる酸化ストレスに変化を生じ、それに伴い微量元素動態の変化も予想され、酸化ストレスの変化とそれに伴う微量元素動態を把握することで酸化ストレスと微

量元素との関係がより明瞭になると思われる。また、長期間の Se-欠乏の影響については、これまで調べられていない。本研究では 50 週齢の期間に亘る Se 欠乏ラット肝臓中の生体内酸化還元に関係のある微量元素 (Mn, Fe, Co, Zn, Cu, Se) 含量の変化を観察した。

Fig. 3 には、臓器中の Se 量の週齢依存性を示した。SeD 群では 4 週齢で測定された (0.27 ± 0.19 mg/kg, $n=3$) の少量を除いては、ほとんど検出限界に近い値を示した。しかし、Se はすべての SeD 群の腎臓で測定された。脾臓では、Se は 4-, 12-, 16-, 20 週齢においてはごく低いレベルで測定されたが、8-, 50-週齢では検出されなかった。正常群の臓器の中で Se 量は、同じ週齢の SeD 群よりもかなり高い。正常群ラットの Se 量は、その速度は異なるものの、測定したすべての臓器で増加する傾向にあった。際立って高い値の Se が、50 週齢正常群ラットの腎臓で測定された。Se 量に密接に関連している肝臓の GSH-Px の週齢依存 (Fig.3A) と正常群ラットの GSH-Px は相関している。

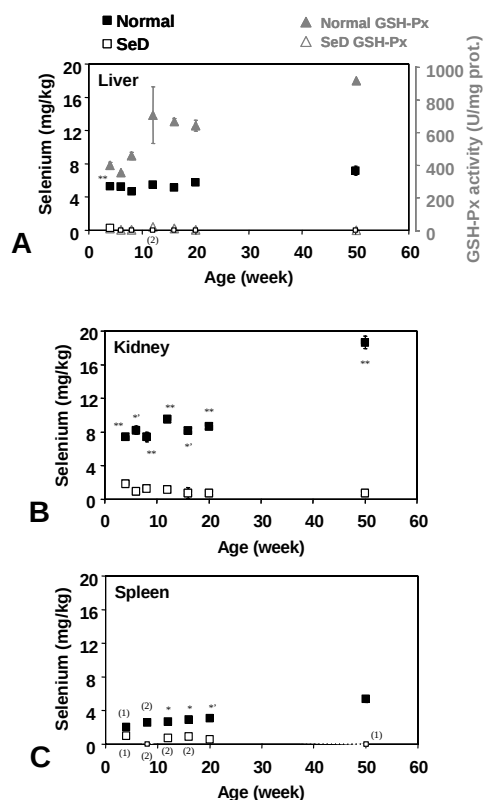


Fig.3 肝臓、腎臓、脾臓中の Se 量

Fig.4 にはいくつかの臓器中の Fe 量を示した。正常群ラット肝臓中の鉄量は、4 週齢で 800mg/kg から 20 週齢にかけては徐々に減少し、50 週齢では肝臓では 1300mg/kg をしめた。20 週齢よりも若い群では SeD ラット群の Fe 量は正常群よりも多いが、40 週齢の SeD ラット群では同じ週齢の正常群よりも Fe レベルは低かった。SeD 群のラット肝臓の Fe 量は週齢に依存して 780-1500mg/kg であり、その平均に依存していた。SeD ラット腎臓中の Fe 量は 190-370mg/kg であり、あまり変動は無い。一方、正常群ラット腎臓中 Fe 量は 4 週齢で 260mg/kg、50 週齢では 1160mg/kg であった。

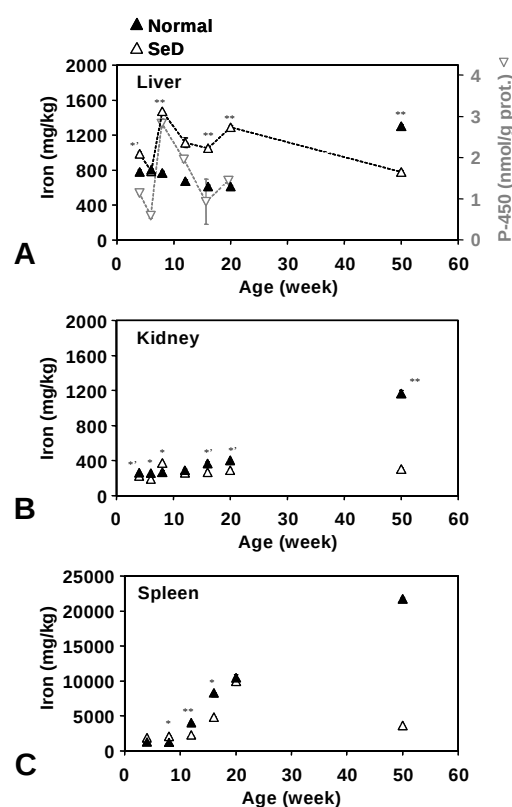


Fig. 4 肝臓、腎臓、脾臓中の Fe 量

脾臓中の Fe 量は、他の臓器よりも 1~2 桁高い値を示した。SeD 群と正常群の両方のラットの脾臓中の Fe 量は、8 週齢までは、比較的少なく、8 週齢以降に増加し始めた。正常ラット群の脾臓中の Fe は 50 週齢に至るまで増加した。20 週齢以降減少した。50 週齢の SeD 群は、正常群よりも際立って少ない量を示した。SeD ラットのシトクロム P-450 活性 (Fig. 4 A) は SeD ラット脾臓の Fe 量に同期しているように見える。しかし、正常群ラット肝臓のシトクロム P-450 活性は Fe 量とは関連していないようである。

Zn は、Fe と異なり週齢に対して肝臓、腎臓、脾臓において 50 週齢に至るまで、変化が少なかった。また、正常群と SeD 群との間には著しい差はなかった。さらに臓器中の Zn 量は、生涯を通して変動は少なかった。なかでも脾臓中の Zn 量はもっとも差が少なかった。

【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東京大学大学院工学研究科専門職大学院の澤畑浩之氏、川手 稔氏、石本 光憲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】

学会発表等：

1) セレン欠乏による酸化ストレスと生体内微量元素動態に関する研究（昭和薬大）○遠藤和豊、佐久間泰亘、露木聡史、長山敦子、松岡圭介、本田智香子（放医研）松本謙一郎 第 127 回日本薬学会年会（富山大 2007 年 3 月 28－30 日）。

2) Oxidative stress of selenium deficiency and mineral balance in rats, Y. Sakuma, K. Matsuoka, C. Honda, K. Matsumoto, K. Endo, *Int. Symp. Metallomics*, Nov.28 –Dec.1, Nagoya (2007).

国際会議 Proceeding：

1) Y. Sakuma, K. Matsuoka, C. Honda, K. Matsumoto, K. Endo: Dynamics of redox related elements (Fe, Co, Zn, and Se) and oxidative stress caused by Se-deficiency in rats. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **278**(2008)591-594.

論文：

1) Y. Sakuma, J. Sasaki, A. Futami, K. Yamasaki, K. Matsuoka, C. Honda, K. Endo, M. Tsukada, Changes in the components of biliary and plasma lipids in selenium-deficient rats, *Chem. Phys. Lipids* **148** (2007) 70-76.

2) K Matsumoto, S.Terada, M. Ariyosh, A. Okajo, A. Hisamatsu, I. Ui, K. Endo, The effect of long-running severe selenium-deficiency on the amount of iron and zinc in the organ of rats, *Molecules* **14** (2009) 4440-4453.

中性子放射化分析による生物試料中のアルミニウム分析

Aluminum Analysis in Biological Materials by Instrumental Neutron Activation Analysis

加藤洋（首都大学東京）

Y. Katoh (Tokyo Metropolitan University)

山本好男（三重大学社会連携研究センター）

Y. Yamamoto (Mie University Social Cooperation Research Center)

INTRODUCTION

The Al determination of various materials by this method has been employed. However, the application of INAA for biological materials has the following problems: 1) competing interference reactions from the elements Si and P, and 2) interference created by irradiation from impurities in wrapping material of the specimen material. INAA has contributed little to Al value certification for biological standard materials, etc, because the above factors prevent INAA from determining accurate Al concentrations. In this study, the concentrations of Si and P were determined by an alternative nuclear method, Particle Induced X-ray Emission (PIXE) for Si and P, and the β -ray measurement with Liquid Scintillation Counting (LSC) of ^{32}P produced by $^{31}\text{P}(\text{n},\gamma)^{32}\text{P}$ in the specimens used for Al determination.

EXPERIMENTS AND MATERIALS

The Certified Reference Material (CRM) and Standard Reference Material (SRM) of the 6 botanical and 12 animal specimens used for Al determination are shown in Table 1. The samples that were irradiated were about 50 mg of CRM, SRM. The comparative standard for Al was prepared through deposition of an atomic absorption solution (Wako Pure Chemicals Co. Ltd.). The capsules were irradiated in the pneumatic tube of the JRR-4 reactor. The irradiation time was 40 seconds, and the irradiated samples with exchanged outer bags were immediately measured for 1779 keV γ -ray of ^{28}Al using a high pure Ge semiconductor detector

Table 1 List of CRMs and SRMs

Material	Supplier	Abbreviation (in this report)
Algae	IAEA	Algae-391
Algae	IAEA	Algae-392
Algae	IAEA	Algae-393
Animal Bone	IAEA	AB
Animal Muscle	IAEA	AM
Bovine Liver	NBS	BL
Bovine Liver	NIST	BLa
Kale	BOWEN	BK
Dogfish Mussel	NRCC	DORM-2
Horse Kidney	IAEA	HK
Lobster Hepatopancreas	NRCC	TORT-1
Lobster Hepatopancreas	NRCC	TORT-2
Milk Powder	IAEA	MP
Mussel Tissue	BCR	MT
Orchard Leaves	NBS	OL
Pig Kidney	BCR	PK
Pine Needle	NIST	PNa
Whey Powder	IAEA	WP

IAEA: International Atomic Energy Agency²⁴

NBS: National Bureau of Standard

NIST: National Institute of Standards and Technology

NRCC: National Research Council Canada

BCR: Community Bureau of Reference

coupled to a multi-channel pulse-height analyzer for 100 seconds.

For the determination of the interference factors from Si and P, SiO_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were also irradiated respectively. For the

determination of P in specimens using the LSC method, the irradiated specimens after the γ -ray measurement were subjected to dissolution by the microwave-assisted high pressure digestion with the apparatus developed by Fuse Lim. Co.. These specimens and the $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ powder were dissolved with 1 ml of concentrated HNO_3 (ultrapure general reagent; Wako Pure Chemical Inc. Ltd.). The activities of a 200 μl solution containing ^{32}P with a half-life (14.26 d) and a β -ray maximum energy (1.711 MeV) were measured following the decay. The counting of β -rays was conducted with the Packard Co. Ltd. LSC 2900TR using a cocktail (Soluscint XR, National Diagnostics, Inc.). The determination of ^{32}P activities were interfered by the β -rays from nuclides, ^{33}P , ^{35}S and ^{45}Ca due to S, Cl and Ca, respectively. The high purity of compounds containing S, Cl and Ca were used to obtain the quantitative interference factors from each element.

The specimen solutions dissolved by the above-mentioned method were also applied to the PIXE method by adding the atomic absorption solution of In (Wako Pure Chemical Inc. Ltd 1000 ppm.) as an internal standard. Five μl of the solution was dropped on a 4 μm thick backing film (polypropylene, Toray Ltd.) and dried. The polyethylene products could not be digested and directly were irradiated. The target films were bombarded by a proton beam at the Japan Radioisotope Association Nishina Memorial Cyclotron Center in Japan. The energy, flux, and diameter of the proton beam were 2.9 MeV, 50 nA and 6 mm, respectively. The induced X-rays were measured by two Si(Li) semiconductor detectors.

RESULTS AND DISCUSSION

The reliability for the P determination by PIXE, and the P determination by LSC was confirmed by comparisons with certified values for various biological CRMs and SRMs. The results are shown in Table 2. Except for P, the Si levels were almost below the detection limit. The contributions from Si to the Al values in the materials were neglected in spite of the larger interfering factor. The P values by both methods are consistent and either method is applicable for

Table 2 Concentrations of phosphorus in biological CRMs and SRMs

Materials	P ($\mu\text{g/g}$ dry)		
	PIXE	LSC	Reference
Algae-391	12400	14900	14200** (1)
Algae-392	4500	5830	5490** (1)
Algae-393	17200	18100	15600** (1)
AB	NC	93900	100200* (2)
AM	6300	7000	6830* (3)
BL	13500	11800	10500* (4)
BLa	12500	11500	11100* (5)
BK	4200	5490	4880* (6)
DORM-2	9600	6390	
HK	11600	12800	11200* (7)
TORT-1	5700	8880	8790* (6)
TORT-2	11000	6390	
MP	7400	10100	9100** (6)
MT	5700	6930	6070** (8)
OL	1500	2300	2100* (4)
PK	12800	12800	12000** (9)
PNa	1100	1030	1070* (10)
WP	16200	16400	16210* (11)

* Certified value, ** Information value

determination of P in materials. The value in AB could not be calculated due to the strong characteristic X-ray from the concentration of Ca (21.2 % (2)). In the exact determination of P, the PIXE is generally disadvantaged by spectral bremsstrahlung in the light elements region. However, the results can be obtained at a short experimental time.

In case of the LSC method, the measurement that follows the decay of the β -ray requires a long time. The LSC method of counting ^{32}P also has a additional disadvantage. The β -ray counting of biological specimens by LSC has interference from the characteristic elements in biological specimens. These elements are abundant in biological materials.

In LSC, activities were counted for the total β -rays over the 3 keV of energy due to the high degree of differential quenching with each specimen. These β -ray measurements were followed for six months and the decay curves were analyzed. The total β -rays contained, ^{32}P derived from P, ^{32}P from S, ^{33}P from Cl, ^{35}S from S and Cl,

and ^{45}Ca derived from Ca respectively. The decay curve of WP, for example, is shown in Figure 1. In this figure, the dotted lines represent the theoretical decay curves of ^{32}P , ^{33}P and ^{35}S , respectively. The contribution from ^{33}P and ^{35}S is apparent. The contributions from ^{35}S derived from S and /or Cl were detected in all specimens, and the contribution from ^{33}P derived from Cl was also detected in the case of PK, DORM-2, TORT-2 and WP. The total ^{32}P count is influenced by the concentration of S and Cl in the specimens. The large contribution of the ^{35}S activities caused by S and Cl to the total counts could be avoided by carefully cutting the low energy β -rays in the LSC method, since the β -ray energy of ^{32}P and ^{35}S are largely different. The interference from ^{47}Ca could be avoided by counting after about two weeks except for the bone specimen. A careful analysis of the decay curves is required, in the case of HK (12600 $\mu\text{g/g}$), TORT-1 (55800), TORT-2 (17500), MT (27800) and WP (69200), which contain very

high concentrations of Cl, respectively. The concentration of interfering elements in LSC can be determined by simultaneous γ -ray spectrometry in measurement of ^{28}Al in an objective specimen. The P values obtained by LSC, except for AB, were adopted in this study.

The Al concentrations corrected for P for botanical and animal CRMs and SRMs are shown in Table 3. The Contribution Rate (C.R. (%)), which refers to the degree of the interference is defined by following the equation,

$$\text{C.R.} = \frac{(\text{non corrected Al value}) - (\text{corrected Al value})}{\text{corrected Al value}} \times 100$$

The non corrected values were the mean values of 6 replicate analyses with one standard deviation. The corrected P values were calculated using the mean P values. The corrected values are, in botanical CRMs and SRMs, lower than the reference values for the Algae series, although the

Table 3 Concentrations of Al in CRMs and SRMs

Materials	This study (µg/g dry)		C.R. (%)	References
	Non-corrected	Corrected		
Botanical tissues				
Algae-391	19.9±1.2	7.5	165	12.5** (1), 4.5*** (12)
Algae-392	36.7±1.4	32.2	14	37.2** (1), 30.3*** (12)
Algae-393	107±3	90	19	98.1** (1), 71.6*** (12)
BK	44.0±2.5	39.8	11	39.9** (6)
OL	429±9	427	0.5	420*** (4)
PNa	587±13	586	0.2	580* (10)
Animal tissues				
AB	99.1±8.6	5.2	1800	101** (2)
AM	12.4±2.0	6.1	103	10** (3)
BL	13.4±0.8	NC		16** (13)
BLa	12.3±1.2	NC		2** (13) , 0.6** (15)
DORM-2	21.2±3.6	11.6	83	10.9* (16)
HK	11.4±1.3	NC		77.7*** (7)
TORT-1	39.4±5.7	33.7	17	43*** (14)
TORT-2	48.5±7.6	37.5	29	
MP	11.7±0.7	4.3	172	
MT	15.2±1.9	8.3	83	
PK	19.4±1.8	6.6	194	
WP	57.1±2.9	40.7	40	53** (11)

* Certified value, ** Information value, *** Literature value, NC; Not detected

results of BK, OL and PNa are consistent with the certified or information values. Most of the botanical materials contained high levels of Al, and while the concentrations of the interference elements are lower in comparison with animal materials, the C.R. ratios varied from 0.2 % to about 11 %. The correction for P was in some cases necessary, even for the botanical material. The relatively higher C.R ratios were obtained for the Algae series and for BK.

Specifically, Algae-1 which has a lower Al value and a much higher P value, and this influence from P value should be re-examined to confirm the Al reference value (1). The higher information values of Al for the Algae series may be influenced by INAA results. For this series, the results by Kawamoto et al. (12) by using ICP-MS were consistent with the corrected values obtained here. The results in this study also agreed with the reference value for BK. In comparing the present results with those of animal CRMs and SRMs, agreement is excellent for DORM-2. The reference value of DORM-2 was obtained by using the analytical methods except for those obtained by NAA. For WP, the difference between the information value and that in this study is significant. In a detailed examination of the IAEA values (11), the IAEA mean value, 57.8 µg/g compiled by only the INAA method, was very consistent with the non-corrected value in this study.

The IAEA certified value for this material may be also influenced by the contribution of the non-corrected results obtained by INAA in the certification. This also applies to the case of BL, BLA and HK. The higher Al value of HK by IAEA was obtained from little study and the IAEA value (≈ 10 µg/g) by INAA agreed with the non-corrected value in this study (7). The Al values in BL compiled by INAA varied in ranges of <3-65 µg/g (2), the Al abundance in this material might be naturally inhomogeneous. For BL, Aluminum could not be detected by correction in this study (detection limit: 0.06 µg). The C.R. value for AB, derived from very the high P value in this material, is over the factor of 10³; nevertheless, the Al concentration could be obtained.

The information of IAEA by INAA (6) also showed results comparable to the non-corrected value in this study. For TORT-1, the corrected value in this study seemed to be about 27% lower than that found by Kratochvil et al. (14) from INAA, and agreed with the value determined by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy. For TORT-2, MP, PK and MT, no information for the Al levels could be found at all in the literatures and the results obtained in this study were novel findings for these materials. For animal materials, the correction for the concentration of Si may not be necessary. The contribution derived from Si is 0.9 %, for example, for a sample containing 10 µgAl/g and 30 µgSi/g. Due to its ease of use and high sensitivity, INAA has been applied to the determination of Al in SRMs and CRMs. Even though animals have much lower levels of Al, because of the interference caused by P which is high in animals, the concentration of Al appeared to be much higher in animals than it really has.

REFERENCES

1. Preliminary statistical evaluation of the intercomparison run IAEA-0390, Trace elements in three different level Algae IAEA-0391/IAEA-0392/IAEA-0393. IAEA/AL/101P (1998).
2. Intercomparison minor of trace elements in IAEA Animal Bone (H-5) IAEA. Progress report No.1 (1982).
3. Parr BM, Intercomparison of minor and trace elements in IAEA Animal Muscle (H-4). Report No.2, IAEA/RL/69, Vienna (1980).
4. Gladney ES, Elemental concentrations in NBS biological and environmental standard reference materials. *Anal. Chem. Acta* **118**, 385-396 (1980).
5. NBS Certificates of analysis for SRM-1577a Bovine Liver, National Bureau of Standards. Washington D.C. (1982).
6. Muramatsu Y and Parr RM, Survey of currently available reference materials for use in connection with the determination of trace elements in biological and environmental materials. IAEA/RL/128, Vienna (1985).

7. Intercomparison of Cadmium and other elements in IAEA Horse-Kidney (H-8) IAEA. Progress Report No.2 (1985).
8. Lamberty A and Hunttau H, The certification of the mass fraction of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb, Se and Zn in mussel tissue (*mytilus edulis*) CRM 278R. European Commission, Report EUR 18840 EN (1999).
9. Wagstaffe PJ and Griepink B, The certification of the contents (mass fraction) of Cd, Pb, As, Hg, Se Cu, Zn, Fe and Mn in three lyophilized animal tissue reference materials (CRM No 186 Pig Kidney). European Commission, Report EUR 10618 EN (1986).
10. NIST Certificates of analysis for SRM- 1575a Trace Elements in Pine Needle, National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD (2002).
11. Zeiller E, Strachnov V and Dekner R, Report on the intercomparison run IAEA-155 trace elements in Whey Powder. IAEA/AL/034, Vienna (1990).
12. Kawamoto K, Sumino, T, Takada J, Tanaka Y and Akaboshi M, Determination of rare earth and other elements in algae by ICP-MS and neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 236(1-2), 119-122 (1998).
13. Gladney ES, O'Mailey BT, Roelandts I and Gills TE, Compilation of elemental concentration data for NBS clinical, biological, geological and environmental Standard Reference Materials. NBS Special Publication 260-111 (1987).
14. Kratochvil B, Motkosky N, Duke MJM and Ng D, Determination of trace aluminum concentration and homogeneity in biological reference material TORT-1 by instrumental neutron activation analysis and graphic furnace atomic absorption spectroscopy. *Can. J. Chem.*, **65**, 1047-1050 (1987).
15. Schmit JP, Youla M, and Gelinas Y, Multi-element analysis of biological tissues by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem. Acta*, **249(2)**, 495-501 (1991).
16. Dogfish muscle certified reference material for trace metals and elemental species. National Research Council Canada (1999).

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
A growth depending uptake of some rare metal into Clethraceae leaves
笠原 茂、野矢 洋一、関 興一
Shigeru Kasahara, Youichi Noya, Koh-ichi seki

北海道大学アイソトープ総合センター
Central Institute of Isotope Science, Hokkaido University

1. はじめに

リョウブ科の植物は他の植物より一桁以上高いコバルト (Co) 含有を示す。他の植物は鉱化地帯と通常の土壌とでコバルト含量がほとんど変わらないのに対し、リョウブは土壌中にCoが多い場合、著しくこれを濃集する性質があることが知られている[1]。コバルトが生物界に普遍的に存在することは知られているが、その濃度は低く、陸上植物は通常、乾燥中0.1 ppmのオーダーである。リョウブがCoを濃集する特性は何らかの理由が考えられなくてはならない。動物体内にもコバルトが必要元素として含まれており、生体成分としてコバルトを含んでいるものとしてビタミンB₁₂が知られている。リョウブの抽出物について *Euglena* (ミドリムシの一種) および *Ochromonas* (黄金色藻の一種) を用いたバイオアッセイの結果と抽出物の吸収スペクトルから、ビタミンB₁₂ではないとしながらも、類縁体であるコバルト・ポルフィリン錯体として存在するものと推測されると報告されている。

しかしながらコバルトの植物体内における分布状態や集積の機序については、その後全く研究されていなかった。近年、放射線を二次元画像として検出するイメージングプレート (IP) が開発され、放射性物質の平面的分布の解析に極めて有効なものとして汎用されるようになってきた。コバルトは中性子により容易に放射化することができる。この性質を利用してコバルト (⁶⁰Co) のIPによる葉内の分布を明らかにし、リョウブの特異的集積機構に関する基礎的知見を得ることを目的に本研究を開始した。しかし、金属元素がどのようにリョウブに分布しているかは知られていない。近年イメージングプレート

(IP) が開発され、放射性同位元素を用いるバイオサイエンスの研究分野で放射性同位元素の検出に使用されている。

我々は、平成7年度から、コバルトの植物体内における分布状態や集積の機序について明らかとすることを目的とする本研究を開始した。平成18年までには「植物の葉に含まれるコバルト分布図の作成」、「植物の葉等への特定元素の取り込み」について検討し、リョウブの葉、枝、さく果における種々の金属の分布を明らかにして来た。

しかし、この研究では、夾雑するそれぞれの金属固有の分布や集積機序について十分明らかにするには至っていなかった。

今回、

- 1) 亜鉛 (Zn) の影響を十分に取り除いたコバルトの選択的画像化
- 2) リョウブの成長に伴う各種金属イオン種の集積の経時的変化

について検討したので報告する。

本研究において、自然に生育しているリョウブから我々はリョウブの葉、総状花序を採取し、これを乾燥後または溶媒抽出法により試料を作成し、放射化に付した。それをガンマ線スペクトロメータで定量し、IPを用い画像化し、元素の定量、葉内分布を明らかに出来たので、それについて報告する。

2. 実験

1) 我々は、コバルトの選択的画像化のために、物理的前処理法（放射能の半減期を利用した減衰処理）と化学的前処理法を組み合わせることによる、選択的画像化に取り組んできた。

その結果を平成16年～平成18年の成果報告書で報告している。

このときの測定は調整された葉を、放射化後500日間冷却し、短半減期核種の放射能の減衰を待って、バイオイメージングアナライザーシステム（富士フィルムKK, BAS-5000）を用いて行った。得られた画像を図-1に示す。

図-1

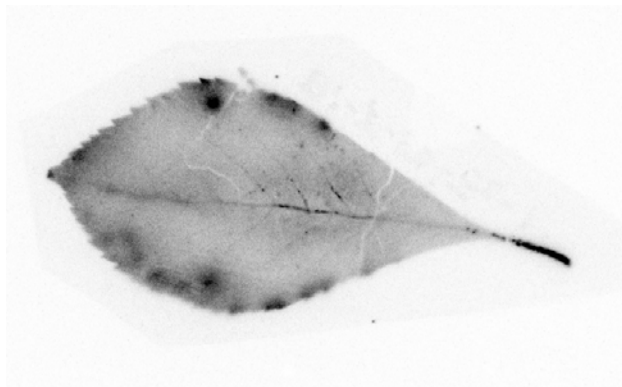
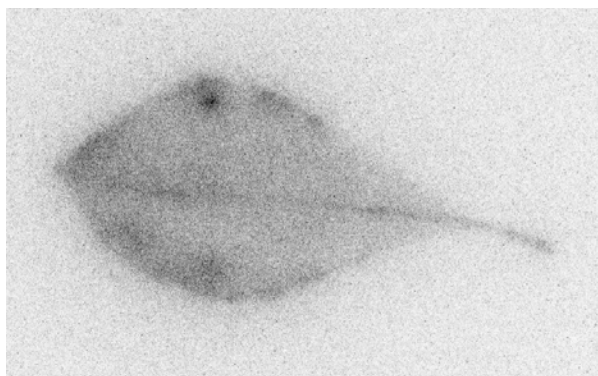


図-2



この場合、Ge半導体 γ 線検出装置では検出出来ない、 β 線のみを放出するカルシウム(^{45}Ca)によるIPへの影響を無視できないかもしれないと考え、アルミ箔を用いて、その影響を除去したものの併記した。図-2に示す。

これにより、葉柄における強い放射能は β 線放出核種によるものであることを明らかにすることができた。また、コバルトは葉の周辺に集積していることも示された。

しかし、500日の冷却では、共存する亜鉛(^{65}Zn ($T=244\text{d}$))の減衰では十分でなく、その画像への影響が残存していることも考えられ、より長期間の放置によるその影響を除去した画像を得ることがコバルトの分布を正しく知る上で

必須であった。このため、今回は前記の試料の ^{65}Zn が十分減衰したと考えられる、さらに1330日後（総計1830日後）に画像化した。結果を図-3、図-4に示す。

1) の結果

図から明らかなように、カルシウムは葉柄に多く、亜鉛は葉柄側の葉脈に多く、コバルトは葉の辺縁部に塊状に濃集されていることが明らかとなった。コバルトの濃集が塊状になっていることから、葉の中にはコバルトを集積する液胞のような組織(vacuole, spot, speckle, blob, mottle)が存在しているのではということをも明らかにすることが出来たという点で興味深いと考えている。

図-3

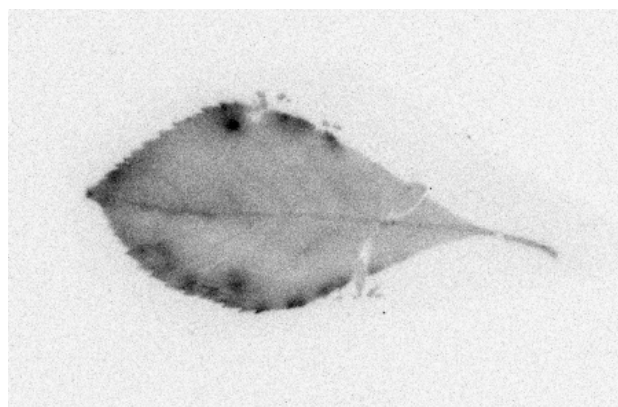
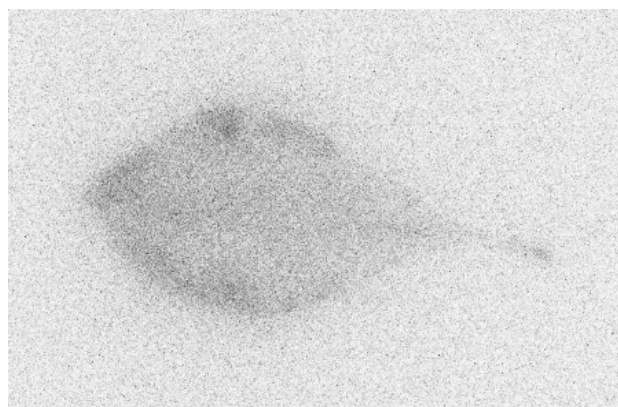


図-4



2) リョウブの成長に関わる元素の変化と葉、総状花序に含まれる主要金属である亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、セシウム(Cs)、ルビジウム(Rb)について検討することとした。試料の葉、総状花序は採取後そのまま乾燥した。葉を採取する時

期は、総状花序に花が咲き始める、少し手前の7月から11月までとした。放射化は日本原子力研究開発機構原子力科学研究所(日本原子力研究所)(JRR-3)Sパイプを用い、中性子束密度 $4.3 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \text{s}$ 、照射時間20分の条件で行った。試料の分析はGe半導体検出装置(SEIKO EG&G社製)を用いて行った。その結果をZn-65は図-5、60-Coは図-6、Cs-134は図-7、Rb-86は図-8に示す。

図-5

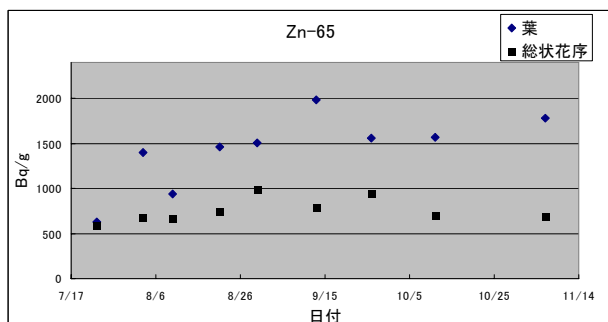


図-6

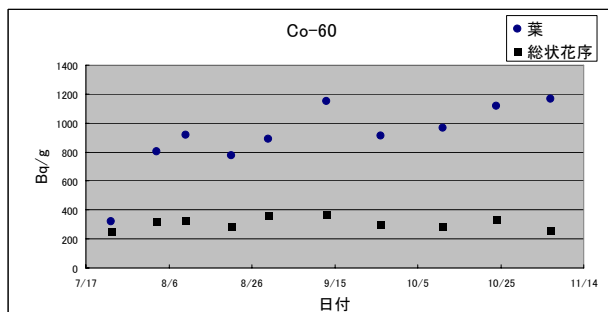


図-7

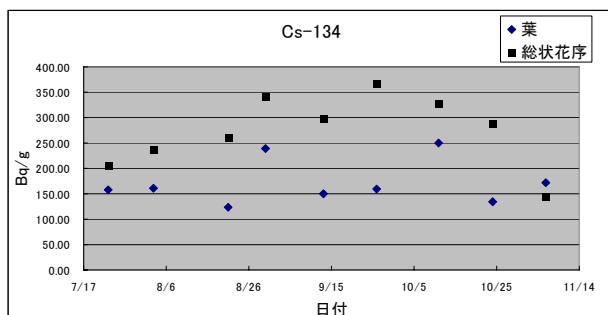
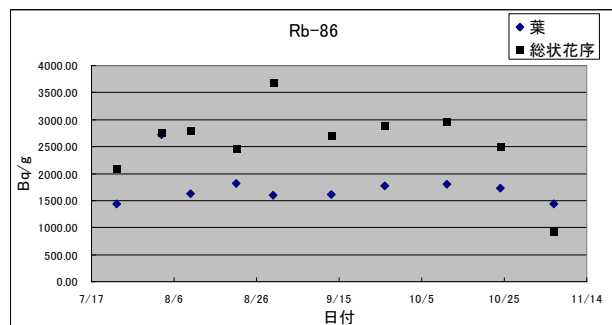


図-8



2) の結果

図-5, 図-6の結果から、遷移金属である亜鉛(Zn-65)およびコバルト(Co-60)は葉に強い集積が認められ、季節の進行に伴い増加することがわかった。一方、アルカリ金属に属するセシウム(Cs-134)およびルビジウム(Rb-86)は総状花序に多く集まり、8月ないし9月までは集積していくが、それ以降は漸減する傾向が認められた(図-7、図-8)。

植物の生長の必須元素であるカリウムと同族のルビジウムおよびセシウムは土壌中において非常に低濃度で存在しているにもかかわらず、植物によって容易に吸収されていることが示された。亜鉛、コバルトの集積機序は明らかでないが季節の変化とともに葉に集積しているのに対し、ルビジウムおよびセシウムが植物の成長と関係して吸収されるという点で対称的であった。

参考文献

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

謝辞

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

PGA と INAA による微小大気浮遊粒子の元素組成(II)

Elemental Compositions of Atmospheric Suspended Particulate Matters

by PGA and INAA (II)

首都大学東京大学院理工学研究科分子物質化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,

Tokyo Metropolitan University

大浦泰嗣, 海老原充

Yasuji Oura, Mitsuru Ebihara

首都大学東京都市教養学部理工学系化学コース

Division of Chemistry, School of Science and Engineering,

Faculty of Urban Liberal Arts, Tokyo Metropolitan University

富田智之, 菅原慈, 鈴木智誠

Toyoyuki Tomita, Shigeru Sugawara, Tomonori Suzuki

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。

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と考えられる多環芳香族など有機物質の研究が精力的に行なわれている。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、2002 年から東京のベッドタウンの一つである多摩ニュータウンと山形県酒田市において、PM10 粒子の採集をおこない、元素組成を即発 γ 線分析法と中性子放射化分析法、ならびに光量子放射化分析法を用いて明らかにしてきた。本研究では、ひきつづきこの2地点でのPM10採集を継続するとともに、都心部との大気環境を比較するために、八王子市と、東京都環境科学研究所の協力により東京都江東区において PM2.5 の採集を開始した。これらの大

JRR-3 即発ガンマ線分析装置, JRR-3 PN3, JRR-3 HR, JRR-4 PN, JRR-4 S パイプ, 環境試料放射化分析

気環境試料の元素組成を放射化分析法にて調べた。

なお、本研究はアジア原子力協力フォーラム (FNCA) の研究炉利用グループ放射化分析サブグループで実施した INAA による SPM 分析プロジェクト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 16.7 L/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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の PM10 粒子を孔径 $8\text{ }\mu\text{m}$ と $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 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。採集は、八王子では隔週で、酒田では毎月 1 回行った。なお、酒田での採集は 2007 年で中止し、2008 年は行わなかった。

2006 年 4 月より、東京都江東区の東京都環境科学研究所の屋上にて PM2.5 粒子の採集を行った。サイクロン型サンプラーにより流速 6.7 L/min にて大気を吸引し、孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のポリカーボネート製フィルタ上に、1 日間採集した。また、八王子市においても、PM10 粒子と同様に、PM2.5 粒子の採集を行った。ただし、孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のフィルタを用いた。

採取後、フィルタを秤量し、半分に切断した。1/2 片の一つを $10\times 10\text{mm}$ の正形状に折り畳み、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熱中性子を 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 Al 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 パイプまたは JRR-3 HR 孔にて 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。なお、PM10 粒子は INAA のみ行い、PGA は行わなかった。

3. 結果と考察

まだ、採集した試料すべての分析は完了していない。5 分間照射による分析は、すべての試料に対して行ったが、長時間照射については、測定に時間がかかるため、一部の試料についてしか行えなかった。また、データ解析もすべて終了していないため、ここでは、PM2.5 粒子の短時間照射による定量結果を報告する。

PM2.5 粒子の採集は、2006 年から、八王子では流量 16.7 L/min でインパクター方式を用いて、江東では流量 6.7 L/min でサイクロン方式を用いてはじめた。流量を自動調節できないため、八王子では、採集された粒子がフィルタの孔をふさいでいき、だんだん流量が減少していった。採集期間の平均流量

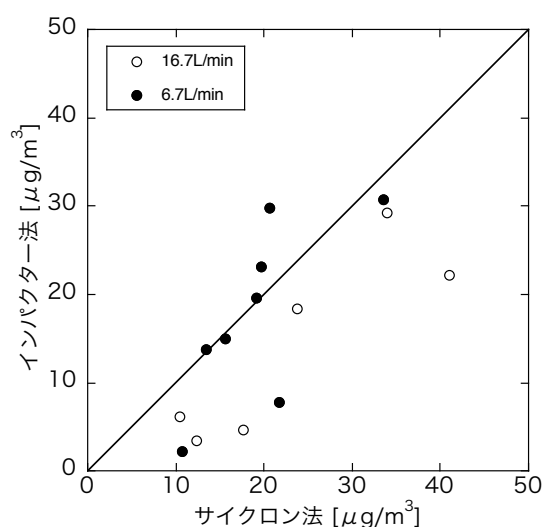


図 1 インパクター法とサイクロン法による粒子濃度の比較。サイクロン法は常に 6.7 L/min の流量で採集した。

が 5.6 L/min にまでなることもあった。一方、江東では、流量が八王子よりも少ないためか、顕著な流量の低下が観測されないことのほうが多かった。規定流量よりも低下すると、採集された粒子の粒径が PM2.5 と異なってくる。そこで、江東にて、インパクター方式とサイクロン方式の 2 つの方法で同時に PM2.5 の採集を行い、粒子濃度を比較した。

図 1 に、両方式による粒子濃度を比較した。16.7 L/min でのインパクター方式による粒子濃度は系統的に、サイクロン方式よりも低くなった。つまり、同じ粒径の粒子が採集されなかったと判断できる。そこで、インパクター方式でも 6.7 L/min の流量で採集を行ってみたところ、サイクロン方式による粒子濃度と、よく一致した。そこで、2008 年からは、八王子でも、6.7 L/min の流量による採集に変更した。

2008 年に採集した PM2.5 の粒子濃度を図 2(a) に箱ヒゲ図で示した。参考として、2006 年から 2007 年に採集した PM2.5 の粒子濃度も図 2(b) に示した。2008 年 1 年間での濃度分布の中心値は都心である江東よりも、郊外に位置する八王子の方が高かったが、

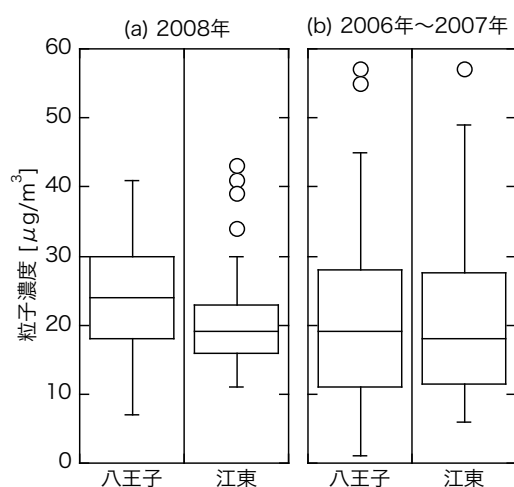


図 2 PM2.5 粒子濃度

分布を考慮すると八王子と江東の間での粒子濃度に、大きな差はみられなかった。2006～2007 年は採取方法に問題があり、八王子の PM2.5 粒子濃度は過小評価されていると思われるが、これを考慮に入れると、2006～2007 年も 2008 年同様、八王子の方が粒子濃度中心値は高かったと推定される。

16.7 L/min によるインパクター方式による粒子濃度は、6.7 L/min によるサイクロン方式と比較して、系統的に低くなったが、元素濃度では同様な傾向が観測されなかった。図 3 に例として Na と V の元素濃度の比較を示す。16.7 L/min と 6.7 L/min

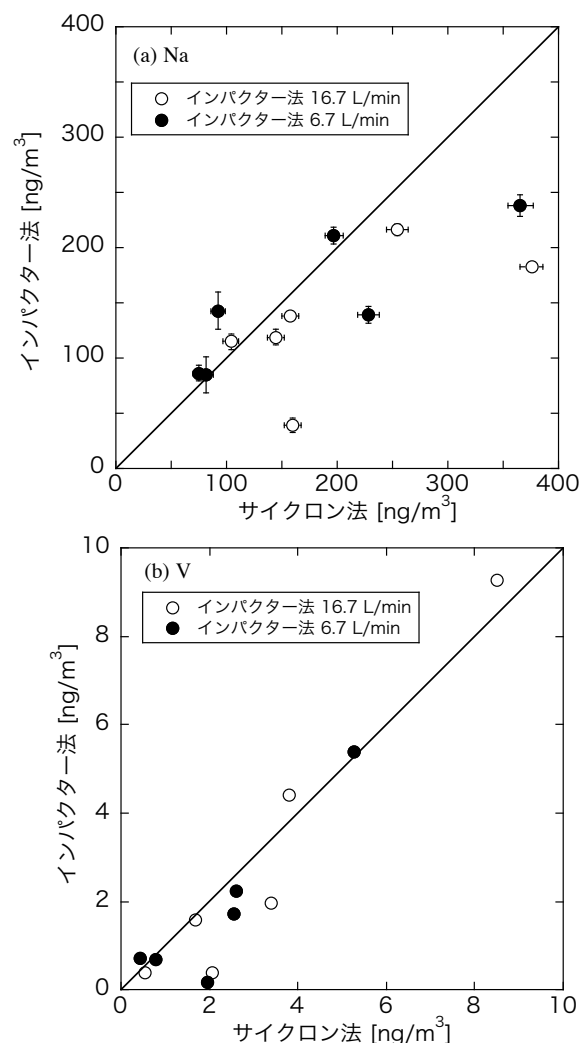


図 3 インパクター法とサイクロン法による元素濃度の比較。サイクロン法は常に 6.7 L/min の流量で採集した。(a) Na, (b) V.

のあいだに明瞭な違いは見られず、V 濃度は、
 どちらの流量でも、サイクロン法とほぼ同じ濃度が
 得られた。粒子濃度の場合と矛盾するが、少なくと
 も本研究で定量した元素については、同等に採集さ

れていたものと考えられる。粒子濃度減少の原因と
 なり、これらの元素をあまり含まない粒子は何であ
 るか興味をもたれる。

元素濃度は採取法による差がみられないため、

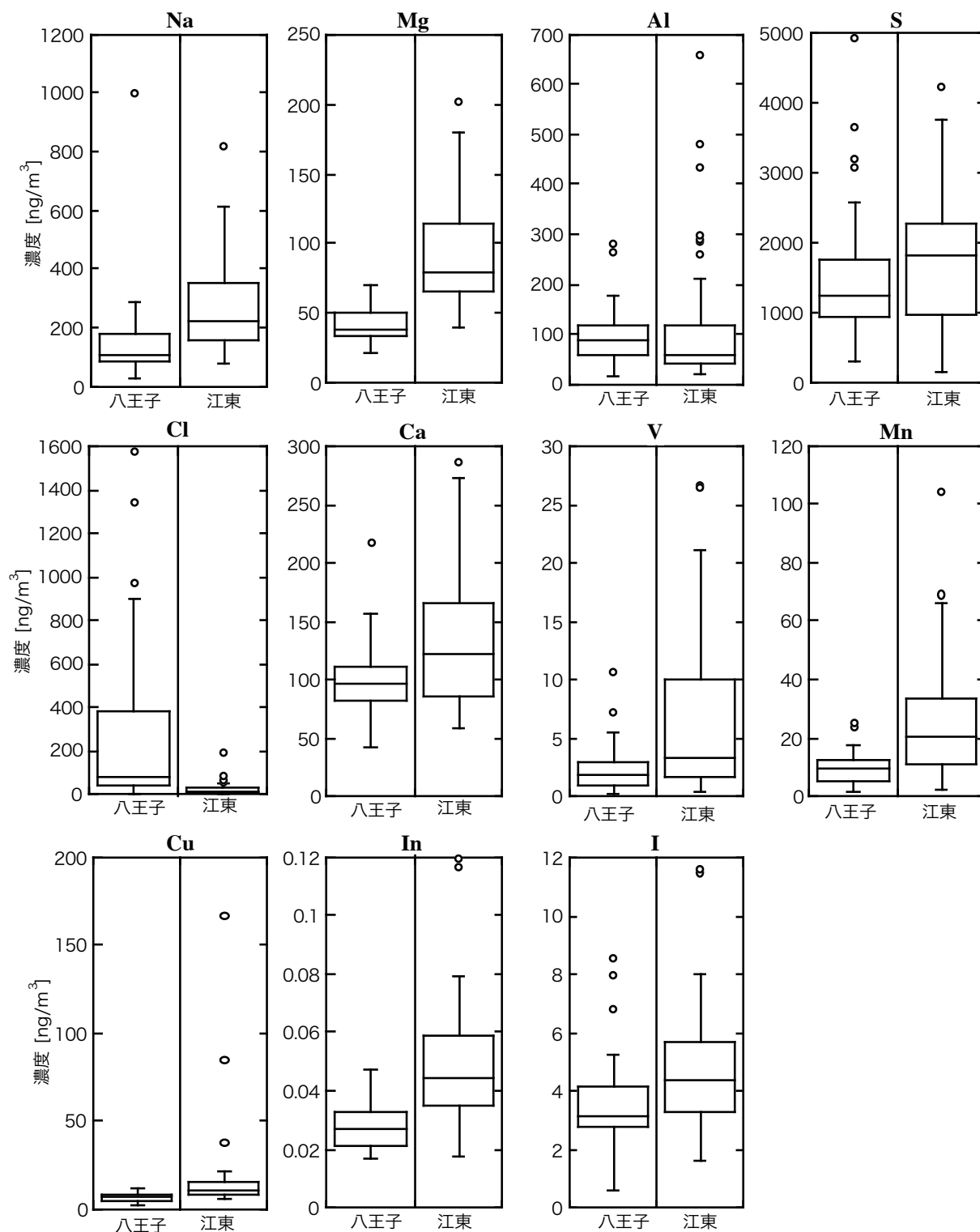


図 4. 2006 年から 2008 年に八王子市と江東区で採集した PM2.5 粒子の元素濃度。

2006 年から 2008 年に採集した PM2.5 の元素濃度分布を図 4 に示す。短時間照射により 11 元素の濃度を定量できた。江東での粒子濃度は、八王子よりも低かったが、Al と Cl を除く元素濃度は江東で高く、特に、Na, Mg, V, Mn, Cu, In での中央値は、江東が八王子よりも約 2 倍以上大きかった。一方、Cl 濃度は、八王子が江東よりも約 4 倍高かった。日本海に面している酒田では、海塩の影響により Cl 濃度が大変高いが、ほとんどは PM10 の粗粒に含まれており、細粒(PM2.5 にほぼ相当)での Cl 濃度は八王子の方が約 3 倍高いことがこれまでの研究よりわかっている。この高濃度は、都市域で一般にみられるものではなく、八王子に特有な特徴であるようである。

奥田ら(2007)は 2004 年に東京都目黒区で PM2.5 を採集し、その金属成分濃度を報告した。Al, V, Cu の冬季と夏季での平均濃度はそれぞれ、(399, 164), (8.68, 16.2), (46.0, -)ng/m³(-:検出限界以下)であった。Al は冬季で、V は夏季で濃度が高いと報告された。江東区でも同様な季節変動が観測された。7 月～9 月に高い V 濃度が観測され、12 月～1 月に Al 濃度が高かった。八王子でも V に同様な季節変動が観測された。また、図 5 に示すように Cl に明瞭な季節変動が観測され、12 月～1 月に高濃度となり、7 月～8 月は低濃度であった。夏季は気体状で多く存在し、冬季になると低気温のため粒子上に凝縮するのであろう。

今後は、長時間照射による元素の定量をすすめ、都心部と郊外域における PM2.5 の元素組成の特徴を明らかにしていく。

4. 成果の公表

1)"Collaborative Monitoring Study of Airborne

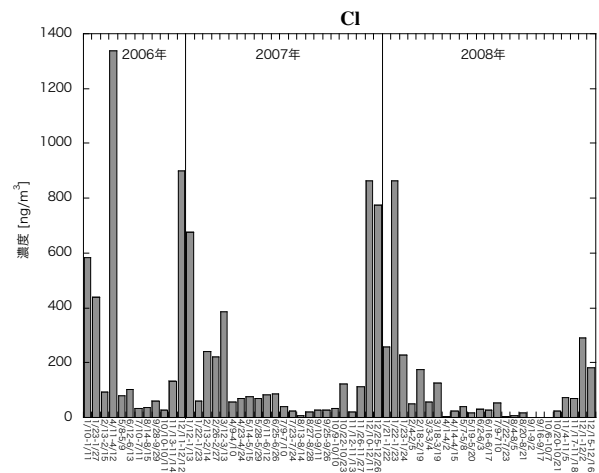


図 5. 八王子における PM2.5 粒子の Cl 濃度の経時変化

Particulate Matters Among Seven Asian Countries”, M. Ebihara, Y.S. Chung, W. Chueinta, B. F. Ni, T. Otoshi, Y. Oura, F. L. Santos, F. Sasajima, Sutisna, A. K. B. H. Wood, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **269**, 259-266 (2006).

2)”Progress of Atmospheric Suspended Particulate Matter Analysis in Japan”, Y. Oura, T. Otoshi, and M. Ebihara, The 2006 FNCA Workshop on the Utilization of Research Reactors (2006. 8, Philippine).

3)”Elemental Compositions of Atmospheric Particulates Collected in Japan from 2002 to 2004”, Y. Oura, H. Iguchi, T. Nagahata, H. Nakamatsu, T. Otoshi, M. Ebihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **272**, 381-385 (2007).

4)”NAA application to air particulate matter collected at thirteen sampling sites in eight Asian countries: A collaborative study”, M. Ebihara, Y. S. Chung, H. M. Dung, J. H. Moon, B.-F. Ni, T. Otoshi, Y. Oura, F. L. Santos, F. Sasajima, Sutisna, B. S. Wee, W. Wimolwattanapun and A. K. B. H. Wood, 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (2007. 9, 八

王子).

5) “The Progress report of environmental sample analysis and its reflection to the environmental protection authority for the past one year in Japan”, Y. Oura, T. Tomita, T. Otoshi, and M. Ebihara, The 2007 FNCA Workshop on the Utilization of Research Reactors (2007.10, Indonesia).

6) “Application of NAA to air particulate matter collected at thirteen sampling sites in eight Asian countries: A collaborative study”, M. Ebihara, Y. S. Chung, H. M. Dung, J. H. Moon, B.-F. Ni, T. Otoshi, Y. Oura, F. L. Santos, F. Sasajima, Sutisna, B. S. Wee, W. Wimolwattanapun, A. K. B. H. Wood, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **278**, 463-467 (2008).

海成炭酸塩中のホウ素の即発ガンマ線分析

Prompt Gamma-ray Analysis of Boron in Marine Carbonates

大出 茂、田中健太郎

S. Ohde, K. Tanaka

琉球大学理学部

Faculty of Science, University of the Ryukyus

1、はじめに

本研究の目的は、炭酸塩殻（主成分： CaCO_3 ）中のできるだけ多くの元素分析から、その生物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、サンゴのハロゲン元素の放射化分析に関する研究を JRR-3M(PN-3) 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 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) 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 (CaCO_3) 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 ($\text{CaCO}_3 + 2\text{A}^- = \text{CaA}_2 + \text{CO}_3^{2-}$) (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、和歌山、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、南大東島)、和歌山 (堺)、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) 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 2000 ppm ホウ素を含むホウ酸標準溶液をロ紙上に $10\mu\text{l}$ 塗布し、乾燥させ、テフロンシー

研究施設と装置

JRR-3M (PGA)

研究分野

環境化学、海洋地球化学

ト中に封入して作成した。JRR-3M の熱中性子ビームを使って、試料にそれぞれ、3000 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。ホウ素の 478 keV 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。472 keV 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(約 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。この分析法の再現性は 2-3% である。

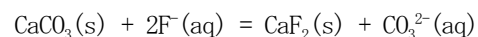
4、結果と考察

サンゴ標準試料(JCp-1; 石垣島のサンゴ)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 10 回ほど繰り返し即発ガンマ線分析した。JCp-1 の平均分析値は、48.0(±1.2) ppm であった。文献値(Okai et al. 2001)は、47.7 ± 1.2ppm と報告されているので、非常によい一致を示す。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。

JRR-3 の熱中性子ビームを使い、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 1)。サンゴ骨格中の

ホウ素含量は表 1 に示すように、どうも 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を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結果を表 1 にまとめた。

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に従うことが知られている(Ichikuni 1979)。



$$K_F = [\text{CaF}_2][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{CaCO}_3][\text{F}]^2$$

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、南大東島)、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(平均値)を表 1 に示す。サンゴ骨格中の平均ホウ素含量はタイのサンゴが 48 ppm であり、フィリピンが 55 ppm であり、沖縄が 54 - 62 ppm、和歌山が 66 ppm であった。そこで、サンゴが生育していた海水温度(平均値)

とサンゴ骨格中のホウ素含量の関係を図 1 に示す。セブ（フィリピン）のデータを除くと、サンゴが生育していた海の平均水温はタイが一番高く、和歌山が低いので、サンゴが生育していた温度とホウ素含量の間に何か、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

- (1) 大出茂, 吉村和久 (2006) 「炭酸塩の地球化学」によせて、地球化学、40, 177-178
- (2) Hossain, M. M. M., Ohde, S. (2006) Calcification of cultured *Porites* and *Fungia* under different aragonite saturation state at 25°C. *Proceedings of the 10th Coral Reef Symposium*, pp. 597-606
- (3) 田中健太郎, 大出茂 (2007) サンゴ骨格中のフ

ッ素含量と海水中の炭酸イオン濃度の関係, 日本海水学会誌, 61, 118-122

- (4) 大出茂 (2007) サンゴの化学像を通してみる海洋環境の変遷, 海洋化学研究, 20, 54-77

- (5) Armid, A., Ohde, S., Shinjo, T., Toki, T. (2008) Determination of uranium in pore water from coastal sediment by standard addition ICP-MS analysis. *Jour. Radioanal. Nuclear Chem.*, 275, 233-237

- (6) Hossain, M. S., Ohde, S., Tanaka, K., Sirirattanachai, S., Snidvongs, A. (2008) Oxygen isotope composition in *Porites* coral from the Northern Gulf of Thailand: an implication for its skeletal growth. *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 62, 112-113

- (7) Bogan, R. A. J., Ohde, S., Arakaki, T., Mori, I., McLeod, C. W. (2009) Changes in rainwater pH associated with increasing atmospheric carbon dioxide after the industrial revolution. *Water Air Soil Pollut.*, 196, 263-271

- (8) Ohde, S., Tanaka K. (in press) Anthropogenic surface ocean acidification with increasing atmospheric carbon dioxide and its impact on coral calcification. In Davin T. B. and Brannet A. P., Ed. *Coral Reefs: Biology, Threats and Restoration*, Nova Sci. Pub., NY

表1 図1中のサンプルのホウ素含有量の平均値と標準偏差

サンプル 採取場所	サンプル数	B 平均値(ppm)	標準偏差(1 σ)
カンカオ	7	47.9	3.83
水釜	22	57.0	3.83
セブ	19	55.3	5.39
南大東島	3	54.4	1.80
堺港	14	66.1	7.52
ルカン礁	7	62.8	5.33

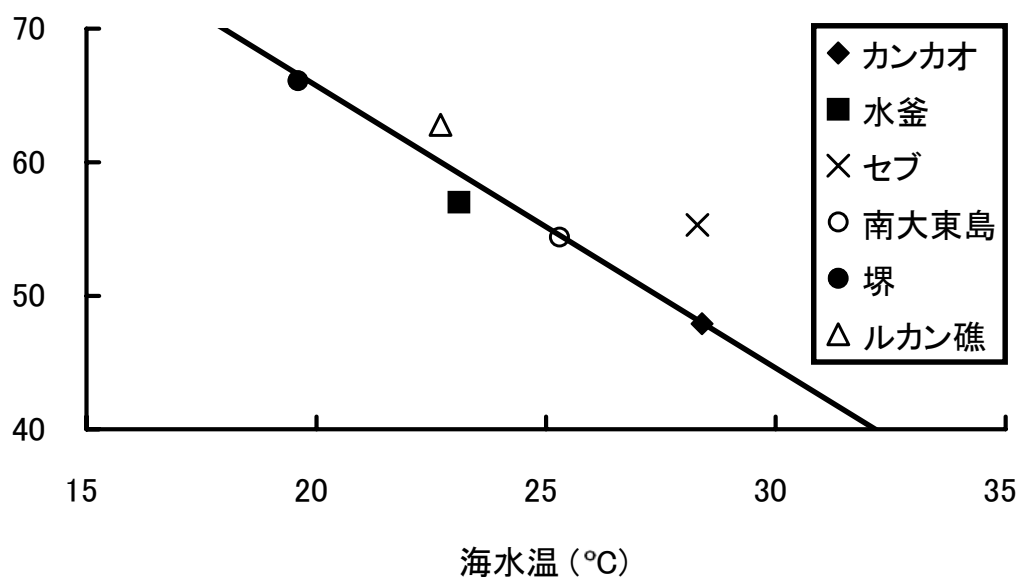


図1 サンゴ骨格中のホウ素含量（平均値）と海水温度の関係 ($r^2 = 0.938$)

5. 中性子利用分析の多極化

新奇な内包フラーレンの放射化学的手法による研究

Study on the new encapsulated-fullerenes using radiochemical method

筑波大学数理物質科学研究科¹・首都大学東京大学院理工学研究科²

¹Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

²Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University

末木啓介¹・岩井雄¹・玉理美智子¹・秋山和彦²

K. Sueki¹, Y. Iwai¹, M. Tamari¹, K. Akiyama²

近年、フラーレンは機能性物質の材料として様々な分野で用いられるようになってきている。このフラーレンに金属原子を内包している金属フラーレンはその特異な分子構造と電子状態から興味深い物質の一つでありながら、生成量が代表的なフラーレンである C₆₀ に比べ 1/1000 以下と非常に少ないため、十分な研究が進展しているとは言えない状態にある。このような少量の物質の性質を調べる上で、試料から放出される放射線を検出手段とするラジオクロマトグラフィーは非常に有効な手段であると言える。また、 γ 線をモニタに用いるラジオクロマトグラフィーでは他元素同時に分析が可能であり、金属フラーレンを分析対象とする場合は内包金属ごとの性質の違いを同時に調べることができる。また、放射性同位体を内包したフラーレンはそれ自体が新しい機能を有する物質であり、水溶性の分子を合成することによって新たな応用への発展性をもたらすと考えられる。

本研究ではランタノイド金属内包フラーレンの分子内の双極子モーメントの系統的研究と水酸基を導入する過程について原子炉で中性子放射化したトレーサーを用いて研究した。

1. ランタノイド金属フラーレンの双極子モーメントに関する研究について

La, Ce, Pr, Nd, Gd を内包した M@C₈₂ はケージを構成する C₈₂ フラーレンの構造、内包金属原子からケージへの電荷移動数など電子状態が互いに非常に類似した化合物である。実際、化合物の電子状態を調べる手段の一つである紫外可視近赤外吸収スペクトル測定では、互いに非常に類似したスペクトルを示すことが知られている。[1] しかしながら一方でピレニル固定相を持つフラーレン分取用カラムである Buckyprep カラムにおけるこれら M@C₈₂ の保持時間は若干異なっており、内包された金属原子により、

固定相と相互作用するフラーレンケージ表面の性質に若干の変化をもたらすことを示唆している。本研究では、金属内包フラーレン M@C₈₂ (M = La, Ce, Pr, Nd, Gd) のピレニル固定相(Buckyprep カラム)における保持時間を精密に測定し、内包金属原子による M@C₈₂ の性質の違いを明らかにすることを目的とした。

実験は金属内包フラーレンの合成はアーク放電法を用いて行った。アーク放電に用いた炭素電極は 5 種類のランタノイドの金属酸化物 (La₂O₃、CeO₂、Pr₆O₁₁、Nd₂O₃、Gd₂O₃) を混合した粉末とグラファイト粉末とを原子比にして金属：炭素=1:50 となるように混ぜ、10 ϕ mm $\times$ 100 mm に形成し、1000 $^{\circ}$ C にて焼結して作成した。この炭素棒を用いて He 雰囲気、圧力 500 Torr、直流電流 50 A の条件でアーク放電を行い、金属フラーレンを含むススを合成した。このススより 1,2,4-トリクロロベンゼンを用いた還流を 8 時間行い、フラーレン成分の抽出を行った。この抽出溶液からメンブレンフィルターを用いて不溶成分を除去し、溶液を乾固したものを熱中性子照射用の試料とした。この試料を高純度石英管中に封入し、日本原子力研究開発機構の JRR-3M 水力照射設備 HR-1 孔 (flux: 9.6×10^{13} n/cm²·sec) 及び気送管照射設備 PN-1 (flux: 5.2×10^{13} n/cm²·sec) において熱中性子照射をそれぞれ 6 時間及び 20 分間行い、試料を放射化した。放射化した試料は開封後、すみやかに CS₂ に溶解し、メンブレンフィルターで熱中性子照射中に生じた不溶成分を除去した。このろ液を乾固した後、トルエン 1mL に再溶解して HPLC 展開用の試料とした。HPLC 分析には Agilent-1200LC システムを用い、固定相として Pyrenyl 固定相をもった Buckyprep カラムを用いた。試料は展開液としてトルエンを用い、flow rate: 3.2 mL/min、Sample Volume: 1 mL、温度：室温の条件で HPLC 展開し、溶出成分を 20

JRR-3M PN-1, JRR-4 T パイプ, 放射化学

秒ごとに分画した。この分画した成分より放出される γ 線を高純度 Ge 半導体検出器にて測定し、各 M@C₈₂ 成分の保持時間を調べた。

結果は、図 1 に La, Ce, Pr, Nd, Gd を内包した M@C₈₂ の HPLC 溶離曲線を示している。La については PN-1 孔において照射した試料を、Ce, Pr, Nd, Gd については HR-1 孔において照射した試料から得られたデータを基に作成してある。PN-1、HR-1 各照射における保持時間は Ce の保持時間と UV によりモニタした空フラーレンの保持時間から補正した。得られた溶離曲線を次に示す Extreme モデルによりピークフィッティングを行い、各 M@C₈₂ の保持時間を求めた。

Extreme モデル: $y = y_0 + A e^{(1-s) \frac{x-x_c}{w} - \frac{x-x_c}{w}}$

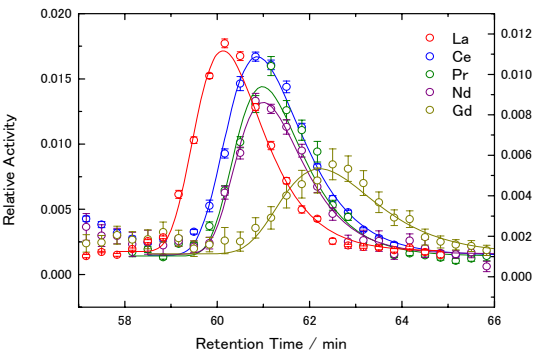


図 1. M@C₈₂ のピレニル固定相 (Buckyprep カラム) における HPLC 溶離挙動: HPLC 展開条件は試料体積: 1 mL、流速: 3.2 mL/min、展開温度: 20℃であった。

表 1. M@C₈₂ の HPLC 保持時間

M@C ₈₂	保持時間 / min
La	60.13 ± 0.03
Ce	60.88 ± 0.04
Pr	60.98 ± 0.05
Nd	61.00 ± 0.03
Gd	62.22 ± 0.07

詳細な双極子モーメントについての議論および分子構造については今後検討して行く予定である。

2. 水溶性ランタノイド金属フラーレンの合成について

フラーレン類はそれだけでは水に不溶であるが、誘導体を化学修飾することによって水溶性になり生体などへの取り込みが可能になる。また修飾する誘

導体を変えることで、生体内の任意の臓器などに同フラーレンを誘導・凝縮することが可能になる。フラーレン cage には元素の内包が可能であり、内包される元素を放射性同位元素にすることで、高感度放射線測定を可能とする機能性物質の合成あるいは内包した放射性同位元素からの放射線を利用した診断薬などへの応用が期待できる。

そこで既存のランタノイド金属フラーレンを中性子放射化して得られた放射性同位元素内包フラーレン化学修飾する実験を検討した。

La および Sm 金属フラーレンを含む粗抽出物を原子炉で中性子照射した。CS₂ 溶媒で溶解した後に 0.2 μm のフィルターを用いてろ過し、溶媒をトルエンに置き換えた。Buckyprep 固定相を用いた HPLC 展開を行い ¹⁴⁰La@C₈₂ および ¹⁵³Sm@C₈₂ を分画した。この試料に C₆₀ を 1 mg 加え、さらにトルエン溶液 2.5ml した。ここに飽和 KOH 水溶液 1ml と TBAH10%溶液 3 滴を加えて激しく振とうさせて化学反応を起こさせた。振とう時間の違いによるトルエン溶液及びアルカリ溶液さらに不溶性成分における ¹⁴⁰La および ¹⁵³Sm の放射能分布、不溶性成分を蒸留水で溶解したのちにサイズ排除ゲルクロマトカラムを用いてアルカリイオンなどから分離し、放射性同位体内包フラーレンの収率などを調べた。

C₆₀ に TBAH を触媒にして KOH を反応させると C₆₀(OH)_x が合成される [2]。同様の手法により ¹⁴⁰La@C₈₂ および ¹⁵³Sm@C₈₂ から RI@C₈₂(OH)_x を合成させた。それぞれの RI からのガンマ線を用いて反応させるための振とう時間を変化させた時の水溶性生成物の収率を求めた。当初、トルエン相に存在していた RI は飽和 KOH 水溶液と TBAH を反応させるとすぐに水相側とトルエンと水溶液の間に茶色の不溶性成分へと移動する。この変化はトルエン相に溶けている紫色の C₆₀ が反応により水相に移動して茶色になるのと同時に大部分は茶色の難溶成分に変化することと一致している。これらの相への移動量を図 2 に示す。振とう時間 10 分では難溶物に 80% 存在しているが振とう時間を 8 時間にするとその成分は 60% 程度になり、KOH 水溶液相に溶解する割合が上昇した。また、難溶物に蒸留水を加えると溶解するが、この溶液をサイズ排除ゲルクロマトカラムに通してアルカリイオンなどから分離する。これについても RI からのガンマ線によって収率を求めた。振とう時間による変化を図 3 に示す。溶出位置 21-60 滴は分子サイズが大きな RI@C₈₂(OH)_x が溶出している、これに対して 61-100 滴は分子サイズの小さなイオンなどが溶出している。21-60 滴のフラクショ

ンでは振とう時間10分では収率が40%であるが振とう時間8時間になると60%まで上昇している。また、61-100滴のフラクションには放射線はほとんど観測されていない。今回振とう時間を10分から8時間まで変化させて生成物の収率変化などを調べたが反応時間が短い場合に3相に分離するうちの難溶成分に80%存在し、その成分を蒸留水で溶かしてカラム分離するとカラムの固定相に吸着する成分が存在することがわかった。これらの成分はOHが十分に付加していないだけでなくゲルに対して吸着するような反応性を持っていることが推定される。これらのことから反応時間は1時間以上が必要であることがわかった。

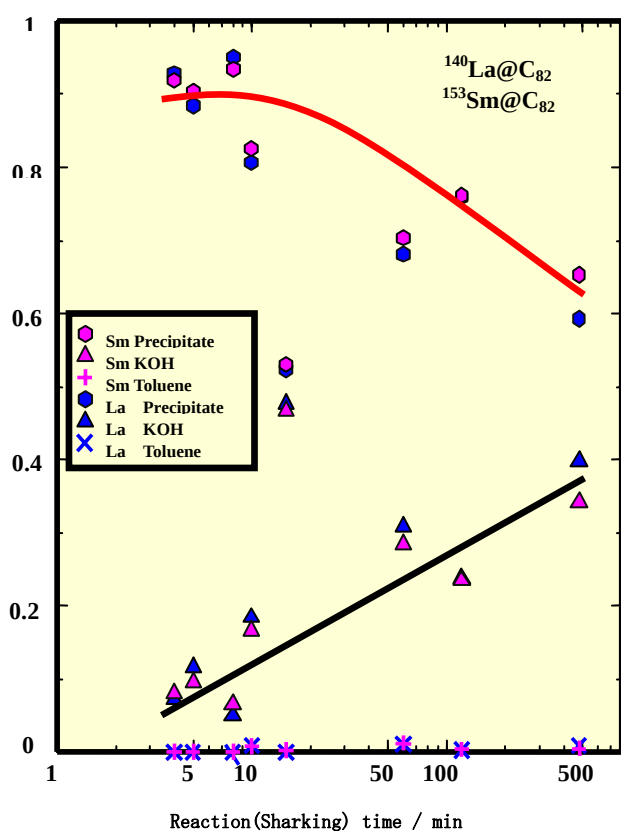


Fig.2. The activity ratios of ^{140}La and ^{153}Sm in three phases as function of reaction time.

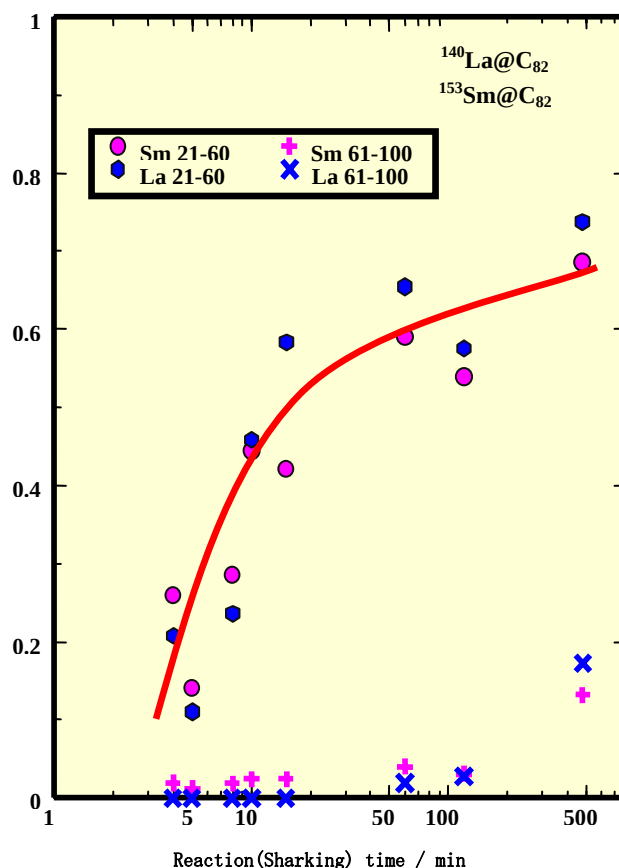


Fig. 3. The fraction yields of ^{140}La and ^{153}Sm in dissolved precipitate through a Sephadex G25 as function time of reaction time.

References

1. K. Akiyama et al., *J. Phys. Chem. A*, 104, 7224 (2000).
2. J. Li et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1784 (1993).

成果の公表

学術誌

1. K. Sueki and Y. Iwai, "Synthesis of radio-metallofullerenols" *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 272 (2007) 505-509.

学会発表

1. 秋山和彦、古川英典、齋藤陽博、濱野達行、末木啓介、片田元己、ピレニル固定相を用いたランタノイド金属フラーレンの HPLC 溶離挙動に関する研究, 第 53 回放射化学討論会, 2009 年 9 月, 東京
2. 末木啓介、長崎芳紀、上司智義、秋山和彦、塚田和明、浅井雅人、豊嶋厚史、永目諭一郎、水

溶性放射性同位体内包フラーレンの合成, 第
53 回放射化学討論会, 2009 年 9 月, 東京

3. K. SUEKI, Y. Nagasaki, T. Kamitsukasa, K.
AKIYAMA, K. TSUKADA, M. ASAI, A.
TOYOSHIMA, Y. NAGAME, “Synthesis of
water-soluble encapsulated-radioisotope
fullerenes” APSORC09, Dec. 2009, Napa.

文化財鉄関連資料および環境試料中の微量元素の挙動に関する研究

Determination of trace elements in old iron and tea leaves as environmental standard candidate by neutron activation analysis

平井昭司、加藤将彦、岡田往子 : Shoji Hirai, Msahiko Kato, Yukiko Okada

東京都市大学(旧 武蔵工業大学) 工学部 : Faculty of Engineering, Tokyo City University
(Musashi Institute of Technology)

1. はじめに

約 4000 年前に人類が始めて鉄を使用して以来永遠と現代まで鉄は国家形成の礎となり、使用されている。鉄鉱石あるいは砂鉄を原料として鉄作りの技術は、発祥を西アジア地方であり、ヒッタイト帝国の基盤として鉄生産技術は確固としたものとして東アジア、南アジア、ヨーロッパと経済と勢力の拡大とともに世界中に広まってきた。わが国においては、弥生末期(3~4 世紀頃)には中国あるいは韓国から青銅器とともに鉄器も流入していた。その後、6 世紀から 7 世紀にかけて鉄作りもわが国独特なたたら製鉄法により鉄作りが行われてきた。

現在、土地の開発や建造物の修復に伴って古代も含めて古い鉄が出土している。このような鉄は、文化財資料として貴重なものとして取り上げられ、各地の博物館や埋蔵文化財センター等に収蔵されている。しかし、鉄の生産技術、鉄の流通過程、鉄作りのための鉄原料の種類・産地や鉄の材質等の知見を得るためには、収蔵だけでは何もわからず、自然科学的な調査と文化財・工学的な調査ではじめて当時作られた鉄の姿の一面を捉えることができる。

本研究はこのような背景の下、鉄材・鉄器に含有する微量元素の着目し、鉄の材質、鉄原料の推定および鉄原料の産地推定を行うなうことを目的とし、中性子放射化分析を行った。また、中性子放射化分析法の選択の理由は、文化財資料である鉄材・鉄器は貴重なため多くの試料を分析に供することができないことと合わせて、鉄の化学的性質で時代とともに錆びて朽ちてなくなることが多いので、多量の試料を得ることが困難なことが挙げられ、少量の試料

で多元素を高感度で真度高く定量できる本法は、最適な方法である。

従来のわれわれの研究成果によると、鉄材あるいは鉄器中のヒ素(As)とアンチモン(Sb)の濃度比から鉄材あるいは鉄器を生産した鉄原料の産地推定を可能にすることができた。また、鉄生産に関連して排出される鉄滓においては、鉄滓に含有されているチタン(Ti)とバナジウム(V)の濃度比から鉄生産に関係する鉄原料の産地推定を可能にしている。さらに、遺跡の性質、すなわち、当時操業されていた鉄作りのプロセスを鉄滓の成分から推定することも可能にすることができる。

それゆえ、本研究では、様々な遺跡から出土した鉄材あるいは鉄器を中性子放射化分析し、前述した特質を解明することを目的とした。さらに、文化財鉄関連資料とは異なるが、中性子放射化分析の特徴の一つである真度の高さを生かした環境標準物質候補となる試料の値付けの共同分析に参画した。各種分析法による値付けが終了した後には、認証値として公表され、本標準物質を利用して多くの環境試料の分析値の信頼性確保の一助として貢献することが期待されている。

2. 復元たたらによる生産される鉄および鉄滓中の微量元素の挙動

2005 年 11 月 5 日~6 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が操業され、鉄作りが行われた。

(研究施設、装置、研究分野) : JRR-4 気送管 (Pn) 試料放射化分析、環境標準物質候補試料放射化分析

T-パイプ、γ線波高分析器システム、文化財鉄関連

本研究では、この鉄製錬過程において生産された鉄塊及びスラグ（鉄滓）中の含有元素濃度から製錬過程によりどのような元素がどのような挙動をするかを評価することを目的としている。

2-1 分析試料

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碎（100 μ m 以下）・均質化したものを採取した。いずれの試料も約 50mg を放射化分析用の試料とした。

2-2 分析条件

表 1 中性子照射条件および γ 線測定条件

熱中性子束密度 ($n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) 照射場所	照射時間	冷却時間	測定時間	測定位置 Ge検出器からの 距離	分析元素
9.1×10^{11} 気送管	60 sec	3~6 min	7 min	100 mm	Na Mg Al Cl Ca Ti V Mn
S1 (短寿命核種)					
1.5×10^{12} Tノパイプ(水力)	6 hr	2 days	60 min	150 mm	K Ga As Br Mo Sb La Sm W U
L1 (中寿命核種)					
L2 (長寿命核種)	6 hr	7 days	120 min	2 mm	Sc Cr Fe Co Ni Zr Sb Cs Ba Ce Yb Lu Hf Au Th

2-3 結果及び考察

表 2 に中性子放射化分析した結果を示す。これらの元素の分析結果のうち、Ti と V との濃度比および As と Sb との濃度比をみると、砂鉄の Ti/V 濃度比：28 であり、排出されたスラグでは約 30 であった。このときの鉄塊でも約 30 であった。また、砂鉄の As/Sb 濃度比：7 であり、生産された鉄塊では約 8 であった。Ti/V 濃度比および As/Sb 濃度比に関しては、原料である砂鉄と生産された鉄塊とそのとき排出されたスラグの間で、同一の値を得ることができた。すなわち、これらの濃度比が鉄原料の産地推定を行う上で、指標となる重要な数値であることが判明した。

表 2 製鉄関連試料の中性子放射化分析の結果

	鉄塊1	鉄塊2	鉄塊3	鉄塊4	鉄塊(卸し)	スラグ4	鍛冶滓
Na	4400	2050	270	2020	51.9	3800	11900
Mg	9100	<4700	< 2700	10000	< 630	17000	<13000
Al	24000	9900	3800	19000	150	38000	48000
Cl	<160	<100	< 54	<140	< 45	<170	<150
K	9600	4500	650	4250	106	9200	19600
Ca	9000	3000	790	8300	< 690	11000	4100
Sc	40.8	21.3	3.24	20.4	0.62	47.6	15.0
Ti	41000	23000	6100	29000	170	50000	1400
V	1500	970	230	640	11	2500	34
Cr	89.6	61.6	48.0	58.1	36.5	150	4.36
Mn	3200	1400	530	2500	29	3400	100
Fe	675000	866000	1000000	929000	1000000	452000	24100
Co	341	382	908	292	581	15.3	3.44
Ni	<116	<113	< 117	109	213	<92.5	<61.8
Cu	<270	<200	< 110	<220	93.3	<410	<240
Zn	<69.1	<46.8	< 39.8	<37.2	< 33.5	<66.1	<54.4
Ga	50.3	58.2	67.8	58.1	67.0	46.8	22.3
As	39.4	19.4	35.8	31.7	29.3	<1.07	15.5
Br	<2.04	<1.42	< 0.83	<1.30	< 0.70	<0.70	<2.90
Zr	<71.3	<68.1	< 68.7	62.8	< 61.1	<58.8	<30.6
Mo	<44.0	<30.6	21.1	<27.7	25.5	<35.4	<57.8
In	<0.65	<0.52	< 0.31	<0.62	< 0.07	<0.80	<0.74
Sb	4.82	2.88	1.99	2.82	2.38	0.15	1.34
I	<29	<22	< 13	<27	< 3.2	<37	<26
Cs	<0.760	<0.712	< 0.692	<0.647	< 0.623	<0.628	2.74
Ba	118	106	< 113	81.2	< 107	156	246
La	8.79	4.52	0.88	4.42	0.56	11.9	11.5
Ce	27.0	<6.47	< 5.81	<9.17	< 5.24	36.9	42.8
Sm	3.33	1.61	0.25	1.59	< 0.07	4.33	4.02
Dy	5	<3.3	< 0.88	<2.0	< 0.21	7.4	<1.9
Yb	2.81	1.21	< 0.32	1.69	< 0.29	3.04	3.32
Lu	0.53	<0.09	< 0.09	<0.08	< 0.08	<0.09	<0.07
Hf	5.12	2.04	< 0.09	2.28	< 0.83	5.41	5.34
W	0.75	<1.10	< 0.64	<1.04	< 0.90	<0.73	<2.40
Au	<0.0067	<0.0065	< 0.0067	<0.0063	< 0.0063	<0.0061	<0.0036
Th	3.87	2.41	< 0.50	2.17	< 0.44	4.81	10.8
U	<2.28	<1.56	< 0.85	<1.42	< 0.67	<1.41	<2.09

<: 検出下限値以下の値

* Feを100%として補正した値

3. 佐賀藩反射炉跡から出土した鉄関連資料

江戸幕末期の嘉永3年(1850)年、佐賀藩(現 佐賀県)の築地にわが国最初の反射炉が建設され、次いで嘉永6年(1853年)に多布施にも建設された。反射炉においては、大砲づくりに鉄が溶解されるが、その鉄原料がわが国のものか、外国から輸入されたものか、あるいは砂鉄原料としたものか、鉄鉱石原料としたものか未だ解明されていないことが多い。本研究ではこれらのことを解明するため、中性子放射化分析を行った。

分析試料のための前処理や中性子照射条件およびγ線測定条件は、2-1 および 2-2 に示した条件とほぼ同様なので省略する。

3-1 結果及び考察

分析した試料は、鉄滓(SN-3)、鉄棒片(SN-5)、大砲鉄錆片(SN-10、SN-11)、鉄滓(小さな鉄粒を含む)(SN-14m、SN-14s)5点である。SN-14m と SN-14s との違いは、同一遺物試料の金属部と滓部あるいは錆部である。これらを分析した結果を表3に示す。

表3 佐賀藩反射炉跡から出土した鉄遺物
および大砲鉄錆の分析結果

	(μg/g : ppm)					
	SN-3	SN-5	SN-10	SN-11	SN-14m	SN-14s
Na	110	5.2	840	190	9.3	8900
Mg	<630	<1200	<1600	<2300	<5600	<12000
Al	430	15	18	72	150	51000
Cl	420	2200	2200	1800	640	<270
K	270	—	360	170	—	15000
Ca	<990	<810	<770	1100	<1200	6.6
Sc	—	—	0.04	—	0.043	6.6
Ti	<79	<110	<240	<350	570	4400
V	12	49	64	150	1600	530
Cr	67	69	78	120	570	180
Mn	27	120	1600	2900	3900	7200
Fe	830000	1000000	700000	700000	990000	92000
Ni	310	—	360	150	680	—
Co	220	200	110	100	240	15
Cu	230	610	260	110	590	<340
Ga	4.8	52	15	53	75	—
As	26	36	310	22	410	14
Br	5.2	2.0	6.6	3.7	1.1	—
Sb	2.0	3.4	17	3.6	12	0.44
Cs	—	—	—	—	—	1.9
Hf	—	—	—	0.71	0.26	3.9
Ce	—	—	—	—	—	32
Yb	—	—	—	—	—	1.5
La	0.50	0.36	—	0.34	—	12
Sm	—	—	—	0.71	0.15	2.5
W	7.8	9.2	110	2.3	4.9	2.0
Th	—	—	—	—	—	4.6
U	0.43	0.50	0.49	0.42	0.72	1.3
As/Sb	13	11	18	6	34	32

—:検出されず

<:定量下限値以下の値

錆びているか滓部の試料は、Fe 濃度が 100%以下となるが、健全な鉄金属部を残しているところは 100%近くの値になる。それゆえ、Fe 濃度から錆の進行度合いや滓の混入割合を推測できる。また、錆の度合いは、Cl 濃度からも推測でき、これらの試料は滓も含まれるが、Fe が錆びたものであることがわかる。

また、砂鉄原料の指標となる Ti や V 濃度が検出されないあるいは小さいことと、鉄鉱石に比較的特徴的な Cu 濃度が高いことからこれらの鉄原料物質は、鉄鉱石であることが推察できた。

分析した試料の鉄原料の同一性をみるために、As/Sb 濃度比を表3に示した。表から明らかなように SN-3 と SN-5 の同一性を除けば、全て異なっていた。なお、同一試料である SN-14m と SN-14s の値は、当然ながら同一の値になっている。

放射化分析を行わなかったが、大きな同一遺物試料の別な箇所試料 SN-15 の鉄金属部が残存する SN-15m の金属組織を EPMA で観察した図を図1に示す。全体が Fe であることがわかるが、図中央部には S が存在していることがわかる。恐らく CuS の形で存在しているものと思われ、表3における高濃度な Cu の存在を裏付けるものと推察でき、鉄原料中にこのような化合物が存在していることを示唆する。また、C 濃度が線状に高濃度でみられるのは、Fe 中にセメンタイト (Fe₃C) が多く存在し、鉄自体が鑄鉄の状態にあることを示すものである。

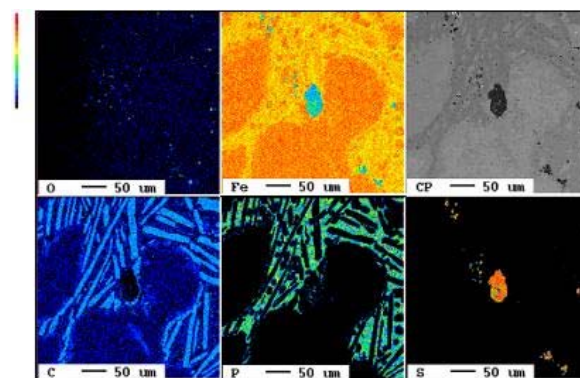


図1 鉄滓中に含有する Fe 金属部の EPMA 解析像

4. 豊島区巣鴨遺跡から出土した鉄釘

豊島区巣鴨遺跡・ハーモニーハイツ地区の遺構は、調査面積 151.4 m²で、1999 年 4 月～6 月に調査された遺構である。中山道の街道沿いの町場で鍛冶屋であったと思われる遺構であり、江戸時代の幕末から明治にかけての時期のものである。本遺構のうち 20 号遺構では、ほぼ同じ鉄釘が多量に出土し、釘のリサイクルが行われていたことが推定できる。本研究では、これらの釘がどのような特質を持っているかを調査するため、中性子放射化分析を行った。

分析試料のための前処理や中性子照射条件およびγ線測定条件は、2-1 および 2-2 に示した条件とほぼ同様なので省略する。

4-1 結果及び考察

分析した鉄釘は、長さ 3～6cm、重さ 1～6g の四角い皆折釘で、表面は錆びているが内部は健全な金属部が残っている。炭素濃度が 0.004～0.008%と軟鉄に属するものから、0.02～0.06%の低炭素鋼に属するものである。

表 4 には 6 本の鉄釘を中性子放射化分析した結果を示す。Fe 濃度がほぼ 100%であることから健全な金属部が残存していることがわかる。本試料中には鉄中に濃集しやすい Co、Ni、As、Sb が高濃度で存在していた。特に、鉄原料の指標となる As/Sb 濃度比は、SG-6 を除いてほぼ 2～4 の値であり、これらの鉄釘は同一の鉄原料により作られたものであることが推察できる。なお、元素濃度だけの情報では、鉄原料の種類を特定できないが、EPMA の解析像で確認すると P が高濃度で検出されていることから鉄鉱石由来であることが推定できた。

5. 鏡鉄鉱を原料とした模擬たたら製鉄による各元素の挙動

鳥取県日南町と島根県奥出雲町の県境にある船通山は、「八岐大蛇」の神話になった舞台で、船通山からは赤鉄鉱の一種である鏡鉄鉱が産することが知られている。古代にいて鳥取県や島根県で数多くのたたら製鉄が行われてきたが、一般にはこの地方で産する砂鉄が利用されて鉄作りが行われてきた。しか

表 4 巣鴨遺跡から出土した鉄釘の分析結果

元素	定量値(ppm)					
	SG-1 巣鴨遺跡 鉄釘	SG-2 巣鴨遺跡 鉄釘	SG-3 巣鴨遺跡 鉄釘	SG-4 巣鴨遺跡 鉄釘	SG-5 巣鴨遺跡 鉄釘	SG-6 巣鴨遺跡 鉄釘
Na	100	34	53	26	140	95
Mg	<360	<320	<290	<310	<290	350
Al	120	120	240	150	130	390
Cl	260	120	<13	<28	25	210
K	200	40	44	<36	57	350
Ca	530	<160	<200	<200	<200	<420
Sc	0.12	0.41	0.36	0.48	0.45	0.36
Ti	<70	<66	<57	<68	<58	<29
V	33	53	32	27	37	10
Cr	43	42	35	33	41	69
Mn	450	570	270	570	380	40
Fe	1030000	980000	1000000	970000	960000	1010000
Co	78	89	110	110	64	150
Ni	190	160	240	240	180	470
Zn	<25	<18	15	<21	<20	<20
Ga	-	25	20	20	17	-
As	130	120	450	130	470	46
Se	-	<1.7	<2.5	<2.1	<2.3	-
Br	1.1	0.61	<0.60	<0.50	<0.57	0.96
Rb	17	<13	43	<16	<15	18
Zr	<210	<230	<290	<270	<260	<170
Ag	23	13	45	<13	41	7.1
Sb	40	27	220	63	220	2.7
Te	<61	<62	<100	<78	<92	<43
I	<3.6	<3.1	<2.8	<3.4	<2.8	<1.3
Cs	<0.38	15	130	39	130	<0.68
Ba	<93	<67	<91	<81	<83	<72
La	0.25	0.28	0.35	0.17	0.13	0.18
Ce	<2.4	<2.1	<2.5	<2.5	<2.5	<1.8
Sm	<0.081	<0.049	<0.097	<0.058	<0.089	<0.024
Tb	<0.42	<0.22	<0.27	<0.26	<0.24	<0.33
Yb	<0.21	<0.14	<0.23	<0.18	<0.21	<0.15
Lu	<0.041	<0.025	<0.038	<0.031	<0.035	<0.030
Hf	<0.47	<0.31	<0.42	<0.37	<0.38	<0.36
Ta	-	<0.33	<0.52	<0.38	<0.41	-
Au	0.008	0.022	0.13	<0.0042	0.22	<0.0040
Hg	<0.42	-	-	-	-	<0.27
Th	<0.30	<0.20	<0.31	<0.25	<0.28	<0.22
U	<1.0	-	-	-	-	<0.65
As/Sb	3.2	4.3	2.1	2.1	2.1	16.6

し、船通山で鏡鉄鉱が産するとなると、この鉄鉱石を利用してどのような鉄ができるかは、非常に興味あることである。本研究では、この地方で産した鏡鉄鉱を利用した模擬たたら実験と、他地域の品質のよい鏡鉄鉱を用いて模擬たたら実験を行った。この実験を通しての各元素がどのような共同をするかを調査の目的とした。

分析試料のための前処理や中性子照射条件およびγ線測定条件は、2-1 および 2-2 に示した条件とほぼ同様なので省略する。

5-1 結果及び考察

各種鏡鉄鉱を分析した結果を表 5 に示す。表中の Fe 濃度をみると、20～60%と幅広くばらついている。Fe 濃度が高ければそれだけ鏡鉄鉱の品位が高く、逆に低ければ品位は悪くなる。すなわち、品位が悪いということは、それだけ脈石成分が多いということに

なり、それだけ不純物元素が多いということになる。このような観点からすると、脈石成分の多くは長石類や石英となる。長石は K_2O が多く含有され、石英は SiO_2 が成分となるが、放射化分析では、K しか定量できないが、Fe 濃度と逆相関がみられる。また、相関性は必ずしもないが、Ti、Mn、Co、As の間にも大きな濃度のばらつきがみえてくる。特に、同一地域の鏡鉄鉱となると As/Sb 濃度比が興味深い。2 点の試料については、As あるいは Sb が定量下限値以下の値であったので比較をすることができないが、KN1-4A の試料を除いてほぼ同一の値であった。KN1-4A の試料は谷川の中で採取した試料であることから、他の地域から川の流れによって運ばれたものと推定でき、値が異なったものと思われる。

模擬たたら実験ではこれら鏡鉄鉱を混ぜて使用したので、たたら実験により生産された鉄塊の各元素濃度を比較しようとしたとき、混入割合を知ることができなかったため、今回はその評価を行うことが

できなかった。しかし、鉄塊と鉄滓(スラグ)との間で、特定の元素がどちらかに濃集する傾向をみることができた。細かい数値はここでは省略する。

6. 舞崎遺跡出土の鉄材の材質

舞崎遺跡は、福井県敦賀市に位置し、弥生時代から古墳時代前期にかけて多くの住居跡や古墳からなる遺跡である。今回、このうちの 1 号古墳と 3 号古墳の中から不明板状鉄製品が出土した。図 2 は 3 号古墳から出土した不明板状鉄製品 (TM-1) (長さ 18.0cm×幅 5.4~6.9cm×厚さ 1.0~1.3cm、重さ 649g) の概観である。分析は、図中右下にあるようなところから試料を切り出した。1 号古墳からも同様な試料(TM-2m)を切り出した。TM-2m は明らかに金属部が見えたが、TM-1 は全て錆びていた。

分析試料のための前処理や中性子照射条件および γ 線測定条件は、2-1 および 2-2 に示した条件とほぼ同様なので省略する。



図 2 舞崎遺跡 3 号古墳から出土の不明板状鉄製品 ((TM-1))

表 5 船通山地域からの鏡鉄鉱の分析結果

Element	KN1-1	KN1-2	KN1-3A	KN1-3B	KN1-3C	KN1-3D	KN1-4A
Na	56	360	760	170	270	300	520
Mg	2100	7800	<3000	5800	7000	9900	5100
Al	2600	51000	35000	44000	42000	61000	36000
Cl	<36	110	<140	<130	<180	<160	<110
K	3200	30000	<11000	12000	19000	22000	840
Ca	<180	<1600	21000	<1800	<4800	<2300	<1900
Sc	7.6	31	4.3	4.6	16	2.9	3.0
Ti	1500	2400	1000	1100	3700	790	<340
V	<0.64	260	29	43	220	31	33
Cr	46	<3.4	31	19	53	25	24
Mn	710	710	620	2500	14000	1300	1300
Fe (%)	59	41	42	36	21	32	38
Co	8.7	13	250	150	13	730	480
Ni	<58	<58	<80	<61	<62	<88	<78
Zn	<16	31	<20	130	75	110	130
As	<0.82	2.3	11	2.5	1.1	22	16
Se	<2.0	<1.4	<2.3	<1.8	<1.9	2.5	<1.5
Br	<1.3	<2.5	<3.8	0.74	<0.88	<1.6	1.1
Rb	55	240	65	100	140	190	62
Zr	<220	100	<170	92	<140	<190	<170
Ag	<0.89	2.3	<2.7	<2.1	<2.4	<3.0	<2.6
Sb	1.1	2.3	7.4	1.2	1.8	<0.83	1.0
Te	<76	<49	<97	<73	<80	<110	<100
I	<4.6	<2.4	<17	<17	<21	<20	<18
Cs	1.2	6.9	2.4	2.6	4.1	4.6	<0.55
Ba	<90	310	<100	250	490	560	190
La	1.4	2.0	28	22	2.6	5.2	6.9
Ce	<2.2	<1.7	70	48	6.5	12	16
Sm	<0.19	0.71	4.9	3.5	0.75	0.8	1.1
Tb	<0.19	<0.23	0.22	<0.16	<0.21	<0.37	<0.31
Yb	0.41	<0.18	1.6	1.8	<0.40	<0.54	0.94
Lu	<0.034	<0.038	0.28	0.25	0.099	0.078	0.15
Hf	<0.44	<0.43	3.2	4.2	1.5	2.7	3.6
Ta	0.24	ND	0.49	0.41	<0.21	0.92	<0.16
Au	<0.0044	0.0038	<0.017	<0.013	<0.015	<0.020	<0.019
Th	<0.26	<0.25	5.3	7.6	2.9	7.4	10
U	0.64	3.3	4.5	2.8	0.62	2.1	2.0
As/Sb *	—	1.0	1.5	2.1	0.6	—	16.0

6-1 結果及び考察

これら不明板状鉄製品の C 濃度は、0.09%と 0.55%であり、現代で言う低炭素鋼と中炭素鋼に属していた。中性子放射化分析をした結果を表 6 に示す。TM-1 は錆びていたが、黒錆の状態であり、Fe 濃度は 69%であった。一方、金属部を残した TM-2m は 100%であった。錆びた TM-1 では、Na、Al、Cl、K の濃度が高かった。金属が残存する TM-2m では、金属部に濃集しやすい Co や As が低濃度であったが、Mo や Sb が高濃度であった。また、両試料に共通して Zr が高濃度であった。

鉄原料の産地推定の指標となる As/Sb 濃度比を

みると、TM-1 が 0.033、TM-2m が 0.037 と両試料とも 1.0 以下の値となっていた。過去のわれわれの分析結果から推測すると、本鉄原料は日本産の鉄原料を使用して作った鉄ではなく、韓半島産の鉄原料を使用したものと思われる。また、砂鉄特有の Ti や V 濃度が非常に低濃度であったことから鉄鉱石であることも推察できた。

以上の結果により、本試料は韓半島からの舶載品であることが判明した。

表 6 舞崎遺跡出土の不明板状鉄製品の

elements	(ppm)	
	TM-1	TM-2m
Na	750	< 100
Mg	< 900	< 580
Al	1200	78
Cl	8500	100
K	180	< 34
Ca	< 1200	< 980
Sc	0.70	< 0.084
Ti	< 140	< 56
V	1.5	< 0.4
Cr	26	24
Mn	4	ND
Fe	690000	1000000
Co	6.4	9.3
Ni	< 91	< 120
Cu	< 67	< 25
Zn	< 27	< 34
Ga	6.6	8.8
As	2.7	11
Br	1.7	< 0.67
Zr	450	1600
Mo	22	28
In	< 0.23	< 0.072
Sb	81	290
I	< 6.9	< 3.3
Cs	< 0.49	< 0.80
Ba	< 100	< 150
La	1.3	< 0.063
Yb	< 0.29	< 0.46
Lu	< 0.082	< 0.18
Ce	< 5.4	< 7.6
Sm	0.14	< 0.10
Hf	< 0.71	< 1.0
W	< 0.85	0.40
Dy	< 0.56	< 0.19
Au	< 0.006	< 0.0093
Th	0.75	< 0.19
U	< 1.3	< 1.1
As/Sb*	0.033	0.037

* : Ratio of As concentration to Sb concent

< : Lower limit of determination

ND: No detected

7. 本願寺境内から出土した鉄滓と鉄塊の関係

京都の西本願寺は、浄土真宗の宗祖親鸞聖人を祀った本願寺派の本山である。境内には、寛永 13 年 (1636 年) に建立された御影堂があり、平成 10 年 (1998 年) から平成 21 年 (2009 年) にかけて大規模な修復工事が行われてきた。その工事の一環では、屋根瓦の吹き替えも行われ、長さ約 40cm、重さ 300～400g の瓦用鉄釘や裏甲に留める裏甲用鉄釘が抜き取られた。これらの鉄釘は、すでに分析され、全てが同一地域 (奥出雲地方) の砂鉄を原料とした鉄材から加工したものであることが明らかとなっている。

今回、西本願寺境内の防災設備工事による掘削を行ったところ、鉄鍛冶に関連する羽口や鉄滓が出土した。鉄滓の一つには、大部分が鉄塊である試料も出土した。これらの試料が、どのような性格の試料であるかを調査するため、中性子放射化分析を行った。

分析試料のための前処理や中性子照射条件および γ 線測定条件は、2-1 および 2-2 に示した条件とほぼ同様なので省略する。

7-1 結果及び考察

鉄滓 5 点および鉄塊 1 点と鉄塊に隣接する滓部あるいは錆部 1 点を分析した。全ての分析結果は省略するが、鉄原料の産地推定の指標となる As/Sb 濃度比は、先に分析した瓦用鉄釘および裏甲用鉄釘の値 11 ± 2 の値とほぼ一致していた。図 3 は従来分析した瓦用鉄釘と裏甲用鉄釘 (◆) の結果と、今回分析した鉄滓 (□) と鉄塊 (○) の結果を基に、縦軸を Sb/Fe 濃度比、横軸を As/Fe 濃度比の図にプロットしたものである。図中の 45 度の点線は、As/Sb=11 の直線で、この点線上にある試料は、As/Sb 濃度比が全て一定の 11 であることを意味する。

すなわち、西本願寺境内から出土した鉄鍛冶に関連する遺物は、全て鉄釘の成分と関連していた。御影堂に使用されていた瓦用鉄釘の総本数が、およそ 3500 本であることを考えると総重量で約 1 トン近くになる。これに裏甲用鉄釘や他の建築用の鉄釘を考えると合わせて数トンの鉄釘が使用されていたと思われる。それゆえ、当時 (寛永 16 年) の建立に際して

は、多くの鉄材が境内に持ち込まれ、そこに設置された鍛冶工房により、鉄釘の加工がなされていたことが伺える。今回出土した鉄鍛冶に関する羽口や鉄滓はそのとき破棄されたものの一部と思われる。今回の分析の成果により、当時の材料の調達等の様子を新たに知ることができ、貴重な発見と思われる。

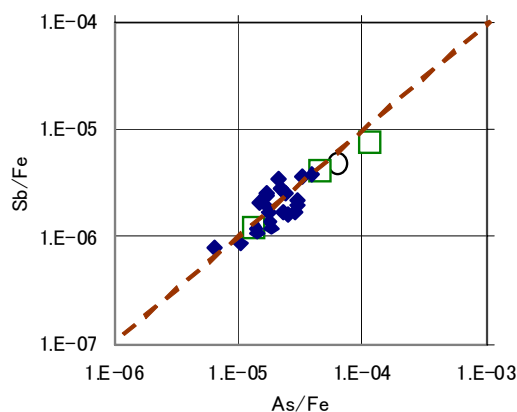


図 3 西本願寺御影堂に使用された瓦用鉄釘と裏甲用鉄釘および境内から発掘された鉄滓と鉄塊の As/Fe 濃度比—Sb/Fe 濃度比の相関関係

8. 環境標準物質候補試料（茶葉Ⅱ）の値付け

（独）国立環境研究所（NIES）は、多元素分析を行う際の精度管理や分析機器の校正のために、認証標準物質を従来から開発してきた。今回、環境標準物質の一つとなる茶葉標準物質候補試料（NIES CRM No.23）を中性子放射化分析した。

8-1 分析試料

分析試料は、表 7 に示す重量をポリエチレン袋に二重封入した。比較標準物質は、NIES CRM No.7（茶葉）と送付されてきた類似物質と NIST SRM 1573a（トマト）を用いた。

8-2 中性子照射およびγ線測定

試料の中性子照射は、JRR-3M の PN-3 の気送管（短寿命用）と PN-1 の気送管（中・超寿命用）を使用し、詳細を表 8 に示す。また、照射後のγ線測定は生成する核種の半減期に合わせて、表 8 に示す条件で行った。

表 7 分析試料の重量

短時間照射 試料重量 (mg)			長時間照射 試料重量 (mg)		
茶葉 NIES-23	T-23	182.7	茶葉 NIES-23	T-1	317.0
	T-4	119.4		T-2	743.9
	T-5	209.7		T-7	194.3
	T-6	523.6		T-8	462.8
類似物質	R-1	99.5	類似物質	R-4	141.8
	R-2	201.8			
	R-3	301.9			
比較標準試料 NIES-7	T7-2	107.6	比較標準試料 NIES-7	T7-4	332.7
	T7-3	330		T7-5	159.1
NIST 1573a	TL-1	104.4	NIST 1573a	TL-4	163.6
	TL-2	195.7			
	TL-3	347.4			

表 8 照射・測定条件と分析元素

Irradiation facility,		Irradiation time	Cooling time	Counting time	Analyzed elements							
Thermal neutron flux ($n \cdot m^{-2} \cdot sec^{-1}$)												
JRR-3												
PN-3	1.5×10^{17}	0.5 sec	3 min~4 min	400 sec	(Na)	Mg	Al	Cl				
					Ca	Ti	V	Mn				
					Cu	I	Dy	(K)				
PN-1	5.2×10^{17}	10 min	4~5 d	2.7 hr	Na	K	(As)	Br	(Mo)	(Sb)		
					La	Sm	(Yb)	(U)	Rb			
			20 d~21 d	2.7 hr	Sc	Cr	Fe	Co	(Ni)	Zn		
					Sb	Ba	La	Cs	Sm	(Yb)		
					(Se)	(Hf)	Ta	Th	(Sb)	(Ba)		
					Rb							

8-3 結果および考察

分析した結果をまとめたのが表 9 である。表では複数の試料 (n=4~5) のデータの平均値と標準偏差を示している。Cr については試料名を書くマジックインクの影響が出てばらつきが多かった。

表 9 環境標準物質候補 NIES CRM No.23 の分析結果

元素	平均値 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	CV (%)	分析数 n	認証値(参考値) (mg/kg)
Mg	1770 ± 85	4.8	4	4	1690 ± 120
Al	569 ± 22	3.9	4	4	(540)
Cl	904 ± 14	1.6	4	4	
Ca	2830 ± 373	13	4	4	2490 ± 210
Mn	699 ± 27	3.8	4	4	704 52
Na	9.27 ± 0.44	4.8	5	5	(21.6)
K	20650 ± 370	1.8	5	5	20300 ± 1100
Sc	0.0164 ± 0.0003	2.0	5	5	
Cr	0.170 ± 0.087	51	5	5	
Fe	102 ± 5	4.6	5	5	
Co	0.221 ± 0.010	4.6	4	4	
Zn	32.7 ± 1.0	3.1	5	5	31.9 ± 2.2
Br	4.73 ± 0.11	2.4	5	5	
Rb	15.1 ± 0.1	0.8	5	5	
Cs	0.115 ± 0.016	14	4	4	(0.0932)
La	0.168 ± 0.020	12	5	5	
Sm	0.0274 ± 0.0017	6.3	4	4	
Ta	1.72 ± 0.10	5.9	5	5	

定量できた多くの元素は CV 値も数%でよい精度で分析が行えた。認証値の決定については、各種分析法による共同分析で行われた。表 9 には参考のため、国立環境研究所から報告された認証値および参考値も掲載した。認証値に付けられた不確かさは、包含係数 $k=2$ の値である。参考値の Na を除いていずれも認証値あるいは参考値と等しかった。また、数値のないものは、他の方法で値付けがされなかったものである。

9. おわりに

文化財関連資料特に鉄に関しては、鉄原料の種類同定や産地の推定が非常に重要なこととなる。中性子放射化分析による微量な As、Sb、Ti、V の濃度を知ることにより、これらの問題解決に有効になりうる。そのため、今回報告した成果は、文化財科学の分野で大いに役立つものと確信している。

また、環境標準物質候補の値付けに関しても中性子放射化分析は真度が高いことから、欠かせない分析法であることも実証できたと思われる。

10. 成果の公表

10-1 論文等

- 1) まほろん 2 号炉における復元たたら製鉄からの製鉄関連資料中の元素濃度及び金属学的組織の調査；平井昭司、加藤将彦、小椋幸司、鈴木章悟、岡田往子、福島県文化財センター白河館研究紀要 **2006**、63-80 (2007)
- 2) 佐賀藩反射炉由来の鉄鋼の分析；加藤将彦、平井昭司、鈴木章悟、岡田往子、幕末佐賀科学技術史研究 第 3 号、1-48 (2008)
- 3) 佐賀築地及び多布施反射炉跡地から発掘された鉄及びスラグの分析；加藤将彦、平井昭司、岡田往子、鈴木章悟、長野暹、考古学と自然科学、**58**、13-24 (2009)
- 4) 豊島区巢鴨遺跡及び染井遺跡出土の鉄釘の自然科学的分析；加藤将彦、平井昭司、豊島区埋蔵文化財調査報告 **26** 巢鴨町 XII、293-303、写真図版 137-写真図版 145 (2009)

- 5) 鏡鉄鉾を原料とした模擬たたら製鉄からの製鉄関連試料の科学的調査；加藤将彦、平井昭司、鈴木章悟、鉄と鋼、**95**、No. 6、473-482 (2009)
- 6) 理科学的分析法による舞崎遺跡出土の古代鉄材の材質調査；加藤将彦、平井昭司、鈴木章悟、岡田往子、鉄と鋼、**95**、No. 7、550-556 (2009)
- 7) 自然科学的分析法による本願寺境内より出土した鉄滓の科学的調査；加藤将彦、平井昭司、本願寺防災施設工事・発掘調査報告書、189-210 (2009)
- 8) 西本願寺境内より出土した鉄滓及び鉄塊の金属学的分析；加藤将彦、平井昭司、鉄と鋼、**95**、No. 10、682-689 (2009)

10-2 発表

- 1) 佐賀県反射炉由来の鉄鋼分析；加藤将彦、小椋幸司、平井昭司、岡田往子、鈴木章悟、長野暹、日本文化財科学会第 24 大会、2007 年 6 月
- 2) 鏡鉄鉾を原料としたせい鉄関連資料の科学的調査；加藤将彦、平井昭司、鈴木章悟、岡田往子、日本鉄鋼協会「鉄の歴史フォーラム」第 9 回公開研究発表会、2007 年 7 月
- 3) たたら製鉄を解明するための分析技術；加藤将彦、平井昭司、日本学術振興会製鋼第 19 委員会、2007 年 11 月
- 4) 燃焼赤外線吸収法及び機器中性子放射化分析法による日本刀中の微量元素の定量、岡田往子、平井昭司、大谷眞一、日本鉄鋼協会第 155 回春季講演大会、2008 年 3 月
- 5) 微量元素からみた弥生の鉄；平井昭司、日本鉄鋼協会「鉄の歴史フォーラム」第 18 回フォーラム講演会
- 6) 西本願寺境内から出土した鉄滓と御影堂の鉄釘との関係；平井昭司、加藤将彦、岡田往子、日本文化財科学会第 25 回大会、2008 年 6 月
- 7) As/Sb 濃度比を指標とした西本願寺の鉄釘及び鉄滓の原材料の産地推定；加藤将彦、平井昭司、日本文化財科学会第 26 回大会、2009 年 7 月

中性子照射による半導体機器の誤作動の検証

高田純、 田中憲一
札幌医科大学医療人育成センター物理学教室

Inspection of malfunction of semiconductor equipment by neutron irradiation
Jun Takada, Kenichi Tanaka
Div. of Physics, Medical Education Center, Sapporo Medical University

核災害時には、中性子および γ 線等の放射線の人体への影響だけでなく、コンピュータ等の半導体機器への影響も懸念される。コンピュータによる管理・制御に頼る部分の多い現代社会においては、災害時の放射線による半導体機器の誤作動により、交通網、ライフライン等に大きな被害を及ぼす可能性がある。この誤作動を実験的に検証することが本研究の目的である。本研究では、フラッシュメモリ等の小型の半導体記憶媒体に中性子や高エネルギー光子を照射し、誤作動の有無の確認、ならびに、その発生率の線量・線量率および線質依存性の評価を行う。本研究の成果は災害時の被害規模の見積もりだけでなく、核災害に対する防護対策にもつながると考えている。

本研究の目的は、小型半導体機器への中性子照射時の「オンラインの状態」での誤作動の実験的な検証である。USBケーブルを介して、照射中に半導体と照射室外のPCとの間で読み取りおよび書き込み等のデータのやりとりを行い、専用の解析ソフトを用いて誤作動の検証を行う。また、照射終了後、解析ソフトを用いてファイルの破損等のソフト的なエラーの確認も行う。核放射線の線量・線量率やエネルギーにより効果が異なることが推測されることから、それらの条件を変えた照射も行い、誤作動の発生率について線量・線量率および線質依存性の評価を行う。これまでの光子照射では、最大線量 2.8kGy まで、ソフトエラーは発生していない。高速中性子照射では、3.4Gy でソフトエラーを観察した。

本研究では、人体組織等価で 5 Gy 程度、可能であれば 10Gy 程度の中性を照射することを考えている。熱中性子および熱外・高速中性子との間で、線質についての比較を行う。線量率については、複数の試料を照射面からの距離を変えて配置することにより調整を行う。従って、照射設備の条件としては、中性子線質の調整・変更が可能である。照射室が比較的広く、照射野の均一性の高いものがよい。また、 γ 線の混在は低い方が望ましい。JRR-4 の中性子ビーム設備は、これらの希望条件に適う照射設備である。また、比較のため、高崎量子応用研究所の照射施設を利用する。特にこれまでの病院リニアックでは発生できない高線量照射が可能であるので、影響研究に適している。

合計 2 回の照射実験を計画している。1 回目は熱外中性子の照射実験であり、2 回目は Co-60 光子の照射実験である。熱外中性子照射では「熱外中性子照射モード」を使用する。2 時間の照射で 3Gy 以上に達すると見積もられる。可能であれば、最大 6 時間の照射を希望している。光子照射では、12kGy/h の高線量率でのハードおよびソフトエラーの発生現象を観察する。

現在予定している半導体機器はフラッシュメモリである。複数のフラッシュメモリを、照射室内にある距離を置いて配置する。各フラッシュメモリは USB ケーブルを介して、持参する PC に接続する。照射中にデータの読み取りおよび書き込みを行い、解析ソフトで誤作動の確認およびその発生率の評価を行う。また、照射終了後、ソフトエラーの有無の確認も行う。

高崎量子応用研究所の照射施設

コバルト 60

試料の放射化が少なからず懸念されるため、放射化確認用のフラッシュメモリを用意し、照射中、適宜取りだして、放射化の程度を確認を行いながら実験を遂行する。なお、生成R IとしてSi-31、Mn-56、Ni-65等が予想される。これらは半減期が2～3時間程度であり、半日程度経過すると、放射能は一桁以下に減ずる。

本年度の実験はJRR4による中性子照射を計画していたが、本機の故障により、実施不能となってしまった。そこで、急遽、高崎量子応用研究所のコバルトガンマ線照射装置での照射実験に切り替え、予定の半導体メモリに対して実施した。試料はSONY製のUSM1GH ポケットビットミニ 1GBである。

ポケットビットについては、静的照射では、10kGy/hでは5kGy以下で、5kGy/hでは2.5kGy以下で、1kGy/hでは0.5kGy以下、0.25kGy/hでは250～500Gyの間でアクセス不能に至った。動的照射では、上記線量率でそれぞれ、2kGy以下、1.7kGy以下、330Gy～500Gyの間、500Gy～4.65kGyの間でアクセス不能に至った。0.25kGy/hの照射中データ読出しは、375～458Gyの間でバイト数比率 2.2×10^{-4} のデータ化けエラーが見られたが、500Gy照射後はソフトエラーはなかった。

今回、ガンマ線照射による誤作動現象が見つかったので、来年度は引き続き、ガンマ線照射による誤作動の線量応答関数を調べる。

成果の公表

JRR4の故障による実験計画の変更と初年度のため、成果の公表は、現在のところない。

6. 中性子ラジオグラフィーによる構造解析

全固体二次電池における電極・電解質中の 水素ならびにリチウムの分布・拡散状態の解明

Investigation of Distribution and Diffusion of Hydrogen and Lithium in the Electrode and Electrolyte Materials for All-Solid State Rechargeable Batteries

研究代表者 鳥取大学大学院 坂口裕樹

研究協力者 鳥取大学大学院 江坂享男, 南条真佐人, 高井茂臣, 飯田貴久

JAEA 松林政仁, 飯倉寛

(1) はじめに

現在リチウム2次電池は携帯端末や自動車用電源に代表されるように、我々の生活に欠くべからざるデバイスとなっており、さまざまな観点から精力的に研究が行われている。現在の2次電池の標準的な構成は、負極(C)/有機電解液/正極(LiCoO₂やLiMn₂O₄, LiFePO₄など)であるが、安全面や取り扱いの範囲の拡張といった点から、電解液を固体電解質とした全固体二次電池がさかんに研究されている。この場合、固体電解質のイオン伝導率や電極/電解質界面での反応が決定的なパラメータになるのはもちろんのこと、正極内部まで入り込んでいたであろう電解液が固体になれば正極自体の拡散係数の絶対値も重要なパラメータとなる。LiCoO₂やLiMn₂O₄などの正極材料は電子・イオン混合伝導体であり、これまでに報告されているリチウムイオンの拡散係数は、GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)などの電気化学的手法によって得られたものである。この手法では電極における電荷の出入り(と電圧)のみを観測しているため、別の反応や理想的なモデルからのずれ、あるいは他のパラメータの見積もりに大きく依存し、報告されている値にもかなり幅がある。

我々の研究グループはリチウムの安定同位体 ⁶Li と ⁷Li で中性子の吸収係数が数桁違うことを利用して、⁷Li からなる試料に ⁶Li が拡散する挙動を、中性子ラジオグ

ラフィー(NR)を用いて観測してきた。これまでは、京大原子炉実験所で固体電解質(Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄, LISICON, La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃)を中心にトレーサー拡散係数を測定してきたが、平成18年度から中性子ビームの提供を休止しているため、実験施設を原研 JRR-3M 冷中性子ポートに移し、同様の手法でリチウム正極材料に対してトレーサー拡散実験を開始した。NR で同位体濃度分布を測定してトレーサー拡散係数を求める本手法は、他の方法に比べて極めて確度の高い拡散係数測定が可能であり、また化学拡散係数ではなくトレーサー拡散係数が得られるという特徴をもつ。

スピネル型構造を示す LiMn₂O₄ は、現在広く用いられている LiCoO₂ のように希少金属を含まず、また LiFePO₄ と比べてリチウム拡散係数が高いとされていることから、単体としても、あるいはLi(Co, Mn, Ni)O₂のような混晶系としても有望な正極材料である。また、ヤーンテラー歪みが容量低下を引き起こすこと、充電途中の(Liの少ない)試料ではLi空孔が多いにもかかわらず化学拡散係数が低いなどの現象も知られており、電池設計上の基礎データとしてばかりでなく、材料科学の観点からも確度の高いトレーサー拡散係数の測定は切望されている。本報告では、中性子ラジオグラフィーによりLiMn₂O₄の高温領域におけるトレーサー拡散係数を求めた結果について述べる。

(2) 実験

拡散試料の ${}^7\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は通常の固相反応法で調製した。 ${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ および Mn_2O_3 を化学量論比に混合し、 600°C および 800°C でそれぞれ 10 時間焼成した。得られた試料は $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 7\text{ mm}$ の角柱状に成形し、精密に長さを揃えた。また、同位体濃度校正用に ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ の比を 10 %ごとに変化させた LiMn_2O_4 についても同様に合成し、同一の厚さに成形した。

拡散試料の片面に ${}^7\text{LiNO}_3$ 飽和溶液を微量の酢酸セルロースとともに塗布し、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ で拡散アニールを行った。アニールは 30 分ごとに休止して中性子ラジオグラフィー測定を行い、同一試料でさらに長時間の拡散実験を行った。ラジオグラフィー実験は原研 JRR-3M 炉 CNRF ポートで行った。拡散試料と同位体濃度校正用の標準試料を一行に並べ、中性子用イメージングプレート(NIP)をその背面にセットした。これらを試料ホルダーにセットし、中性子入射方向に垂直に 4 mm s^{-1} の一定速度でスキャンすることにより、IP に照射する中性子が走査方向で均一になるようにした。ラジオグラフィーデータはイメージリーダで読み出した。

(3) 結果と考察

Fig. 1 に LiMn_2O_4 の標準試料と拡散試料の中性子ラジオグラフィー(NR)像とその強度データの例を示す。左から 11 個の標準試料、拡散試料、および拡散試料同じサイズで ${}^6\text{Li}$ を塗布していない試料を並べて測定している。標準試料は Li が自然同位体比の ${}^6\text{Li}$ から ${}^7\text{Li}$ まで 10%ごとに変化させており、 ${}^6\text{Li}$ 濃度の高い試料(${}^6\text{Li}$ 側)で透過強度が低くなっていることが観測される。拡散試料は ${}^6\text{LiNO}_3$ を塗布後 800°C で 3 時間アニールした LiMn_2O_4 で、 ${}^6\text{Li}$ を塗布した試料左端から濃いグラデーションが観測され、 ${}^6\text{Li}$ が拡散してゆく様子が観測される。

この標準試料部分の NR データを用いて、透過強度と ${}^6\text{Li}$ 濃度の関係を求め、これをもとに拡散試料の同位体濃度プロファイルを求めると、Fig. 2 (a)が得られる。さらに同位体濃度の対数と表面からの距離の2乗の関係をプロットすると(b)のようになり、傾きは $-1/4D^*t$ を与える。 700 、 750 および 800°C で様々な時間アニールして得られた NR 像から求めた D^*t を t に対してプロットした図が Fig. 3 である。いずれもよく直線に載り、アニール時間と

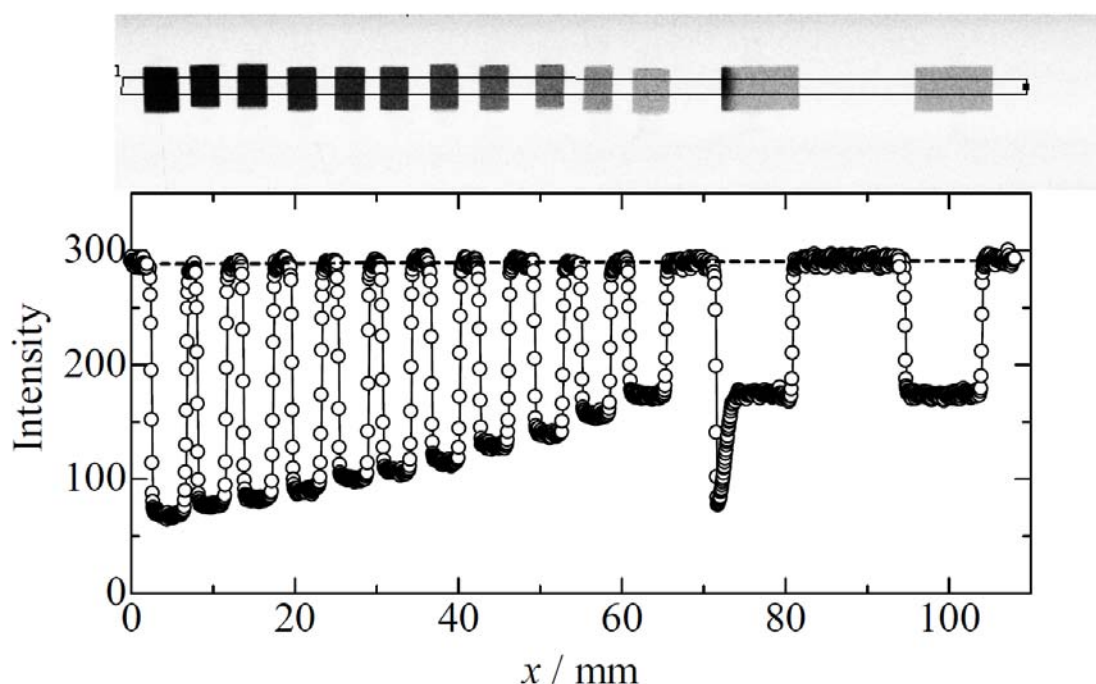


Fig. 1 NR image and transmitted intensities of standard and diffusion samples of LiMn_2O_4 .

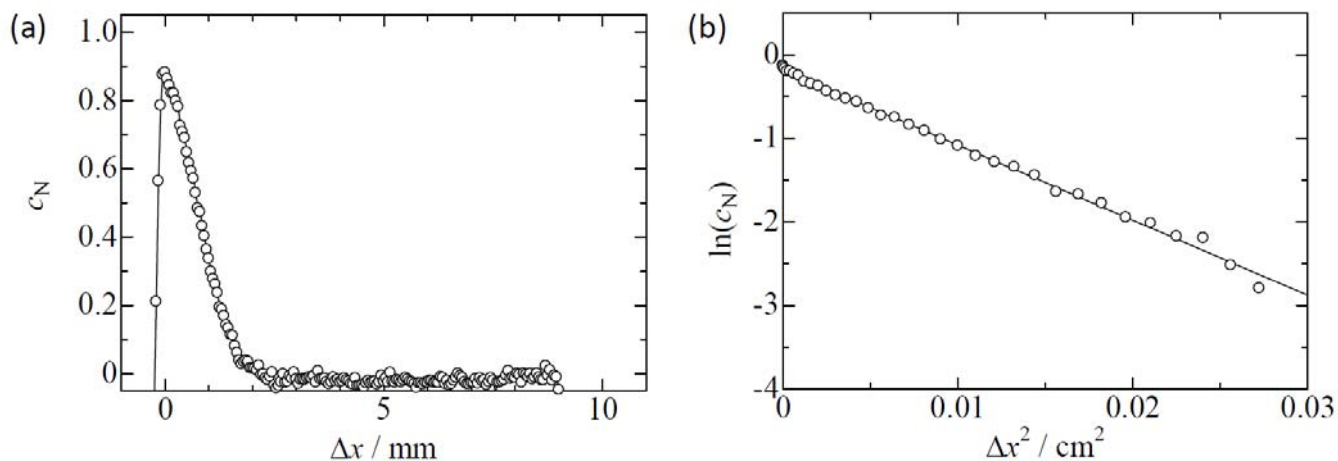


Fig. 2 (a) Isotope concentration profile of LiMn_2O_4 diffusion sample annealed at 800°C for 3 hours. (b) $\ln(c_N) - \Delta x^2$ relationship of the isotope concentration profile.

ともに拡散が進行することがわかる。この傾きから求めた拡散係数をアレニウス型のグラフにプロットすると Fig. 4 が得られた。

本研究は LiMn_2O_4 のトレーサー拡散係数を求めた最初の研究である。今回は測定しやすい $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度の拡散係数にするために、 700°C 以上の領域で拡散アニールを行った。しかし今回のデータでは測定点も少なく高温で範囲も狭いため、リチウム電池の通常の使用領域である室温付近まで拡散係数の値を外挿するのは困難である。今後、より低温($\sim 500^\circ\text{C}$ 程度)の拡散試料での測定が望まれる。

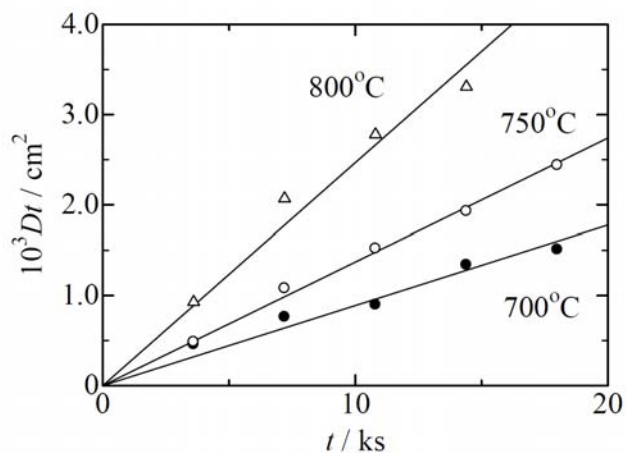


Fig. 3 Annealing time dependence of D^*t obtained from NR data.

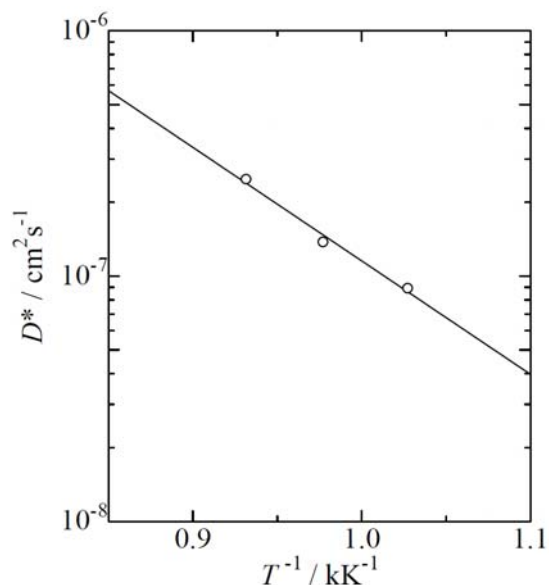


Fig. 4 Arrhenius plots of tracer diffusion coefficients for LiMn_2O_4 .