平成 21 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	Ē
1. 原子	核をプローブとする物理・化学研究			
9103	¹⁹⁷ Au メスバウアー分光による Au ナノクラスタ	京都大学	小林 康浩	4
	ーの研究(2)			
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		
9105	カソードルミネッセンスによる鉱物の放射線	岡山理科大学	西戸 裕嗣	8
	損傷の定量評価とその応用			
9106	地震発生帯深部掘削コア試料から検出される	山口大学	福地 達郎	19
	常磁性ラジカル信号のγ線照射効果			
9107	分離機能性繊維のグリーンケミストリー的合	熊本大学	城 昭典	25
	成法の開発			
9108	ポリマーブレンド系への放射線照射を利用し	大阪府立大学	成澤 雅紀	3
	た多孔質チューブ合成プロセスの開発			
9113	電子線およびプロトン照射による宇宙機絶縁	東京都市大学	田中 康寛	3
	材料の影響評価技術の開発			
9124	核放射線照射による半導体機器の誤作動の検	札幌医科大学	高田 純	4
(9172)	証			
4.1 中性	子利用分析を用いた自然科学の究明			
9131	中性子放射化分析による宇宙・地球化学物質の	立正大学	福岡 孝昭	4
	研究(Ⅱ)			
9132	中性子放射化分析による隕石中の ⁵³ Mn の定量	首都大学東京	大浦 泰嗣	53
	(II)			
9133	地圏環境における元素分布・循環の研究(IV)	名古屋大学	田中剛	5
	- 同位体希釈放射化分析による白金族元素と			
	レニウムの高確度定量-			
9134	海洋バクテリア中の微量金属元素の定量	東京慈恵会医科	箕輪 はるか	72
		大学		
9148	固体環境試料及び地球化学的試料の即発ガン	東京大学	松尾 基之	76
	マ線分析(V)			
9149	隕石試料の即発γ線分析	首都大学東京	海老原 充	8
9150	火成岩、堆積岩試料の即発γ線分析	立正大学	福岡 孝昭	8
9151	石灰岩の中性子放射化分析:カルサイト結晶	筑波大学	末木 啓介	89
	格子中の宇宙線生成核種 ³⁶ C1 を用いた応用研			
	究に向けて			

課題番号	研究課題名	所属	研究代表者名	頁
9152	西南日本弧火山マグマ組成と沈み込み成分の	熊本大学	長谷中 利昭	93
	キャラクタライゼーション			
4.2 中性	子利用分析によるライフサイエンスへの応用			
9157	農産物および土壌試料の元素分析	東京大学	中西 友子	100
9158	毛髪試料の放射化分析	北海道大学	豊田 和弘	104
9159	カワウ(Phalacrocorax carbo)における有機態	愛媛大学	河野 公栄	108
	ハロゲン(EOX)の体内分布と蓄積特性			
9160	ミヤコグサ種子中の微量元素集積に関わる	筑波大学	古川 純	112
	QTL の解析			
9163	ディーゼル排気粒子(DEP)に含まれる微量金属	北海道大学	関 興一	116
	の分析と生体影響に関する研究			
9167	ガンジス川流域のヒ素汚染地域の土壌中のヒ	宮崎大学	田辺 公子	118
	素分析			
5. 中性-	子利用分析の多極化			
9169	α線トラックエッチング法による各種金属材	東京大学	小関 敏彦	123
	料のボロン状態分布の観察			
6. 中性-	子ラジオグラフィーによる構造解析			
9174	中性子ラジオグラフィによるエネルギー機器	神戸大学	竹中 信幸	143
	内熱流動現象の可視化・計測の高度化			
9175	中性子イメージ・インテンシファイアのための	東京都市大学	持木 幸一	150
	高性能撮像システムの開発			
7. 中性子	一残留応力測定装置による材料評価			
9182	粗大結晶粒測定手法を用いた中性子によるア	神戸高専	西田 真之	155
	ルミニウム鋳造合金の極低温内部応力測定			
9183	エリアディテクタ方式の中性子残留応力分布	金沢大学	佐々木 敏彦	162

測定法の開発

1. 原子核をプローブとする物理・化学研究

¹⁹⁷Au メスバウアー分光による Au ナノクラスターの研究(2)

¹⁹⁷Au Mössbauer study of Au nano-clusters (2) 京都大学原子炉実験所 小林康浩

東北大学金属材料研究所付属量子エネルギー材料科学国際研究センター 本間佳哉

Au ナノクラスターは Au 原子が数個から数十個集 まったもので、医薬品や触媒と言った実用面だけで なく、純粋な物理的化学的な興味からも注目されて いる物質である。Au 原子のみでクラスターや微粒子 を作成した場合、粒子の表面は溶融状態に近い状態 のため室温でもAu クラスター同士が融合して大き な粒子となっていく。そこでクラスター表面を保護 材と呼ばれる分子(表面活性剤)で覆うことによっ て融合を防止しクラスターとして安定させることが できる。このようなクラスターや微粒子を作成する 手法としていくつかの手法があるが、比較的簡単で 良好なクラスターを得ることができる手法として溶 液還元法がある。この手法は Au イオンと保護材とな る物質が溶解した液体中に還元剤を加え Au を金属 状態にすると同時に保護材で覆うことにより安定し た Au クラスターを作成する。この手法は一度に比較 的大量の粒子を作成できるという長所もある。ただ しこの手法では、大まかなクラスターサイズは Au イオンや保護材の濃度、還元剤の強さなどを調整す ることによってコントロールできるが、サイズが均 ーなクラスター試料を作成することは難しい。

佃らのグループではこのようにして作成した Au



図 1 Au₂₅SG₁₈ クラスターの構造。[3]

クラスターを電気泳動によって質量毎に分離し、Au 原子1個のレベルまで大きさをコントロールした粒 子を得ることに成功した[1]。その中でAu原子25 個と保護材となるSG(グルタチオン)18個が結合し たクラスターが非常に安定して得られることが分か った。しかし、その安定の原因やクラスターの構造 は明らかではなかった。我々のグループでは佃グル ープから試料を提供していただき、¹⁹⁷Auメスバウア 一分光からこのクラスターの構造を解明することを 試みた[2]。メスバウアー分光ではそのスペクトルの 分裂の様子やサブスペクトルの面積比からAu原子 の状態やその状態にある原子数の割合をすることが できる。メスバウアースペクトルからAu原子の環境 とその割合を求め、これと計算機による構造シミュ レーションとの比較からその構造を予測した。

同様のAu₂₅クラスターについては後に Heaven ら が単結晶のX線構造解析に成功し、その構造が明ら かになった(図1)[3]。残念ながら得られた構造は 我々が予想した構造とは異なったが、得られた構造 から予想されるメスバウアースペクトルは我々が得 たスペクトルと一致すると言える。すなわち、我々 はメスバウアースペクトルから各成分の割合を得た が、その構造の組み立て方に到達できなかったとい うことになる。しかしこの結果から、クラスターの 構造決定に於いてAu メスバウアー分光測定は決定 的とは言えないまでも十分有用であると考えている。

そこで我々はこのAu₂₅クラスターの経験を生かし ながらさらに異なったサイズのクラスターの構造を 明らかにすることを計画した。Au₂₅クラスターは非 常に安定した構造をしており、単結晶を作成するこ とが可能であったが、それ以外のサイズのクラスタ ーは安定性が低い物が多く、単結晶を作成すること は容易ではない。そのため単結晶を得なくとも構造 の予想が可能となるメスバウアー分光は有効な測定 手段となる。

JRR-3、HR2水力照射設備、RI製造







図3線源(¹⁹⁷Pt)の崩壊図

メスバウアー分光は原子核の共鳴吸収を利用した 分光法で、核準位の超微細構造から共鳴核の電子状 態を測定することができる。γ線源に速度を与えて ドップラー効果によってエネルギーを変調してスペ クトルの測定を行う。スペクトルから求められるメ スバウアーパラメータには、原子の価数を反映した アイソマーシフト、測定原子の周囲の対称性を反映 した四極子分裂、磁気モーメントを反映する磁気分 裂などがある。また、スペクトルの形状ではなくス ペクトルの吸収面積として現れるパラメータである 無反跳分率も重要となる。無反跳分率はメスバウア ー効果が起こる確率であり、メスバウアーy線のエ ネルギーが低い場合や共鳴原子の結合が強い(デバ イ温度が高い: 固い) 場合に高くなる。図2にいく つかのデバイ温度における無反跳分率の温度変化を 示す。

メスバウアー分光は一般には⁵⁷Fe 核を対象とした 測定が広く知られている。これは⁵⁷Feのメスバウア ーγ線のエネルギーが14.4 keVと低く室温で測定が できること、⁵⁷Fe メスバウアー分光のγ線源の半減 期が270日と比較的長く市販の密封線源を利用でき ること、Fe が科学から産業まで広い分野で用いられ ている元素であることなどによる。¹⁹⁷Au メスバウア ー分光はγ線のエネルギーが77.3 keVと比較的高い ため、試料とγ線源を30K以下の低温状態での測定 が必須となる。¹⁹⁷Au メスバウアー分光で用いる装置 は基本的には⁵⁷Feメスバウアー分光用の物と同様で あるが、試料と同時に線源を冷却できる機構を持っ た特殊なクライオスタットが必要となる。またγ線 源の半減期が18時間と短いため、線源を作成して速 やかに測定を開始しなければならない。線源となる ¹⁹⁷Ptの崩壊図を図3に示す。¹⁹⁷Ptは金属状態の¹⁹⁶Pt に原子炉での熱中性子照射することによって生成で きるため、¹⁹⁷Au メスバウアー分光は研究炉施設の周 辺でのみ測定することができる。本課題では JRR-3 また JRR-4 での中性子照射で生成した y 線源を茨城 県大洗町にある東北大学金属材料研究所付属量子エ ネルギー材料科学国際研究センター(大洗センター) へ送り、大洗センターアクチノイド棟内に設置され た冷凍機付きメスバウアー分光装置を用いて測定を 行う。そのため、測定開始に先立ちアクチノイド棟 での¹⁹⁷Ptの使用許認可量の変更手続きを行ってい る。

図4に本課題で得られた¹⁹⁷Auメスバウアースペク トルを示す。スペクトルの中心(速度ゼロ)はAu 箔のスペクトルのピーク位置に定めている。線源は 163 mgの金属¹⁹⁶Ptに対してJRR-3 HR2水力照射設 備装置で30分間照射で作成した。¹⁹⁷Ptの生成量は 照射終了直後で660 MBqである。この線源を専用便 で大洗センターに送り測定を行った。図4上のスペ クトルはメスバウアー装置の立ち上げ時に試験的に 測定したAu 箔のメスバウアースペクトルで、これに ついては十分な統計精度を得られていると言える。 しかし、図4下のAu₂₅クラスターの試料のスペクト ルは精度が低く、詳細な解析を行うために必要な統 計精度に達していない。このため、この結果につい

JRR-3、HR2水力照射設備、RI 製造



図 4 Au 箔と Au₂₅クラスターの ¹⁹⁷Au メスバ ウアースペクトル

ての論文発表はできていない。

Au₂₅クラスターのスペクトルの精度が低いのはこ の試料の吸収強度がAu 箔のスペクトルから予想し ていた値に比べて非常に低かったためである。メス バウアースペクトルの吸収強度は共鳴を起こす核の 数と無反跳分率の積に比例する。スペクトル吸収強 度が低いということは、何らかの原因によって試料 中のAuの量が減少していた、もしくは無反跳分率が 予想以上に低いという二つの原因が考えられる。試 料中のAuの減少については試料作成過程の検討か ら可能性は低いと考えられるため、無反跳分率の低 下が吸収強度減少の主要な原因と考えられる。

我々はこの無反跳分率の減少の原因を知ることは より良い測定を行うという目的のみならず物理的に 興味がある現象であると考え、次期課題ではこの無 反跳分率についてより詳細に調べることを計画して いる。無反跳分率が低いということはAuクラスター が「柔らかい」ことを示しているが、その柔らかさ の原因について二つの可能性が考えられる。一つは Auクラスター内のAu原子同士の結合が弱い状態、 もう一つはAu原子同士の結合は通常の金属と同等 だがクラスターを取り巻く保護材が柔らかい場合で ある。どちらの場合もAu原子にとっては柔らかい (フォノンを励起しやすい)状態であり、無反跳分 率は下がりスペクトル吸収面積は小さくなるはずで

ある。

この二つを区別するため、我々は Au 原子数が異な る Au クラスターでの無反跳分率の測定を計画して いる。もし、先に挙げた原因のうちの後者、すなわ ち Au 原子同士の結合が十分に強く Au クラスターの 周りの保護材が柔らかい場合には、クラスターの大 きさすなわち運動する粒子の質量が大きくなるとフ オノン励起に必要なエネルギーが大きくなり、無反 跳分率は大きくなるはずである。一方、前者つまり Au 原子同士の結合が弱い場合にはクラスターサイ ズが変化しても運動する粒子(この場合はAu原子) の質量に変化は無く無反跳分率の変化は小さいまま と予想される。無反跳分率を求めるためには、Au 量 が正確に分かっている試料のスペクトル吸収面積を 比較することによって求めることができるが、その 温度変化を測定することによりさらにデバイ温度を 求めることができる。図2に示したとおり、無反跳 分率の温度変化はデバイ温度によって大きく異なり、 単なる吸収面積の比較よりもより正確な情報を得る ことができる。デバイ温度とクラスターサイズの依 存性を測定することができれば、小さいサイズでは 分子として振る舞っていたクラスターがサイズの増 加とともに金属的に変化していく様子を見ることが できるのではないかと予想している。

参考文献

Y. Negishi et al., J. Am. Chem. Soc., 127
 (2005) 5261-5270
 K. Ikeda et al., J. Am. Chem. Soc., 129
 (2007) 7230
 M. W. Heaven et al., J. Am. Chem. Soc., 130
 (2008) 3754-3755

成果の公表

本文中にも記したとおり、未だ十分なスペクトル を得ることができていない状態であり、成果とし ての公表は行っていない。

JRR-3、HR2水力照射設備、RI 製造

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

カソードルミネッセンスによる鉱物の放射線損傷の定量評価とその応用 Estimation of radiation-induced damage on minerals by cathodoluminescence analysis

西戸裕嗣¹・鹿山雅裕¹・豊田新²・小室光世³ (1 岡山理科大学自然科学研究所, 2 岡山理科大学理学部, 3 筑波大学生命環境科学研究科)

Hirotsugu Nishido¹, Shin Toyoda², Kosei Komuro³, Masahiro Kayama¹ (1 Research Institute of Natural Sciences, Okayama University of Science, 2 Department of Applied Physics, Okayama University of Science, 3 Life and Environmental Science, University of Tsukuba)

1. はじめに

ウランやトリウムなどの放射性核種を含む鉱物は、それと接する鉱物に放射線損傷によるハロを生じさせることはよく知られている。特に希元素鉱物を包有する石英や長石においては、放射線損傷による変色域(多色性ハロ)がしばしば視認される。一般に放射性ハロの観察には光学顕微鏡が用いられるものの、マイクロメートルオーダーの微小領域における放射線損傷の観察や低レベルの放射線量を被爆した鉱物のハロを光学的に確認することは難しい。そのため、現在ではカソードルミネッセンス(Cathodoluminescence: CL)を用いた放射線損傷域の観察が注目されている。

CL は、主として物質に含まれる不純物元素の存 在や結晶構造の乱れ(構造欠陥や転移など)を鋭 敏に検出することができる。そのため近年、石英 を対象とした放射線損傷の定量的評価や地質線 量計への応用などが試みられている。CL により検 出できる放射線損傷を CL ハロと呼ぶ。Komuro et al. (2002) および Okumura et al. (2008)では、 タンデム加速器を用いて自然界に産する²³⁸Uの壊 変から放出されるα線を模擬した He⁺イオンを石 英に照射し、それにより生成される CL ハロの評 価を試みている。石英の CL ハロにおける発光強

TIARA タンデム加速器(高崎) TA1 ポート たけぬしくオンビートにトス物の構造

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 度と He⁺イオンの照射線量とに相関関係が見出さ れたものの、得られた感度曲線は産地を異にする 石英試料ごとに相違がある。また、発光強度は照 射線量だけでなく、不純物の含有量、構造欠陥密 度、石英の生成条件ならびに He⁺イオンの照射条 件にも依存することから、石英の CL を用いた精 度の高い地質線量計への応用は困難とされてい る。

長石鉱物も石英と同様に、希元素鉱物をしばし ば包有し、その周辺に多色性ハロが視認される。 しかし、長石は Na、K および Ca を端成分とする 広範な固溶体をつくり、さらに結晶構造を異にす る多形鉱物を複数有するなど、その鉱物学的性質 は非常に複雑であることから、放射性ハロの生成 メカニズムやその評価についてはほとんど研究 されていない。また、長石は蛍光鉱物であり、極 微量に含有する不純物元素や内在する構造欠陥 の一部は発光中心として働くことが知られてい る。Finch and Klein (1999) は、これら長石の 発光中心の CL 挙動は各種放射線の総被曝線量や 生成・変成年代に関係することを示唆している。 それにもかかわらず、各種放射線が長石鉱物の CL に及ぼす影響やそれにより生じる放射性ハロの 生成メカニズムについては未だ解明されていな い。そのため、本研究では各種長石鉱物を対象と して、自然界における α線による放射性ハロの生 成メカニズムの解明ならびに、それに関係する構 造欠陥の生成効率を評価すべく、産地を異にする 長石に対して He⁺イオンを照射して生じたハロを

CL 分光法ならびにラマン分光法により検討した。

2. 測定試料と方法

Minas Gerais, Brazil 産アルバイト $(0r_1Ab_{99})$ 、 愛知県稲武産オリゴクレース $(0r_2Ab_{82}An_{16})$ 、 Betroka, Madagascar 産アンデシン $(0r_1Ab_{53}An_{46})$ および東京都三宅島産アノーサイト $(0r_0Ab_5An_{95})$ を CL およびラマン分析に供した。また、比較試 料として、新潟県糸魚川産のアルバイト $(0r_2Ab_{98})$ を用いた。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のダンデム加速器を 用いて各々10 試料に対して線量の異なる (2.81)×10⁻⁶ C/cm²から 6.33×10⁻⁴ C/cm²) ⁴He⁺イオンを 照射した。加速エネルギーは ²³⁸U 核種による α 線 を模擬し 4 MeV とした。

カラーCL 画像撮影には、光学顕微鏡に電子銃発 生装置を組み込んだ冷陰極型の Nuclide 社製ルミ ノスコープ ELM-3R を使用した。加速電圧 15 kV、 電流値 0.5 mA の電子線を側方から照射し CL 画像 を撮影した。CL スペクトル測定には、走査型電子 顕微鏡カソードルミネッセンス装置 (SEM-CL) を 用いた。これは、走査型電子顕微鏡(日本電子社 製 JSM-5410) に回折格子分光器 (Oxford Instruments 社製 MonoCL2) を組み込んだシステ ムからなる。300から800 nmの波長範囲において 得られた CL スペクトルデータは標準光源を用い て感度補正した。スペクトル測定条件は、各試料 とも加速電圧 15 kV、照射電流 2.0 nA とした。な お、装置の構成・特性・操作法などの詳細につい ては、池永ほか(2000)が、また感度補正につい ては奥村(2002)が報告している。高分解能の CL 像観察には、SEM-CL に組み込まれている MiniCL 画像撮影装置(Gatan)を用いた。同装置には、 浜松フォトニクス社製のマルチアルカリタイプ R1463型光電子増倍管が使用されている。CLスペ クトルデータを基に、バンドパスフィルターによ り単色化した CL 像も併せて観察した。高分解能 CL 像観察は加速電圧 15 kV、照射電流 2.0 nA の 条件で行った。MiniCL 画像システムの性能や操作 方法については鹿山ほか(2005)に詳細な報告が ある。Raman 分光分析には Ar レーザー(波長 514.5 nm) を励起光とした NRS-2100 (JASCO CO.) を用いた。

3. 結果と考察

カラーCL 画像撮影の結果、He⁺イオン未照射の アルバイトにおいて白紫色の発光が認められる (図1)。照射線量の増加に伴い、CL 発光色は白 紫色から黄色を経て赤色と変化する。CL スペクト ルにおいて、He⁺イオンを照射していないアルバイ ト(Ab00)は 300、380、560 および 740 nm 付近 にスペクトルピークを有する(図2a)。300 nmの ピークは Ce³⁺不純物中心、380 nm は Eu²⁺不純物中 心、Ti⁴⁺不純物中心および A1-0⁻-A1 欠陥中心に、 560 nm は Mn²⁺不純物中心に、740 nm は Fe³⁺不純物 中心に帰属される (Götze et al. 2000)。He⁺イオ ン照射線量を異にする各試料(6.33×10⁻⁴ C/cm²: Ab10, 1. $49 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$: Ab08, 1. $19 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$: Ab06)とも同様の発光は認められるものの、照射 試料においてのみ 700 から 750 nm にかけてブロ ードなスペクトルピークが検出される (図 2 b、c、 d)。照射線量の増加に伴い、このピークの強度は 増加する。ラマン分光分析の結果、照射線量の高 い試料ほど 505 cm⁻¹付近に存在するピーク強度は 低いことから、He⁺イオン照射により長石のフレー ム構造の一部の結合が破断されたと推察される。 このことから、700から750nmにかけて認められ るスペクトルピークはα粒子による放射線損傷 により生成された構造欠陥に帰属される。同様の スペクトルピークは He⁺イオンを照射したオリゴ クレースにおいても認められる。一方、アンデシ ンやアノーサイトなどの Ca に富む長石において は検出されず、この構造欠陥は Na に富む長石に おいてのみ発光中心として働くと推察される。

高分解能 CL 像観察の結果、Ab10 において、照 射表面から深さ方向に 14 µm 付近まで帯状の発 光の強い領域が認められた(図3)。発光領域の 幅は²³⁸Uの壊変により放出されるα線粒子の飛程 と一致することから、この発光領域は CL ハロで あることがわかる。一方、Ab06 は、照射表面から 深さ方向約 14 μ m まで帯状の微弱な発光領域が 認められた (図4)。Ab10 および Ab06 に対して 600 から 700 nm の波長範囲のバンドパスフィルタ ーにより単色化した高分解能 CL 画像を撮影した。 その結果、両試料とも照射表面から深さ方向に約 14 μ m の幅をもつ発光強度の高い CL ハロが認め られた。一方、UV、青色および黄色の発光領域に おいて単色化した CL 像においては、両試料とも 微弱な発光領域を有する。このことから、He⁺イオ ン照射によりフレーム構造の一部が破断し、赤色 発光に起因する構造欠陥が生成され、その結果、 照射表面近傍に CL ハロが生じたと示唆される。 一方、Ce³⁺、Eu²⁺、Ti⁴⁺、A1-0⁻-A1 欠陥、Mn²⁺なら びに Fe³⁺などは He⁺イオン照射により発光中心と して働かなくなったと推察される。

Ab10 および Ab06 に対して、パンクロマティッ クモードでの CL ライン分析した結果、照射表面 から深さ方向に向かうにつれ発光強度は指数関 数的に増加する(図5)。CL 強度は照射表面から 約 14 µm の深さで最も高くなる。この結果は、 600 から 700 nm の波長範囲のバンドパスフィルタ ーにより単色化した高分解能 CL 画像観察結果と 一致する。また、CL ライン分析における CL 強度 の増加は、Bragg 曲線とよく対応し、荷電粒子の 侵入に伴う比電離のエネルギー消失過程を反映 している。

He⁺イオン照射により生成される構造欠陥の 生成密度を定量的に評価すべく、照射したアルバ イト試料の CL スペクトルに対して波形分離を試 みた。エネルギー単位で表示した CL スペクトル において、赤色領域のスペクトルピークは 1.861、 1.644 および 1.557 eV 付近をピークエネルギー とするガウス曲線により近似される。このうち、 1.644 および 1.557 eV の発光成分は、Kayama et al. (2010) により報告されている Balmaceda, Chile 産のアルカリ長石においても検出され、そ れぞれ T1 および T2 席に存在する Fe³⁺不純物中心 に帰属される。一方、1.861 eV の発光成分は天然 に産する長石鉱物の CL において一切報告されて いない (Götze et al. 2000)。この発光成分の積 分強度は He⁺イオンの照射線量と良い相関関係を 有する。また、未照射試料においては認められず、 照射したアルバイトやオリゴクレースなどの Na に富む長石試料においてのみ認められる。さらに、 天然界に産するアルバイトの中でも、希元素鉱物 を包有するものや、多色性ハロを有するものにお いても検出される。発光成分は He⁺イオンを照射 した試料だけでなく、長時間にわたり高電流の電 子線を照射した試料においても検出される。この ことから、1.861 eV の発光成分は各種放射線によ り生成される構造欠陥に帰属される。

アルバイトにおける 1.861 eV の積分強度と照 射線量のプロットを図6に示す。照射線量の増加 に伴い積分強度は増加する。プロットは線形近似 することができ、各データセットの誤差は極めて 少ない。石英においても同様に CL ハロの発光強 度と照射線量に相関は認められるものの、その増 加率は照射線量の増加に伴い低下し、約1×10-4 C/cm²以上の線量で発光強度は飽和する(Komuro et al., 2002; Okumura et al., 2008)。一方、 アルバイトにおける 1.861 eV の積分強度は照射 線量と直線関係にあることから、6.33 ×10⁻⁴ C/cm²までの線量範囲において構造欠陥の生成効 率は飽和しないことがわかる。よって、長石は石 英と比べ、広い線量範囲にわたって地質線量計と して応用することが可能である。また、石英の CL ハロにおける発光強度は照射線量だけでなく、不 純物の含有量、構造欠陥密度、石英の生成条件な らびに He⁺イオンの照射条件にも依存する。一方、 アルバイトの場合、産状を異にするアルバイト

(新潟県糸魚川産)においても同様の感度直線を 得ることができ、1.861 eV の積分強度は不純物の 含有量、構造欠陥密度、オーダーリング、化学組 成に依存しない。したがって、長石の CL を用い ることにより、従来の方法より精度の高い、線量 範囲の広い地質線量計への応用が期待される。

4. 地質線量計・年代測定への課題と今後の方針

1.861 eV の発光成分における積分強度から、照 射線量に対する感度直線を得ることができる。こ れを基に、CL による地質線量計・年代測定法への 応用をするためには、同発光成分に帰属する構造 欠陥を特定する必要がある。1.861 eV の発光成分 はアルバイトおよびオリゴクレースなどの Na に 富む長石においてのみ検出されることから、それ に関係する構造欠陥の生成に Na 原子が密接に関 係することが分かる。Petrov et al. (1989) に よると、電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) 分析から X 線を照射したアルバ イトにおいて種々の酸素欠損中心が検出される。 そのうち、0^{1-/27}A1×2²³Na 中心は二つの Na 原子に 隣接し、T1(o)席のSi四面体およびT1(m)席のAl 四面体を結合する A1 席の酸素が欠損することに より生成される構造欠陥である。種々の酸素欠損 中心の中で唯一、0^{1-/27}A1×2²³Na 中心のみが Na 原 子を必要とすることから、1.861 eV の発光成分に 関係する可能性が高い。この酸素欠陥中心は ESR 分析により、その特性について詳細に解明されて おり、493 K のアニーリング実験で解消する。ア ニーリング後のX線照射により信号が再度回復す ることも分かっている。長石の CL を地質線量計・ 年代測定へ応用するにあたり、閉鎖温度を検討す る必要がある。そのため、今後の課題として He+ イオンを照射したNaに富む長石試料に対して493 K 前後のアニーリング実験を試み、処理後の試料 に対する CL スペクトル測定ならびに ESR 分析か ら、同発光成分に関係する構造欠陥の消失温度を 見積もる。実際の地質線量計・年代測定法への応 用の際には、得られた消失温度を閉鎖温度とする。

1.861 eV の発光成分は He⁺イオンを照射した試 料だけではなく、長時間にわたり高電流の電子線 を照射したものにおいても認められる。 α 線を模 擬した He⁺イオン照射と比べ極めてエネルギーの 低い電子線照射によってもアルバイトにおいて 同発光成分が認められることから、 β 線や γ 線、 X線などの各種放射線によっても関係する構造欠 陥は生成すると考えられる。 α 線の飛程は 10 か ら数十 μ m であり、地質線量計・年代測定法への 応用の際には極めて微小な領域の CL 測定を要求 される。そのため、測定試料の前処理方法の確立、

また測定条件、特に電流密度により発光強度が変 化する可能性があることから、その補正をする定 量的に評価する。そのため、実際に地質線量計お よび年代測定法への応用は可能ではあるものの、 誤差が生じる要因を検討する必要がある。その際、 β線やγ線の線量計測を対象とするのであれば、 試料処理ならびに測定条件に関する問題は解決 できる。そのため、今後の課題としてα線だけで なく、β線やγ線に対応する電子線や X 線を Na に富む長石試料に照射し、CL 測定から各種放射線 が長石の CL に及ぼす影響を解明する。さらに、 得られた CL スペクトルデータを波形分離し、 1.861 eV の発光成分における積分強度を定量的に 評価することでβ線やγ線の照射線量を計測す ることができる。得られたβ線およびγ線の効果 とα線のものとを比べることにより、放射線ごと の構造欠陥の生成効率を推定することができる。 これを基に、希元素鉱物を包有する長石試料に対 して CL 測定を試み、各種放射線の線量を推定す ることで長石の CL による地質線量計への利用を 図る。また、希元素鉱物を放射化分析することに より、各種放射線の年間線量率を求め、それをも とに年代測定への応用を試みる。

長石は地核を構成する主要な造岩鉱物(60%を 占める)であることから、長石の CL による地質線 量計・年代測定が可能になれば、地球科学ならび に放射線物理学における様々な応用が期待され る。例えば、核燃料の利用の際に生成放射性廃棄 物の処理として現在、地層処分が提案されている ものの、廃棄物の漏洩を評価する手段が確立され ていない。しかし、長石の CL による地質線量計 測から廃棄場周辺の岩体における放射性漏れを 評価することが可能である。また、長石の CL を 年代測定法として確立することにより、今まで困 難であった堆積年代を決定することができる。堆 積岩中に産する微小長石結晶の CL 情報から、長 石が希元素鉱物を包有もしくは接してからの年 代を決定することができる。このように、長石の CL による地質線量計・年代測定の確立は広い分野 における様々な応用が期待される。

引用文献

- Finch, A. and Klein, J. (1999) The causes and petrological significance of cathodoluminescence emission from alkali feldspar, Contributions to Mineralogy and Petrology, <u>135</u>, 234-243.
- Götze, J., Krbetschek, M. R., Habermann, D. and Wold, D. (2000) High-resolution cathodoluminescence of feldspar minerals. In Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., and Ohnenstetter, D., Eds., Cathodoluminescence, p. 245-270. Geosciences, Springer Verlag, Berlin.
- 池永勝・西戸裕嗣・蜷川清隆(2000)カソードル
 ミネッセンス走査電視顕微鏡(CL-SEM)の性能お
 よび分析条件、岡山理大自然科学研究所報告、
 26,61-75.
- 鹿山雅裕奥村輔・西戸裕嗣・蜷川清隆(2005) MiniCL カソードルミネッセンス画像システムの 鉱物科学への応用、岡山理大自然科学研究所報 告、31,43-57.
- Kayama, M., Nakano, S. and Nishido, H. (2010) Characteristics of emission centers in alkali feldspar: A new approach by using cathodoluminescence spectral deconvolution, American Mineralogist, 95, 1783-1795.
- Komuro, K., Horikawa, Y. and Toyoda, S. (2002) Development of radiation-damage halos in low-quartz: cathodoluminescence measurement after He⁺ ion implantation, Mineralogy and Petrology, <u>76</u>, 261-266.
- Okumura, T., Nishido, H., Toyoda, S., Kaneko, T., Kosugi, S. and Sawada, Y (2008) Evaluation of radiation-damage halos in quartz by cathodoluminescence as a geochronological tool, Quaternary Geochronology, <u>3</u>, 342-345.
- 奥村輔・西戸裕嗣・蜷川清隆(2002) 試料温度制 御による鉱物のカソードルミネッセンス測定、 岡山理大自然科学研究所報告、28,11-18.

Petrov, I., Agel, A. and Hafner, S. S. (1989)
Distinct defect centers at oxygen positions
in albite, American Mineralogist, <u>74</u>,
1130-1141.

使用施設

ダンデム加速器

成果の公表

(学術誌)

- Kayama, M., Nakano, S. and Nishido, H. (2010) Characteristics of emission centers in alkali feldspar: A new approach by using cathodoluminescence spectral deconvolution, American Mineralogist, 95, 1783-1795.
- Sakamoto, M., Gucsik, A, Nishido, H., Ninagawa, K., Okumura, T. and Toyoda, S. (2010) Micro-Raman spectroscopy of anomalous planar microstructures in quartz from Mt. Oikeyama: Discovery of a probable impact crater in Japan, Meteoritics & Planetary Science, 45, 32-42.
- Kayama, M., Nishido, H. and Ninagawa, K. (2009) Cathodoluminescence Effected by Impurity Elements in Tridymite and Cristobalite, Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 104, 401-406.
- Usami, T., Toyoda, S., Bahadur, H., Srivastava, S. and Nishido, H. (2009) Characterization of the E1' center in quartz: Roleof aluminum hole centers and oxygen vacancies, Physica B: Condensed Matter, 404(20), 3819-3823.
- Kayama, M., Nishido, H. and Ninagawa, K. (2009) Cathodoluminescence characterization of tridymite and cristobalite: Effects of electron irradiation and sample temperature, American Mineralogist, 94, 1018-1028.
- Toyoda, S., Miura, H. and Tissoux, H. (2009)
 Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz, Radiat. Meas., 44(5-6), 483-487.
 Kayama, M., Gucsik, A., Nishido, H., Ninagawa,

K. and Tsuchiyama, A. (2009) Cathodoluminescence and Raman Spectroscopic Characterization of Experimentally Shocked Plagioclase. "Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences." American Institute of Physics, Gucsik A. (Ed) AIP Proceedings of the International Conference, 86-95.

- M., Nakazato, T., Nishido, Kayama, Н., A. Ninagawa, K. Gucsik, (2009)and Cathodoluminescence Characterization of Maskelynite and Alkali Feldspar in (Dhofar 019). "Micro-Raman Shergottite Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences." American Institute of Physics, Gucsik A. (Ed) AIP Proceedings of the International Conference, 135 - 140.
- Okumura, T., Gucsik, A., Nishido, H., Ninagawa, K. and Toyoda, S. (2009) Cathodoluminescence microcharacterization of ballen silica in impactites. "Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences." American Institute of Physics, Gucsik A. (Ed) AIP Proceedings of the International Conference, 148-154.
- Gucsik, A., Berczi, Sz., Okumura, T., Nishido, H., Ninagawa, K. and Nagy, Sz. (2009) Scanning Electron Microscope-Cathodoluminescence Properties of Fayalite and Forsterite from Kaba CV3 Chondrite: Application to Mineralogy of IDPs. "Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences." American Institute of Physics, Gucsik A. (Ed) AIP Proceedings of the International Conference, 168-174.
- Okumura, T., Nishido, H., Toyoda, S., Kaneko, T., Kosugi, S., Sawada, Y. and Komuro, K. (2008) Evaluation of radiation-damaged halo

in quartz by cathodoluminescence as geochronological tool, Quaternary Geochronology, 3, 342-345.

Bahadur, H., Ninagawa, K., Nishido, H., Usami, T., Kayama, M. and Toyoda, S. (2008) Radiation effects on Premium Q and Supreme Q cultured quartz crystals, IEEE Proc. Frequency Control Symposium 2008, 213-218.

(学会発表 国際会議)

- Kayama, M., Nishido, H., Toyoda, S., Komuro, K. and Ninagawa, K. (2010) Quantitative estimation of radiation-induced effect on cathodoluminescence of plagioclase, The 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, Budapest, Hungary, August 2010.
- Nishido, H., Kayama, M., Toyoda, S., Komuro, K. and Ninagawa, K. (2010) Cathodoluminescence of albite activated by alpha-particle induced luminescence centers, Goldschmidt 2010 Conference Earth, Energy, and Environment, Tennessee, USA, June 2010. Nishido, H., Kayama, M., Toyoda, S., Komuro,
- K. and Ninagawa, K. (2009)
 Cathodoluminescence halo in albite,
 Goldschmidt Conference 2009, Davos,
 Switzerland, June 2009.
- Nishido, H., Kayama, M., Toyoda, S., Komuro, K. and Ninagawa, K. (2008) Characterization of CL halo in feldspar minerals, Goldschmidt Conference 2008, Vancouver, Canada, July 2008.
- Okumura, T., Nishido, H., Toyoda, S., Kaneko, T., Kosugi, S., Sawada, Y. and Komuro, K. (2008) Evaluation of radiation-damage halos in quartz by cathodoluminescence as a geochronological tool. Quaternary Geochronology, 3, 342-345.









図1 カラーCL画像 (a) 未照射のアルバイト試料 (Ab00)、(b) 1.19×10⁻⁴ C/cm²の線量のHe⁺イオンを 照射した試料 (Ab06)、(c) 1.49×10⁻⁴ C/cm²の線量の試料 (Ab08)、(d) 6.33×10⁻⁴ C/cm²の線 量の試料 (Ab10)



図2 CL スペクトル (a) Ab00、(b) Ab06、(c) Ab08、(d) Ab10

а

b





図 3 Ab10 の照射断面試料 (a) 二次電子像、(b) 後方散乱電子像、(c) パンクロマティックモードで の高分解能 CL 像、(d) 600 から 700 nm の波長範囲のバンドパスフィルターを介して単色化した 高分解能 CL 像。黒線は図 5 の CL ライン分析における測定領域 а







図4 Ab06の照射断面試料(a)二次電子像、(b)後方散乱電子像、(c)パンクロマティックモードでの高分解能 CL 像、(d) 600 から 700 nm の波長範囲のバンドパスフィルターを介して単色化した高分解能 CL 像。黒線は図 5 の CL ライン分析における測定領域



図5 CL ライン分析 (a) Ab06、(b) Ab10 測定領域は図3および図4を参照



図6 1.861 eVの発光成分における積分強度とHe⁺イオン照射における照射線量との関係

地震発生帯深部掘削コア試料から検出される 常磁性ラジカル信号のγ線照射効果 Influence of γ-ray irradiation on paramagnetic radical centers detected from deep drill core samples penetrating through a seismogenic zone

福地 龍郎 山口大学大学院理工学研究科地球科学専攻

Tatsuro Fukuchi

Department of Earth Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Quartet ESR signals (A, B, C and D signals), which are paramagnetic radical centers intrinsic to montmorillonite, are detected from the black fault gouge zone in Taiwan Chelungpu fault Drilling Project (TCDP) Hole B core samples after artificial γ -ray irradiation. The black gouge zone is considered to have been most likely active in the 1999 Chi-Chi earthquake, and the quartet signals may have been completely reset due to hydrothermal reaction with hot fluids having passed through the black gouge zone in the Chi-Chi earthquake. As a result of ESR dating using the quartet signals, the youngest ESR age, 0.3 ± 11.8 ka (1 σ), is obtained from B signal (g=2.012) in Core No.113626, where an open fracture exists as a conduit of hot fluids in the Chi-Chi earthquake.

【はじめに】

巨大地震を引き起こす南海トラフ沈み込み帯 地震発生域などにボーリング掘削を行って断層 面を深部で貫通するコア試料を採取し,地震発生 過程における様々な物理的・化学的現象を物質 科学的に解明しようとするプロジェクト(例えば, NanTroSEIZE)が実施されている。地震発生過程 における諸現象を解明するためには,無数の断層 が存在する掘削コアの中から最新の断層活動面 を決定する必要があるが,肉眼観察や顕微鏡観察 等の地質学的手法や化学分析では困難であり,現 時点では特に有効な方法は見当たらない。

一方,断層活動性を評価する手法として,断層 破砕物質(断層ガウジ)から検出される格子欠陥 中心を利用する電子スピン共鳴年代測定法(ESR 法)が知られている(Ikeya, 1993;福地, 2004)。 ESR法は,物質中の格子欠陥に捕獲されているス ピン(不対電子)の濃度をESR信号として検出し, 放射線量に対する信号強度の成長直線(又は曲 線)から物質が被曝した放射線の総量(総被曝線 量:TD)を決定する放射線量計測法であり,総 被曝線量をその試料が一年間に被曝する放射線 量である年間線量率(D)で割ることによりESR 年代値(TD/D)が決定される。

本研究では、プレート沈み込み帯の地震発生帯 において発生した1999年集集地震の起震断層で ある台湾チェルンプ断層の深部掘削コア試料か ら検出される常磁性ラジカル信号のγ線照射効果 及び加熱効果について調べた。また、γ線照射及 び化学分析により断層ガウジの総被曝線量及び ESR年代値を決定し、チェルンプ断層の活動履歴 について考察を行ったので、これらの結果につい て報告する。

【断層の ESR 年代測定法の原理】

断層作用で母岩が破砕されて断層ガウジが生 成する際に,破砕鉱物と周囲の水が反応してモン モリロナイトやカオリナイトなどの粘土鉱物が 生成される。こうした破砕鉱物と水との反応は破砕後直ちに進行すると考えられ,モンモリロナイトやカオリナイト固有のラジカル信号を利用すれば,粘土鉱物の生成年代から間接的に断層活動年代を求めることができる(Fukuchi,1996ab)。 しかし,粘土鉱物が生成した後も断層活動は継続している場合があるので,粘土鉱物から得られる断層活動年代(T_c)は必ずしも最新活動年代(T_c)を意味せず, $T_c \geq T_e$ という関係が成立する

(Fukuchi, 2001)。T_cの年代値が若ければ若い程, T_cとの差は縮まって行く。一方,粘土鉱物には自 然界で安定に存在できる温度(安定存在温度)が あり,この温度より高温では粘土鉱物自体が分解 してしまうことが知られている。例えば,モンモ リロナイトは,150~170°C以上の場所では安定的 に存在できず消滅してしまう(井沢,1996)ので, モンモリロナイト固有のラジカル信号(四重信 号)からは,断層破砕帯が150°C以上の地下深部 に位置していた時に発生した断層活動の年代は 求まらず,隆起して周辺温度が110°C程度まで下 がった後の断層活動年代が決定できることにな る。

【断層ガウジ帯から検出されるラジカル信号】

台湾チェルンプ断層深部掘削計画(TCDP)に より採取された Hole B コア試料を用いた最近の 研究によると,断層活動時に深度1136m付近に位 置する黒色断層ガウジ帯を350℃以上の高温熱水 流体が通過した可能性が報告されている

(Ishikawa et al., 2008)。図1に, TCDP Hole B
1136m 断層ガウジ帯から検出される ESR スペクトルを示す。350℃以上の高温熱水流体が通過したと報告されている黒色ガウジ帯から採取された Core No.113626, 113631, 113635 (図中のi, g, h)では、モンモリロナイト四重信号(A, B, C)

及びD信号)は著しく減衰あるいは消滅している。

【加熱実験】



図 1 台湾チェルンプ断層 Hole B コア試料 1136m 断層ガウジ帯から検出される ESR スペクトル. 図中の A(g_a=2.027), B_b(g=2.012), C(g_c=1.997), D (g_d=1.982) はモンモリロナイト固有の四重 信号の位置を示す。Mn2+はマンガンマーカー を示す。Core No.: a. 113689, b. 113655, c. 113651, d. 113647, e. 113643, f. 113639, g. 113635, h. 113631, i. 113626, j. 113622.

(JCSS-3102) とチェルンプ断層の母岩である泥 質岩から得られるモンモリロナイト四重信号の5 分間の等時加熱実験結果を示す。両試料共に,四 重信号は300°Cで減衰を始め、350°C以上では完 全に消滅することが分かる。これらの結果は,断 層摩擦熱自体がそれ程上昇しなくても、350°C以 上の高温熱水流体が通過することにより四重信 号が完全にリセットされることを示している。

一方、チェルンプ断層帯における四重信号の適用限界を見積もると、最近の隆起速度は約5~
8mm/y (Liew et al., 1993;瀬野, 1994)と推定されるので、地温勾配を0.022℃/m(Kano et al., 2006)、モンモリロナイトの安定存在温度を110℃と設定すると、四重信号から得られる年代値の上限は



図 2 モンモリロナイト四重信号の 5 分間等時加熱による変化. a) モンモリロナイト標準試料 (JCSS-3102), b) 台湾チェルンプ断層 Hole B コア試料中の断層母岩 (泥質岩). 加熱温度: a. 0°C, b. 100°C, c. 150°C, d. 200°C, e. 250°C, f. 300°C, g. 350°C, h. 400°C, i. 450°C, j. 500°C.



図 3 台湾チェルンプ断層 Hole B コア試料 1136m 黒色ガウジ中のモンモリロナイト四重信号のγ線照射による 増大. a) Core No.113626, 放射線量: a. 0 Gy, b. 23.73 Gy, c. 47.26 Gy, d. 70.79 Gy, e. 94.53 Gy, f. 0.5 kGy, g. 1.0 kGy, h. 1.5 kGy, i. 2.0 kGy, j. 2.5 Gy, k. 3.0 kGy, l. 3.5 kGy, m. 4.0 kGy, n. 4.5 kGy, b) Core No.113631, 放射線量: a. 0 Gy, b. 23.73 Gy, c. 47.26 Gy, d. 0.5 kGy, e. 1.0 kGy, f. 1.5 kGy, g. 2.0 kGy, h. 2.5 Gy, i. 3.0 kGy, j. 3.5 kGy, k. 4.0 kGy.

表 1 台湾チェルンプ断層 1136m 断層ガウジ帯から得られる年間線量率(D),総被曝線量(TD)及び ESR 年代値とそ れらの誤差. σ_D: D 値の誤差(1σ), σ_{TD}: TD 値の誤差(1σ), σ_{AGE}: ESR 年代値の誤差(1σ).

Core No.	ESR 信号 g 値	²³² Th (ppm)	²³⁸ U (ppm)	K ₂ O (%)	D (Gy/ka)	±σ _D (Gy/ka)	TD (kGy)	±σ _{TD} (kGy)	ESR 年代値 (ka)	±σ _{AGE} (ka)	決定 係数 (%)
113622	2.012	17.51	3.61	4.81	5.6841	0.8646	0.1719	0.0435	30.2	8.9	99.5
113626	2.012	14.67	2.91	4.67	5.1716	0.7299	0.0013	0.0612	0.3	11.8	99.6
113631	2.012	15.62	2.79	3.97	4.7380	0.7277	0.2003	0.0743	42.3	17.0	99.5
113635	2.012	13.99	2.75	4.19	4.7459	0.6873	0.0712	0.0388	15.0	8.5	99.8
113639	2.012	19.08	3.08	4.56	5.5004	0.8556	1.0246	0.1746	186.3	43.0	99.0

500~800ka であることが分かる。

【γ線照射実験】

黒色断層ガウジに人工γ線を照射した時の ESR スペクトルの変化を図3に示す。γ線照射は、高 崎光量子研究所コバルト 60 線源食品照射棟第2 照射室及び第2照射棟第7照射室において,照射 線量率 2.3C/kg/h (吸収線量率 94Gy/h) 及び 12.2C/kg/h(吸収線量率 500Gy/h)で実施した。モ ンモリロナイト四重信号はγ線照射により規則的 に増大して行く。ICP-MS による分析結果では, Core No.113631 で高温熱水流体による影響が最も 高いと推定されている(Ishikawa et al., 2008)が, ESR 測定結果を見ると、Core No.113631 では四重 信号が僅かに検出されており,四重信号が完全に 消滅しているのは Core No.113626 であることが 分かる。これらの結果は,高温熱水流体が過去に 何度も断層ガウジ帯を通過していることを示し ており, Core No.113631 を 350℃ 以上の高温熱水 流体が通過したのは、1999年集集地震よりも前に 発生した地震時であり,最も新しい高温熱水流体 が通過した可能性が高い場所は Core No.113626 であると考えられる。X 線 CT による解析結果

(Hirono et al., 2008) によると, Core No.113626 には固着されていない開口割れ目が存在してお り,通常,断層すべり後の時間経過と共に断層面 や割れ目は固着あるいはシールされるので, Core No.113626 の開口割れ目は最も新しい断層活動面 である可能性が高く, 1999 年集集地震時における 熱水の通路であったと推定される。

【ESR 年代測定】

1136m 断層ガウジ帯の ESR 年代値を求めるに 当たり,含水比を 0.2±0.1, Rn 損失を 0~100%, α 線損傷生成効率(k値)を0.1±0.05に設定した。 また,各試料中含まれる²³⁸U,²³²Th 及び K₂O 濃 度を ICP-AES 及び MS により決定し, Adamiec & Aitken (1998) の放射線量換算表を用いて年間線 量率を計算した。表1には、全ての誤差要因を考 慮して求めた年間線量率,総被曝線量及び ESR 年代値を示す。最も若い年代値は、四重信号が消 滅していた Core No.113626 の B 信号 (g=2.012) から 0.3±11.8ka (1o) と求まり, 1999 年集集地震 を示している可能性が高い。なお、この年代値は 誤差が平均値よりも上回っているが、これは四重 信号から求められる年代値の下限が約1万年であ ることに起因している。放射線量に換算すると検 出限界は約50~70Gyとなり、年間線量率が高い 場所では四重信号から1万年よりも更に若い年代 値を決定できる可能性がある。年間線量率に関係 なく1万年よりも若い年代値を求めるには、検出 感度が更に高い ESR 装置を開発する必要がある。 一方, Core No.113631 の年代値は 42.3±17.0ka (1o) となり,1999年集集地震より前の地震を示してい る可能性がある。地震時には高温熱水流体が断層 帯を通過していたと仮定すると、1136m 断層ガウ ジ帯は最近5万年間に少なくとも3~4回活動し ていたと考えられる。

【謝辞】

本研究における TCDP Hole B コア試料の解析 は、今井登氏(産業技術総合研究所)、徐垣氏 (JAMSTEC)及び宋聖榮氏(台湾国立大学)と の共同研究である。また、本研究を進めるに当た り、γ線照射において大学開放研究室の大工原和 子氏には種々のご協力を頂いた。以上の方々に深 く感謝致します。本研究では科学研究費補助金基 盤研究(B)(No.20340139:研究代表者 福地龍郎) の一部を使用した。

引用文献

- G. Adamiec & M. Aitken (1998) Ancient TL, Vol.16, p.37-50.
- T. Fukuchi (1996*a*): Quartet ESR signals detected from natural clay minerals and their applicability to radiation dosimetry and dating. Jpn. Appl. Phys., Vol.35, p.1977-1982.
- T. Fukuchi (1996*b*): Direct ESR dating of fault clay gouge using clay minerals and the assessment of fault activity. Eng. Geol., Vol.43, p.201-211.
- T. Fukuchi (2001): Assessment of fault activity by ESR dating of fault gouge; an example of the 500m core samples drilled into the Nojima Earthquake Fault in Japan. Quat. Sci. Rev., Vol.20, p.1005-1008.
- 福地龍郎 (2004): ESR 法による断層活動年代測定
 —その原理と実践—. 深田研ライブラリー,
 No.63, 45pp.
- T. Fukuchi & N. Imai (1998) In: Parnell, J. (ed.) Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction. Geological Society, London Special Publications, Vol.144, p.261-277.
- T. Hirono, M. Sakaguchi, K. Otsuki, H. Sone, K. Fujimoto, T. Mishima, W. Lin, W. Tanikawa, M. Tanimizu, W. Soh, E.-C. Yeh and S.-R. Song (2008): Characterization of slip zone associated with the 1999 Taiwan Chi-Chi earthquake: X-ray

CT image analyses and microstructural observations of the Taiwan Chelungpu fault. Tectonophys., Vol.449, p.63-84.

- M. Ikeya (1993): New Applications of Electron Spin Resonance-Dating, Dosimetry and Microscopy. World Scientific, 500pp.
- 井沢英二 (1996): 資源の探査. 平 朝彦他編,地 球の観測,岩波講座「地球惑星科学」, p.291-323.
- T. Ishikawa, M. Tanimizu, K. Nagaishi, J. Matsuoka, O. Tadai, M. Sakaguchi, T. Hirono, T. Mishima, W. Tanikawa, W. Lin, H. Kikuta, W. Soh and S.-R. Song (2008): Coseismic fluid-rock interactions at high temperatures in the Chelungpu fault. Nature geoscience, doi:10,1038/ngeo308.
- Y. Kano, J. Mori, R. Fujio, H. Ito, T. Yanagidani, S. Nakao and K.-F. Ma (2006): High signature on the Chelungpu fault associated with the 1999 Chi-Chi, Taiwan earthquake. Geophys. Res. Lett., Vol.33, L14306, doi:10.1029/2006GL026733.
- P. M. Liew, P. A. Pirazzoli, M. L. Hsieh, M. Arnold, J.
 P. Barusseau, M. Fontugne and P. Giresse (1993): Holocene tectonic uplift deduced from elevated shorelines, eastern Coastal Range of Taiwan. Tectonophys., Vol.222, p.55-68.
- 瀬野徹三 (1994): 台湾付近のテクトニクス. 地震 2, Vol.46, p.461-477.

成果の公表

- 福地龍郎,田中大地,松原拓穂,徐垣,宋聖 栄 (2008),台湾チェルンプ断層掘削計画 Hole
 B 掘削コア試料中の黒色断層ガウジ帯の ESR
 分析.日本地球化学会第55回年会講演要旨集, 1B19, p.47.
- 福地龍郎,田中大地,今井登,徐垣,宋聖栄 (2009), ESR 及び VSM 法による台湾チェルン プ断層掘削計画 Hole B 掘削コア黒色帯の熱分 析.地球惑星科学関連学会合同大会講演要旨, J172-013.

- 3) 福地龍郎 (2009), ESR 法による地震断層の絶対年代測定—その原理と適用限界—. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, G210-002.
- 4) 福地龍郎, 今井登, 徐垣, 宋聖栄 (2009), 沈 み込み帯地震発生帯の ESR 熱年代学:台湾チ ェルンプ断層掘削計画 Hole B コアを例として. 日本地質学会第 116 年学術大会講演要旨, O-138, p.106.
- 5) 福地龍郎 (2010), ESR 法による地震断層の絶 対年代測定—その原理と適用限界—. 月刊地 球, Vol.32, No.1, p.16-23.

分離機能性繊維のグリーンケミストリー的合成法の開発

熊本大学大学院自然科学研究科産業創造工学専攻 城 昭典、松浦博孝、藤井祐樹 Development of Environment-Friendly Synthetic Method of Highly Functional Fibers for Separation of Metal Ions

Akinori Jyo, Hirotaka Matsuura, Yuki Fujii

Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Field of Advanced Technology, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

1. 研究の目的	しと意義		ポアの大きさが増大し、拡散と錯形成の立体障害
三次元橋かけ	け高分子にイミノ	二酢酸を固定化	が軽減され、金属イオン吸着の速度と容量が増大
したキレート樹	脂(Scheme 1(a)))は多くの重金属	する。さらに pH の低い領域における固定正電荷
イオンを吸着可	能であるので、重	直金属イオンの除	形成における問題も、スルホン酸の導入により樹
CH ₂ COOH	,⊕,CH ₂ COOH	⊕ CH ₂ COOH	脂相内の Donnan 電位の低下による陽イオン排除
R-N CH ₂ COOH	н сн ₂ соо	H CH ₂ COOH	効果が軽減されるので金属イオン吸着量の増大
(a)	(b)	(c)	が期待できる。
Scheme 1 Imin	odiacetate resin	(a), electrically	筆者らは先に、電子線前照射液相グラフト重合
neutral form (b	o), cationic form (c).	法によりクロロメチルスチレンがグラフト重合
夫 回収たどに	利用されている。	しかし、イミノ	されたポリオレフィン繊維をイミノ二酢酸ジエ
一	であろので nHカ	び低下するととも	チルと反応させた後、ジエチルエステル部位をア
に電荷をもたた	い中性種 (Scheme	A(b))を経て正	ルカリ性条件下で
電荷をもった種	i Scheme $1(c) \sim b$	~ 変化する 電気	加水分解すること CH2 ц
や中性種が主成	会の場合 樹脂和	の親水性が低下	により、Scheme 2 H_2C L^{n_2}
し 膨潤性が低下	するこのため余	属イオンの樹脂	に示した構造のイ _{H-C} CH /n
内での化学種の) む。こうにジュ	くたろけかイミ	ミノニ酢酸型キレ CH2
1 一 酢酸部位の)錯生成反応にお	けろ立休暗害も	ート繊維(FIDA)を CH ₂ COOH
大きくたり キ	レート形成基の機	能が十分に発揮	H ₂ C-N _{CH2} COOH 合成した。この繊 FIDA
されたくたり金	属イオン吸差容量	が低下する さ	維に第二の官能基 Scheme 2 Structure
らに nH が低下	してイミノニ酢酸	部位が正に荷電	of FIDA としてスルホン酸
した種が主成分	そとなると金属イ	オンは樹脂相内	を導入することは興味深い。一般に、ベンゼン環
の固定正電荷の	co-ion となるの)で静電反発によ	を有する橋かけポリマーのスルホン化は硫酸ま
り樹脂相に侵入	しにくくなり、金	◇属イオンの樹脂	たはクロロスルホン酸を用いて行われるが、ポリ
への吸着が阻害	されるようになる		マーを膨潤させるために含塩素有機溶媒が必要
Alexandratos	らは、キレート構	が脂における上記	となる場合が多い。しかし、硫酸、クロロスルホ
のような問題を	改善するために、	キレート形成基	ン酸は劇薬であるほか含塩素有機溶媒は有害で
に加えて第二の)官能基として強	酸性のスルホン	あるので、これらを用いないスルホン酸導入法を
酸を導入した。	スルホン酸は強酷	愛で全 pH 領域で	開発することは意義深い。本研究では FIDA に、
完全解離するの	で、強酸性条件下	でも樹脂相内の	硫酸、クロロスルホン酸ならびに含塩素有機溶媒
イオン濃度が増	大するので膨潤度	ぼが増大する。膨	を使用せず、電子線前照射液相グラフト重合法を
潤度が増大する	ると橋かけ構造に	由来するミクロ	用いてスチレンスルホン酸ナトリウムをグラフ
		· · ·	ト重合する方法を開発するとともに、得られた二

官能性イミノ二酢酸型繊維の金属イオン吸着特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 イミノ二酢酸を有する繊維 FIDA の合成 FIDA の合成は以下の方法で行った。倉敷繊維加 工(株)提供の 0.9 denier のポリエチレン被覆 ポリエチレン短繊維(PPPE)を出発繊維とした。ク ロロメチルスチレン(CMS)を電子線前照射液相グ ラフト重合法で PPPE 重量の 0.94 倍量グラフト重 合された繊維 PPPE-g-CMS (塩素含量 3.25 mmo1/g) を FIDA 合成の前駆体として用いた。PPPE-g-CMS とイミノ二酢酸ジエチル/無水エタノールを体積 比 3/1 で混合した溶液とオートクレーブ中 120 ℃ で 2-5 h 反応させた。得られたイミノ二酢酸ジエ チル固定化繊維を1N NaOH 中で5h 還流してジ エチルエステル部位の加水分解を行った。イオン 交換水、エタノールで洗浄後乾燥した。続いてカ ラム法で水、1 M HC1 を通液して H⁺形にした後、 pH2の希塩酸を平衡になるまで通液した。風乾し た後真空乾燥して、元素分析、FT-IR スペクトル ならびに酸容量を測定し、同定した。

2.2 FIDA へのスチレンスルホン酸ナトリウム
 (SSS)のグラフト重合

SSS 100 g をビーカーに量り採り、溶媒である イオン交換水 500 g を加え、スターラーで撹拌し て SSS を溶解させてモノマー液を調製した。それ を脱気ビンに移し、15 分間 N₂ バブリングした。 また、FIDA (H⁺形)を入れたポリエチレン袋内を約 2 分間 N₂ 置換した後に、電子線(200 kGy)を照 射し、直ちに-80 °C で冷却した。それらをガラス アンプルに移し、アンプル内を減圧装置で 5 Pa 程度まで減圧した。そこに調製したモノマー液を 注入し、40 °C で 3, 5, 7 時間反応させた。反応 終了後、純水、メタノールで洗浄し、真空乾燥を 行い、FIDA-g-SS を得た。

FIDA-g-SSをFIDAの場合と同様の方法でH⁺形と して、FT-IR スペクトル測定(KBr 法)、元素分析、 硫黄含量測定および酸容量測定により同定を行 った。

2.3 中和法による酸容量測定

pH 2 HC1 水溶液でコンディショニングし真空乾燥した繊維約 0.1 g を精秤した。その後、0.1 M NaOH と 1 M NaCl を含む水溶液を 30 mL の入った 三角フラスコに繊維を入れ、30 °C で 24 時間振とうした。振とう後、上澄み液 10 mL 中に残存する水酸化ナトリウム量を濃度既知の 0.1 M HC1 水溶液で中和滴定して定量した。水酸化ナトリウムの消費量から酸容量を求めた。指示薬はとして、メチルオレンジを用いた。

2.4 繊維の同定

炭素、水素、窒素の分析は熊本大学工学部附属 工学研究機器センターに依頼した。塩素と硫黄の 分析は、乾燥した繊維試料約 10 mg を精秤し、フ ラスコ燃焼法で完全燃焼させて燃焼ガスをそれ ぞれの吸収液に吸収させて生成される塩化物イ オンと硫酸イオンをイオンクロマトグラフ法で 測定して行った。FT-IR スペクトルは KBr ペレッ トを作成し Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR 分 光光度計を用いて測定した。

2.5 カラム法による金属イオン吸脱着測定

pH 2 HC1 水溶液でコンディショニングし、真空 乾燥した FIDA(0.483g,湿潤体積 1.84 mL), FIDA-g-SS(0.495g、湿潤体積 1.84 mL), Diaion CR11(0.502g, 湿潤体積 1.45 mL)をポリエチレン 製カラム(内径13mm)に充填し、pH 5.3の酢酸-酢 酸ナトリウム緩衝液 100 Bed volumes (BV)を空間 速度(SV) 5 h⁻¹ で通液してカラムをコンディショ ニングした。続いて所定体積の金属イオン溶液を 所定の空間速度で通液した。カラムを水洗後吸着 された金属イオンを所定体積の6 M HC1 水溶液を SV 5 h⁻¹ で通液して溶離した。吸着-洗浄-溶離 の過程のカラム流出液は分画採取した。各分画液 中の金属イオン濃度を ICP-AES 法で測定して金属 イオンの破過容量、全吸着量、溶離量などを求め た。金属イオンの破過点は、吸着操作におけるカ ラムへの供給液中の当該金属イオンの濃度(Co) と流出液中の濃度(C)の比 C/Co が 0.05 となる点 までに通液された供給液体積とした。いわゆる 5% 破過点を求めた。

3. 結果と考察

3.1 イミノ二酢酸を有する繊維 FIDA の合成

合成した FIDA の FT-IR スペクトルには 1740 cm⁻¹と 1635 cm⁻¹にそれぞれ非解離のカルボキシル 基と解離形のカルボキシレートに対応した吸収 帯が観測された。これは酸形のイミノ二酢酸基が Scheme 1(b)に示すような双性イオン形構造を有 していることを示唆している。この構造を取る場 合、酸容量は窒素含量の2倍になるべきであるが、 FIDA の窒素含量は 2.18 mmol/g であり酸容量は 4.22 meq/g であった。酸容量の実測値は計算値の 96.7%であり、よく一致した。

3.2 FIDA へのスチレンスルホン酸ナトリウム(SSS)のグラフト重合

Table 1に200 kGy の電子線を照射した FIDA を 16.7 重量%のスチレンスルホン酸ナトリウム (SSS)水溶液と40 ℃で反応させて得られた二官 能性イミノ二酢酸型繊維 FIDA-g-SS (H⁺形)のグラ フト率(dg(%))、窒素含量、硫黄含量、酸容量を 示す。ここでグラフト率(dg(%))は次式で定義さ れる。

$$dg(\%) = 100 (W_{graft} - W_{FIDA}) / W_{FIDA}$$

ここで W_{graft} と W_{EDTA} はグラフト重合の後と前の繊維の重量である。

|--|

Time ^{a)}	dg ^{b)}	Nitrogen content	Sulfur content	Acid capacity
(h)	(%)	(mmol/g)	(mmol/g)	(meq/g)
3	44.3	1.58	1.50	4.41
5	52.8	1.43	1.62	4.14
7	59.5	1.37	1.77	4.06

^{a)}Reaction time of electron irradiated FIDA with sodium styrenesulfonate solution at 40 °C. ^{b)}Degree of grafting.

反応時間の増加とともにグラフト率と硫黄含 量は増加していくが、逆に窒素含量は減少してい く。これは窒素原子を含んでいない SSS のグラフ ト率が反応時間とともに上昇していくためであ る。酸容量は窒素含量の2倍と硫黄含量の和とな るべきであるが、硫黄含量の増大とともに、酸容 量の計算値より実測値が小さくなる傾向がみら れるが、この理由は現時点では不明である。



Fig. 1 FT-IR spectra of FIDA and FIDA-g-SS.

Fig. 1に FIDA-g-SS と FIDA の H⁺形の FT-IR ス ペクトルを示す。双方ともにそれぞれカルボキシ ル基とカルボシレート基の吸収バンドを 1740 cm⁻¹と 1635 cm⁻¹に有している。また、FIDA-g-SS には 1100 から 1200 cm⁻¹付近にスルホン酸イオン に起因する吸収バンドがみられる。

以上により,スルホン酸が硫酸やクロロスルホ



Scheme 3 A possible structure of the bifunctional chelating fiber FIDA-g-SS(H+ form)

ンのような危険な試薬や含塩素炭化水素などの 環境汚染性の有機溶媒を用いずに、電子、水およ びスチレンスルホン酸ナトリウムの使用によりス ルホン酸基の導入を可能にする方法を確立できた。

Scheme 3 に本研究で開発した水素イオン形の二官 能性イミノ二酢酸型繊維の構造式の一例を示す。 ポリ(スチレンスルホン酸)鎖はポリエチレン鎖 のみならず、イミノ二酢酸が導入された最初のグ ラフト鎖にも導入されている可能性がある。

3. 3 Diaion CR11, FIDA, FIDA-g-SS のカラム 法における In(III)吸脱着性能の比較

ここでは、市販の単官能性イミノ二酢酸型キレ ート樹脂である Diaion CR11、単官能性イミノ二 酢酸型キレート繊維である FIDA ならびに二官能 性スルホン酸/イミノ二酢酸型キレート繊維であ る FIGA-g-SS を用いて希少金属のイオンの一つで ある In(III)の吸着挙動を検討した結果を述べる。 Table 2 にこの検討に用いた三種のキレート系吸 着剤の主な性質を示した。

Table 2 Properties of three chelating adsorbents having iminodiacetate chelating moieties.

Chelating	Nitrogen content	Sulfur content	Acid capacity
Adsorbent	(mmol/g)	(mmol/g)	(meq/g)
Diaion CR11	2.49	—	4.60
FIDA	2.18	—	4.22
FIDA-g-SS	1.58	1.50	4.41

イミノ二酢酸基の含量の比(mmol/g)は Diaion CR11: FIDA:FIDA-g-SS = 1.58:1.38:1.00である。 一 方 、 酸 容 量 の 比 は 、 Diaion CR11: FIDA:FIDA-g-SS = 1.09:1.00:1.05 である。カラ ムに充填した乾燥重量の比は Diaion CR11: FIDA:FIDA-g-SS = 1.03:1.00:1.02 でありほとん ど同重量である。

Fig. 2に pH 2.5(HNO₃)の 1.0 mM In(NO₃)₃を空 間速度 50 h⁻¹で通液した場合の In(III)の破過曲 線を示す。Table 3 に In(III 吸脱着に関する数値 的データを要約した。Fig. 2 と Table 3 から判る ように、5%破過点は橋かけスチレン-ジビニルベ ンゼン球状共重合体を基体とする Diaion CR11 が 極端に小さく 7.4 BV で FIDA が 176 BV と大きく、 FIDA-g-SS が 123.0 である。Diaion CR11 最もイ ミノ二酢酸含有量が多いにも関わらず破過点が 最も小さい理由は樹脂基体が橋かけ構造をして



Fig. 2 Breakthrough profiles of In(III) during its uptake by three different chelating adsorbents. Feed: $1 \text{ mM In}(NO_3)_3$ in pH 2.5 HNO₃. Feed flow rate: 50 h^{-1} .

おり pH2.5付近ではイミノ二酢酸基の酸解離が不 十分であり樹脂母体の膨潤性が低いためである と推察される。FIDA と FIDA-g-SS では橋かけがな いことと繊維径が小さいために In(III)の破過点 が球状樹脂の場合よりもかなり大きくなったも のと思われる。FIDA-g-SS の場合の In(III)の破 過点が FIDAの場合より小さくなっているが、こ れは FIDA-g-SS のイミノ二酢酸含有量が FIDA の それより小さためと思われる。繊維では空間速度 50 h⁻¹の場合、約 530 BV の In(III)溶液を通液し た時点で C/Co が 1 となっており平衡吸着に達し ているが、Diaion CR11 では C/Co が約 0.7 程度で あり吸着速度が両繊維に比べて遅いことが判る。 すなわち、橋かけ高分子基体に固定化されたイミ ノ二酢酸基は In(III)と迅速に錯形成していない

Table 3 Sumn	nary on	column	mode	uptake	and
elution of In(II	[).			-	
	-)	1.)			

Chelating	BP ^{a)}	BC ^{b)}	Total uptake
adsorbent	(BV)	(mmol/g)	(mmol/g)
Diaion CR11	7.4	0.022	$0.826 (0.864)^{\circ} 105\%^{d}$
FIDA	176.3	0.676	0.956 (0.977) 102%
FIDA-g-SS	123.0	0.460	0.980 (1.061) 108%

^{a)}BP means breakthrough point in bed volumes (BP). ^{b)}BC means breakthrough capacity. ^{c)} Figures in parentheses are eluted amounts of In(III) in mmol/g. ^{d)}Figure with % is recovery of In(III) in %. For experimental conditions, refer to Fig. 2 and Section 2.5.

ことが判る。

Fig. 3は、カラムに吸着された In(III)を6 M HC1 により溶離した例を示す。FIDA ならびに FIDA-g-SS の場合、4 BV の溶離液で定量的に溶離 されていることが Fig. 3 と Table 3 から理解で



Fig. 3 Elution profiles of In(III) in elution of In(III) adsorbed on three chelating adsorbents with 6 M HCl. Flow rate of the eluent: 5 h^{-1} in SV.

きる。一方、Diaion CR11 では定量的に溶離する ためには2倍の溶離液と時間が必要である。また 極大濃度も繊維の場合は樹脂の場合の2倍以上で あり、溶離速度も迅速であった。樹脂では繊維よ り吸脱着の効率が低いことが判ったので更なる 比較実験は行わなかった。なお、Figs. 2,3 と Tables 2,3 から判るように、FIDA-g-SS は単位重 量あたりのイミノ二酢酸量が最も低いにもかか わらず吸着剤単位重量あたりの In(III)吸着量が 3種の吸着剤の中で最大であることは興味深い

3.4 通液速度 500 h⁻¹ における FIDA と FIDA-g-SS による In(III)の吸着

粒径が 0.5 mm 程度の工業用のキレート樹脂充 填カラムにおける通液速度は通常 50 h⁻¹以下であ る。繊維充填カラムの場合カラム圧損が小さいの でより高速での通液が可能である。Fig. 4 は FIDA 充填カラムと FIDA-g-SS 充填カラムに pH 2.5 の希硝酸で調製した 1 m M In (NO₃)₃ を空間速度 500 h⁻¹で通液した場合の In (III)の破過曲線を示 す。FIDA-g-SS の場合は In (III)の破過点は 115 BV であり、Table 2 に示した空間速度 50 h⁻¹の場合 の 123 BV と大差はない。一方、FIDA 充填カラム の場合は、破過点が 37.6 BV であり、空間速度 50 h⁻¹の場合の 176 BV から大きく減少している。さ らに、FIDA-*g*-SS の場合、約 500 BV 付近で吸着平 衡に到達しているが、FIDF の場合 500 BV を超え



Fig. 4 Breakthrough profiles of In(III) during its uptake by FIDA and FIDA-g-SS. Feed: 1 mM In(NO₃)₃ in pH 2.5 HNO₃. Feed flow rate: 500 h⁻¹.

ても平衡に到達していないので、FIDA-g-SS が FIDAより吸着速度が大きいといえる。Table 4 に Fig. 4 に関する数値的データを示す。

Table 4 Summary of column-mode uptake of In(III) by FIDA and FIDA-*g*-SS at feed flow rate of 500h⁻¹ in SV.

Chelating	BP ^{a)}	BC ^{b)}	Total uptake
fiber	(BV)	(mmol/g)	(mmol/g)
FIDA	37.6	0.144	0.882 (0.903) ^{c)} 102% ^{d)}
FIDA-g-SS	115.3	0.428	0.942 (1.000) 106%

^{a)}BP means breakthrough point. ^{b)}BC means breakthrough capacity. ^{c)}Figures in parentheses are eluted amounts of In(III). ^{d)}Figures with % are recovery of In(III). For experimental conditions, refer to Fig. 4 and Section 2.5.

通液速度を 50 h⁻¹から 500 h⁻¹と 10 倍高くする と強酸性条件下での膨潤性低下を防止するため のスルホン酸が存在しない FIDA では、吸着速度 が流速 500 h⁻¹ に対応できないが、スルホン酸が 導入された FIDA-g-SS の吸着速度は 500 h⁻¹にも 対応できることが判った。

3.5 空間速度 1000 h⁻¹以上における FIDA-g-SS の In(III)吸着挙動

Fig. 5 に pH 2.5 の希硝酸で調製した 1 mM In $(NO_3)_3$ 溶液を空間速度 1000 h⁻¹ と 3000 h⁻¹で通 液した場合の In (III)の破過曲線を示す。50 h⁻¹ と 500 h⁻¹ の場合も比較の目的で示した。50 h⁻¹ から 1000 h⁻¹までは破過点の顕著な減少はみられ ないが、空間速度 3000 h⁻¹になると顕著な破過点 の減少がみられた。空間速度 1000 h⁻¹までは約 500 BV でC/Co=1 に到達しており平衡に到達している。

通液速度 1000 h⁻¹ と 3000 h⁻¹ における破過点(破 過容量) はそれぞれ 112 BV (0.426 mmol/)g と 50.6 BV (0.190 mmol/g) である。1000 h⁻¹ と 3000 h⁻¹ に



Fig. 5 Breakthrough profiles of In(III) in its uptake by FIDA-g-SS at feed flow rates of 1000 h⁻¹ and 3000 h⁻¹. Feed: 1 mM In(NO₃)₃ in pH 2.5 HNO₃.

おける全吸着量はそれぞれ 0.936 と 0.855 mmol/gであった。結論として、電子線照射法によ ってスチレンスルホン酸を導入する手法は強酸 性条件下におけるイミノ二酢酸型繊維の性能を 大きく向上させることが判った。

4. 成果に対する評価

イミノ二酢酸を固定化したポリオレフィン繊維 FIDA にスルホン酸を導入すると性能が向上する ことが予測されていたが、FIDA を硫酸やクロロス ルホン酸と反応させてスルホン酸を導入するこ

とは困難であった。本研究では、FIDA に電子線照 射法でラジカルを発生させた後、スチレンスルホ ン酸ナトリウム水溶液に浸漬してグラフト重合 する方法では劇薬や有害な含塩素炭化水素を使 用せずに容易にスルホン酸を導入することが可 能であり、しかも得られた二官能性スルホン酸/ イミノ二酢酸型キレート繊維では吸着速度と金 属イオン吸着容量が大幅に改善されることが実 証できた。さらに、エーテル結合を持ったキレー ト繊維、たとえば Vinyibenzylglycidylether を ポリオレフィン繊維にグラフト重合した後イミ ノ二酢酸ジエチルを付加したジエチルエステル 部位を加水分解して得られるイミノ二酢酸型キ レート繊維では、クロロスルホン酸と反応させる とグラフト部位の脱離が起こるので化学反応法 ではスルホン酸の導入が困難である。この場合で も、本研究で開発した方法では首尾よくスルホン 酸の導入が可能となることを既に実証している。 なお、本法を適用できる繊維は、親水性の官能基 が導入され水で膨潤する繊維であることを付記 しておきたい。

成果の公表

学会発表

- Akinori Jyo, "Bifunctional Chelating Fibers for Column-mode Uptake of Heavy Metal Ions at High Flow Rates of Feeds", 5th International Conference on Ion Exchange (ICIE 2010), The University of Melbourne, Australia, July 18-21, 2010.
- 2)藤井祐樹、松浦博孝、城 昭典、玉田正男、 片貝秋雄、"クロロメチルスチレングラフトポ リオレフィン繊維からのイミノ二酢酸・スル ホン酸型二官能性繊維の合成とその性質"、日 本分析化学会第57年会、2008年9月10日。
- 3)城 昭典、松浦博孝、池上 文、玉田正男、 片貝秋雄、"二段階グラフト重合法によるイミノニ酢酸とスルホン酸を有する二官能性キレート繊維"、2007年日本化学会西日本大会、 2007年11月10日。

ポリマーブレンド系への放射線照射を利用した多孔質チューブ合成プロセスの開発

Development of Porous Ceramic Tube 大阪府立大学工学研究科 成澤雅紀

【目的と意義】

SiC系セラミックスの合成は、主として超耐熱性 SiC系繊維の分野を中心として発展してきた。本共 同研究を介して、我々は一般に市販されているシリ コーンオイルが、ポリカルボシランに相溶性を示す ことに着目し、種々のシリコーンオイルとのブレン ドがセラミックス化や最終的な材料形態に及ぼす影 響について、放射線照射架橋をベースとして系統的 な研究を遂行した。カルボシラン骨格とシロキサン 骨格間の複合化の一環に位置づけられるが、市販の ポリマーを主な対象とし、単なる混合および放射線 による共架橋などを利用するため、簡便かつ平易な プロセスによって、多様な複合前駆体を調製するこ とができる。また繊維形状であるため、セラミック ス化過程に対する材料表面の影響も、一定とみなし て取り扱うことができる。

この場合、シロキサン構造の組み込みが、高温セ ラミックス化に及ぼす影響としては以下のような要 素を挙げることが出来る。

1)【力学特性への影響】前駆体法の特徴である流動 性や可塑性が異種分子との相溶によって変化する。

一般に線状ポリシロキサンの主骨格はフレキシビリ ティが高く、ガラス転移点もきわめて低い。ブレン ドは全般的に成形性を高める効果がある(繊維細径 化を含めた形状付与機能の向上)。

2)【低温熱分解過程への影響】PCS が 100℃付近で の脱水、600℃付近での脱メタンと比較的単純なセラ ミックス化過程を呈するのに対し、ポリシロキサン は側鎖の種類に応じて、様々な熱分解反応を示し、 時として多量のガス発生や特定の温度での熱硬化性 を示すことがある(SiC 系マイクロ多孔体合成への 展開)。

3)【高温結晶化過程への影響】酸素の導入により、 高温でのSi0やCOの発生が促進されると同時に、 Si-C-O組成の中にカルボシランネットワークに由 来する部分とシロキサンネットワークに由来する部 分が混在し、両者の界面がセラミックス化および結 晶化過程に核生成サイトとして影響を及ぼすことが 予期される(SiC系ナノ多孔体合成への展開)。

本報告では主成分であるポリカルボシラン (PCS) に対して、液状ポリシロキサン(シリコーンオイル、 三種)をブレンドし、上記の三点に着目して、セラ ミックス繊維合成および微細構造制御の観点から調 査検討を行った。

【方法】

PCS (PCS、NIPSI - Type A、日本カーボン)を主原 料として、これに側鎖の構造が異なる液状ポリシロ キサンを添加したブレンド前駆体を用意した。いず れもベンゼンとの均質な混合溶液とした後に、凍結 乾燥によって固体状とした。ポリシロキサンとして は2種類のポリメチルヒドロシロキサン、PMHS

(KF-99、信越化学)、PMHS-h(KF-9901、信越化学) およびポリメチルフェニルシロキサン、PMPhS(KF-54、 信越化学)を用いた。PMHS-h は PMHS より、若干分 子量が高く、Si-CH。基が多い構造と推定される。PCS に対してそれぞれ 15%、PMPhS に関しては 30%の含 有率のものも調製して、実験に供した。ブレンド前 駆体の溶融粘度を高温粘度計(RB-80R、東機産業) により測定し、最適な紡糸条件を求めた。自作の紡 糸装置で紡糸を行った後、熱酸化、もしくは放射線 照射不融化を行い、焼成に供した。一旦 1273K で焼 成した後、高温焼成は1573-1773Kの温度範囲におい て行った。焼成後の比表面積に関して、全自動比表 面積測定装置(Macsorb HM model-1201、マウンテッ ク社)を用いて測定し。評価した。繊維のマイクロ レベルおよびナノレベルの微細組織の推移に関して FE-SEM (JSM-6700F, 日本電子) によって、観察、評 価を行った。

【成果】

PMHS、PMHS-h、PMPhS それぞれのシリコーンオイ ルを 15%、ブレンドした場合における前駆体の溶融 粘度特性について、図1に示した。PCS 単独では粘 度低下に 593K が必要であるのに対して、いずれもよ り低温で粘度低下が開始しており、ポリカルボシラ ンに対しての可塑剤としての効果が示された。また 温度上昇につれて、10Pa・s 以下の領域に到達してお り、PCS 単独よりも定常的に高い流動性がもたらさ れることがわかった。可塑剤としての効果は PMPhS (図中 PS15)が最も顕著であり、PMHS (図中 HS15) では限定的であった。PMHS-h (図中 Hash15) は両者の中間に位置する。



図1. 各種ポリマーブレンド粘度の溶融温度依存性 (HS15:PMHS15%, HSah15:PMHS-h15%, PS15:PMPhS15%)

図1においてPMHSの可塑化効果が限定的であるの は、比較的低温でPMHSの分解、脱ガスが進行してい るためである。紡糸、不融化、焼成の後の繊維の断 面形状の比較を図2に示した。PMHSをブレンドした HS15においては繊維中央部に連続孔の形成が見ら れ、これはSi-H 基の分解によって発生する水素の飽 和、脱飽和が関係する現象と推定される。Si-H 基を 含まない PS15 繊維では、このような孔の生成は全く 見られない。



図 2. 各種ポリマーブレンドからの 1273K 焼成 繊維断面 SEM 観察.



図 3. 各種ポリマーブレンドからの高温焼成繊維断の 比表面積測定結果.

より高温での焼成を行い、比表面積の変化を追跡 した結果を図3に示す。SiC 微結晶の生成に伴い、

HS15 やHSah15 では 1723K において、比表面積の増 大が起こっているが、絶対値としては HS15 の方が三 倍程度大きい。一方、PS15 では比表面積の増大は 1573K で既に開始しており、1673K で最大値を示す。 絶対値は HS 系に比べてはるかに大きい。



図 4. HS15 繊維高温焼成物微細構造観察.

HS15 における繊維のマイクロチューブ構造、ナノ 構造の観察結果を図4に示す。ブレンド率、紡糸条 件および焼成条件の制御により、繊維中心部の連続 孔と孔壁のナノ多孔質とが共存するチューブ構造が 達成されている。

【評価】

平成 20-21 年度の期間内、ポリカルボシラン-シ リコーンオイルブレンド系において、目的とする溶 融体の力学特性制御、低温分解時の脱ガス過程の利 用、高温結晶化過程の制御に関して、それぞれの添 加オイルの及ぼす効果、特徴を同定することが出来 た。大目標として設定したセラミックスマイクロチ ューブの連続的な合成、および壁構造のナノ多孔質 化にも成功を納めた。シリコーンオイルの低コスト 性と改良された形状付与性に鑑みて、産業および工 業的な意義が高く、現在、いくつかの特許申請に結 びついている。一方、残された課題としては、放射 線照射により共架橋されたネットワーク構造のキャ ラクタリゼーション、および高温セラミックス過程 における微細構造変化過程の解明などが上げられ、 これらの研究要素の深化に伴い、さらなる性能向上 へと結びつくことが期待される。

[Publications]

1) M. Narisawa, R. Sumimoto, K. Kita, H. Mabuchi, Y. W. Kim, M. Sugimoto, M. Yoshikaw

"Investigation of Curing Process on Melt Spun Polymethyl silsesquioxane Fiber as Precursor for Silicon Oxycarbide Fibers"

Proc. of The 1st International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials (Wuhan, China, November, 2008) [Advanced Materials Research, Vol. 66, PP. 1-4 (2009)].

2) K. Kita M. Narisawa, H. Mabuchi, M. Itoh, M. Sugimoto, and M. Yoshikawa

"Synthesis of SiC Based Fibers with Continuous Pore Structure by Melt Spinning and Controlled Curing Method"

Proc. of The 1st International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials (Wuhan, China, November, 2008)

[Advanced Materials Research, Vol. 66, PP. 5-8 (2009)].

3) K. Kita, M. Narisawa, H. Mabuchi, M. Itoh, M. Yoshikawa and M. Itoh

"Formation of Continuous Pore Structures in Si-C-O Fibers by Adjusting the Melt Spinning Condition of a Polycarbosilane- Polysiloxane Polymer Blend"

Journal of the American Ceramic Society

Vol. 92 No. 6 3) 北憲一郎、成澤雅紀、間渕博、杉本雅樹、吉川正 PP. 1192-1197 (2009). 人 「ポリカルボシランーポリメチルフェニルシロキサ 4) K. Kita, M. Narisawa, A. Nakahira, H. Mabuchi, M. Itoh, M. Sugimoto, M. Yoshikawa ンブレンド前駆体の溶融特性と細径 Si-O-C 繊維の 合成| "High-Temperature Pyrolysis of Ceramic Fibers 第47回セラミックス基礎科学討論会(2009年、大 Derived from Polycarbosilane - Polymethyl hydrosiloxane Polymer Blends with Porous 阪) Structures" 4) 北憲一郎、成澤雅紀、間渕博、杉本雅樹、吉川正 Journal of Materials Science Y Vol. 45, PP. 139-145 (2010) 「ポリメチルフェニルシロキサンを用いた炭化ケイ 5) M. Narisawa 素系細径繊維の合成と評価」 日本金属学会 2009 年春季大会(2009 年、東京) "Silicone Resin Applications for Ceramic Precursors and Composites" 5) 北憲一郎、成澤雅紀、中平敦、伊藤正義、杉本雅 Materials 樹、吉川正人 「ポリシロキサンを用いた多孔質セラミックスの合 Vol. 3, PP. 3518-3536 (2010) 6) K. Kita, M. Narisawa, A. Nakahira, H. Mabuchi, 成と形態制御」 日本金属学会 2009 年秋季大会(2009 年、京都) M. Sugimoto, M. Yoshikawa 6) 成澤雅紀, 北憲一郎, 杉本雅樹, 吉川正人 "Synthesis and properties of ceramic fibers from 「シロキサンネットワーク含有セラミックスプレカ polycarbosilane/ ーサーへの放射線照射架橋を介した耐環境性」 polymethylphenylsiloxane polymer blends" Journal of Materials Science 第5回高崎量子応用研究シンポジウム(2010年、高 Vol. 45, PP. 3397-3404 (2010) 崎) 7) K. Kita, M. Narisawa, A. Nakahira, H. Mabuchi, 【成果の公表(特許)】 M. Itoh, M. Sugimoto, M. Yoshikawa 1) 杉本雅樹, 北憲一郎, 武山昭憲, 吉川正人, 成澤 Proc. of Symposium "Polymer Derived Ceramics and Composites" in the framework of the 8th Pacific 雅紀, 間渕博 「ポリマーブレンドによる多孔質セラミック及びそ Rim Conference on Ceramic and Glass Technology. [Ceramic Transactions, Vol. 213, PP. 45-48 の製造方法」 (2010)] 特願 2009-128693 (2009 年 5 月 28 日) 【成果の公表(国内学会)】 2) 北憲一郎, 成澤雅紀, 杉本雅樹, 吉川正人 1) 北憲一郎、成澤雅紀、間渕博、杉本雅樹、吉川正 「セラミックスマイクロチューブの作製方法」 人 特願 2010-030242 (2010 年 2 月 15 日) 「溶融紡糸プロセスの制御と電子線照射不融化によ る炭化ケイ素マイクロチューブ構造の生成」 第57回高分子討論会(2008年9月、大阪) 2) 北憲一郎、成澤雅紀、間渕博、伊藤正義、杉本雅 樹、吉川正人 「炭化ケイ素多孔体繊維の合成と形態制御」 日本金属学会 2008 年秋季大会(2008 年、熊本)

電子線およびプロトン照射による宇宙機絶縁材料の影響評価技術の開発

Development of Evaluation Technique for Spacecraft's Dielectric Materials Irradiated by Proton and Electron with Various Energy 東京都市大学工学部 田中 康寛

(1) はじめに

人工衛星などの宇宙機は宇宙空間の激しい温度 変動から機内の温度を一定に保つために、熱制御 材で覆われている。熱制御材は、Multi Layer Insulator (MLI)と呼ばれ、積層された高分子絶 縁材料が用いられている。代表的な材料としては ポリイミドフィルムが挙げられる。MLI は宇宙空 間において、電子や陽子などの高エネルギー荷電 粒子線に直接曝され、絶縁材料内部に荷電粒子が 侵入し、電荷が蓄積する。絶縁材料の帯電によっ て、絶縁材料と宇宙機の接地(基準電位)との間 に電位差が生じ、絶縁材料表面に放電を引き起こ す。放電は絶縁材料の劣化や、放電による電磁波 ノイズの影響により宇宙機内部の電子機器の故 障・誤作動を引き起こし、最悪の場合宇宙機の運 用異常につながるという報告がなされている[1]。 そのため、宇宙機の設計には高分子絶縁材料の 電気的特性が重要な要因となり、現在の宇宙機 設計標準では高エネルギー荷電粒子が照射され た絶縁材料の電気的特性を考慮しなくてはなら ないとしている。しかしながら多くの材料では、 電気物性は定常状態での測定結果しかない為、 当研究グループでは、電気物性の一つである材 料内の電荷蓄積特性について、パルス静電応力 法 (Pulsed ElectroAcoustic Method: 以下 PEA 法)を用いた内部帯電計測装置を開発し、荷電 粒子照射下における絶縁材料の内部帯電計測を 実施している。電子線照射下における絶縁材料 内の帯電計測は本研究室をはじめとする国内外 の研究施設で行われてきたが[2.3]、プロトン照射 絶縁材料の電荷分布計測は行われていない。そ こで本研究では、プロトン照射下における絶縁材 料の内部帯電計測、および照射材料の電気的特性 の評価を行う事を目的とし、プロトン照射中に絶 縁材料の帯電分布計測を実施した。

(2) 2. 内部帯電計測装置 (PEA 法)

2.1 PEA 法の原理

図1にパルス静電応力法(PEA法)の原理図を 示す。電極で挟んだ試料にパルス電界を印加する ことにより、空間電荷の存在する各位置(厚み方 向)で静電応力が瞬間的に発生し、試料に蓄積し ている電荷が微小変位する。これにより、圧力波



3MV タンデム加速器(高崎)、TA1 ポート、宇宙材料放射線電気物性
が発生する。圧力波は下部電極を伝搬してセンサ ー(圧電素子)に到達し、電気信号に変換される。 圧電素子から出力された電圧信号を信号処理す ることによって空間電荷分布を得る。なお、圧力 波は試料内の電荷が蓄積するそれぞれの位置か ら発生するため、圧電素子に到達するまでに時間 差が生じる。これが出力信号の時間差として検出 されるので、試料内の空間電荷の位置情報を得る ことができる。さらに、発生する圧力波の振幅は 電荷密度に比例するため、電荷密度に比例した電 気信号を得ることができる。

2.2 計測システム

図 2 に PEA 測定システム概略図を示す。本装 置は荷電粒子を試料に照射するために照射窓を 設けており、それによって照射下での空間電荷分 布計測を可能としている^[4]。また、装置のサイズ は縦 68 mm、横 48 mm、高さ 24 mm と小型化 であり、比較的小さなチャンバーにも対応できる ようになっている。圧力波を電気信号に変換する ための圧電素子は厚さ 9 μ m のポリフッ化ビニリ デン (Poly Vinylidene Fluoride : PVDF)を使用 しており、現状 10 μ m の分解能を得ている。測定 システムは PEA 装置、パルスジェネレータ、AMP 用電源 (DC12 or 15 V)、デジタルストレージオ シロスコープ、PC、ターゲットチャンバーから構 成される。

(3) プロトン照射下におけるリアルタイム帯電計測

3.1 測定試料および実験条件

測定試料として厚さ 125 µm のポリイミドフィ ルム(以下 PI)を用いた。PI は実際の宇宙機の MLIとして用いられている。プロトン照射実験は チャンバー内の真空度を約1×10⁵ Paとし、表1 に示す条件でプロトンを PI に照射した。照射中 および照射後の PI 内の空間電荷分布を内部帯電 計測器により測定した。なお、電流密度 0.3 nA/cm²というプロトンは太陽活動極大期に内帯 (赤道上高度約1500 km)に存在し、プロトン粒 子量に相当する^[5]。プロトン照射には日本原子力 表1 実験条件

Conditon	Energy	Current Density	Irradiation Time
No.	[MeV]	[nA/cm ²]	[min]
1		30	
2	1.0	3	30
3		0.3	
4		30	
5	1.5	3	30
6		0.3	
7		30	
8	2.0	3	30
9		0.3	

研究開発機構の高崎量子応用研究所の 3MV タン デム加速器を用いて行った。

3.2 実験結果および考察

図3に照射中における最大電荷蓄積時のPI内 空間電荷分布波形を示す。プロトンは図2の右側 から照射しており、電荷分布に見られる試料と電 極界面の電荷のピークは、試料内に蓄積した正電 荷により誘導された負電荷である。

3.2.1 電荷蓄積分布 (プロトン飛程)

図3より、全ての照射条件において試料内に正 電荷の蓄積が確認される。これら蓄積した正電荷 分布は、加速エネルギーに応じて試料内の正電荷 蓄積位置、量に変化が観測されたが、電流密度を 2 ケタ変化させても顕著な変化はみられなかった。 各加速エネルギーにおける正電荷の分布に着目 すると、加速エネルギーが異なると正電荷の蓄積 範囲が異なり、加速エネルギーが大きいほど電荷 蓄積位置も深くなることがわかる。同図 0.3 nA/cm²の結果において、1.0 MeV では照射面か ら約 18 µm、1.5 MeV では約 38 µm、2.0 MeV は 約57 µm に正電荷蓄積のピークが確認された。同 照射条件における PI 内のプロトン飛程を数値計 算により算出すると、1.0 MeV では 19 µm、1.5 MeV τ t 37 μ m, 2.0 MeV τ 59 μ m τ 5 σ τ ^[6]. 装置の位置分解能 10 μm 程度であるため、計算値 は実測ピーク値と、一致している。以上より、同 図における正電荷分布は、プロトン照射により生 じた蓄積電荷が観察されたものと考えられる。さ らに、1.5, 2.0 MeV の分布においては二つのピー

クが存在する。これら正電荷の蓄積はプロトンの 飛程領域にのみ見られ、最大飛程以上深くは正電 荷の蓄積を確認することはできなかった。また、 同図 3, 30 nA/cm²における照射面からの電荷蓄 積位置は、0.3 nA/cm²の場合と同様の結果が得ら れていることから、正電荷蓄積位置は加速エネル ギーにより一義的に決定されるものと言える。 以上のことから、PI内の電荷蓄積位置は照射プロ トンの飛程に依存することが確認された。

3.2.2 最大蓄積量

図4に照射中・照射後にかけてのPI内蓄積総 電荷量の経時変化を示す。蓄積総電荷量は図3に 示される電荷分布の測定結果より、試料内部の正 電荷量を積分することにより算出した。図5,6に 各照射条件における最大蓄積総電荷量、および飽 和時間変化のグラフを示す。 図4からプロトン照射により、全ての測定において照射開始直後から試料内に正電荷が蓄積することがわかる。しかし、蓄積電荷量は時間経過とともに飽和し、その後さらにプロトンを照射中にもかかわらず、減少に転じている。まず、それぞれの加速エネルギーにおける最大蓄積量に注目する。図5の最大蓄積量と加速エネルギーの関係から、蓄積量は加速エネルギーの増加とともに線形的な増加をし、照射電流密度の変化に応じた蓄積電荷量のオーダー単位の変化は観察されなかった。

これらより、正電荷蓄積量の最大値はプロトン のエネルギーに比例して増加することが確認さ れた。また、プロトンの照射電流密度、つまり照 射粒子数の変化においては 1.0 - 1.5 MeV の範囲 で電流密度の増加にともない蓄積量は増加する



図3 プロトン照射下における PI 内の空間電荷分布

が、オーダー単位の変化は確認されない。

3.2.3 蓄積挙動

図 4(a)から蓄積挙動をみると同図 30 nA/cm²の 結果よりプロトン照射開始直後に蓄積量は最大 となり、その後は照射中にもかかわらず蓄積量は 減少し、照射開始 10 分後には約 34 µC/m²の一定 値を取り、蓄積量の変化は観察されなくなった。 同図 3 nA/cm²においては照射開始 1 分後に最大 となり、その後減少に転じている。さらに電流密 度を 1/10 とした 0.3 nA/cm²の結果おいては、約 6分後に最大値に達している。また、図6におけ る飽和時間と電流密度の関係のグラフから、加速 エネルギー1.5, 2.0 MeV の場合においても同様の 傾向が観測された。照射後に着目すると、電流密 度が比較的高い場合には照射終了直後に素早く 電荷が減少し、1分後以降は電荷が観察されない。 電流密度が低い 0.3 nA/cm² 場合にのおいては日 単位の減少傾向であり、加速エネルギー1.5, 2.0 MeVの場合においても同様の傾向が観測された。

以上より、電流密度を変化させると最大蓄積量 に達する時間、および照射後における電荷の減少 時間が変化し、電流密度を高くすると飽和時間が 早くなり、照射後の電荷の減衰が早くなる。一方、 電流密度を低くするとその逆の現象が得られた。 3.2.4 者察

次に、照射中の蓄積現象について考察する。実 験結果では蓄積した正電荷量が飽和(最大)に達 すると、その後は照射中にもかかわらず電荷量は 徐々に減少していく。この現象の原因の一つとし て考えられるのは、電荷が蓄積する過程と減少す る過程では、試料の電気的特性が変化していると 考えられる。具体的には、放射線誘起電導(RIC: Radiation Induced Conductivity)が生じたため に、プロトン通過領域の導電率が上昇し、高エネ ルギープロトンが分子間結合を切断したことに よって発生したキャリアが、蓄積正電荷に引き寄 せられ、マクロ的に中和状態を取るために電荷量 が減少しているようにみえると考えられる。また、 図 4(a) - (c) における電流密度 30 nA/cm²の場合 においてみられる照射後 10 分以降の総電荷量の



ー定値状態は、プロトンの注入量と電子(キャリア)の量が平衡状態にあると考えられる。

これらのことを検証するため、物性の変化つい ては導電率測定、RIC 検討のために材料の放射化 モデルの調査等を行っていく。

(4) まとめおよび今後の予定

本研究が実施されるまで、プロトン照射環境に おける材料内部帯電計測は実施された例はない。 それは、真空環境下でかつプロトン照射による温 度上昇や試料の放射化等の測定器等への対策な ど、解決すべき課題が多かったためだ。しかし本 研究グループの装置開発の結果、プロトン照射化 で定常的に絶縁材料内の帯電計測が世界で初め て可能となった。本研究の結果、プロトン照射 PI フィルムの帯電特性関して以下の知見が得られ た。

- ・PI にプロトンを照射すると、すべての照射条 件下の試料内において正電荷が蓄積し、蓄積電 荷量は時間経過とともに飽和する。
- ・基本的にプロトン照射中に、電荷蓄積量は飽 和しその後減少に転じる。
- ・蓄積電荷の位置はおよび最大蓄積量はプロト ンの加速エネルギーに依存し、照射中における

蓄積・減衰にいたる時間は電流密度に依存する。 これらの結果をもとに考察・検討を行い、プロト ン照射時の帯電挙動に関しては理解が進んだが、 その試料内帯電電荷の起源等は正確に把握でき ていない。そこで今後は、プロトン照射試料にお ける試料厚さ方向の電流計測や陽電子対消滅法 におる格子欠陥の測定、あるいはPL,CLなどの発 光計測等のPEA法以外の測定も含めて計測を実施 し、プロトン照射による絶縁物性の変化などを調 査し、それらの結果からプロトン照射材料の電気 物性を解明していく。

(5) 参考文献

H. C. Koons, J. E. Mazur, R. S. Selesnick, J. B.
 Blake, J. F. Fennell, J. L. Roeder and P. C.
 Anderson, "The Impact of the Space

Environment on Space Systems", Proceedings of the 6th Spacecraft Charging Technology Conference, Air Force Research Laboratory, pp.7-11, 1998.

- [2] V. Griseri, C. Perrin, K. Fukunaga, T. Maeno, D. Payan, L. Levy and C. Laurent,
 " Analysis of Electron Behavior in Polymeric Films During Electronic Irradiation ", 2005 Annual Report CEIDP, pp 645-648, 2005
- [3] T. Takada, H. Miyake and Y. Tanaka, "Pulse Acoustic Technology for Measurement of Charge Distribution in Dielectric materials for Spacecraft", IEEE Trans. PS, Vol. 34, No. 5, pp.2176-2184 (2006)
- [4] T.Takada, "Acoustic and Optical Methods for Measuring Electric Charge Distributions in Dielectrics", IEEE Trans. DEI, Vol.6, No.5, pp.519-547, 1999
- [5] Holmes-siedle, A.,L.Adams, Handbook of Radiation Effects, Oxford University Press, pp.20, (1993)
- [6] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon Press, New York, 1985.
- (6) 成果の公表
- [1] 長澤健一郎,本城正人,高田達雄,三宅弘晃, 田中康寛,「極性と無極性高分子フィルムの 電子線照射による電荷蓄積特性」, 電気学会 論文誌 A, Vol. 130, No. 12, pp.1105-1112, 2010
- [2] K. Nagasawa, M. Honjoh, H. Miyake, R. Watanabe, Y. Tananka and T. Takada; Charge Accumulation in Electron Beam Irradiated Various Polymers, IEEJ TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING, Vol. 5,No. 4, pp. 410-415, 2010.

- [3] 渡邉力夫、三宅弘晃、田中康寛、仁田工美、「宇 宙環境模擬下における絶縁材料の体積抵抗 率計測について」,電気学会論文誌 A, A10-153,2010/9 投稿
- [4] S. Numata, H. Miyake, Y. Tanaka and T. Takada, "Dielectric Characteristic Evaluation of Proton Beam Irradiated Polyimide Films", 2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vol. 1, .145-148, 2010
- [5] H. Miyake, S. Numata, Y. Tanaka and T. Takada, "Characteristic of Internal Charge Distribution in PI Irradiated by Proton", Proceedings of 11th Spacecraft Charging Technology Conference, CD-Rom, 2010
- [6] 沼田誠也、柳川年史、三宅弘晃、田中康寛、 高田達雄:「高電界下におけるプロトン照射 ポリイミド内の電荷蓄積特性」、平成 22 年電 気学会全国大会, Vol. 2, p. 49, 明治大学, 2010
- [7] 谷貝健太、長澤健一郎、三宅弘晃、田中康寛、
 高田達雄:「電子線照射によるポリイミドフィルムの電気的特性変化」,平成22年電気学
 会全国大会, Vol. 2, p. 50,明治大学,2010
- [8] 沼田誠也、柳川史年、三宅弘晃、田中康寛、 高田達雄:「プロトン照射したポリイミドフ ィルム内の電荷分布測定」,電気学会 誘電・ 絶縁材料研究会, DEI-09-079, pp. 7-13, 秋田, 2009
- [9] 三宅弘晃、沼田誠也、長澤健一郎、田中康寛、 高田達雄:「放射線環境下における宇宙機材 料の内部帯電・放電特性」, 2009 年 放電学 会 年次大会, CD-ROM, A-2-2, 東京都市大 学, 2009
- [10] 三宅 弘晃,沼田 誠也,田中 康寛,高田 達雄:「宇宙放射線環境による衛星材料の帯 電計測」,第39回安全工学シンポジウム予稿 集,招待講演,pp.80-81,日本学術会議, 2009

- [11] 渡邉力夫,三宅弘晃,仁田工美:「宇宙機用誘 電体材料に対する体積抵抗率計測法」、平成
 21 年電気学会全国大会, Vol. 2, p. 12,北海道 大学,2009
- [12] S. Maruta, H. Miyake, S. Numata, Y. Tanaka, T. Takada, "Charge Accumulation Characteristics in Proton Beam Irradiated Polymers", Proc. 2008 Annual Rep. CEIDP, Vol. 1, pp. 153 – 156, 2008
- [13] 三宅 弘晃,田中 康寛,高田達雄,仁田 工美:「宇宙放射線環境による衛星材料の帯 電現象の解析-衛星材帯電に関する基礎研究
 -」,第 38 回安全工学シンポジウム予稿集, 招待講演,pp.293-294, 日本学術会議,2008
- [14] Hiroaki MIYAKE, Yasuhiro TANAKA and Tatsuo TAKADA, "Characteristic of charge accumulation in glass materials under electron beam irradiation", IEEE DEIS Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 14, Issue 2, pp.520-528, 2007

その他2件、現在執筆中。

核放射線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 nuclear irradiation Jun Takada, Kenichi Tanaka Div. of Physics, Medical Education Center, Sapporo Medical University

はじめに

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。

目的

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

高崎量子応用研究所の照射施設

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 程度の中性子を照射する 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。

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、放射化の程度の確認を行いながら実験を遂行する。なお、 生成RI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 リーに対して実施した。試料は SONY 製の USM1GH ポケットビットミニ 1GB である。

方法

日本原子力研究開発機構高崎量子応用研 究所の第2棟第7セルの60Co照射装置を用 いてγ線照射を行った。照射する半導体メモ リー素子には、SONY製のUSBストレージメ ディア"ポケットビットミニ(2ギガバイト)" を用いた。

ーつのメモリー内には、240 メガバイトの CSV ファイル 2 個、10 メガバイトの CSV フ ァイル 24 個、3 メガバイトの BMP ファイル (24 ビット、1000 ピクセル×1000 ピクセル)48 個をあらかじめ書き込んでおいた。一部の素 子は 5m の USB ケーブル、USB ハブ、および 5m のリピータケーブルを介して照射室外の PC に接続し、照射中にデータの読み書き等 の操作を伴う「動的な」照射を行った。これ に対し、「静的な」照射を行うメモリーはケ ーブル等に接続しないメモリー単体の状態 で照射を行った。

照射は6つのメモリーを1組として行った。 このうち3個が動的、3個が静的な照射とした。二次電子平衡を成り立たせるため、厚さ4mmのアクリル板でメモリーを挟んで照射した。本メモリーは外寸15mm×32mm、厚さ3mmと小型であり、照射場を乱す効果が小さいため、一度に複数の素子を照射する場合でも、線量・線質の均一性が確保されているものとして扱った。線源からの距離を調節して、500Gy/h、350Gy/h、250Gy/hの三つの線量率 で照射をした。動的・静的な照射のメモリー は共に照射終了直後に、データの読み出し試 験としてメモリー内のファイルを PC ヘコピ ーし、後に解析ソフトを用いてエラーの評価 を行った。動的照射用のメモリーについては これに加え、照射開始後、適当な時間が経過 するたびに照射中の読み書き操作を行った。

結果及び考察

結果の一例としてまず、図1には250Gy/h において正常にコピーできたファイル数と 各メモリー内のファイル総数の比を示す。点 の区別のために直線で補間しているが、点の 間の挙動は未解明である。比が零になってい るのはアクセス不能によりコピー自体がで きなかったものであり、それ以外で比が1に ならないものコピーしたファイルに変化が あった事象である。ファイルの変化には、ア ドレス領域が'00'に変わってしまう「記憶 喪失エラー」と、あるアドレス領域のデータ が異常になる「データ化けエラー」の一方ま たは両方が見受けられた。3 個のメモリーの 挙動の間には、照射 1~3 回分、線量にして 100Gy 程度のずれが見受けられた。

次に線量率ごとに、3 個のメモリー全体(フ アイル数 222 個、ファイルサイズ 2592MB) において正常にコピーできたファイルの数 比・容量比をそれぞれ図 2 (a) 及び (b) に示 す。また、上述の「記憶喪失エラー」または 「データ化けエラー」の容量比を図 2 (c)に示 す。

図 2(a)及び(b)より本研究の条件では、 150Gy 程度まではデータの損傷やメモリーの 誤作動なく、正常にデータをコピーする事が できた。また、動的照射と静的照射の間で大 きな差異は見られなかった。限られた試料数 であるため結論しにくいが、例えば 500Gy/h の静的な照射の 250Gy で正常ファイルの数 比・容量比が大幅に減少しているように、高 線量率ほど低線量で影響が出る可能性が示 唆された。またこの例や 350Gy/h の動的照射 のファイル数では、照射を続けるとエラーが 回復するという減少が見られた。ただ、この 現象は再現性を持って観測されたわけでは ないため、防護対策の立案においては照射に よる回復は前提としないことが無難である と考えられる。

500Gy/h 動的照射や 250Gy/h 静的照射、並 びに 350Gy/h の動的・静的照射の 300Gy 前後 で分布が階段状となるのは、1 回の照射の間 にメモリー1 個または 2 個のデータの大半が 読み出せなくなったことを反映している。図 2(c)でデータ線が途切れているのは、隣り合 う点の間の線量においてソフトエラーが零 であったことを示す。エラーが起こる際は 0.1%~1%の発生率が主であるが、メモリー へのアクセスができなくなることを反映して、エ ラー発生率が断続的に零になっている。

データ管理においては、図2に示したデー タ全体における読み出し成功率と並び、正常 に動作するメモリーが何個あるかも重要な 因子となる。そこで図3には、(a) 個々のメ モリー内のデータ全てを正常にコピーでき たメモリー、及び(b) アクセス可能であった メモリー それぞれの全メモリー数3に対す る比を示した。前述の照射追加における回復 は、図3(a)の500Gy/h静的照射でも観測され ている。図3(b)では、アクセス不可能が始ま る線量は動的照射に比べて静的照射の方が 小さいが、全てのメモリーがアクセスできな くなる線量は逆に静的照射の方が大きい可 能性があると考えられる。

以上のデータより、メモリー1個以上にア クセス不能やコピー失敗が始まる線量、全メ モリーがアクセス不能になる線量を読み取 り、表1及び図4に示した。各線量が範囲を 示すのは、照射した線量が離散的な値である ので、二つの離散値の間で事象が起こると推 察しているためである。図1の議論より、不 具合が始まるのに表1の値よりも100Gy程度 余計に必要となるメモリーも見受けられた。 例数が限られており結論し難いが、図4より、 線量率が高いほど低い線量で有害事象が発 生する可能性がある。いずれの線量率でも 400Gy程度照射されるまでに、全てのメモリ ーがアクセス不能となった。

まとめ

3 個の半導体メモリーで不具合の起こる線 量が100Gy 近く差がある例も見受けられたが、 概ね100Gy を超えると不具合が始まり、400Gy 程度までの間に全素子がアクセス不能にな った。メモリーにアクセスでき読み出せたデ ータの中にもエラーが含まれていたため、核 災害においても、データの改変に対する対策 が必要となると考えられる。

また図4より不具合は100Gy以下では確認 されなかった。一方、放射線業務従事者の実 効線量限度は1年あたり50mSv、緊急作業時 は100mSv である。放射線荷重係数をγ線に 対して1とすれば3)、これらはそれぞれ 50mGy、100mGy に相当する。本研究の条件で は、半導体メモリーは人体と同レベルの線量 管理をしておけば、不具合を防ぐ事ができる と考えられる。逆にこの結果は、半導体メモ リーの線量管理を人体よりも大幅に緩やか に10Gy~100Gy オーダーで行える可能性を示 唆するものである。

成果の公表

- 田中憲一、加茂憲一、高塚伸太朗、 高田純.
- 半導体素子のγ線照射による損傷、 放射線防護医療 第5巻 32-35,2009.

表1 1個	国以上のメモ	リーに不具合か	がまる緑重お。	にび全メモリー	ーがアクセス不能	ととなる緑量*
	ソフトエラ	ーが始まる	アクセス不	が始まる	全てアクセス	、不能にな
	線量	(Gy)	能線量	(Gy)	線量	とる
線量率				-		(Gy)
(Gy/h)	動的照射	静的照射	動的照射	静的照射	動的照射	静的照射
500	$242 \sim 250$	125~167	$242 \sim 250$	267~317	292~308	267~317
350	222~263	$176 \sim 263$	222~263	175~263	303~350	263~350
250	$217 \sim 250$	$188 \sim 250$	259~270	$188 \sim 250$	313~342	313~375

* SONY 製 USB ストレージメディア"ポケットビットミニ(2 ギガバイト)"の場合





図1 メモリーごとに正常にコピーできたフ アイル数とメモリー内ファイル総数の比 (250Gy/h)



図2 3個のメモリー全体に対して正常にコピーできたファイルの (a) 数比 (b) 容量比 並びに (c) コピーしたファイルに変化のあった部分(ソフトエラー)の容量比



図 3 (a)メモリー内全データを正常にコピーできたメモリー数、及び (b) アクセス可能であったメモリーの 全メモリー数 (3個) に対する比



4.1 中性子利用分析を用いた自然科学の究明

中性子放射化分析による宇宙・地球化学物質の研究(Ⅱ)

Studies on Cosmo-geochemical materials by neutron activation analysis (Ⅱ) 福岡孝昭¹、斉藤裕子²、石本光憲³、楠野葉瑠香¹、新藤智子¹、三浦亜由美¹、杉内由佳¹、 青木かおり¹、嶋田有里奈¹、宇野友則¹、田澤雄二¹

¹立正大学地球環境科学部、²青山学院大学理工学部アイソトープ研究室、

³東京大学工学部大学開放研究室

Takaaki FUKUOKA¹. Yuko SAITO², Mitsunori ISHIMOTO³, Haruka KUSUNO¹, Tomomi SHINDO¹, Ayumi MIURA¹, Yuka SUGIUCHI¹, Kaori AOKI¹, Yurina SHIMADA¹, Tomonori UNO¹ and Yuji TAZAWA¹

¹Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University, ²Isotope Laboratory, Faculty of science and technology, Aoyama Gakuin University, ³The Inter-University Laboratory of the Joint Use of JAERI Facilities, the University of Tokyo.

I. はじめに

本研究は隕石、宇宙塵、火山灰、河川砂を試 料とし、宇宙化学、火山学、環境化学の分野の研 究を目的としている。ここでは、これらのうち、 隕石の落下年代測定に関連した研究、宇宙塵の降 下量についての研究、域秩父地方荒川上流域の地 球化学図作成についての研究について報告する。

II. 南極 HED 隕石のペアリング

II-1. はじめに

本研究の最終的な目的は、隕石の落下回数が 定常的であったか、ある時期に集中したか(隕石 の落下回数の時間変化)を知ることである。隕石 は母天体に他の隕石が衝突することで生じるの で、隕石の落下回数の時間変化は母天体におこっ た衝突の時期と関係すると考えられる。試料は、 南極で採集された HED 隕石(小惑星 Vesta が起源 だといわれている howardite、eucrite、diogenite 隕石の総称、以下南極 HED 隕石と呼ぶ)を用いる。 これまでに、47 個の南極 HED 隕石について落下年 代測定を目的に宇宙線生成核種である²⁶A1(半減 期7.1×10⁵年)を測定した。

ところで、隕石は大気圏突入時や地表面に衝 突したときにいくつかに壊れることがある。した がって、実際に隕石が落下した回数は採集された 数よりもずっと少ないと考えられる。本研究の目 的である隕石の落下回数の時間変化をみるには、 落下年代を求めた隕石試料について真の落下回 数を知る必要がある。そこで、隕石の「ペアリン グ」が必要になる。ペアリングとは、本来一個で ある隕石が地球に突入したときに複数に壊れて しまったもの同士を同定することである。ペアリ ングの手法として、隕石の鉱物の存在度、全岩ま たは鉱物の化学組成,宇宙線照射年代,採集地点 などの対比が用いられる。本研究では、²⁶A1 含有 量と主成分化学組成(Mg、Ca)によるペアリング を行ったので報告する。

II - 2. 本研究におけるペアリングの基準

本研究における²⁶A1、Mg、Ca含有量に基づいたペアリングの基準は以下の通りである。

[²⁶A1 含有量] ²⁶A1 の生成量は、地球に落下 した年代、宇宙線の標的になる元素組成、宇宙線 の照射条件などで変化する。したがって、同一の 隕石であれば²⁶A1 が生成される条件が同じなので その量は一定であると考えられる。ただし、同一 の隕石でも遮蔽効果などの照射条件で²⁶A1 含有量 に 15%程度のばらつきが生じることがあるので、 本研究では 15%の範囲内で一致したものをペアと した。

[主成分化学組成] HED 隕石の母天体は、溶融して分化しているので、場所によって化学組成が異なる。主成分元素のなかでは、Mg と Ca は分

化過程による含有量の変化がわかりやすい。本研 究では、Mg、Ca含有量が計数誤差(2σ)範囲内 で一致したものをペアとした。

II - 3. 隕石の²⁶A1、Mg、Caの分析

隕石の²⁶A1 含有量は AMS(加速器質量分析) 法で測定を行った。AMS法の試料精製法は Kusuno et al. (2007)に従った。AMS法による²⁶A1 含有 量の測定は MALT (Micro Analysis Laboratory, the University of Tokyo)で行った。Mg、Ca含 有量は INAA で分析した。中性子照射、γ線測定 は日本原子力研究機構 JRR-3M 炉内実験室で行っ た。

II - 4. 47 個の南極 HED 隕石のペアリング

8個のhowardite隕石、24個のeucrite隕石、 15個のdiogenite隕石をそれぞれ、²⁶A1、Mg、Ca 含有量、に基づいてペアリングを行った。最終的 に、本研究の結果に文献のペアリングデータを合 わせたペアリングを行った。

[howardite 隕石] 3 試料(A: ²⁶A1 含有量が低い 試料、C: Mg に富んだ試料、D: Ca に富んだ試料) を除く5 試料については²⁶A1、Mg、Ca 含有量では 同一のペアであることがわかった(図 II - 1)。 [eucrite 隕石] ²⁶A1 含有量に基づくと、2 つの ペアにわかれた。24 試料はどれも似た Ca、Mg 含 有量を示したので、²⁶A1 含有量によるペアリング に基づき 2 ペア(A、B)とした(図 II - 2)。

本研究の結果に、鉱物組成、鉱物の化学組成、 ⁸¹Kr 年代に基づいた文献のペアリングデータ

(Delaney et al., 1983; Takeda, 1991; Miura et al., 1993; NIPR, 1995) を合わせたところ(表 II -1)、最終的に7ペアになった。

[diogenite 隕石] 15 試料は主に、Mg に富んだ試料、Caに富んだ試料の2つにわけることができた。
 1 試料だけが明らかに低い²⁶A1 含有量を示したので、3つ(A、B、C)に分類した(図 II - 3)。

本研究の結果に鉱物の存在度、鉱物の化学組 成に基づいた文献のペアリングデータ (Delaney et al., 1983; Takeda, 1991; NIPR, 1995) を合 わせると (表 II - 2)、最終的に 3 ペアになった。 II- 5.まとめ

47 個の南極 HED 隕石について ²⁶A1、Mg、Ca を利用したペアリングを行い、文献のペアリング データもふまえると最終的に 14 個のペアにわけ ることができた。本研究のペアリングの結果に隕 石の照射年代、遮蔽効果、微量元素組成などのデ ータを加えることで、より信頼性の高いペアリン グを決定することができると考えられる。この結 果から、落下回数の時間変化をみるには、統計上 100 個以上の隕石試料について落下年代を求める 必要があると考えられる。



図 II-1.²⁶Al、Mg、Ca 含有量に基づく南極 howardite 隕石のペア リング

8 個の南極 howardite 隕石は A、B、C、D に分類できる。



図 II-2. ²⁶A1、Mg、Ca 含有量に基づく南極 eucrite 隕石のペア リング

24 個の南極 eucrite 隕石は A、B に分類できる。A/B は A とも B ともつかないことを示す。



図 II-3. ²⁶Al、Mg、Ca 含有量に基づく南極 diogenite 隕石のペ アリング

15 個の南極 diogenite 隕石は A、B、C に分類できる。A/B は A と も B ともつかないことを示す。

表 II-1. ²⁶Al、Mg、Ca、文献のペアリングに基づく南極 eucrite 隕石のペアリング

PR H	., , , , , ,				
meteorite	²⁶ Al, Ca,	Mineral	⁸¹ Kr age ^{*3}	Lithology*	
name	Mg content ^{*1}	Chemistry ^{*2}	KI age	Linology	
Y-790122	A/B		\triangle	polymict	
Y-790260	A/B	0	\triangle	polymict	
Y-790266	А	0	\triangle	polymict	
Y-791186	A/B		•	monomict	
Y-74159	В	•		polymict	
Y-74450	В	•	▲	polymict	
Y-75011	A/B	•	▲	polymict	
Y-75015	A/B	•		polymict	
Y-790007	В	•		polymict	
Y-790020	В	•	▲	polymict	
Y-793548	В	•		polymict	
Y-792510	A/B		•		
Y-792769	A/B	\$	\bigtriangledown	polymict	
Y-793164	В	\$	\bigtriangledown		
Y-791826	A/B		\diamond		
Y-791960	В		\diamond		
Y-82091	В		\diamond		
Y-793591	A/B				
Y-794002	В				
Y-82066	В				
Y-82082	A/B				
Y-793547	В			polymict	
Y-794043	A/B		0	monomict	
Y-791195	В			cumulate	

This work. ² Takeda (1991). ³ Miura et al. (1993). ⁴ NIPR (1995)

表 II-2. ²⁶Al、Mg、Ca、文献のペアリングに基づく南極 diogenite 隕石のペアリング

Meteorite name	²⁶ Al, Ca, Mg content ^{*1}	Mineral Chemistry	Lithology ^{*4}
Y-791194	A		
Y-791199	A/B	a ^{*2,3}	Α
Y-791000	A/B	a ^{*2,3}	Α
Y-791422	В	a ^{*2,3}	Α
Y-791200	В	a ^{*2,3}	Α
Y-75032	В	a ^{*2,3}	Α
Y-74037	С	b ^{*2}	В
Y-74097	С	b^{*2}	В
Y-74013	С	b ^{*2}	В
Y-74136	С	b ^{*2}	В
Y-692	С	a ^{*2,3}	
Y-74125	С	a ^{*2,3}	
Y-74010	С	a ^{*2,3}	
Y-74011	С	a ^{*2,3}	
Y-74648	С	a ^{*2,3}	
Y-74648	C	a	

^{*1} This work. ^{*2} Takeda (1991). ^{*3} Delaney et al. (1983).

^{*4} NIPR (1995), A: characteristic granoblastic texture; B: characteristic intermediate composition between diogenites and

eucrites.

III. 南極ドーム Fuji 切削氷からの宇宙塵回収

地球外粒子である宇宙塵の起源は、主に彗星や 小惑星と考えられている。その宇宙塵の地球への 降下量は、年間 10⁴~10⁶ トンと言われている (Barker and Anders, 1968)。これだけ大量に降下 している宇宙塵が過去にどのような時間変化を していたかを求めることは太陽系の進化を知る 上では重要なテーマであり、過去に彗星や小惑星 の接近があった時期を知ることができる。ドーム Fuji では、地形上積もった雪が垂直に堆積してい る。そのため、氷床コアの長さから年代を追うこ とが可能である。ここでは、最終目的を達成する ための第一段階として宇宙塵を氷床から回収す ることを目的とした。ドーム Fuji コアは降下量 を求める上で有用な試料であるが、多くの古環境 情報を保持しているため、すべて用いることはで きない。そこで掘削時に同じ深度からかき出され る削りカスの塊である切削氷(深さ 1700m の約 40kg) を用いた。

切削氷には大量の地球起源粒子が含まれている(表Ⅲ-1)。これらと宇宙塵を効率よく分別しながら回収していくための回収法を考案した。

切削氷は国立極地研究所冷凍室(-20℃)で保管 されていた。これを粗く砕き、急激な氷の密度変 化で宇宙塵が壊れないように、立正大学のサンプ ル保管室(室温 3℃)でゆっくり自然融解させた。 融解水を穴径 8.0µm のポリカーボネートフィル ターで吸引ろ過した。この段階で掘削時に混入し た不凍液(酢酸ブチル)は水とともに除去された。 固形物の残ったフィルターを、水の入ったビーカ ーに入れ超音波洗浄器を用いて、固形物をフィル ターから剥離した。固形物をビーカー中でデカン テーションを 60、30、20 秒と3回行い浮遊物(主 に繊維、木屑)を取り除いた。最後に10秒間のデ カンテーションを行い、沈降物と浮遊物をそれぞ れ回収した。宇宙塵は金属鉄を含んでいるため、 沈みやすいと考え沈降物からの回収を第一に試 みた。沈降物を比重3.3のヨウ化メチレンで重液 分離を行った後、磁性による分離(ハンドマグネ ットに着く:有、着かない:無)を行った。

	起源	比重	磁性1)	形状	サイズ	存在比(%)
宇宙塵(石質)	彗星·始原的隕石母天体	~2.2	有	不定形または	/1 mm	<1
	分化した隕石の母天体	~2.1	無?	球粒	NIMM	?
地球物質						
繊維	手袋·衣類	<1.0	無	繊維状	5–20mm	20
木くず・紙片	ダンボール・木箱	0.4-1.1	無	木片・紙切れ	1–15mm	30
スス・炭	発電機	0.4-1.0	無	球粒?不定形	<1mm-20mm	<1
亜鉛メッキ片	掘削ワイヤーのメッキ	7.1	無	薄板状	<5mm	10
鉄粒子	宇宙塵?・掘削機の破片	7.8	有	球粒または	<5mm	10
				薄板状		
砂粒	岩石(鉱物・ガラス)	1.9-2.3	大半は無	不定形?	<1mm	30
		5.2	有(磁鉄鉱)			

表 III - 1. 本研究で回収したドーム Fuji 切削氷中の固体粒子の種類と性質

宇宙塵が集まりやすいフラクションから宇宙塵 と思われる粒子を実体顕微鏡下でハンドピック した。

ハンドピックした粒子を SEM/EDS で形態観察と 定性分析を行った。Fe, Ni, Si, Mg, Sが確認でき た粒子を INAA(機器中性子放射化分析)で親石元 素(Al, Ti, Ca, V, Mg, Cr, Mn, Na)、希土類元素(La, Sm, Eu, Yb, Lu, Sc)、親鉄元素(Ir, Fe, Co, Au)を 分析した。

Au と Ir は宇宙物質であるか否かを判定するの に重要な元素であるが、両方の元素を確認できた 試料がなく、かつ全体的に値が低い傾向となった。 ハンドピックした全ての粒子には SEM/EDS により 掘削ワイヤーのメッキに使われている Zn のピー クが確認できた。Au, Ir はこの Zn による汚染から 来た可能性も考えられる。したがって本研究で回 収・分析された粒子が宇宙塵であるという確証は 得られなかった。

以上、最終目的にはそれぞれ到達しなかったが、 基礎的な情報は得ることができた。今後も続けて いく計画である。 IV. 秩父、荒川上流域の地球化学図

IV-1 立正大学における地球化学図作り

地球化学図は地殻表層における元素の濃度 分布を示すもので、自然環境の化学的バックグラ ウンドの情報を得ることができ、人為的環境変化 を評価する上での指標となる。すなわち、地球化 学図から自然(地質)情報、資源としての情報、 環境汚染情報を得ることができる。

地球化学図の作成には、約1km²に1地点の 河川砂を採取し、種々の化学分析を行い、その分 析結果を元素ごとに地図化していく。

立正大学地球環境科学部宇宙地球化学研究 室では、2000年度から、埼玉県西部に位置する秩 父地方の荒川上流域(図IV-1)における地球化学 図を作成してきた。化学分析法としては蛍光 X 線 分析(XRF)、中性子放射化分析(INAA)、即発 γ 線分析(PGA)、レーザーアブレーション誘導結合 プラズマ質量分析(LA-ICP-MS)で合計 47 元素を 分析している(青木・他 2009)。

ここでは、2007~2009 年度に採取した 189 試 料を INAA で分析した結果を中心に報告する。 IV-2 結果と考察

IV-図2にCrの地球化学図をXRFで得られた MgとNiの地球化学図とともに示した。IV-図3に はAu、As、Sbの地球化学図を示した。これらの 地球化学図には2006年度以前の結果も含めて示 した。

IV-図2でわかるように、これら3元素の分 布は類似している。これら3元素は苦鉄質マグマ に多く含まれている元素で、この地域の地質図 (IV-図1)を詳細に見ると、これら3元素の濃度 が高い場所には苦鉄質溶岩がわずかであるが存

在している。すなわち地質情報を示している。

Au が最も高濃度である地点(図IV-3)は、か つて金が採鉱されていた場所(秩父鉱山)である。 注目すべきは Au の濃度が高いところは As, Sb も 高濃度であることである。これら3元素が高濃度 である地域(秩父鉱山)は花崗岩マグマが貫入し た場所(図IV-1)であり、熱水鉱床として説明で きる。3元素は類似の挙動をとることがわかった。

環境情報として重要な Hg の分析法として INAA が最も優れていると考えられる。Hg はきわ めて揮発性が強い元素で、分析の過程で加熱する と容易に揮発して、少なくとも一部が失われてし まうので、正しい分析値を得ることが困難である。

INAA では原子炉で放射化する時に温度が上 がるが、密封されているので、Hg が揮発して失わ れることはない。INAA 用試料の前処理では加熱を いっさいせず、自然乾燥試料を分析に用いた。本 研究では、Hg を高濃度で含む Allende 隕石粉末を 標準試料とすべく、Hg 標準溶液を用いて値づけを 開始した。残念ながら(?)これまでのところ Hg を含む河川砂はまだ存在していない。

IV-3. 今後の地球化学図作り

立正大学における地球化学図作りは、荒川の 上流から中流域に移動してきている。この化学図 作りは今後も続ける計画である。立正大学が存在 する熊谷までは、まだかなりの距離がある。これ からは人為的な環境情報が得られるようになる かもしれない。人が多く居住する地域の試料採取 は、河川水の臭いが下水的になってきて、汚れた 水の中での試料採取は有難いことではない。



図IV-1. 荒川上流域の地質図と試料採取地点



図IV-3. Au、As、Sb の地球化学図

謝辞

JRR-3M、PN-3 照射、γ線測定にあたって、原 子力機構の鬼澤孝治氏に多大なご協力を頂きま した。放射化された多くの試料のγ線測定にあた っては青山学院大学の永田恭子氏に大変お世話 になりました。本研究全体にわたって、東京大学 開放研究室の方々にお世話になりました。ここに 記してこれらの方々に深く感謝する次第です。

成果の公表

- 新藤智子・福岡孝昭・青木かおり・石本光憲(2008) 「高濃度 Mg、Cr 地点の発見と Pb 人為汚染の可 能性-荒川上流薄川流域の地球化学図」2008 年度日本地球化学会第 55 回年会.
- 新藤智子・福岡孝昭(2007)「荒川上流中津川・ 河原沢川・赤平川流域の地球化学図」2007 年 度日本地球化学会第54回年会.
- 三浦亜由美、宇野友則、福岡孝昭(2008)「ドーム Fuji コア切削氷からの宇宙塵回収」平成20 年度極域気水圏・生物圏合同シンポジウム.
- H. Kusuno, T. Fukuoka, H. Kojima, H. Matsuzaki (2009) "Grouping of Yamato HED meteorites based on ²⁶Al contents." The Thirty-second Symposium on Antarctic Meteorites.
- H. Kusuno, T. Fukuoka, H. Kojima, H. Matsuzaki (2009) "GROUPING OF YAMATO HED METEORITES BASED ON ²⁶A1 CONTENTS AND CHEMICAL COMPOSITIONS." 72nd Annual Meeting of the

Meteoritical Society.

- 福岡孝昭・青木かおり・楠野葉瑠香 (2009)「奥 秩父荒川上流の地球化学図-立正大学での地 球化学図作り」日本惑星科学連合 2009 年大会.
- 福岡孝昭・青木かおり・楠野葉瑠香 (2009)「河 床堆積物の化学分析に基づく地球化学図の作 成マニュアルと今後の展望」立正大学 地球環 境研究、第11号、227-238.
- 楠野葉瑠香、福岡孝昭、松崎浩之、小島秀康
 (2009)「²⁶A1 含有量化学組成に基づいた南極や
 まと HED 隕石のペアリング」第11回日本 AMS シ

JRR-3、PN-1、PN-3、JRR-4、HR、Sパイプ、Tパイプ、放射化分析(宇宙・地球化学分野)

ンポジウム.

楠野葉瑠香、福岡孝昭、松崎浩之、小島秀康

(2009)「²⁶A1 含有量による南極やまと HED 隕石 のペアリング」第11 回日本 AMS シンポジウム.

中性子放射化分析法による隕石中の⁵³Mnの定量(II)

Determination of ⁵³Mn in Meteorites by Neutron Activation Analysis (II) 首都大学東京大学院理工学研究科分子物質化学専攻 大浦泰嗣

1. はじめに

隕石は宇宙空間を飛行している間に宇宙線 の照射を受け,核反応によりさまざまな核種が生 成する.この生成物として,半減期が長い放射性 核種(¹⁰Be,²⁶A1,³⁶C1,⁵³Mn など)や希ガス安定核種 を宇宙線生成核種として隕石中で検出すること が可能である.これらの宇宙線生成核種を利用し て,宇宙線照射年代や,地球に落下した年代を得 ることができる.また,複数の核種の濃度から, その隕石の落下前の大きさや,宇宙線照射環境を 推定することも可能である.

宇宙地球化学などに利用される半減期が 10 万 年から 100 万年オーダーの宇宙線生成放射性核種 の多くは,加速器質量分析 (AMS) 法を用いて定量 されている.国内の AMS 施設では,¹⁰Be,¹⁴C,²⁶A1, ³⁶C1 が測定可能であるが,⁵³Mn は国内では不可能 で,海外においても,⁵³Mn を測定可能な AMS 施設 は非常に限られている.

本研究は,AMS 法で測定できない宇宙線生成放 射性核種や,希ガス以外の宇宙線生成安定核種の 中で,中性子放射化分析法により定量可能な⁵³Mn と⁴⁵Sc に注目した.また,³⁶C1 を用いた研究に関 連して,分析試料の元素組成を中性子放射化分析 法により求めた.

2. マンガン (53 Mn, 55 Mn)

1836年にナミビア共和国で発見された鉄隕石 ギベオンは、総重量が26,000kg以上あり、この 隕石は宇宙空間で大きかったと予想できる.この 隕石中の宇宙線生成核種、¹⁰Be、²⁶A1、³⁶C1ならび に^{3,4}He が系統的に隕石表面から深部まで測定さ れているが、⁵³Mn のデータは少ない.最近、非常 に表面から深いと思われる試料が見つかったが、 高感度である希ガス同位体測定も限界に近く、核 破砕標的である鉄の質量数に近く、より生成率の 高い⁵³Mn の測定に期待がもたれる. そこで,放射化分析法により,これまでの定量 限界より低い極微量⁵³Mn を定量するための準備と して,前採択期間では,⁵³Mn 濃度が 196 dpm/kg から 8.3 dpm/kg までの 3 試料の定量を行った. 今期はより低濃度である 0.03 dpm/kg と予測され る濃度までの試料の分析を試みた.

鉄隕石試料を Mn 担体と C1 担体とともに溶解後, 塩素を AgC1 として分離した.この塩素フラクシ ョンは,加速器質量分析法による³⁶C1 の定量に供 した.塩素を分離した残りの溶液からイソプロピ ルエーテルによる溶媒抽出により鉄を除去した 後,陰イオン交換と陽イオン交換により Mn を精 製した.精製した Mn は A1 箔上に滴下・乾燥し, JRR-3 DR 孔にて中性子を1 運転サイクル照射した. 照射後,陽イオン交換と陰イオン交換によりさら に精製した後, y線を測定した. Mn の化学収率は, y線測定試料を JRR-3 PN1 で 3 分間照射した再放 射化法により求めた.

本定量法は、⁵⁵Mn (n, 2n)⁵⁴Mn 反応の妨害を受け る.そのため、この妨害反応の寄与を小さくする ために、Mn 単体の量を従来の 1/10 である 10 µ g として化学分離を行った.担体量を減らしても収 率良く Mn を分離回収できることは⁵⁴Mn トレーサ ーを用いて予め確認した.

⁵³Mn 濃度が 200 dpm/kg から 0.03dpm/kg である と推定される 6 試料の定量を行ったが,1.1 dpm/kg 以下と推定される 4 試料は化学収率が 100%を大きく越え,定量できなかった.同時に行 った操作ブランクで検出された Mn は 0.04µg で あり,収率が 100%を越えた原因が操作中の汚染で ある可能性は低い.よって,鉄隕石に元々含まれ ていた Mn の影響が考えられる. Mn は地球化学的 親石元素であるため鉄隕石中の濃度は非常に低 いと考えられるが,正確な Mn 濃度はほとんど報 告されていない.最深部試料の ⁵³Mn 定量のために は,さらに Mn 担体量を減らす必要があるため,

JRR-3 DR, JRR-3 HR, JRR-3 PN1, JRR-3 PN3, JRR-4 Tパイプ, 放射化分析(宇宙化学的試料)

鉄隕石中に含まれている Mn 濃度を正確に知る必要がある.そこで,極微量⁵³Mnの正確な定量のために,鉄隕石中の Mn 濃度定量を開始した.

放射化分析法を含め機器分析法では,大量の鉄 マトリックスが極微量 Mn の定量を妨害するため, あらかじめ試料から Mn を定量的に分離する必要 がある.⁵³Mn 定量のための化学分離操作法は, Mn の化学収率が常に100%では無かったため,定量的 に,かつ,操作中の Mn 汚染をできる限り小さく する事ができる新たな化学分離操作法を,藤本ら ¹⁾の方法を参考にして放射性トレーサ(⁵⁴Mn,⁵¹Cr, ⁵⁸Co)を用いて検討した.その結果,次の操作方法 とした.

試料をフッ酸に溶解後,2M HF 溶液として陽イオン交換樹脂カラム(8mL)に通す[鉄は吸着せず,Mn,Co,Ni は吸着する].水を流してカラム中のHFを流出させたのち,8M HC1 24mL でMn を溶離する[CoとNi も溶離される].このMn フラクションを蒸発乾固後,2-プロパノール-塩酸(1:2)混合溶液12mL に溶解し,陰イオン交換樹脂カラム(8mL)に通す[Ni は吸着しない].8M HC1 24mL でMn を溶利する[Co は溶離されない].

この方法を鉄隕石模擬試料(Fe+Ni+Co)に対し て3回行った時のMn等の回収率を表1に示す.

	Mn^{*1}	Co^{*1}	Cr^{*1}	Fe^{*2}	Ni*2	
1	97	<0.1	<6.1	10. 5×10^{-5}	11	
2	103	<1.2	<5.5	9.9 $\times 10^{-5}$	32	
3	99	<1.2	<4.7	21. 6×10^{-5}	15	

表1 回収率[%]

*1 放射性トレーサによる測定

*2 ICP 発光分析による測定

3回の実験で常にMnを定量的に回収できたととも に、Feをほとんど除去できたが、数 10%の Ni を 除去できなかった.分離した Mn は INAA (55 Mn(n, γ) 56 Mn)により定量することを計画してい る. 56 Fe(n, p) 56 Mnの妨害を低く抑えるため、Cd 比 の高い JRR-3 PN3 での照射が望ましい. PN3 で 5 分間照射すると、Mnの感度は 194 cps/ μ gMn、鉄 の妨害反応は最大で 2.0 cps/mgFe であった. Mn 濃度が 1ppb である鉄隕石を 1g 用いた時, この Fe の除去率で, JRR-3 PN3 で照射すると, Fe の妨害 は 1%程度となり, 十分 Mn を定量できるレベルま で Fe を除去できたと考えられる. Ni の除去が不 十分であったが, INAA では深刻な妨害にはならな いと予測される.

今後は, INAA において妨害する可能性のある他 の微量元素の除去率,操作ブランク,中性子照射 時の試料包装材のブランクを調べ, Mn の定量限界 を調べていく.

3. スカンジウム(⁴⁵Sc)

鉄隕石ギベオンは,現在までに,400 km にもお よぶ広範な地域から総計 21 トンの破片が見つか っている.本田らは、ギベオン隕石の破片を多数 収集し,希ガス同位体や¹⁰Be などの宇宙線生成核 種濃度の系統性を調べた.その結果,希ガスを用 いた宇宙線照射年代により,破片を2グループに 分類できることがわかった.2 つの異なる照射年 代が得られる原因として, i)多段階照射を経験し た, ii)大気中の飛行時間が長かったため希ガス の一部が揮発した,の2つが考えられる.原因 ii) の希ガスの揮発の有無を調べるには、揮発しにく い宇宙線生成安定核種を調べてみればよい. 一般 に,石質隕石中の希ガス同位体以外の宇宙線生成 起源の安定核種は検出が困難である.しかし,鉄 隕石では,親石元素存在度が非常に小さいため, これらの同位体が宇宙線起源として検出されて いる. その中で、⁴⁵Sc は Wänke により初めて定量 され,その濃度は He 濃度とよい相関があること が報告されている. そこで, ギベオン隕石中の 45Sc 濃度を調べた.

ギベオン隕石の 8 個の破片(1~2g)の表面を希 硝酸で洗浄後,JRR-4 TB パイプにて 1 時間,また は、JRR-3 HR-1 孔にて 2 時間の中性子照射を行っ た.照射後,地球起源の Sc を十分除去するため に、さらに希硝酸で表面を洗浄した.スカンジウ ム担体とともに希硝酸で試料を溶解後,4M 塩酸溶 液とし、メチルイソブチルケトンにより鉄を溶媒 抽出により除去した.除去しきれなかった鉄をア スコルビン酸で Fe²⁺に還元後,TRU 樹脂(6 mL)を 用いた抽出クロマトグラム(4M HC1 で吸着,1M HC1 で溶離)により Sc を分離した.酒石酸スカンジウ ムとしてガンマ線を測定後,重量法により化学収 率を求めた. なお,TRU 樹脂を用いた抽出クロマ トグラムでの元素の挙動は,予め放射性トレーサ を用いて調べた.図1に示す通り,抽出クロマト グラムにより,⁴⁶Sc のγ線測定を妨害すると考え られる Fe(II), Co, Ir から Sc を十分分離できる ことがわかる.



図1 Sc, Mn, Fe(II), Co, Irの塩酸系での抽出クロマ トグラム溶出挙動.

本研究で、0.0064 ppb~0.11 ppb の ⁴⁵Sc 濃度を 得た.図 2 に ⁴He 濃度と ⁴⁵Sc 濃度の相関を, Honda at al.²⁾による 1 つのギベオン隕石とギベオン以 外の鉄隕石によるデータとともにに示した.本研 究では、異なる照射年代を示すギベオン隕石の破 片を用いた.図 2 で G1 と示した 2 つは 3×10⁸年



図2 鉄隕石での⁴He と⁴⁵Sc 濃度の相関

の照射年代を示す試料で,その他はG1よりも1/20 程度短い年代を示す試料(G2とする)である.⁴⁵Sc と⁴Heの相関において,G1とG2に系統的な差は 見られず,G1とG2ともにギベオン以外の他の鉄 隕石で見られる相関とよく一致した.ギベオン隕 石に観測される照射年度の違いは少なくとも希 ガスの損失によるものではないと結論できる.

4. 塩素 (³⁶C1)

宇宙線生成核種の1つである³⁶C1(半減期30万 年)は、金属相中では主にFeやNiの核破砕反応に よって生成され、特に南極隕石の落下年代測定に 用いられている.また、ケイ酸塩相中ではFeとNi のほかにもKやCaなどの核破砕反応や、³⁵C1の中 性子捕獲反応によっても生成される.陽子による 核破砕反応の³⁶C1生成励起関数は標的元素ごとに 系統的に変化しているため、(n, γ)反応も含め て隕石中での各元素からの³⁶C1生成率を求めるこ とで、宇宙線照射環境について深く議論できると 考えられる.そこで各標的元素ごとの³⁶C1生成率 を求めた.

Gold Basin隕石を2断片と、Gao隕石1断片を砕いて粉末状にし、磁石でケイ酸塩相と金属相に分離した.得られたケイ酸塩相はさらに硝酸で処理することにより酸可溶相と不溶相に分けて、各試料で6つの相を得た.これらの³⁶C1濃度を筑波大学タンデム型加速器を用いた加速器質量分析法により定量した.また、標的元素濃度を中性子放射化分析法(JRR-3 PN3 10秒ならびにJRR-3 HR孔 10分)と光量子放射化分析法により定量した.

どの隕石断片でも、ケイ酸塩の硝酸可溶相で ³⁶C1濃度が最も高かった.Welten et al.³⁾は、Gold Basin隕石15断片中の宇宙線生成核種濃度を報告 しているが、今回定量した³⁶C1 濃度はそれらと同 様の傾向を示した.Welten et al.はモデル計算 も用いて、核破砕反応と中性子捕獲反応からの 寄与をそれぞれ推定したが、本研究では³⁶C1が寄 与の大きなC1、(K + Ca)、(Fe + Ni)の元素群か らのみ生成されると仮定して、実験値のみから生 成率を推定した.得られた³⁶C1生成率は、Welten et al.による核破砕反応と中性子捕獲反応の相関と ほぼ一致した.よって、本法による生成率の推定 値は妥当であると考えられる. (n, γ)による寄 与が系統的に少し高くなっている様でもあるが、 本法により得られる³⁶C1生成率の値は、C1 濃度に 大きく依存するので、より正確なC1濃度を求める 必要がある.今後、Gold Basin隕石の新たな2断 片に対して同様に³⁶C1生成率を求め、照射環境の 推定を試みていく.

参考文献

 藤本・志村,分析化学 50,175-182 (2001).
 M. Honda et al., Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites 1, 197 (1988).

3. K.C.Welten et al., Meteor. Planet. Sci. 38, 157-173 (2003).

成果の公表

・石質隕石中の³⁶C1 生成率:大浦泰嗣,山崎俊 輔,橋詰二三雄,海老原充,戸崎裕貴,笹公和, 長島泰夫,高橋努,松四雄騎,玉理美智子,末木 敬介,松村宏,別所光太郎,三浦太一,第51回 放射化学討論会(2007)

• Cosmogenic Histries in Gibeon and Campo Del Cielo Iron Meteorites : M. Honda, K. Nagao, K. Bajo, H. Nagai, Y. Oura, K. Nishiizumi, 71st Annual Meetings of the Meteoritical Society(2008)

・鉄隕石中の宇宙線生成核種⁴⁵Sc:大浦泰嗣,本 田雅健,海老原充,2009年日本地球化学会年会 (2009)

・石質隕石中の³⁶C1 生成率(II):浜中芳文,大浦 泰嗣,海老原充,笹公和,長島泰夫,高橋努,戸 崎裕貴,松四雄騎,玉理美智子,天野孝洋,末木 啓介,別所光太郎,木下哲一,2009 日本放射化学 会年会・第53 回放射化学討論会(2009).

• Cosmogenic ⁴⁵Sc in Gibeon Iron Meteorite by Radioanalytical Neutron Activation Analysis : Y. Oura, M. Honda, M. Ebihara, Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry 2009 (2009).

• Irradiation Histories of IronMeteorites: M.

Honda, H. Nagai, K. Nagao, K. Bajo, N. Takaoka, Y. Oura, and K. Nishiizum, Journal of the Physical Society of Japan 78, Suppl. A, 12-17 (2009).

地圏環境における元素分布・循環の研究(IV) —同位体希釈放射化分析による白金族元素とレニウムの高確度定量—

武田匡樹 (TAKEDA Masaki)¹⁾・田中 剛(TANAKA Tsuyoshi)¹⁾・南 雅代(MINAMI Masayo)¹⁾・ 浅原良浩(ASAHARA Yoshihiro)¹⁾・鈴木和博(SUZUKI Kazuhiro)¹⁾・林 和樹(HAYASHI Kazuki) ¹⁾・田中浩史(TANAKA Hiroshi)¹⁾

1) 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻, 464-8601 名古屋市千種区不老町 Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

Abstract

Iridium and osmium in several rock reference materials (peridotite (JP-1), basalt (JB-1b, JB-2 and JB-3), andesite (JA-1 and JA-2), granite (JG-1a, JG-2 and JG-3)) and in some igneous rocks were analyzed with newly developed isotope diluted neutron activation analysis (ID-NAA). The ID-NAA was combined with isotope dilution method, NiS-fire assay procedure and traditional NAA. A total procedural blank for iridium was 0.0150 ± 0.0005 ng and for osmium was less than 1.0 ng. Various amounts of enriched ¹⁹³Ir and ¹⁸⁴Os isotopes were spiked in a peridotite JP-1. The obtained results agreed well with each other and with the values of previous works (Ir: 2.97±0.28ppb, 1 σ , n=4, Os: 4.07±0.45ppb, 1 σ , n=4). In the NiS-fire assay step it was concluded that natural Ir and Os had been experienced isotopic equilibrium with spiked enriched isotope. Then the ID-NAA was useful for determination of trace iridium and osmium in crustal rocks. 19 crustal rocks including 5 intermediate to felsic rock reference samples were determined for their iridium and osmium abundances.

JRR-3, JRR-4, Sパイプ, Tパイプ, 気送管, 放射化分析(環境試料, 岩石試料, 白金族元素, イリジウム, オスミウム)

1. はじめに

白金族元素(Ir, Os, Ru, Rh, Pd,)は希土類元 素やCs、Ba など地殻に濃集しやすい親石元 素の対極にある親鉄元素として核やマント ルの形成過程などの地球化学的研究におい て非常に重要である。しかし白金族元素は 隕石やマントル物質などへの応用例は多い ものの含有量が少ない地殻物質へ応用した 研究はほとんどない。白金族元素の定量法 には INAA、RNAA、ID-ICPMS などがよく用い られており、特に peridotite のようなマン トル起源物質は同手法でよく測定されてお り、3 つの定量法間での Ir、0s 濃度の測定 値もほぼ一致した結果が得られている (e.g. Ebihara 1994 Shinotsuka et al 2003, Shirai et al 2003, Meisei et al 2004) 一方地殻物質である basalt や granite では 主に RNAA によって、いくらかの岩石標準試 料で PGEs の定量が行われている。RNAA は通 常の INAA よりも長時間中性子照射し、その 後のいくつかの化学分離を経ることにより、 目的元素の分析感度は非常に高いという長 所をもつ。しかし、長時間照射をすること により、目的としない元素からの強い放射 線による被爆というリスクがかなり高い点、 煩雑な化学分離が要求される点が短所とし てあげられる。また、地殻物質のように比 較的不均質性の高い物質の全岩濃度を代表 するには、どうしても、数十~100g 程度の 岩石試料を用いなければならない。しかし 伝統的に行われてきた定量法では上記の条 件を満たす定量は困難であった。このよう なことから、地殻物質中の白金族元素の定 量に関して、安全性と簡便さを兼ね備えた、 高確度・高精度な定量法が望まれていた。 本研究では新しく、伝統的な INAA と同位体 希釈法を組み合わせた、同位体希釈中性子 放射化分析法(isotope diluted neutron activation analysis)を開発し地殻物質中

の Ir、Os の定量を試みた。伝統的な INAA(Rovert et al 1971, McDonald et al 1994)では NiS-fire assay を用いることで 使用できる岩石試料を数十 g~100g と大き くすることができる。PGEs の濃縮法である 古典的 NiS-fire assay では常に、定量的な PGEs の回収率が必要とされるが、本定量法 ではこの濃縮段階に白金族元素の濃縮同位 体を添加し同位体希釈法を用いることで、 回収率を補正することが可能となった。同 位体希釈中性子放射化分析法では 1) 岩石 試料を一度に数十~100g 程度用いることが できる、2)RNAA のような長時間の中性子照 射後の放射線被爆のリスクが低い、3)RNAA や ICP-MS で行われるような複雑な化学分離 を必要としない、という利点を兼ね備えて いることになる。本研究では fire-assay 時 に濃縮同位体を添加することでその後の化 学操作を通常の INAA に準ずる同位体希釈中 性子放射化分析法を確立し、地殻物質中に 偏在する極微量なの Ir、0s の高確度定量を 試みた。本手法で最も重要なのは、試料中 の白金族元素が添加した濃縮同位体と fire assay の溶融時に同位体平衡を経験するか ということである。本研究では異なった試 料/スパイク比に調製した岩石標準試料を 繰り返し測定し、それぞれで Ir,0s 濃度の 同一の定量結果を得ることで同位体平衡の 有無を確認した。また19の地殻物質につい て Ir の濃度と一部の試料において 0s の濃 度の定量に成功した。

2. 分析法

2-1 同位体希釈中性子放射化分析法の原 理

Masumoto(1982)では光量子放射化分析法を 用い、2種のSr安定同位体を放射化しこれ

らの放射能強度比と比較標準物質の放射能 強度比との比をとることにより、Sr の定量 を行った。本手法は Tanaka et al (2002) に よる白金族元素に対する ID-NAA に基づく。 天然試料量/スパイク比を変えた比較標準 物質 4~5 試料を未知 sample と同時に照射 することで、標的とする二つの放射性同位 体の放射能強度比と W_{nat}/W_{sp}(W_{nat}:天然試料 量 W_{sn}:添加 spike 量)とをプロットしキャ リブレーションカーブを作成した。このカ ーブをもとに、試料の白金族元素含有量を 算出した。しかし、二つの放射性同位体が もつ半減期は核種によって異なるため、同 じ試料であっても時間と共にその比は変化 してしまう。つまり各比較標準試料に対し ある時間での放射能強度比を用いなければ ならないため、時間補正した値が必要とな る。本手法では初生放射能強度比、つまり 比較標準試料が中性子照射された直後の放 射能強度比を用いた。初生強度比と W_{nat}/W_{sp} は以下の関係にある。

 $\frac{\dot{A}}{B} = \frac{(W_{nat}/W_{sp}) \times (Atw_{sp}/Atw_{nat}) \times Ab_{Anat} + Ab_{A.sp}}{(W_{nat}/W_{sp}) \times (Atw_{sp}/Atw_{nat}) \times Ab_{B.nat} + Ab_{B.sp}} \times C$ $\cdot \cdot \cdot (1)$

$$C = \frac{E_{\alpha}I_{R,\alpha}}{E_{\beta}I_{R,\beta}} \times \frac{\sigma_{A}\lambda_{B}}{\sigma_{B}\lambda_{A}} \times \frac{(1 - e^{-\lambda_{A}\cdot t})}{(1 - e^{-\lambda_{B}\cdot t})} \quad \cdot \quad \cdot \quad (2)$$

(1) 式において、A', B' は初生放射能強 度を表す。 W_{nat} , W_{sp} , は天然試料量およびスパ イク添加量を、Atw_{nat}, Atw_{sp}は natural、spike の原子量を示す。 Ab_A , Ab_B は放射化される二 つの同位体 A, B の同位体組成を示す。(2) 式において E は Ge 検出器の検出効率、 I_R は γ 線放出率、 σ は核反応断面積、 λ は壞変 定数、t は中性子照射時間を表すが試料と標 準試料を同時に照射することでキャンセル される。

2-2 NiS-fire assay

基本的な手法は Robert et al(1971)、およ び McDonald et al (1994)に従った。Powder 状の岩石試料 20~50g に対して Na₂CO₃、 Na₂B₄O₇をそれぞれ 30、60g 用いた。S と Ni はそれぞれ 1.0 および 2.0g 用いた。Ni 試薬 中には不純物として Ir や 0s が入っている 可能性が報告されているため、試薬の Blank 値を低くする意味でもSとNiの量は出来る だけ少なくした。本手法では fire assay 時 に Ir および 0s の濃縮同位体も同時に添加 している。これら濃縮同位体はまず 2cm× $2cm 程のカバーガラス状に数 <math>\mu \sim$ 数 $+ \mu 1 \delta$ ピペッティングした後、60℃で乾燥させる。 乾燥後はカバーガラスごと上記の試料、試 薬とともに素焼きの磁性るつぼに入れられ る。溶融時間は Li and Ebihara (2002) に従 い、850℃で 30 分溶融した後、1000℃で 90 分溶融した。坩堝を冷やした後坩堝を破壊 し、底部に生成された NiS bead を回収した。 加えられたNiとSに対するNiSの回収率は 約80%程度であった。

回収された NiS bead は細かく砕かれた後、 120℃下、200~300ml の 12N HCl で溶解させ た。その後 PTFE membrane filter で濾過し た。濾過後 HF、蒸留水の順に流し、トラッ プされた残さを濾紙ごと回収した。回収さ れた濾紙は乾燥させた後石英管に入れ封入 し、中性子照射を行った。

2-3 中性子照射

中性子照射は日本原子力研究開発機構 (JAEA)の原子炉、JRR-3のHR-1、HR-2およ びJRR-4のSパイプで行った。各原子炉の thermal neutron flux はそれぞれ 9.6×10²³ (n/cm²・s)、4.0×10²³ (n/cm²・s)である。 照射時間は両原子炉ともに 6 時間である。 冷却時間が4日の場合は名古屋大学 RI セン ターでγ線測定を行い、冷却時間が1日の 場合は日本原子力研究開発機構でγ線測定 を行った。測定した各放射性核種の核デー タを Table1. に示す。

Table 1 Summary of nuclear data for Ir and Os

Element	Reaction	Cross section, barns	Half-life	Energy, keV
Iridium	191 Ir(n, γ) 192 Ir	300	74.4d	316.5
	¹⁹³ Ir(n, y) ¹⁹⁴ Ir	112.5	19.7h	328.0
Osmium	¹²⁴ Os(n, y) ¹²⁵ Os	<200	93.6d	645.8
	191Os(n, y)192Os	6	14.6d	129.4

2-4 試薬

2-4-1 標準試薬

Ir、Os ともに Johnson Matthey company の plasma standard solutionSpecpure^R を使用 した。また PGEs multi elemental standard として Johnson Matthey company の Precious metals plasma standard solution を使用した (PGEs の濃度はそれぞれ 100 μ g/ml)。

Ir の濃縮同位体として¹⁹³Ir(94.7%)濃縮同 位体を、0s の濃縮同位体として¹⁸⁴Os(5.45%) 濃縮同位体を使用した。

2-4-2 キャリブレーション試薬

calibration 試薬は Ir に関しては測定試料 中の含有量によって Ir の多い試料用の pattern1 と Ir の少ない試料用の pattern2 の2種類をそれぞれ 4~6 試料調製し、0s に 関しては1種類、6 試料調製した。それぞれ の元素についての natural standard と spike solution の混合比を Table. 2 に示す。

Table 2 W, W, ratio of calibration reagents for Ir and Os

Ir			1	2	3	۲	5	6
	mixture 1'	W,(µg)	13.5	13.5	13.5	6.8	6.8	6.8
		W.(µg)	2.0	4.0	8.0	6.0	9.0	15.0
		W./W,	0.1	0.3	0.6	0.9	1.3	2.2
	mixture 2'	W,(µg)	36.8	36.8	36.8	36.8		
		W.(µg)	0.4	0.8	1.5	4.0		
		W./W,	0.01	0.02	0.04	0.11		
Os			1	2	3	۵	5	6
		W,(µg)	1.4	1.4	0.7	0.7	0.7	0.7
		W.(µg)	5.0	10.0	10.0	20.0	40.0	80.0
		W./W,	3.7	7.4	14.7	29.4	58.8	117.6

石英管にSiO₂を入れ、まずIr calibration standardをSiO₂にしみ込ませ、80℃で乾燥 させる。その後H₂SO₃をしみ込ませる。これ は次に入れるOsがOsO₄に酸化しやすく、ま たこのOsO₄が揮発しやすいため、石英管内 を還元状態するためである。H₂SO₃を乾燥後、 Os calibration standard、PGEs standard をしみ込ませ、60℃で乾燥させる。再びH₂SO₃ をしみ込ませ、還元状態にしたのち、乾燥 後直ちに石英管を封入する。

3 結果·考察

3-1 ブランク

Blank 試料を調製するにあたり、岩石試料を 用いることができない。一方、シリカ成分 (Si0₂)がないと溶融の際に坩堝が浸食され てしまうため fire assay がうまくいかない。 よって岩石試料の代わりに純 Si0₂ 試薬を加 えた。Blank 試料は4 試料準備し、それぞれ でSi0₂の量のみ 20g から 5g ずつ変化させた。 γ 線測定までの実験の流れは岩石試料測定 時のものに準ずる。その結果 Si0₂ の量と Blank 値との相関は見られなかったため、4 試料の結果の平均値を本手法での blank 値 とした。その結果、Ir は 0.015±0.0005 ng(n=4, 1 σ)となった。

3-2 キャリブレーションカーブ

Ir、0s それぞれのキャリブレーションカー ブをFig. 1、Fig. 2に示す。キャリブレー ションカーブは元素ごとに、また使用する 濃縮同位体の同位体組成によってその形状 が変化する。



Fig. 1 Typical calibration curve for iridium.



Fig. 2 Typical calibration curve for osmium

3-3 標準岩石試料の繰り返し測定

3-3-1 peridotite(JP-1)

測定には北海道幌満のかんらん岩(ダナイ ト) 試料を 20g 用いた。本測定では 1)本定 量法での繰り返し精度を議論する 2)濃縮同 位体の添加量を複数試料で変えることで fire assay 時の同位体平衡の達成度合を議 論することを目的とした。そのため 4 試料 の繰り返し測定を行った。Ir、Os の測定結 果をFig. 3, Fig. 4, Table 4, Table 5 に 示す。Ir、Os 共に ICP-MS での reference と ほぼ一致しており、繰り返し測定による試 料間のばらつきも同程度であることが分か る。さらに一度に使用した試料の量が他の reference では数g程度に対し、本手法では 20g 用いていることから、本手法による値が 全岩濃度としてより確度が高いと考えられ る。

また natural PGEs/spiked PGEs の量比を変 化させても、各試料間でほぼ同程度の値が 得られていることから、fire assay の段階 で添加した濃縮同位体と岩石中の元素とが 溶融の際に同位体平衡を経験していること が明らかになった。



Figure 3

Analytical results of Ir concentration and reference data for JP-1. Solid circles indicate four repetitions performed in this work. Large solid *circle* indicates average of the four repetitions. 0pen triangle, solid triangle, open square, solid square, and open diamond indicate data of References 1, 2, 3, 4, and 5, respectively.



Figure 4

Analytical results of Os concentration and reference data for JP-1. Solid indicate circles four repetitions performed in this works. Large solid circle indicates average of the four repetitions. 0pen triangle, solid triangle, open square, solid square, and open diamond indicate data of References 1, 2, 3, 4, and 5, respectively.

3-3-2 Basalt(JB-1b)

測定には長崎県佐世保の玄武岩試料 (JB-1b)を50g用いた。5 試料の繰り返し 測定を行った。Ir の測定結果を Fig. 5, Table 5 に示す。



Figure 5 Analytical results of Ir concentration

for JB-1b and reference data for JB-1b and BCR-1. Solid circles indicate five repetitions performed in this work. Large solid circle indicates average of the five repetitions. Open triangle, solid triangle, and open square indicate data of References 13 and 14 for JB-1a and 15 for JB-1, respectively. Solid square, open diamond, solid diamond and x point indicate References 16, 17, 18, and 19, respectively.

Ir 濃度はかなりばらつきがあった。USGS 発 行の玄武岩の岩石標準試料 BCR-1 について は RNAA によって多くのグループが Ir 濃度 を定量している。Oddone et al (1990) では4 回の繰り返し測定において Ir 濃度が 0.0056 ±0.0007Ir と高精度、高確度で測定されて いる。また彼らは使用した岩石試料の量が 500mg と非常に少ないのにも関わらず試料 間のばらつきが非常に少ない。本研究では 彼らの手法に比べて 100 倍の量の岩石試料 を用いたのにも関わらず Ir 濃度の試料間の ばらつきが非常に大きかった。BCR は洪水玄 武岩といわれ、大量の玄武岩質溶岩が流れ 出して生じた玄武岩であり、その玄武岩質 溶岩の粘性は普通の玄武岩に比べ、極めて 低い。また RCR-1 の調製においてふるいを かけ、粒径がある程度そろえられているこ とからも他の玄武岩に比べ、元素の均質度 は高いと考えられる。JB-1bの Ir 濃度のば らつきの原因として1)Ir は少数の硫化鉱物 に濃集しているため不均質性が高い、 2)fire assay の溶融状態は岩石によって異 なり、JP-1 の条件と同じ条件では溶融がう まくいかないという2点が考えられる。

3-3-3 granite (JG-1a, JG-3)

測定には群馬県沢入(JG-1a)、島根県三刀屋

(JG-3)の花崗閃緑岩を 50g 用いた。それぞ れ 5 試料の繰り返し測定を行った。Ir の測 定結果を Fig. 6, Table 6 に示す。 見ることができることから、RNAA の測定結 果と同程度の結果得られたことが本手法に おいて明らかになった。



Figure 6

Analytical results of Ir concentration for JG-1a and JG-3 and reference data for JG-1a, JG-3, G-1 and G-2. Solid circles indicate four repetitions performed in this works for JG-1a. Large solid circle indicates average of the four repetitions. Solid triangles indicate four repetitions for JG-3. Large solid triangle indicates average of the four repetitions. a, b, and c indicate data of References 13, 14, and 20, respectively, for JG-1a. d and e indicate data of References 13 and 14, respectively, for JG-3. f and g indicate data of References 21 and 17, respectively, for G-1. h, i, and j indicate data of References 22, 21, and 17, respectively, for G-2.

JG-1a、JG-3 共に reference となる値がほと んど存在しない。Arai et al (1988)、Kimura and Arai (1989) 、 Plessen and Erzinger (1999)のデータがあるのみである。 また彼らは繰り返し測定を行っていないた め、本研究の繰り返し測定による平均値を そのまま比較することができないが、 M. Oddone et al (1985)のUSGS, G-1のgranite のデータと比較すると繰り返し測定による ばらつきが JG-1a に関してはほぼ同程度と

		conc(ppb, 1o)	number of analysis	analytical method	reference
JP-1	This work	2.97±0.28	4		
	previous works				
JP-1	prev. 1	4.07±0.13	1	RNAA	1
	prev. 2	2.73-6.10	2	RNAA	2
	prev. 3	3.40±0.32	3	Te coprecipitation-fire assay, ICP-MS	3
	prev. 4	3.31±0.22	5	fire assay, ICP-MS	4
	prev. 5	2.47±0.20	8	ID-ICPMS	5

Table 3 Analytical results of Ir concentration and reference data for JP-1

Table 4 Analytical results of Os concentration and reference data for JP-1

		conc(ppb, 1o)	number of analysis	analytical method	reference
JP-1	This work	4.07±0.45	4		
	previous works				
JP-1	prev. 1	12.8±0.80	1	RNAA	1
	prev. 2	4-10	2	RNAA	2
	prev. 3	3.44±0.52	3	Te coprecipitation-fire assay, ICP-MS	3
	prev. 4	4.01±0.50	5	fire assay, ICP-MS	4
	prev. 5	3.78±0.72	8	ID-ICPMS	5

		conc(ppt, 1s)	number of analysis	analytical method	sample massive	reference
JB-1b	This work	53.6±39.2	5		50g	
	previous works					
JB-1	prev. 1	1-20	n.d.		n.d.	13
JB-1a	prev. 2	18.2	n.d.	RNAA	n.d.	14
	prev. 3	28	n.d.	RNAA	n.d.	15
BCR-1	prev. 4	35±10	1	RNAA	200mg	16
	prev. 5	5.3±0.6	3<	RNAA	300mg∽2g	17
	prev. 6	3	1	RNAA	200mg	18
	prev. 7	5.6±0.7	4	RNAA	500mg	19

Table 5 Analy	ytical results of I	r concentration for .	JB-1b and reference	data for JB-1, JB-	-1a and BCR-1
---------------	---------------------	-----------------------	---------------------	--------------------	---------------

n.d. means no data

Table 6 Analytical results of Ir concentration for JG-1a and JG-3, and reference data for JG-1a, JG-3, G-1 and G-2

		conc(ppt, 16)	number of analysis	analytical method	sample massive	reference
JG-1a	This work	7.3±3.9	5		50g	
JG-3	This work	13.3±2.3	5		50g	
	previous works					
JG-1a	prev. 1	2200	n.d	RNAA	n.d.	13
	prev. 2	3100	n.d	RNAA	n,d,	14
	prev. 3	<50	n.d.		n.d.	20
JG-3	prev. 4	1.2	n.d	RNAA	n.d	13
	prev. 5	2	n.d.	RNAA	n.d.	14
G-1	prev. 6	8-44	n.d.	n.d.	n.d.	21
	prev. 7	9±1	<3	RNAA	300mg∽2g	17
G-2	prev. 8	70	1	n.d.	n,d.	22
	prev. 9	2-120	n.d.	n.d.	n.d.	21
	prev. 10	68±5	<3	RNAA	300mg∽2g	17

n.d. means no data

3-4 さまざまな地殻物質への応用

3-4-1 分析試料

使用した地殻物質は以下のとおりである。 玄武岩として、伊豆大島の tholeiitic basalt (JB-2)、山梨県鳴沢村、秋田県森吉 山のhigh alumina basalt(JB-3, 990929R1)、 秋田県男鹿半島寒風山の alkaline basalt (971111KA1)を用いた。花崗岩として、岐 阜県苗木の biotite granite (JG-2)、愛知 県岡崎の biotite granite (Bu94052603)、 biotite-muscovite granite (94052601A, 94052601B) muscovite-biotite granite (94052605), 岩手県釜石の granodiorite (kurihashi)、 オーストラリア南東部の S-type granite (MA88032514, MA88032503), I-type granite (MA88032509, MA88032512)、安山岩として、 神奈川県箱根山の basaltic andesite (JA-1a)、香川県坂出の olivine andesite (JA-2)、長野県蓼科山のbasaltic and esite (97072402)、長野県御岳山の andesite (T95071101)、長野県八ヶ岳の andesite (970724003) を用いた。JB-2、JA-2、JG-2 に関しては岩石粉末試料として 20g 用い、 残りの岩石試料についてはそれぞれ粉末試 料 50g ずつを用いた。

3-4-2 Ir の測定結果

測定結果をFig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Table 7 に示した。全体的に、玄武岩の Ir 濃度は 安山岩や花崗岩に比べ、数十 ppt 程度と高 いということが分かる。これは繰り返し測 定を行った、JB-1a の Ir 濃度が 53.6± 39.2(n=5, 1 σ) と高かったこととよく一致 している。また安山岩の Ir 濃度は低く花崗 岩の Ir 濃度とほぼ同じ値を示した。S-type 花崗岩と I-type 花崗岩において Ir 濃度に 若干の差異は見られるが、花崗岩の繰り返 し精度から考えると、両者で特に差異はな い と 見 る の が 妥 当 で あ る 。



Figure 7

Analytical results of Ir concentration for several basalts including JB-1b. The light and dark gray bars are the distribution of Ir concentration in andesite and granite, which are shown in Figures 8 and 9, respectively.



Figure 8

Analytical results of Ir concentration for several andesites. The light and dark gray bars are the distribution of Ir concentration in basalt and granite, which are shown in Figures 7 and 9, respectively.



Figure 9

Analytical results of Ir concentration for several granites. The light and dark gray bars are the distribution of Ir concentration in basalt and andesite, which are shown in Figures 7 and 8, respectively. JG-1a and JG-3 were measured repeatedly in this work.

先に示した JG-1a、JG-3 の定量結果と JG-2 の定量結果を比較すると、JG-2 < JG-1a < JG-3 の順で Ir 濃度に差異が見られる。Ir と同じ親鉄元素である Ni、Cr との相関図を Fig. 10, Fig. 11 に示す。Ni および Cr の 濃度は日本地質調査所岩石標準試料データ ベースから引用した。Fig. 10, Fig 11 に示 されるように Ir 濃度は Ni、Cr 濃度と正の 相関を示すことがわかる。このことから本 源マグマからの Ir の分配は JG-1a、JG-2、 JG-3 では同程度であることがわかる。

愛知県の武節花崗岩の4試料は Ir 濃度が顕 著に高く、玄武岩と同程度の Ir 濃度を示し た。これは他の花崗岩では見られず、武節 花崗岩にのみ見られた。Matsumura(1995)に よる武節花崗岩の SiO₂, Mg, Ni, Cr, Fe 濃度の 測定結果と岩石標準試料の JG-1, JG-2, JG-3 のこれらの元素濃度を Table 8 に示した。 Ir の含有量がマグマの分化の違いによって 依存するもので Cr、Ni、Fe に代表される親 鉄元素の含有量と関連があると考えると、 武節花崗岩4試料の親鉄元素の濃度は他の3 種の岩石標準試料のものより、遥かに高い ことが期待される。しかし、Table 8 で示す 通り、武節花崗岩の親鉄元素の濃度は多少 の差異は見られるものの、今回の測定結果 が示すような Ir の高濃集を説明する程度の ものではないことが分かる。この結果から 武節花崗岩は他の花崗岩とは異なる起源を もつことが示唆される。例えば、マントル に高濃度に濃集する白金族元素がマグマに よって運ばれる際に、何らかの理由により 結晶分化作用によってかんらん岩やはんれ い岩などに分配されずにそのまま地殻表面 まで上昇してくる可能性を考えると、本研 究の結果のように Ir の高濃集がおこること も考えられる。また、Palme and Wlozka(1976) では白金族元素が C3V chondritic meteorites 中の refractory inclusion 中の金属、硫黄相中に極端に富む ことが報告されている。もしこのような inclusion がそのままの状態でマントル中 に存在するとマグマが冷えて固まる際にこ の inclusion が取り込まれ、Ir の高濃集が 起こることも考えられる。さらに Ishihara(1977) 武節花崗岩の成因につい てでは地殻物質の深部で発生したマグマが 上昇過程で堆積岩と反応して出来たのでは ないかと述べている。武節花崗岩周辺の堆 積岩に Ir を高濃集したような堆積層が存在 するのであれば、マグマの上昇過程でこの 層を取り込んだ結果、Ir が高濃集したと考 えることも出来る。

	rock type	sample name	conc. Ir(ppt)	conc. Os(ppt)
basalt	tholeiitic basalt	JB-2	10.5±0.4	n.a.
	high almina basalt	JB-3	39.2±1.4	n.a.
	high almina basalt	990929R1	22.6±0.5	25.6±2.7
	alkaline basalt	971111KA1	35.5±0.5	77.3±5.5
andesite	basaltic andesite	JA-1a	5.0±0.8	n.a.
	olivine andesite	JA-2	0.7±0.1	32.9±4.3
	basaltic andesite	97072402	2.2±0.1	n.a.
	andesite	97072403	2.5±0.1	n.a.
	andesite	T95071101	2.0±0.1	n.a.
granite	biotite granite	JG-2	0.7±0.1	n.a.
	biotite-muscovite granite	Bu94052601B	33.9±2.9	n.a.
	biotite granite	Bu94052603	23.5±1.6	22.9±2.3
	muscovite-biotite granite	Bu94052605	16.2±0.7	84.5±15.2
	biotite-muscovite granite	Bu94052601A	26.0±3.4	n.a.
	s-type granite	MA88032514	7.4±0.2	n.a.
	s-type granite	MA88032503	6.6±0.1	n.a.
	I-type granite	MA88032509	4.7±0.1	n.a.
	I-type granite	MA88032512	1.9±0.1	n.a.
	granodiorite	Kurihashi	6.6±0.1	14.5±4

Table 7 Analytical results of Ir and Os concentration for 19 crustal rocks including 5 reference rocks

n.a. means not analysis

*JB-2 is basalt in Izu-oshima.

JB-3 is basalt in Narusawa, Yamanashi prefecture, Japan.

990929R1 is basalt in Mt. Moriyoshi, Akita prefecture, Japan.

971111KA1 is basalt in Mt. Kanpu, Akita prefecture, Japan.

JA-1a is andesite in Mt. Hakone, Kanagawa prefecture, Japan.

JA-2 is andesite in Sakaide, Kagawa prefecture, Japan.

97072402 is andesite in Mt. Tateshina, Nagano prefecture, Japan.

97072403 is andesite in Yatsugatake, Nagano prefecture, Japan.

T95071101 is andesite in Mt. Ontake, Nagano prefecture, Japan.

JG-2 is granite in Naegi, Gifu prefecture, Japan.

Bu94052601B, Bu94052603, Bu94052605 and Bu94052601A is granite in Okazaki, Aichi prefecture, Japan.

MA8032514, MA88032503, MA88032509 and MA88032512 is granite in southeast Australia.

Kurihashi is granite in Kamaishi, Iwate prefecture, Japan.

	JG-1a ³⁾	JG-2 ³⁾	JG-33)	Bu94053601B	Bu94052603	Bu94052605	Bu94052601A
SiO ₂ (%)	72.30	76.83	67.29	72.2 ¹⁾	71.0 ¹⁾	74.4 ¹⁾	73.2 ¹⁾
MgO(%)	0.69	0.037	1.79	0.6 ¹⁾	0.7 ¹⁾	0.3 ¹⁾	0.41)
FeO(%)	1.4	0.68	2.58	1.762)	1.99 ²⁾	0.9 ²⁾	1.372)
Ni(ppm)	6.91	4.35	14.3	14.2 ¹⁾	16.9 ¹⁾	19.8 ¹⁾	18.1 ¹⁾
Cr(ppm)	17.6	6.37	22.4	8.7 ²⁾	7.0 ²⁾	7.0 ²⁾	11.5 ²⁾

Table 8 Concentration of SiO2, MgO, Fe, Ni and Cr for JG-1a, JG-2, JG-3 and Busetsu granite

Note : 1)XRF data was refered [23]

2)INAA data was refered [23]

3)data from GSJ reference rock data base

3-4-3 Osの測定結果

0s についてはいくつかの岩石試料について 0s 濃度の測定ができた。Ir のように、岩石 間での 0s 濃度の顕著な相違は見られなかっ た (0s:14.5 to 84.5ppt)。しかし、測定に おける不確かさが、Ir に比べて遥かに大き い。これは、¹⁹¹0s から放出される γ 線エネ ルギーのピークが非常に小さかったためで ある。今回の 0s の測定に関しては中性子照 射から 3 週間後に γ 線測定を行ったのだが、 1 週間後、もしくは 2 週間後程度で γ 線を測 定することができれば、¹⁹¹0s の半減期が 14.6 日であることから、今回よりも高感度 に測定することができるのではと考えられ る。

4 結論

同位体希釈中性子放射化分析法のスキーム を開発し岩石標準試料や未知試料を分析し た。Irのtotal procedure blankは0.0150 ±0.0005(ng)であり、これは本研究におけ る地殻物質中の Ir の定量値の 1/10 以下で あることから本研究の定量に関して差し支 えない。岩石標準試料 JP-1 と濃縮同位体の 量比を変化させて分析を行っても、その結 果が refernce の値とよく一致したことから、 NiS-fire assay 時に natural の Ir と spike の Ir は同位体平衡を経験していることが示 せた。本研究で開発された同位体希釈中性 子放射化分析法によって Ir の定量が可能で あることがわかった。玄武岩において、白 金族元素の不均質度はさまざまであること が考えられ、特に JB-1b においてはかなり の不均質性をもつ可能性があることが分か った。また武節花崗岩の Ir 含有量は他の花 協岩と比べても特異であり、

非常に高濃集 していることがわかった。この結果は武節 花崗岩が一般的な花崗岩の成因とは異なる 成因で生じた可能性を示唆する。また武節

花崗岩中の Ir が鉱物として存在するのでは なく、白金族元素の合金として存在してい るのではないかという可能性も同時に示唆 するものである。

Osに関しては¹⁹¹Osのような低エネルギー側 のγ線のピークを検出できたことから、今 後冷却時間の取り方によって十分にOs濃度 の定量が可能であることが言える。また Os に限らず、他の白金族元素についても各白 金族元素の濃縮同位体同時に添加すること によって、濃度の定量が十分可能であると 考えられる。

5. 参考文献

- M. Takeda, H. Minowa and M. Ebihara, J. Radioanal. Nucl. Chem., 272 (2007) 363
- H. Minowa, M. Takeda and M. Ebihara, J. Radioanal. Nucl. Chem., 272 (2007) 321
- K. Shinotsuka, K. Suzuki and Y. Tatsumi, IFREE Report, 1 (2003) 373
- 4. N. Shirai, T. Nishino, X. Li, H. Amakawa and M. Ebihara, Geochem. J., 37 (2003) 531
- 5. T. Meisei and J. Moser, Chem. Geol., 208 (2004) 319
- K. Masumoto and M. Yagi, J. Radioanal. Nucl. Chem., 79 (1983) 57
- 7. T. Tanaka, R. Senda, S. Shibata, M. Minami and M. Tanimizu, abstract, Goldshmidt
- R. V. D., Robert, E. van Wyk and R. Palmer, Johannesburg, National Institute for Metallurgy, Report, 1371 (1971)
- I. McDonald, R. J. Hart and M. Tredoux, Anal. Chim. Acta, 289 (1994) 237
- E. L. Hoffman, A. J. Naldrett and J. C. Vanloon, Anal. Chim. Acta, 102 (1978) 157
- T. Paukert and I. Ruveska, Anal. Chim. Acta, 278 (1993) 125
- 12. X. L. Li and M. Ebihara, J. Radioanal. Nucl. Chem., 255 (2002) 131

- K. Arai, Y. Saito and K. Kimura, abstract, 32nd Symp. Radiochem., (1988) 174
- 14. K. Kimura and K. Arai, Personal communication, Aoyama Gakuin University, Japan (1989)
- M. Ayabe, Y. Hirao and K. Kimura, Radioisotopes, 29 (1980) 8
- G. Agiorgitis, TMPM, Tschrmaks Min. Petr. Mitt., 25 (1978) 89
- M. Oddone, N. Genova and S. Meloni, J. Radioanal. Nucl. Chem., 99 (1986) 325
- 18. C. F. Chai, S. L. Ma, X. Y. Mao, K. N. Liao and W. C. Liu, J. Radioanal. Nucl. Chem., 114 (1987) 281
- M. Oddone, S. Meloni and R. Vannucci, J. Radioanal. Nucl. Chem., 142 (1990) 489
- 20. H. G. Plessen and J. Erzinger, Geostandards Newsl., 22 (1999) 187
- F. J. Flanakan, U. S. Geological Survey Professional Paper, Washington USA, (1976) 840
- P. A. Baedeker, R. Schaudy, J. L. Elzie, J. Kimberlain and J. T. Wasson, Prec. 2nd Lunar Science Conf., 2 (1971) 1037
- Y. Matsumura, M. Sc. Dissertation, Nagoya Univ., Japan, (1995)
- 24. S. Ishihara, Mining. Geol., 27 (1977)

<成果の公表>

- Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Yoshida, H., Saito, T., Tsukada, K., Katsurada, Y., Aoki, Y. and Oho, S. (2010) Geological and Chronological Study in the Bishri Region. AL-RAFIDAN Special Issue Formation of Tribal Communities: Integrated Research in the Middle Euphrates, Syria 9-19.
- 2. 鈴木和博・山北 聡・丹羽耕輔・東田和弘・
 田中 剛(2009)豊橋市の秩父帯石巻山石灰

岩から産した後期三畳紀コノドント。名古屋 大学博物館報告 21 号, 1-7.

- 3. 鈴木和博・東田和弘・田中 剛(2009) 愛知県田原市の秩父帯蔵王山石灰岩から産出 した後期三畳紀コノドント。名古屋大学博物館報 告 21 号, 9-14.
- 4. 片岡良輔、沼田直樹、白川知恵、神田ゆか、 小沢 萌、中村明博、小畑怜子、三浦 悟、 竹内 誠、南 雅代、柴田理尋、田中 剛
 (2009) 放射線を指標とする環境評価教育の 開拓.名古屋大学博物館報告 21 号, 15-24.
- 5.田中剛(2009) テル・ガーネムアリの土は ビシュリ台地から運ばれた? -天然放射線 を用いた土壌対比の試み- 文部科学省科学 研究費補助金 特定領域研究「セム系部族社会 の形成」ニュースレター No. 15, 7-9.
- Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Katsurada, Y., Aoki, Y. and Oho, S. (2009) Archaeological research in the Bishri Region. - Report of the Sixth working season
 - 1. Geological and geographical field survey in the Sixth working season.
 AL-RAFIDAN XXX, 167-172.
- 7. 田中 剛(2009) さわって心地よい岩石。 地質ニュース 656 号, 49-52。
- 离 雅代・池田晃子・吉田英一・田中 剛 (2009) 石灰質砂岩の炭素14を指標とする風 化評価。名古屋大学加速器質量分析計業績報 告書(XX) 71-80.
- 9. 中村俊夫・星野光雄・田中 剛・木内智康・ 太田友子(2009) シリア Tell Hammadin 遺跡 から採取した木炭の¹⁴C 年代測定.名古屋大学 加速器質量分析計業績報告書(XX) 139-144.
- Hoshino, M., Tanaka, T., Nakamura, T., Yoshida, H., Saito, T., Tsukada, K. and Katsurada, Y. (2008) Archaeological research in the Bishri Region. - Report of the Fourth working season - 1. Geological and geographical field survey. AL-RAFIDAN XXIX, 171-176.

- 田中 剛(2008)地球化学図と中性子放射 化分析による多試料・多元素分析。TRACER(名 古屋大学アイソトープ総合センター広報誌) vol. 44, 3-8。
- 12. Kim, K. H., Nagao, K., Sumino, H., <u>Tanaka,</u> <u>T.</u>, Hayashi, T., Nakamura, T. and Lee, J. I. (2008) He-Ar and Nd-Sr isotopic compositions of late Pleistocene felsic plutonic back arc basin rocks from Ulleungdo volcanic island, South Korea: implications for the genesis of young plutonic rocks in a back arc basin. Chem. Geol. vol. 253, 180-195.
- Ahmad, T., <u>Tanaka, T.,</u> Sachan, H. K., Asahara, Y., Islam, R. and Khanna, P. P. (2008) Geochemical and isotopic constraints on the age and origin of the Nidar Ophiolitic Complex, Ladakh, India: Implications for the Neo-Tethyan Subduction along the Indus Suture Zone. Tectonophys. vol. 451, 206-224.
- 14. <u>田中</u> 剛・南 雅代・吉田英一・吉田鎮男 (2008) コンクリート風化の超長時間評価指 標としての石灰質砂岩の¹⁴C 存在度変化。名古 屋大学加速器質量分析計業績報告書(XIX) 66-72.
- 15. Ahmad, T., Dragusanu, C. and <u>Tanaka, T.</u> (2008) Provenance of Proterozoic Basal Aravalli mafic volcanic rocks from Rajasthan, Northwestern India: Nd isotopes evidence for enriched mantle reservoirs. Precambrian Res. vol. 162, 150-159.
- 16. 伊藤知子・田中 剛・南 雅代・山本鋼志・ 浅原良浩・三村耕一・竹内 誠・柴田信之介・ 小島 久(2007)地圏環境における元素分布・ 循環の研究 –ヒ素とクロム-。平成18年度原 研施設利用共同研究成果報告書 no.46、(印刷 中)。東京大学原子力研究総合センター。
- Wakaki, S., Shibata, S. and <u>Tanaka, T.</u>
 (2007) Isotope ratio measurements of trace

Nd by the totalevaporation normalization (TEN) method in thermal ionization mass spectrometry.International Jour. Mass Spectrometry. vol. 264, 157-163.

- Takagi, M. and <u>Tanaka, T.</u> (2007) An attempt to determine the age of geological fractures by applying Rb-Sr mineral isochron dating to fracture-filling minerals. Geochem. Jour. vol. 41, 165-172.
- Yamamoto, K., <u>Tanaka, T.,</u> Minami, M., Mimura, K., Asahara, Y., Yoshida, H., Yogo, S., Takeuchi, M. and Inayoshi, M. (2007) Geochemical mapping in Aichi Prefecture, Japan: Its significance as a useful dataset for geological mapping. Applied Geochemistry. vol. 22, 306-319.
- 20. Senda, R., <u>Tanaka, T.</u> and Suzuki, K. (2007) Os, Nd and Sr isotopic and chemical compositions of ultramafic xenoliths from Kurose, SW Japan: Implications for contribution of slab-derived material to wedge mantle. Lithos vol.95, 229-242.
「海洋バクテリア中の微量金属元素の定量」

Quantitative analysis of trace metals in marine bacteria

東京慈恵会医科大学 アイソトープ実験研究施設 箕輪はるか

A. 研究の目的と意義	スキン採水器により深度別に採水し、海底泥試料
地球の物質循環において海洋の果たす役割は	は、マルチプルコアラーを用いて採泥した。以下
大きい。海水中の微量元素の挙動を調べる際には、	に航海番号、測点(緯度・経度・深度)、採取年
元素が海水に溶存する場合と、非生物粒子に付着	月日、採水・採泥深度を示す。
する場合、バクテリア等の生物中に存在する場合	B-1-1. 海水試料
とでは、それぞれ挙動が異なることが予想される。	Cruise No.KT-06-31, S1(黒潮外側 33°06′N,
海洋における元素の分布に関しての研究は多い	138°05'E, 4060m), 2006.12.7, Depth: 300, 1000,
が、バクテリアの影響はあまり重視されていない。	3000m
熱水鉱床等における研究によれば、金属元素を取	S2(黒潮内側 33°51′N,138°17′E,3780m),
り込むバクテリアは数多く存在する。しかし、こ	2006.12.8, Depth: 300, 1000, 3000m
れらのバクテリアが熱水湧水以外の外洋領域に	Cruise No.KT-07-16, S0(黒潮外側 30°00′N,
存在するのか否か、微量元素の循環にバクテリア	138°00'E, 4000m), 2007.7.13, Depth: 200, 1000,
がどのような役割を果たしているのかなどにつ	3000m
いては、バクテリア中の微量元素を分析すること	Cruise No.KT-09-11, S1 (黒潮外側 30°40′N,
が困難であるためほとんど研究されていない。本	138°00'E, 3750m), 2009.7.3, Depth: 200, 1000,
研究では、沿岸の影響の少ない外洋域で採取した	3000m
海水を用いてバクテリアを培養し取り込まれる	S2 (黒潮内側 33°56′N, 138°09′E, 3300m),
元素を測定することにより、微量元素の海洋循環	2009.7.4, Depth: 200, 1000, 3000m
におけるバクテリアの役割を解明することを目	P (相模湾 35°00′N, 139°22′E, 1400m), 2009.7.5,
的とした。	Depth: 200, 1000, 1386m
研究の具体的な目的は以下のとおりである。	B-1-2. 海底泥試料
1. 海水中のバクテリアに濃集される重金属元素	Cruise No.KT-07-16, T5 (東京湾 35°02′N,
を測定する。1-a 海水からバクテリアを回収し	139°50′E, 76m), 2007.7.10 海底 76m コア表層
て測定し、重金属元素の定量が可能か調べる。1	T6 (東京湾 34°35′N, 140°00′E, 800m), 2007.7.10,
-b 海水に重金属元素を添加して培養し、バクテ	海底 800m コア表層
リアへの吸着率を調べる。2. 重金属元素を添加	P1 (相模湾 35°00′N, 139°20′E, 1500m),
した培地を用いて海底泥からバクテリアを採取	2007.7.11, 海底 1500m コア表層
し、重金属元素を特異的に濃集する海洋バクテリ	S0 (黒潮外側 30°00′N, 138°00′E, 4000m),
アを探索し、その生態を調査する。	2007.7.13, 海底 4000m コア表層
B. 研究の方法	B-2. バクテリアの培養
B-1. 試料	B-2-1. 海水培養実験
試料は、海洋研究開発機構(JAMSTEC)の学	海水試料約 1L をメンブレンフィルタ(0.2μ
術研究船「淡青丸」による研究航海において採取	m, Isopore, Millipore)を用いて吸引濾過し、こ
した海水および海底泥を用いた。海水試料は、ニ	のメンブレンフィルタを蓋つきの容器に入れ、培

JRR-3、PN-1, PN-3、放射化分析(環境・生物試料)

養液を入れて培養した。

培養液組成:滅菌海水 100ml、0.02%グルコース、 ミネラル (Fe, Mn, Co, Cu, Cr);培養条件:冷暗 所、約3カ月

B-2-2. 海底泥からの培養

海底泥試料約 0.5g をクロムアズール平板培地 に接種した。この培地は、鉄の錯イオンを含み青 色を呈し、バクテリアによって鉄が消費されると 青色が脱色されてオレンジ色を呈する。発生した コロニーのうち、培地が脱色されたコロニーおよ び着色したコロニーを選び、分析試料とした。 培地組成:3%アガロース、6%NaCl、0.1%グルコ ース、0.02M-HEPES、リン酸緩衝液、クロムア ズール S、HDTMA、ミネラル (Fe, Mn, Co, Cu, Cr, Mg, Ni, K, Ca);培養条件:18℃、約1カ月

B-3. 元素の定量

B-3-1. 中性子照射試料の作成

a. 海水試料

海水試料に、25%アンモニア水 5 ml を加えて 沈殿を生成し一晩静置した。上澄みを捨て、沈殿 を赤外線ランプ下で乾固した。 乾固した沈澱粉 末を重量測定し、粉末試料をポリエチレン袋に入 れて秤量し、照射用試料とした。

b. 培養液バクテリア分画

海水培養液をメンブレンフィルタ(0.2 µ m, Isopore, Millipore)を用いて吸引濾過し、メンブ レンフィルタを室温で乾燥させて秤量したのち、 照射用試料とした。

c. 培養液濾液

培養液を濾過した濾液に、25%アンモニア水 5 mlを加えて沈殿を生成し2~3日静置した。上澄 みを捨て、沈殿を赤外線ランプ下で乾固した。乾 固した沈澱粉末を重量測定し、粉末試料をポリエ チレン袋に入れて秤量し、照射用試料とした。

d. 培養コロニー

アガロース平板培地上のコロニーをミクロス パーテルで切り取り、濾紙の上で乾燥させ、濾紙 ごと照射用試料とした。 B-3-2. 中性子照射条件およびガンマ線測定条件 a. 短時間照射 定量目的元素: Mg, V, Cu, Mn; 原子炉: JRR-3, PN-3;照射時間:10秒;冷却時間:200秒、8000 秒;測定時間:100秒、300秒;測定装置:日本 原子力研究開発機構 JRR-3 炉室内放射化分析室 Ge 半導体検出器 b. 長時間照射 定量目的元素: Fe, As, Cd, Cr, Sc, Co; 原子炉: JRR-3, PN-1;照射時間:10分;冷却時間:8日、 40日;測定時間:12000秒、30000秒;測定装置: 日本原子力研究開発機構 大学開放研実験室 Ge 半導体検出器 ASC-20 および ASC-40 B-3-3. 標準試料 目的の 10 元素(Fe, Mg, V, Cu, Mn, As, Cd, Cr, Sc, Co)の化学試薬溶液をろ紙上に滴下、乾固させた。 a. 短時間照射用標準試料(計算上 10 秒照射 100 秒後に 100cps となるよう調整した) マグネシウム(1mgMg)、バナジウム(0.01mgV)、 銅(0.1mgCu)、マンガン(0.01mgMn) b. 長時間照射用標準試料(計算上 10 分照射 7 日 後に 100cps となるよう調整した) 鉄(0.1gFe)、砒素(0.01mgAs)、カドミウム (0.1mgCd)、クロム(0.1mgCr)、スカンジウム (0.01mgSc)、コバルト(0.01mgCo)

B-4. 菌種の同定

培養液中のバクテリアを含む沈殿物あるいは 平板培地上のコロニーから、エタノール沈殿法あ るいは ISOIL for Beads Beading(ニッポンジー ン)を用いて DNA の抽出を行った。16S-rDNA ユニバーサルプライマー、BigDye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems) を用いた PCR 反応を行ない 16S-rDNA を増幅し、ABI PRISM DNA シークエ ンサー (Applied Biosystems) により DNA 配列 解析を行った。BLAST を用いた相同性検索によ り種を同定した。

16S-rDNA ユニバーサルプライマーはデータ ベースから配列を決定し作成した。塩基配列は以

JRR-3、PN-1, PN-3、放射化分析(環境・生物試料)

下のとおりである。Primer F (forward): AGA GTT TGA TCA TGG CTC AG; Primer R (reverse): ACG GTT ACC TTG TTA CGA CTT

C. 結果 · 成果

C-1. 海水中の元素組成

海水試料から全試料で定量できた元素は Mg で、 海水1L中に含まれる Mg は 0.2~0.4g であった。 Mg 含有量は、同一測点において浅い領域(200 あるいは 300m)の試料の方が深い領域(3000m) の試料よりも大きい値となる傾向があった。Fe, Co, Mn, Cr, Sc, V はいくつかの試料で定量でき、 Cu, As, Cd は全試料で検出限界以下であった。

C-2. 海水培養実験

C-2-1. 元素定量結果

海水、培養液(濾液)および培養したバクテリ ア中の Mg, Fe, Co, Cr, Mn を定量した。バクテリ ア分画中の鉄およびクロム量の一部を表1. に示 す。バクテリアにより捕集された元素は Fe であ った。バクテリアによって捕集されにくかった元 素は Mg, Co, Mn であった。Cr は、No. KT-06-31. S1(黒潮外側)試料ではバクテリア分画に濃集し ていたが No. KT-06-31. S2(黒潮内側)試料では 濾液中含有量がバクテリア分画中含有量より大 きいなど、試料によって違いがあった。

C-2-2. 菌種同定結果

海水培養実験で培養された最も優勢な種は、 16S-rDNA シークエンス解析により *Bacillus Subtilis*(枯草菌)であると同定した。

C-3 海底泥からの培養

C-3-1. 培養結果

クロムアズール培地により培養した結果、 Cruise No.KT-07-16, SO 海底泥コア表層試料を 用いて培養した培地に赤色を呈するコロニーの 発生が認められた。

C-3-2. 元素定量結果

赤色を呈したコロニーに、培地の 20 倍の Cr の 濃集がみられた。

C-3-3. 菌種同定結果

クロムアズール培地により培養され赤色を呈 したコロニーのバクテリアは、16S-rDNA シーク エンス解析により *Roseobacter*(ロゼオバクター) であると同定した。

表1.海水培養実験におけるバクテリア分画中の 鉄およびクロム量

航海番号	測点	採水 深度	鉄添 加量	鉄	クロム
		m	$\mu \ {f g}$	$\mu \ {f g}$	μ g
		200	50	25 ± 3	n.d.
KT-09-11	$\mathbf{S1}$	1000	50	26±3	n.d.
		3000	50	23±2	0.21 ± 0.03
KT-09-11	S2	200	50	24±2	0.12 ± 0.03
		1000	50	25 ± 2	n.d.
		3000	50	14±1	n.d.
		200	250	108±4	0.22 ± 0.03
KT-09-11	S1	1000	250	11 7 ±4	0.24 ± 0.03
		3000	250	135±4	0.28 ± 0.03
KT-09-11	S2	200	250	135±4	0.27 ± 0.04
		1000	250	96 ± 5	0.24 ± 0.03
		3000	250	113±4	n.d.

クロム添加量 0.3μg、n.d.:検出限界以下

D. 考察・評価

D-1. 分析手法の確立

中性子放射化分析法を海水試料に適用し、元素 の定量を行なった。全試料で定量できたマグネシ ウムは海水の主成分である塩分量を反映してい るものと思われる。コバルトは、ほとんどの試料 でバクテリア分画中には検出されず、濾液中に存 在していた。したがってこの培養条件でコバルト はバクテリアに吸着・捕集されることはなかった と考えられる。培養実験の際のコバルト添加量お よび分析した濾液中の定量値から、濾液の元素回 収率は75~90%と見積もった。海水中の元素濃度 を中性子放射化分析法により定量するための前 処理方法を確立することができた。

D-2. バクテリアによる元素の吸収

鉄の定量値は、浅い領域(200m または 300m) からの試料の方が深い領域(3000m)の試料より も値が高くなる傾向を示した。このことは、浅い 領域にいるバクテリア群の方が生産性が高い傾 向にあることを示す。バクテリア種の同定結果は 浅い領域の海水も深い領域の海水も同じ種が優 勢となっていた。本研究における分析法では最も 優勢な種のみしか同定できないため、深度による 鉄吸収能の違いがその海水に存在していたバク テリア種の違いによるものか、別の要因によるも のかは不明である。

クロムは、バクテリア分画に濃集した場合と濾 液中により多く存在した場合とがあった。後述す るように海水中にはクロムを濃集することので きるバクテリアが存在する。クロム濃集の違いは 採水時に海水中にそのようなバクテリア種が存 在したかどうかに依存しているとすると、鉄およ びクロム吸収能の違いは、バクテリア種の違いを 反映していると考えられる。

一方、深度により鉄吸収能が異なる別の要因と して、採集時のバクテリア存在量の違いや状態の 違いにより、同じ種であっても鉄の取り込み量が 異なったことも考えられる。高圧、低温、飢餓状 態などにさらされたバクテリアは増殖時とは異 なるいわゆる休眠状態を取る場合があることが 知られており、もしそのような要因によるもので あれば、本研究の結果は海洋中でのバクテリアの 状態を推測する手掛かりになると期待される。

D-3. クロム濃集バクテリア

海底泥からの培養によりクロムを特異的に濃 集するバクテリアを発見し、*Roseobacter*(ロゼ オバクター)と同定した。ロゼオバクターは、海 底あるいは海水中に浮遊して生息するバクテリ アで、バクテリオクロロフィルを用いて光合成を 行う紅色細菌の一種である。光合成において酸素 を発生せず、カロテノイドの蓄積により赤色ある いは褐色を呈する。この種のバクテリアがクロム を濃集するという事実は、2006 年に初めて報告 された(J. Gao et al., 2006)。しかしクロムがど のように用いられているのか詳細はまだわかっ ていない。酸素非発生型の光合成を行うこのバク テリアの特異的な性質から、エネルギー獲得機構 の過程において何らかの形でクロムを用いてい る可能性が考えられる。

E. まとめと今後の方針

中性子放射化分析法を適用し、海水およびバク テリア試料から微量元素を定量する方法を確立 した。海水培養実験により鉄およびクロムのバク テリアへの吸着率を測定した。海底泥からの培養 コロニーを中性子放射化分析法で分析し、クロム を特異的に濃集するバクテリアを発見した。この バクテリアに 16S-rDNA によるシークエンス解 析を行ない *Roseobacter* (ロゼオバクター) と同 定した。

海洋での元素循環におけるバクテリアの影響 を調べるためには、バクテリア群集全体の包括的 な分析が不可欠である。特にバクテリアが海洋環 境中に実際に存在している時の状態を知るため には培養による選別を経ずに分析する方法が必 要になる。そのため現在 TGGE (温度勾配ゲル電 気泳動法)を用いたゲノムプロフィリング法を開 発中である。これにより海洋に存在する複数のバ クテリア種の分布を調べることができる。本研究 による培養実験の結果に加えて、バクテリア種に 関する情報が得られれば、海洋において鉄および クロムの循環を担うバクテリアについての詳し い知見が得られるであろう。また、今回クロムを 濃集することが確認されたロゼオバクターにつ いては、クロムをどのように利用しているか解明 するために、安定して培養できる条件を探し培地 にクロムや他の重金属を添加してその取り込み について調べる予定である。

F. 成果の公表

東京慈恵会医科大学 教育・研究年報 第28号 (2008 年版)「アイソトープ実験研究施設」 p.274-5、東京慈恵会医科大学、2010.

JRR-3、PN-1, PN-3、放射化分析(環境・生物試料)

固体環境試料および地球化学的試料の即発ガンマ線分析(V)

Neutron-induced prompt gamma-ray analysis of solid environmental samples and geochemical samples (V)

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・原直樹・藤井政光

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

1. はじめに

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

2. 谷津干潟および芝浦運河底質中の元素分布と 化学状態から見た環境評価

【序】干潟は、きれいな水を産み出す天然の浄化 フィルターの役割を果たしている点で注目を集 めている。干潟における浄化作用のメカニズムを 解明することは環境問題における重要な課題の

研究施設と装置名

JRR-3M、即発γ線分析装置

一つである。本研究では、干潟底質中の化学的な 浄化作用に注目し、干潟底質中における物質循環 や化学変化を明らかにしたいと考えた。干潟の浄 化作用を検討する上で、一般に浄化能力が低いと 考えられる運河を干潟の比較対象とし、2 地点の 違いを明らかにすることを目的とした。研究対象 として、干潟に関しては千葉県習志野市に位置す る谷津干潟を選んだ。また干潟の比較対象として は、東京都港区に位置する芝浦運河を選んだ。両 者は互いに海水と淡水の混ざり合う汽水域であ り、かつ、地質の時代および岩石区分も同じであ るという点から、両地点の比較は浄化作用の違い を考える上で重要な知見を与えると考えられる。

研究方法として、谷津干潟および芝浦運河で実際に底質を採取し、底質中に含まれる約 30 元素の鉛直分布を中性子誘起即発 y 線分析(PGA)および機器中性子放射化分析(INAA)により解析し、元素挙動および元素間の相互作用について考察を行った。また、底質中では嫌気性の細菌である硫酸還元菌の活動により硫化水素が発生し、底質中の鉄イオンと反応し硫化鉄や Pyrite(FeS2)を生成することから、メスバウアー分光法により Fe の化学状態を測定した。Fe の化学状態を調べることは、Fe を含んでいる物質の置かれていた環境を推定する上で、大変重要であると考えられる。

【実験】試料として、谷津干潟および芝浦運河の 底質を垂直方向に採取した。採取には内径 6cm の アクリルパイプを用い、得られた約 50cm のコア を現地で 3cm ごとに切り分け、酸化を防ぐため N2中に封入した。得られた試料はN2を用いた加 圧濾過により間隙水を取り除き、メスバウアー測 定に用いた。また、その後、凍結乾燥を施し、め のう乳鉢で粉砕し均一にした。その中から約 200mgを精秤し、錠剤成型器を用いて直径 10mm、 厚さ約 1mm のペレットに成型した。これを中性 子ビームサイズである 20mm 四方以内に収まる ように、厚さ 12µm の FEP フィルムに封入し、 テフロン製の専用ホルダーに固定したうえで、日 本原子力研究開発機構 JRR-3M の中性子ビーム ガイドに設置し、He 雰囲気中で 3600 秒間即発 y 線を測定した。中性子束の変動を補正するために、 24 時間に一回、一定の Ti 板(Ti flux monitor)を測 定して得られる 342keV と 1381keV ピークの計 数率の平均値で割り、比較標準試料について報告 されている Ti flux monitor の計数率で規格化し た分析感度を用いて各元素の含有量を計算した。 INAA 法に関しては、日本原子力研究開発機構の JRR-4 にて照射を行い、大学開放研のy線スペク ロトメーターにて測定を行った。

【結果及び考察】PGA と INAA 法により、どのコ ア試料についても約 30 元素の鉛直分布を得るこ とができた。得られた元素の鉛直分布のうち浄化 作用に関連すると考えられる特徴的な6元素の鉛 直分布を図1に示す。

コア試料中の元素の濃度分析により Al, Fe, Ti は深さ方向に変化がなかった。Al は最も風化反応 において移動しにくい元素であると考えられて いるため、この結果はそれを支持するものである。 S, H, Cd, Cr は中層部で極大を示した。S は底質の 還元状態により、硫酸イオンが硫化物イオンなど となって他の元素と結びつき固定されたものと 考えられる。Cd はその硫化物イオンなどと反応し て固相に取り込まれたものと考えられる。実際、 底質中のS と似た挙動を示している部分がみられ た。谷津干潟では検出限界以下(<0.5ppm)であるの に対し、芝浦運河では日本土壌に含まれる濃度の 平均値である 0.44ppm の 10 倍程度の濃度で検出 された。Cr は谷津干潟では深さ方向に大きな変化 はなく、その濃度は 50~60ppm であるが芝浦運河 では中層部で極大を示し、高いところでは谷津干 潟の4倍程度であった。Cr の日本土壌に含まれる 濃度の平均値は 50ppm であり、谷津干潟では概ね 平均程度であると言える。芝浦運河では汚染が進 んでいることを意味し、谷津干潟は化学的に汚染 がされていないことがわかった。Cd, Cr といった 元素は人為起源である可能性が高く、底質中に堆 積されていることがわかった。

状態分析において、メスバウアー分光法を用い ることで Fe の化学状態別の鉛直分布が明らかに なった。どのコア試料も Pyrite(FeS₂)が中層部付近 で極大を示し、それに対して相補的になるように



■: Yatsu tideland ○: Shibaura canal 図1. 谷津干潟および芝浦運河底質中の Fe, Al, Cd, S, Cr, H の垂直分布

主としてFe³⁺ h.s.さらにFe²⁺ h.s.が変動しているこ とがわかった。これらの成分が溶出したものと、 海水や生活排水起源の硫酸イオンが還元された 硫化物イオンから Pyrite が生成され、底質中に固 定されたものと考えられる。

総じて、谷津干潟のように汚染が進んでいない 場所では、Fe などが硫化物イオンと反応して、Fe の硫化物である Pyrite などが生成される。一方、 芝浦運河のように汚染されている場所では、Cd のような硫化物を作りやすい金属が先に硫化物 イオンと反応して、底質中に固定され、硫化物イ オンが余剰な時には Fe などと反応する。本研究 により、運河のような浄化作用のないと考えられ てきた場所においても浄化作用が働いている可 能性があることが明らかになった。

3.干潟底質の酸化還元電位と底質中の元素の挙 動

【序】東京湾は多くの都市河川が流れ込み、また 閉鎖性の強い内湾域であるという地形的特徴か ら、汚染されることが多かった。現在でも夏季に は貧酸素水塊の発生が報告され、魚貝類への深刻 な影響が指摘される等多くの環境問題を抱えて おり、水質や生物に着目した研究が非常に盛んで ある。しかし、底質から得られる情報を環境の変 遷の履歴として、環境を評価するという立場でな されている研究は少ない。そこで本研究では、東 京湾に多く存在し独特の生態系を持つと言われ る干潟、そして比較用として、小網代湾の干潟 底質を鉛直方向に採取し分析することで、水質 の還元的環境と底質中の元素の挙動との関係 を明らかにすることを目的とした。

【実験】多摩川河口干潟、小網代湾干潟それぞれ において、コアサンプラーで鉛直方向に採取した 底質を深さ方向に3 cm 毎にカットし、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、PGA と INAA 法を用いて多元素の 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(MDS)の2つの統計的手法を用 いて、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した。

【結果及び考察】多摩川河口干潟底質の酸化還元 電位(ORP)は、表層から深さ約 20cm までは正で、 20cm 以深では負の値を取っていた。またこの ORP の変化を、元素分析値より得られた多摩川河 ロ干潟底質のクラスター分析の結果と組み合わ 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2)。また、図中において下側に位置する3 試料について、その他の試料に比べ、有意にユー クリッド距離が離れていた。これらの3試料につ いては、人為起源が疑われる Cr や Zn といった元 素の濃度が、他の試料と比べて高くなっていた。 また同じ試料を MDS によって解析した結果(図 3)においては、ほとんどの点が2軸上に乗ってい た。この2軸はクラスター分析で差が見られた ORP 変化と人為起源に対応すると考えられ、これ らが MDS を併用することで、より明確に評価で



図 2. 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)



図 3. 多摩川河口干潟底質の MDS による結果

きた。ORP 変化の小さい小網代湾干潟底質ではこ の傾向は見られなかった。

以上の結果から、干潟という複雑な系について も、要素を絞ることで個々の要素の影響を評価し 得ることが分かった。また多摩川河口干潟におい ては、元素の挙動が ORP 変化によって大きな影 響を受けていることが分かった。

4. 成果の公表

学術誌、紀要等

- 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, <u>278</u>, 331-335 (2008)
- 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, <u>278</u>, 495-498 (2008)
- 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)
- 4. 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)
- 5. 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)
- 6. 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,<u>58</u>,327-332 (2009)
- 7. ⁵⁷Fe Mössbauer study of specific iron species in the Antarctic Ocean sediments, K. Shozugawa, A. Kuno, H. Miura and M. Matsuo, J. Nucl. Radiochem. Sci., <u>10</u>, 13-17 (2009)

- 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)
- 9. 雪氷中の粒子状物質を用いた大気環境評価に 関する研究、藤井政光・小豆川勝見・松尾基之、 「京大炉(KUR)における総合的微量元素計測シ ステムの構築と応用」専門研究会報告書、京都 大学原子炉実験所、印刷中

学位論文

- 3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探る~、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)
- 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)
- 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)
- 13. 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)
- 14. 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)
- 15. 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)
- 還元的環境下における底質中の元素の挙動と 化学状態に関する研究、原直樹、東京大学大学 院総合文化研究科広域科学専攻 修士論文 (2010年1月)

学会発表等

17. 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)

- 18. 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)
- 19. 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)
- 20. 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)
- 21. 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)
- 22. 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)
- 3. 過剰²³⁰Th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)
- 24. 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)
- 25. 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)
- 26. 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)
- 27. Monitoring of environmental contamination and environmental changes, M. Matsuo, FNCA 2008

Workshop on Research Reactor Utilization, Vietnam, (October 2008)

- 28. 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)
- 29. 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)
- 30. 雪氷中のダスト粒子に含まれる人為起源物質 比の推定、小豆川勝見・松尾基之・大島真澄・ 藤暢輔・木村敦・小泉光生、第53回放射化学討 論会 (2009日本放射化学会年会)(2009年9月)
- Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring, M. Matsuo, FNCA 2009 Workshop on Research Reactor Utilization, Hachinohe, (September 2009)
- 32. Application of instrumental neutron activation analysis to solid environmental and geochemical samples for environmental monitoring, M. Matsuo, Invited talk in Bangladesh Atomic Energy Commission, Bangladesh, (March 2010)
- 33. 堆積物を用いた過去 30 年間の東京湾幕張沖 における貧酸素水塊の評価、小豆川勝見・金井 豊・松尾基之、日本地球化学会年会 (2010 年 9 月)
- 34. 機器中性子放射化分析法と多重即発ガンマ線 分析法による環境試料の多元素分析、松尾基 之・小豆川勝見・藤暢輔・村上幸弘・古高和禎・ 木村敦・大島真澄・小泉光生、第54回放射化学 討論会 (2010日本放射化学会年会)(2010年9月)
 35. 雪氷中の粒子状物質を用いた大気環境に対す る人為的影響の評価、藤井政光・小豆川勝見・松 尾基之・藤暢輔・村上幸弘・古高和禎・木村敦・ 大島真澄・小泉光生、第54回放射化学討論会 (2010日本放射化学会年会)(2010年9月)
- 36. Neutron activation analysis of marine sediment samples for environmental monitoring, M. Matsuo, FNCA 2010 Workshop on Research Reactor Utilization, China, (September 2010)

隕石試料の即発ガンマ兼分析 Prompt gamma-ray analysis of meteorite samples 首都大学東京大学院理工学研究科 海老原充

1. はじめに

本研究代表者は、日本原子力研究開発機構(旧・ 日本原子力研究所)の研究用原子炉JRR-3が改造さ れ,中性子ビームを利用した即発ッ線分析(PGA) が実施可能となって以来,主に隕石試料を分析対象 として即発ッ線分析を実施してきた。これまでの研 究を通して,PGAは隕石の全岩組成、特に、主成分 元素組成を求める手段として、大変優れていること を実証した。特に優れた点として,(i)隕石を構成す る主成分元素をほぼ全元素定量することができるこ と,(ii)全岩試料に対して非破壊分析できること、 (iii)中性子照射による誘導放射能レベルが非常に低

く、照射試料を再利用できること、の3点を上げる ことが出来る。

平成 19 年度から 21 年度の間、標記課題で原子力 機構施設を利用した共同研究を行った。上で述べた とおり、PGA を用いることによって隕石試料の元素 組成をほぼすべての主成分元素に対して求めること ができる。また、PGA で利用する中性子束は通常の 炉内照射で行う機器中性子放射化分析(INAA)に比 べて桁違いに低いことから、PGA で利用した試料を 再度 INAA に用いることは可能であり、その結果、 微量元素を効率よく分析することができる。その意 味で、PGA と INAA を相補的に利用することにより、 限られた量の隕石試料から最大限の元素組成に対す る情報を引き出すことが可能になる。試料によって は PGA 後の試料を誘導結合プラズマ質量分析法に 利用した例もある。

隕石の中で最もしばしば分析されるコンドライ ト隕石の主成分元素としては、Si、Mg、Fe、Ca、 Al、Ti、Sが挙げられる。これらの元素のうち、Mg とNaについては、INAAの値との間でしばしば不一 致が見られることが、これまでの経験で知られてい た。本報告では、PGAを用いてコンドライト隕石を 分析する際のこれら2元素の不一致について詳細に 検討した結果を報告する。 2.1 試料

隕石試料として、分析データの多く報告されてい る Allende 隕石試料と、標準岩石試料として JB-1 (玄 武岩)を用いた。ともに試料量約 250 mg を秤量し、 FEP フィルムの袋に封入した。これら2 試料は同一 試料を用いてこれまで 10 回以上繰り返し分析して きたもので、その値に基づいてデータの信頼性を考 察した。

Na と **Mg** の定量の為に、それぞれ **Na**₂**SO**₄ と **Mg** 金属試薬を用いた。

更に、南極隕石試料 5 試料を PGA 及び INAA で分 析し、両分析法によって得られた Na と Mg の定量 値を比較した。これらの試料はいずれも月隕石試料 で、国立極地研究所から貸与されたもので、そのう ち3 試料は同一隕石から分取した試料で、隕石中で の採取一がそれぞれ異なるものである。

2.2 即発ガンマ線分析

即発ガンマ線分析は JRR-3 の熱中性子ガイドビー ムを用いて行った。中性子の照射時間は 2~3 時間で、 中性子照射によって放出される即発ガンマ線をゲル マニウム半導体検出器で測定した。高エネルギーガ ンマ線によるコンプトン散乱の妨害を軽減するため、 酸化ビスマス・ゲルマニウム検出器を併用した。

2.3 機器中性子放射化分析

PGA のデータと比較する目的で、同一試料を機器 中性子放射化分析 (INAA) で分析を行った。実験は JRR-3 の気送管 Pn-3 を用いて行った。各試料 35~60 mg を洗浄したポリエチレン袋に二重に封入し、10 秒中性子照射しのち、約 10~15 分冷却後、γ線測定 を 300 秒行った。月隕石中の Na, Mg を定量するた めに、JB-1 を比較標準試料として用いた。

結果と考察

3. 1 PGA による JB-1 と Allende の Na と Mg 定 量値

JB-1 を 10 回、Allende 隕石を 11 回、3 年員渡って

研究施設: JRR-3、装置: PGA、研究分野: 宇宙化学、分析化学

2. 実験

繰り返して測定した結果を表1に示す。Naで8つ、 Mgで10の異なる即発ガンマ線に対して定量値をそ れぞれ計算し、平均値と標準偏差を求めた。また、 推奨値に対する相対値も示した。Naの472.202 keV の即発ガンマ線はホウ素由来のビークと重なる。図 1は450 keV から 500 keV の範囲のガンマ線スペク トルを JB-1 と Allende で比較したものである。JB-1 中の Na と B は Allende 中の含有量より高く、両者の ピークは完全に重なる。この 472 keV の Na ピーを 用いて定量する際には、Bのビークが 477.598 keV を中心に対称であると仮定し、重なりを補正した。 表1で明らかなように、JB-1に対しては2754 keV と3587 keV の二本のガンマ線による値を除けば、い ずれも推奨値と良い一致が認められる。これに対し て、Allende 隕石の値はどのエネルギーを用いても推 奨値との良い一致は認められない。唯一 472 keV の ピークのみが妥当な値を与える。図1(b)で分かると おり、Allende 隕石中の B 含有量は JB-1 の値に比べ ると1 桁低いので、Na のピークが明瞭に認められる。 Naの低エネルギー側には Niのピークが現れるが、 Naのピークとは分離できるので、妨害しない。

PGA では Mg は岩石中の他の主要元素に比べて感 度が低い。JB-1 と Allende 中の Mg 含有量を比較す ると、Na とは逆に Allende の含有量は JB-1 の値に比 べて数倍高い。このことは、表1でAllendeの定量 値は文献値に対して概ね妥当であるのに対して、 JB-1の定量値はほぼすべてのピークで推奨値と一致 しない。図2はJB-1とAllendeに対する、2820 keV から 2840 keV のエネルギー領域のガンマ線スペク トルである。この領域には 2828 keV の Mg の即発ガ ンマ線が現れる。このピークを用いて定量した値は Allende では妥当であるが、JB-1 では低い値が得ら れた。図で明かなように、JB-1 ではNによるビーク と重なり、また、Mgのピークが小さいこともあり、 正確にピーク領域、バックグラウンド領域を確定す ることは容易でない。Allende 隕石と JB-1 の両方で の定量値を推奨値と比較すると、岩石中の Mg の定 量には 2828 keV を用いるのが妥当だと結論される。 3.2 月隕石の Mg と Na の定量値: PGA と INAA の比較

実験の項でも述べたとおり、月隕石をPGAと INAAの両方で分析した。INAAで用いた試料はPGA で測定した試料で、メノウ乳鉢中で粉砕して均一に した後、その一部を用いた。定量値を表2に示す。 PGAの値は、472keVでNaを、2828keVでMgを定 量したものである。表2で明らかなように、Na、 Mgともに、INAAで高感度に定量出来る。図3は5 の隕石に対するNaとMgの、PGAとINAAによる 定量値の比較を示したものである。試料によっては 大きな不確定さが伴うものの、その範囲内ではNa, Mgともに両分析法で妥当な一致が認められる。こ のことは、この隕石の持つNa、Mgの濃度範囲では、 即発ガンマ線の選択と、Na定量の際の補正法が妥当 であることを示すものと理解される。

3. 3 岩石中の Na と Mg の定量に対する PGA と INAA の分析能力

表3はPGAとINAAによるNaとMgの検出限界 を比較したものである。ここで、検出限界値の計算 には月隕石試料を測定した時のスペクトルを用い、 対応するピーク(Naでは472 keV、Mgでは2828 keV) のおけるバックグラウンド計数の3σを検出限界値 とした。表3の検出限界値は試料中の元素濃度で示 されている。明らかに、INAAの検出限界はPGAの 値に比べて、Na、Mgともに低い。今回測定した月 隕石のMg含有量はJB-1と同程度であるが、INAA による定量値との一致度は十分妥当なものである。

これまでの経験で、PGA と INAA は固体岩石試料 (隕石を含む)の元素分析に対して相補的に利用出 来ることが実感として強く認識してきた。特に PGA は一連の元素分析を行うあたって、一番先に行うべ き分析法と言える。これは、(i) 試料を物理的にも化 学的にも破壊せずに分析できること、(ii) 岩石を構 成する主要元素をすべて分析できること、(iii) 中性 子束が INAA で用いる値に比べて桁違いに低く、 PGA で分析した試料を再利用できること、等の理由 からである。このことは、惑星探査で持ち帰った試 料の初期分析には PGA の非常に効果的に利用出来 ることを示すものである。図4 は惑星探査によって 回収された試料を分析するための分析スキームを示 したものである。IPAA は機器光量子放射化分析、

研究施設: JRR-3、装置: PGA、研究分野: 宇宙化学、分析化学

RPAA は放射化学的光量子放射化分析を示す。この スキーム拠れば、分析できる試料サイズによるが、30 程度の元素の定量値を求めることは容易である。

研究成果 (発表論文)

(共同研究に期間(2007~2009)に報告した PGA を 用いて得られた研究成果)

 S. Yamazaki, Y. Oura and M. Ebihara (2007)
 Determination of hydrogen in geological rock samples by neutron-induced prompt gamma-ray analysis. J.
 Radioanal. Nucl. Chem. 272, 363-369.
 T. Nakamoto, Y. Oura and M. Ebihara (2007)

Comparative study of activiton analyses for the determination of trace halogens in geological and cosmochemical samples. Anal. Sc. 23, 1113-1119.

 Y. Karouji and M. Ebihara (2008) Reliability of prompt gamma-ray analysis for the determination of Na and Mg in rock samples. Anal. Sci. 24, 659-663.
 Y. Yamaguchi, A. A. Barrat, R. C. Greenwood, N. Shirai, C. Okamato, T. Setoyanagi, M. Ebihara, I. A. Franchi and M. Bohn (2009) Crustal partial metting on Vesta: Evidence from highly metamorphosed eucrites. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 7162-7182.
 N. Shirai and M. Ebihara (2009) Chemical characteristics of lherzolitic shergottites Yamato 000097 and the magmatism on Mars inferred from chemical compositions of shergottites. Polar Science 3, 117-133

Table 1 Average values of Na and Mg for their major prompt gamma-rays for JB-1 and Allendea

	Drammt gamma	Crow	JB-1 $(n = 10)$		All	ende (n = 11)
	ray ^b /keV	section ^b /b	Average, %	Relative to recom. value	Average, %	Relative to recom. value
Na			(2.05)°		$(0.341 \pm 0.007)^4$	l
	90.9920	0.235	2.18 ± 0.19	1.06 ± 0.09	0.26 ± 0.16	0.76 ± 0.47
	472.202	0.478	2.22 ± 0.16	1.08 ± 0.08	0.40 ± 0.05	1.2 ± 0.2
	869.210	0.1080	2.06 ± 0.54	1.00 ± 0.26	0.80 ± 0.16	2.3 ± 0.5
	2025.139	0.0341	2.23 ± 1.56	1.09 ± 0.76	e	
	2754.13	0.530	2.71 ± 0.42	1.32 ± 0.21	1.4 ± 0.3	4.1 ± 0.8
	3587.460	0.0596	4.65 ± 0.70	2.27 ± 0.34	1.6 ± 0.7	4.6 ± 2.0
	3981.450	0.0677	2.16 ± 0.18	1.05 ± 0.09	0.65 ± 0.20	1.9 ± 0.6
	6395.450	0.1000	2.10 ± 0.16	1.02 ± 0.08		
Mg			(4.65)°		$(14.8 \pm 0.1)^{d}$	
0	389.670	0.00584	4.9 ± 1.1	1.1 ± 0.2	20.5 ± 2.2	1.38 ± 0.15
	585.00	0.0314	9.8 ± 1.0	2.1 ± 0.2	18.2 ± 1.9	1.23 ± 0.13
	974.66	0.00663	15 ± 6	3.3 ± 1.4	15.6 ± 2.2	1.06 ± 0.15
	1129.575	0.00891	5.9 ± 1.0	1.3 ± 0.2	15.8 ± 1.5	1.07 ± 0.10
	1808.668	0.0180	6.6 ± 1.0	1.4 ± 0.2	18.0 ± 1.5	1.22 ± 0.10
	2438.54	0.00473	e		14.2 ± 5.2	0.961 ± 0.351
	2828.172	0.0240	3.5 ± 0.9	0.74 ± 0.20	14.7 ± 1.2	0.991 ± 0.083
	3301.41	0.00620	9.4 ± 5.2	2.0 ± 1.1	16.7 ± 4.1	1.13 ± 0.28
	3413.10	0.00401	37 ± 7	7.9 ± 1.4	143 ± 21	9.63 ± 1.44
	3916.84	0.0320	12 ± 3	2.6 ± 0.6	15.8 ± 1.4	1.07 ± 0.09

a. Average values for JB-1 and Allende with n (number of analyses) = 10 and 11, respectively. Errors are due to standard deviations (1 σ). b. Data from the literature? c. Recommended values for JB-1.⁸ d. Recommended values for Allende.⁹ e. No meaningful value is obtained.

Table 2 Comparison of Na and Mg contents for lunar meteorites determined by PGA and INAAª

Element	Mataorita nomo	PG	A	INIA A content Of	PGA/INAA
	wreteome name	Content, %	Con. of B ^b	INAA content, 70	
Na	Y-86032,34	0.37 ± 0.03	0	0.352 ± 0.017	1.0 ± 0.1
	Y-86032,36	0.36 ± 0.06	0	0.428 ± 0.018	0.85 ± 0.15
	Y-86032,131	0.32 ± 0.02	32	0.371 ± 0.017	0.87 ± 0.07
	Y 981031	0.26 ± 0.08	86	0.315 ± 0.018	0.83 ± 0.27
	Y 983885	0.35 ± 0.09	90	0.242 ± 0.041	1.5 ± 0.4
Mg	Y-86032,34	3.6 ± 1.2		3.79 ± 0.37	0.94 ± 0.33
	Y-86032,36			3.36 ± 0.36	
	Y-86032,131	3.0 ± 0.7		3.34 ± 0.33	0.90 ± 0.22
	Y 981031	5.9 ± 1.2		5.60 ± 0.59	1.0 ± 0.2
	Y 983885	3.7 ± 1.4		4.92 ± 0.50	0.76 ± 0.29

a. Errors are due to counting statistics (10). b. Contribution of B to the B-Na composite peak (% in counts).

研究施設: JRR-3、装置: PGA、研究分野: 宇宙化学、分析化学

Element	Meteorite name	PGA	INAA
Na		(472.202) ^b	(1368.60)°
	Y-86032,34	0.085	0.0342
	Y-86032,36	0.15	0.0289
	Y-86032,131	0.049	0.0273
	Y 981031	0.050	0.0265
	Y 983885	0.075	0.0404
Mg		(2828.172) ^b	(1014.43) ^c
-	Y-86032,34	2.3	0.144
	Y-86032,36	12.2	0.385
	Y-86032,131	1.6	0.398
	Y 981031	2.6	0.921
	Y 983885	2.2	0.926

Table 3 Detection limits (in mass %) for PGA and INAAª

 a. These values correspond to Na and Mg contents in Table 2 for individual samples.

Ľ

ξ.

b. Peaks at these prompt gamma-ray energies (in keV) were used for calculation.

c. Peaks at these decay gamma-ray energies (in keV) were used for calculation.



Fig. 3 Comparison of PGA and INAA data of Na and Mg for lunar meteorite samples. Vertical bars accompanied by data symbols indicate 1σ uncertainly ranges due to counting statistics.



Fig. 1 Gamma-ray spectra for JB-1 (a) and Allende (b). A part of each spectrum for the energy range from 450 to 500 keV is shown. A peak at 472.202 keV was used for the determination of Na.



Fig. 2 Gamma-ray spectra for JB-1 (a) and Allende (b). A part of each spectrum for the energy range from 2820 to 2840 keV is shown. A peak at 2828.172 keV was used for the determination of Mg.

研究施設: JRR-3、装置: PGA、研究分野: 宇宙化学、分析化学

火成岩、堆積岩試料の即発γ線分析

Prompt γ -ray analysis for igneous and sedimentary rock samples. 福岡孝昭¹、新正裕尚²、新藤智子¹、青木かおり¹、楠野葉瑠香¹、 三浦亜由美¹、永川由紀¹、関美乃¹

1立正大学地球環境科学部、2東京経済大学経営学部

Takaaki FUKUOKA¹. Hironao SHINJO², Tomomi SHINDO¹, Kaori AOKI¹, Haruka KUSUNO¹, Ayumi MIURA¹, Yuki EGAWA¹, Minori SEKI¹

¹Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University, ²Department of Business Administration, Tokyo Keizai University

1.	はじめに

本研究は島弧火成岩の成因に関する研究と地 圏環境の化学情報を提供する地球化学図の作成 の二つのテーマからなっている。

どちらのテーマも即発 γ線分析が得意とする ホウ素の分析を利用している。分析法については Sano et al. (1999) に従った。

2. 島弧火成岩のマグマソース

島弧火成岩のマグマソースについて議論する ことを目的として即発 γ線分析によりホウ素等 の元素濃度を求めた。ここ数年にわたり、西南日 本弧の中期中新世火成岩および南米チリのアン デス弧の火山岩を主要な対象として分析を進め ている。平成 19~21 年度についてもこれらの岩 石群について、データを蓄積している状況であっ た。

ここでは、上に述べた分析対象の岩石群の中で、 西南日本弧の瀬戸内火山岩類の分析結果につい て以下に詳述する。

島弧火山岩のマグマ成因は古くて新しい問題 である。そのマグマソースの複雑さが、単純なモ デル化を妨げる。なかでも島弧マグマに固有のマ グマソース端成分として沈み込むスラブに由来 するものがある。スラブ由来成分をマントルウェ ッジにもたらす媒体は、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については 昔から多くの議論があるが、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 まるものと考えられている。一般に、形成年代の 若い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、スラブ由来成分はケイ酸塩メルト として、マントルウェッジに添加されるものとさ れる。

西南日本弧の島弧延長方向におよそ 800 km に わたり点々と分布する瀬戸内火山岩は玄武岩に 加え、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、初生的マグマに由 来する高 Mg 安山岩(HMA)の産出が古くより注目 されてきた。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 ることより、そのような特殊なテクトニックな環 境のもとでのマグマ成因が考えられてきた。そし てかつてはマントルウェッジが高温である条件 下で、通常の火山フロントより海溝側で、水に富 むかんらん岩が部分融解することにそのマグマ 成因を求める提案がされていたが (Tatsumi and Maruyama, 1989 など)、近年では、高温の四国海 盆の沈み込みがあったこと、および堆積物に由来 する成分による汚染が極めて大きいことなどか ら、スラブ融解によるマグマ成因論が議論される ようになった。そして瀬戸内火山岩類の玄武岩お よび、高 Mg 安山岩については、スラブ表層部の 堆積物を主とする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 (Tatsumi, 2006 など)。

このようなスラブ由来成分の評価は、いわゆる

JRR-3M、即発 γ 線分析装置、地球化学

液相濃集元素(incompatible element)の含有量 や種々の同位体組成(Sr、Nd、Pb、Hf等)に基づ いて行われることが多い。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。

瀬戸内火山岩については主に玄武岩及びHMAに ついて多種の液相濃集元素や同位体種を取り入 れたマグマ成因論モデルが検討されている。しか しこれまで、ホウ素についての分析の報告はほと んど無い。ホウ素は、沈み込むスラブ上の堆積物 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。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、HMA についての分析を行なうことで、ス ラブ由来成分を総合的に検討することができる

なお、本研究に用いた試料については即発γ線 分析によるホウ素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。

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、HMA および、玄武岩を収集した。 さらにそれらに伴う、流紋岩・デイサイトもあわ せて採取した。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、大阪地域および紀伊半島外帯域の埴 田地域の HMA である。これらの試料をメノウ乳鉢 で細粉化した後、700 mg 程度の粉末を加圧整形し て作成したペレットを FEP フィルムに融封したも のを測定試料とした。

HMA のホウ素含有量は 14~73 ppm の範囲にあり 平均 30.5±19.5 ppm (n=13)であった。玄武岩お よびデイサイト・流紋岩のホウ素含有量はそれぞ れ 7~22 ppm、10~112 ppm であった。岩石種別 によるホウ素濃度をヒストグラムに示した(図1)。



図1. 瀬戸内火山岩のホウ素含有量

図 2 に示したのは、HMA および玄武岩の Th/La、 B/La、Pb/Ce 比の島弧延長方向変化である。これ らの元素比はスラブ上の堆積物由来成分の添加 により上昇するものである。これらの比は各地域 内でのバリエーションが大きく、島弧延長方向で の系統的な変化は見られない。これらの元素比の 変化をスラブ由来成分の添加量の差違で説明す るために、単純な混合モデルを考察した。



堆積物の元素濃度はPlank and Langmuir (1998) および Sano et al. (2001)により、変質海洋地 殻 (AOC) のそれはSinger et al. (2007)を用い た。堆積物及び AOC 由来の流体についての元素の 移動度は Kogiso et al. (1997)および Aizawa et

JRR-3M、即発γ線分析装置、地球化学

al. (1999)の値を用いた。ホウ素以外の元素につ いての堆積物融解に際してのbulk Kd は Johnson and Plank (1999)の値を用いた。ホウ素の bulk Kd は適切な実験値がないので、0.1 を仮定した。ま た、スラブ由来成分添加前のマントルウェッジか んらん岩の元素比については、瀬戸内火山岩の玄 武岩の中で最も枯渇的なものを用い、それと上記 の仮定の下で求めた堆積物メルトの元素比の間 の2成分混合を考えた。すると、図3に示すよう に、Th/La、B/La、Pb/Ce 比について、枯渇した玄 武岩に相当するマントルに25%程度までの、堆積 物メルトの添加により、HMA に見られる、Th/La、 B/La、Pb/Ce 比のバリエーションは良く説明され る。



図 3. Th/La、B/La、Pb/Ce 比について堆積物メルトと玄武岩(マントルウェッジの初期値と仮定)の2成分混合と HMA の組成の比較。

今後、より多くの微量元素組成も含めて、モデ ルの妥当性を検討したい。さらに、ここで見られ る、元素比の広いバリエーションが、島弧横断方 向の傾向を持たないことから、何が、堆積物由来 成分の多寡を決める要因であるのかについても 考察を進めたい。

3. 荒川上流域のホウ素の地球化学図

地球化学図は地殻表層における元素の濃度分 布を示すもので、自然環境の化学的バックグラウ ンドの情報を得ることができ、人為的環境変化を 評価する上での指標ともなる。立正大学地球環境 科学部宇宙地球化学研究室では、2000年度から埼 玉県西部に位置する秩父地域、荒川上流域の地球 化学図を作成してきた。これまでの結果の多くは 背景の地質をよく反映していることがわかった。 2007~2009年度は合計189ヶ所の河川堆積物(砂) を採取し、JRR-3M 炉の即発γ線分析装置でホウ素 の分析を行った。

2006 年度までの結果を含めたホウ素の地球化 学図を図4に示した。地質図(図5)と対比する と花崗岩地域でホウ素濃度が高いことがわかる。 薄川流域にもホウ素濃度が高い地点があるが、そ の理由はまだ明らかになっていない。今後「何故 か?」を明らかにすることも必要である。



図 4. 荒川上流域のホウ素の地球化学図



図5. 荒川上流域の地質図と試料採取地点

JRR-3M、即発γ線分析装置、地球化学

謝辞

本研究の実施に当たり、原子力機構の松江秀明 博士と関谷祐二氏に大変お世話になりました。ま た、大学開放研究室のみなさまにもお世話になり ました。記して感謝申し上げます。

成果の公表

- 新正裕尚・折橋裕二・平田大二・ナランホ ホセ・ 長谷中 利昭・福岡 孝昭・佐野 貴司 ・安間 了 (2007)「チリ弧 Southern Volcanic Zone の第 四紀火山岩の微量元素組成」日本地球惑星科学 連合 2007 年大会.
- 新藤智子・福岡孝昭(2007)「荒川上流中津川・ 河原沢川・赤平川流域の地球化学図」2007 年 度日本地球化学会第54回年会.
- 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.
- 新藤智子・福岡孝昭・青木かおり・石本光憲(2008) 「高濃度 Mg、Cr 地点の発見と Pb 人為汚染の可 能性-荒川上流薄川流域の地球化学図」2008 年度日本地球化学会第 55 回年会
- 福岡孝昭・青木かおり・楠野葉瑠香 (2009)「河 床堆積物の化学分析に基づく地球化学図の作 成マニュアルと今後の展望」立正大学地球環 境研究、第11号、227-238.
- 福岡孝昭・青木かおり・楠野葉瑠香 (2009)「奥 秩父荒川上流の地球化学図-立正大学での地 球化学図作り」日本惑星科学連合 2009 年大会.

「石灰岩の中性子放射化分析:カルサイト結晶格子中の宇宙線生成核種³⁶C1を用いた 応用研究に向けて」

Prompt Gamma-ray Analysis of Limestone for the Initial Application of In-situ-produced Cosmogenic ³⁶Cl in Calcite for Quantifying Earth Surface Processes

> 筑波大学大学院 数理物質科学研究科 化学専攻 末木 啓介 京都大学防災研究所 地盤災害研究部門 山地災害環境分野 松四 雄騎 筑波大学 研究基盤総合センター 応用加速器部門 笹 公和

研究の目的と意義

本研究では、日本列島全域から採取した石灰岩 の元素分析、特に Ca, B, Sm, Gd の定量を行う. これにより石灰岩中での宇宙線生成核種³⁶C1の年 間生成率を決定し、この核種の存在濃度を、地表 プロセスの定量化に関する研究に応用すること を最終的な目的とする.

石灰岩は地球の地表面積の約12%を占め,全球 に存在する二酸化炭素のおよそ90%を岩石圏に 固定する役割を担っている.それゆえ,降水によ る石灰岩の溶解は,地球規模の炭素循環およびそ の気候変化との相互作用過程を理解する上で重 要である.また,世界各地に分布する炭酸塩岩特 有の地形(カルスト)は,気候帯によって多様な 形態を呈しており,その成因を探ることは,カル スト地形学上の重要な課題の一つである.

長期時間スケールでの石灰岩の削剥速度は、こ うした課題を直接的に解決しうる重要な情報と なる.本研究では石灰岩の主要構成鉱物であるカ ルサイト(CaCO₃)の結晶格子中に生成する宇宙線 生成核種³⁶C1を用いて、亜熱帯から亜寒帯までの 気候環境における石灰岩の削剥速度の推定を試 みる.

手法の原理と原子炉利用の必要性

一般に地表近傍の鉱物中では、二次宇宙線の照 射によって¹⁰Be,²⁶A1,³⁶C1 などの核種が生成する. この宇宙線生成核種の濃度は、核反応による生 成・蓄積と、岩石表面の侵食および放射壊変によ る損失によって平衡状態となる.近年の加速器質 量分析(AMS: Accelerator Mass Spectrometry) の発達によって、鉱物中の宇宙線生成核種の濃度 が定量できるようになり、岩石表面の長期的削剥 速度を推定することが可能となった.この計算に おいては核種の生成率とその深度分布の情報が 必要不可欠である.

鉱物中の宇宙線生成核種の生成率は、その鉱物 が存在する地点の緯度と標高のほか、鉱物の化学 組成、特に宇宙線による核反応の標的原子核(た とえば Si, Ca, Fe など)および中性子吸収核の 存在量 (B, Gd, Sm など) の関数である. カルサ イトにおける³⁶C1の生成の場合は、主として⁴⁰Ca の核破砕反応によるが、このほか、⁴⁰Caのミュー オン捕獲,³⁵C1の中性子捕獲などの生成プロセス が寄与している.既存のキャリブレーション研究 により,カルサイトにおける³⁶C1の生成率は緯 度・標高, 試料の化学組成のパラメータの値さえ 得られれば、即座に計算することが可能となって いる. 即発ガンマ線分析 (PGA: Prompt Gamma-ray Analysis)を用いれば、カルサイトの主要構成元 素のみならず中性子吸収核の存在量も簡便に定 量することができる.これが共同利用申請に至っ た経緯である.

試料の採取と分析、およびその成果

本研究では、日本列島各地の炭酸塩岩の分布す る地域において、地表面に露出した岩石試料の収 集を行った(図1).地域ごとの削剥速度の差異を 検証する試料は、地表に露出した石灰岩柱(ピナ クル)の頂部約5 cm程度から採取した.また、 秋吉台においてカルスト特有の溶食凹地(ドリー ネ)の形成プロセスおよび形成時間スケールを論

JRR-3M、PGA、地球科学

じるための試料を,典型的な規模と形状を持つド リーネの断面測線上において採取した.

採取した岩石試料は粉砕し,篩過整粒したのち, 純水および酸で洗浄し,大気由来の核種や,その 他のコンタミネーションを除去した.乾燥試料を 秤量し,³⁵C1にエンリッチされたキャリア(³⁵C1: 99atom%)を添加して酸で分解した.試料溶液中 の塩素を塩化銀沈殿として回収し,乾燥させて AMSのターゲット試料とした.筑波大学研究基盤 総合センター 応用加速器部門の AMS システムを 用いて³⁶C1/C1および³⁵C1/³⁷C1同位体比を決定し, 岩石試料に含まれている³⁶C1および安定 C1 濃度 を算出した.

また,洗浄後の乾燥試料の一部を分取し,フッ 素樹脂フィルムに封入してPGAのターゲット試料 とした.JAEA JRR-3Mのビームホールにおいて中 性子を照射し,PGAによって主要元素および中性 子吸収核の存在量を求めた.

Naka-tonbetsu (Nk) 45 °N £ Shibetsu (Sb) Iwaizumi (Iz) Tono (Tn) 40 Abukuma (Ab) Akiyoshi (Ak) Hirao (Hr) 255-50 Sampling on the hilltop -30 Carbonate pinnacles Yamazato (Ym) or rock outcrops 500 Hedo (Hd) ∎ km 130 135 140 °E

図 1. 調査対象地域. 図中の黒塗り部分は,炭酸塩岩の分布域.

試料採取地点の緯度と標高,および PGA によっ て得られた試料の化学組成を用いて³⁶C1の生成率 を算出した.この核種生成率を入力条件とし,AMS によって得られた³⁶C1 濃度をもっとも良く説明す る削剥速度を数値逆解析によって求めた.削剥速 度の不確かさは,全ての計測値およびパラメータ の不確かさを変動因子としたモンテカルロシミ ュレーションによって評価した.

日本各地における削剥速度と,気候条件(平 均気温および年降水量)との関係を図2に示す. 日本列島の亜熱帯から亜寒帯までの地域では,気 候が全く異なるにもかかわらず,炭酸塩岩は 20-60 mm kyr⁻¹の類似した速度で削剥されており, 気候条件と削剥速度の間には明瞭な関係は認め



および平均気温との関係.

JRR-3M、PGA、地球科学

られなかった.これは,従来,炭酸塩岩の削剥に おいて最も重要であると考えられていた化学的 溶解作用(溶食)に加えて,凍結破砕など物理的 な侵食作用も大きな寄与をもたらしている可能 性を示唆している.

次に,秋吉カルストにおいてドリーネを対象に, 凹地を構成する斜面の削剥速度および凹地の形 成時間を推定した例を図3に示す. 削剥速度はド リーネの中心に近づくにつれて大きくなる傾向 があり、凹地周縁と凹地底部では、削剥速度に3 倍程度の差異が認められた(図3).得られた削剥 速度を用いて、凹地の過去の横断形状を復元した ところ、このドリーネの形成に要した時間は、約 30万年であることが明らかとなった(図3).ま た, 削剥速度は各地点での単位等高線長あたりの 集水面積に比例して増大することが明らかとな った. ここで得られた集水面積と削剥速度の関係 から周囲の複数のドリーネの形状を説明するこ とができた.これにより,溶食ドリーネが集水に 伴う石灰岩の溶解量の増大によって形成される という従来の仮説は検証された.

成果に対する評価

本研究で,宇宙線生成核種³⁶C1の分析によって





得られた炭酸塩岩の削剥速度の値は、他の手法に よっては得難い万年スケールでの平均値である. こうした長期スケールでの地表面の削剥速度の 値は,将来行われるであろう高レベル放射性廃棄 物の地層処分において必要とされている地質環 境の長期安定性評価に資するものである. 宇宙線 生成核種による地表プロセスの定量化は、今後ま すますそのニーズを増大させるものと考えてお り、本研究ではそうした定量化のパイロットケー スを示すことができた.また気候あるいは集水地 形と削剥速度との関係を論じることは、カルスト 地形の発達過程の定量的理解を推進させるもの であり、本研究はその先鞭をつけたものとして位 置づけられる. なお, 以上の成果は, 次項に示す ように、国内外の学会で発表し、国際誌 Geology および Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B に原著論文として投稿, 受理 された.

今後はさらに対象範囲を拡大し、中国、東南ア ジアの炭酸塩岩地域の地表面から採集した試料 の分析を行う.また、地表面下から採取した炭酸 塩岩およびケイ酸塩岩、さらにはそれを母材とす る土壌の分析を行う予定である.これにより化学 的風化と物理的侵食の寄与を分離した形で、削剥 速度を再評価できるものと考えている.また、こ れまでに宇宙線生成核種の生成率が明らかにな っていない種々の鉱物についても分析を行うこ とを検討している.

成果の公表

査読つき原著論文

- Matsushi Y., Hattanji T., Akiyama S., Sasa K., Takahashi T., Sueki K., Matsukura Y., 2010. Evolution of solution dolines inferred from cosmogenic ³⁶Cl in calcite. Geology 38, 1039–1042.
- Matsushi Y., Sasa K., Takahashi T., Sueki K., Nagashima Y., Matsukura Y., 2010. Denudation rates of carbonate pinnacles in Japanese karst areas: estimates from cosmogenic ³⁶Cl in calcite. Nuclear Instruments and Methods

JRR-3M、PGA、地球科学

in Physics Research B 268, 1205-1208.

紀要等

Matsushi Y., Sasa K., Sueki K., Takahashi T., Hattanji T., Matsukura Y., 2009 Quantifying long-term limestone denudation using cosmogenic ³⁶Cl: an application to formative rate of a doline in the Akiyoshi karst, Japan. UTTAC Annual Report 2008, 25-26.

学会発表

- Matsushi Y., Sasa K., Sueki K., Takahashi T., Nagashima Y., Matsukura Y., Denudation rates of karst surfaces in Japan: estimates from cosmogenic chlorine-36. 7th International Conference on Geomorphology. Melbourne, Australia. Jul 2009.
- Matsushi Y., Sasa K., Takahashi T., Sueki K., Nagashima Y., Matsukura Y., Chlorine-36 in calcite: denudation rates of karst landform in Japan. 11th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry. Rome, Italy. Sep 2008.
- 松四雄騎・笹公和・末木啓介・高橋努・松倉公憲: アジアのカルストにおける丘頂部の削剥速度: 万年スケールでの支配要因は気候ではない. 日本地形学連合,立正大学,2010年11月.
- 松四雄騎・松崎浩之・笹公和:岩石中の宇宙線生 成核種のポテンシャルと分析コスト 人・時 間・費用.日本地形学連合,立正大学,2010年 11月.
- 松四雄騎・松崎浩之:宇宙線生成核種を用いた山 地流域からの長期的土砂生産速度の定量.日 本地球惑星科学連合,幕張メッセ国際会議場, 2010年5月.
- 松四雄騎・松崎浩之・笹公和:宇宙線生成核種を 用いた地表面削剥速度の推定.タンデム加速 器及びその周辺技術の研究会,東京大学,2010 年7月.
- 松四雄騎・笹公和・松崎浩之・松倉公憲:カルス ト地形研究における宇宙線生成核種の応用. 日本地球惑星科学連合,幕張メッセ国際会議場, 2010年5月.

- 松四雄騎・八反地剛・秋山沙苗・笹公和・高橋努・ 末木啓介・松倉公憲:宇宙線生成核種 C1-36 か ら推定した溶食ドリーネの形成時間スケール. 日本地形学連合,京都教育大学,2009 年 10 月.
- 松四雄騎・笹公和・末木啓介・高橋努・長島泰夫・ 松倉公憲:日本列島における露出炭酸塩岩の 長期的侵食速度:カルサイト中の宇宙線生成 核種³⁶C1を用いた推定.第53回放射化学討論 会,日本大学,2009年9月.
- 松四雄騎・松倉公憲・笹公和・松崎浩之: 宇宙線 生成核種を用いた地表面の侵食速度の定量: 日本列島における適用例.日本地球化学会第 56回年会,広島大学,2009年9月.
- 松四雄騎・笹公和・末木啓介・高橋努・長島泰夫・ 松倉公憲:日本列島におけるカルスト地形表 面の削剥速度:宇宙線生成核種³⁶C1による推定. 日本地球惑星科学連合,幕張メッセ国際会議場, 2009年5月.

西南日本弧火山マグマ組成と沈み込み成分のキャラクタライゼーション

Compositions of Southwestern Japan arc magmas and characterization of subduction components

熊本大学 大学院自然科学研究科 長谷中 利昭,三好 雅也,下野 まどか, 関口 悠子,堀 直之,田村 智弥,有賀 翔平,上田 恭裕

1. はじめに

九州を含む西南日本弧の火山活動は、フィリ ピン海プレートがユーラシアプレートに沈み込 むことに関係している. 沈み込むフィリピン海 プレートが東部の四国海盆(15~26 Ma)と西 部の古いプレート(40~60 Ma)で年代が異な っていること、九州パラオリッジが沈み込んで いること,別府島原地溝帯があることを考える と、九州の火山活動は複雑なテクトニックセッ ティングの反映だと言える (Figs. 1&2). 沈み込 み帯深部でのマントル物質の部分溶融によるマ グマ生成条件や生成するマグマ組成にはプレー トから放出される流体相が鍵を握ると考えられ る. 流体相によって海洋プレートからマントル にもたらされる物質を「沈み込み成分」と呼ぶ が,火山弧のマグマを研究し,地球における物 質循環を理解する上で重要な情報をもたらす.

海洋底堆積物,変質海洋底玄武岩に多量に含 まれるホウ素は,他の沈み込み成分に比べ非常 に流動性に富むため,マントルのマグマ起源物 質へ流体が寄与する度合いを調べる良いトレー サーとなる.沈みこむフィリピン海プレートが 九州直下のマグマ起源物質に与えた影響を,玄 武岩~安山岩のホウ素含有量を用いて検討した. 玄武岩~安山岩を選んだ理由は,マグマと地殻 物質の相互作用の影響が少ないためである.

本研究で分析したホウ素は試料準備過程にお ける汚染が起こりやすいので,原子炉を利用し た非破壊の即発ガンマ線分析法を採用した.



Fig. 1 日本列島およびその周辺のテクトニック セッティング(Miyoshi et al., 2008 の図を引用)

データ解析に当たっては分析した各火山岩の ホウ素の含有量をそのままの形で取り扱うので はなく, B/Zr, B/Nb など,液相濃集元素の比を用 いた.これらの値はマグマの結晶分化作用や部分 溶融の度合いの影響を受けず,マントルの起源物 質の値を反映しており,沈み込み成分の影響を最 も的確に見積もることができる指標である.



Fig. 2 北部九州玄武岩の時空分布. IAB:島弧玄武 岩, OIB:海洋島型玄武岩, CA:カルクアルカリ岩, ME:マフィック捕獲岩, HMA:高マグネシア安山岩, ADK:アダカイト, WBZ:和達-ベニオフ帯, IK:壱岐, KM:北松浦, GK:玄海島, UZ:雲仙, OY:大矢野島, SS:天草下島, AS:阿蘇, KJ:九重, YT:由布鶴見, ON: 鬼箕, HVZ:豊肥火山地域, YB:耶馬渓 (Miyoshi et al., 2008 の図を引用)

2. 分析試料

北部九州からは, 壱岐火山, 玄海島, 北松浦地 域, 由布火山, 鶴見火山, 鬼箕火山, 九重火山, 耶馬渓地域, 阿蘇火山, 雲仙火山, 多良岳火山, 大矢野島, 天草地域, 五島列島福江島, 耶馬渓火 山岩類から採取したもの, 南部九州からは, 霧島 火山, 桜島火山, 開聞火山, 肥薩火山岩類から採 取したものを分析試料とした. 全試料について即 発ガンマ線分析を行った.

3. 分析方法

全ての分析試料は粉砕して粉末化し,0.6-0.8g を105-110℃の乾燥炉の中で乾燥した.これを厚 さ2-3mm,直径12mmにプレス錠剤化し,フッ化 エチレンプロピレン(FEP)フィルムの袋中に融 封した.中性子放射化とγ線測定にはJRR-3M炉 の熱中性子ガイドビームに設置された即発γ線 分析装置を用い,1000~7200秒の照射を行った. 試料の形状や中性子束の変動に伴うy線強度の 変動は、ケイ素を内部標準として補正した.定量 を行った元素はホウ素(B)、塩素(Cl)、チタン (Ti)、カリウム(K)、サマリウム(Sm)、ガドリ ウム(Gd)、鉄(Fe)、水素(H)、カルシウム(Ca) である.ホウ素の478 keV のピークはナトリウム の472 keV のピークと重なっているので、高エネ ルギー側半分についてのみピーク面積を計算し た.分析法の詳細は佐野ら(1998)および Sano et al.(1999)に記載されている.試料は同時に蛍光 X 線分析法で主成分元素についても分析した.

4. 分析結果・考察

九州におけるホウ素マッピング結果は大変興 味深いものであった.フィリピン海プレートの沈 み込みが始まった 600 万年前を境として,それ以 前には沈み込みの影響はほとんど見られなかっ たのが,600 万年以降には沈み込みの影響が現れ 始めた (Fig.3).沈み込み成分が顕著なのは日向 灘に近い火山フロントの火山のみで,背弧側に位 置する火山においては沈み込み成分は見られな かった.このことは地震波によって求められた沈 み込みプレートの形状が火山フロント付近で急 角度に折れ曲がってしまい,背弧側まで達してい ないことと調和的である.

また北部九州と南部九州でも沈み込み成分の 濃集度に大きな違いが見られた(Figs. 3&4). 姫 島,由布鶴見,久重,鬼箕,北部九州の火山は沈 み込み成分が非常に少ないのに対し,阿蘇,霧島, 桜島,開聞など南部九州の火山は沈み込み成分が 多いことがわかった.これは沈み込むフィリピン 海プレートの年代と関連づけられる.北部九州で は若い年代のプレートが沈み込んでいるのに対 し,南部九州は古い年代のプレートが沈み込んで いる.両者の境をなす九州パラオリッジが沈み込 む阿蘇,霧島火山は特に沈み込み成分が顕著であ る.北部九州で沈み込み成分が少ないことは,若 いプレートは比較的熱いために,火山弧の直下,

JRR-3M, 即発ガンマ線分析装置,地球科学



Fig. 3 北部九州火山岩の元素比の島弧横断方向 の変化. 左図は 1100 万年前から 600 万年前, 右図は 600 万年前から現在までの変化を示す.略 号は Fig. 2 と同じ.影を付けた部分は中央海嶺玄 武岩 (MORB) や海洋島玄武岩 (OIB)の組成域 を示す (Miyoshi et al., 2008 の図を引用).

約 100km の深さに達する前に沈み込み成分が失われてしまうことで説明が可能である.

他の島弧と比較した場合,九州弧は総じて沈み 込み成分が少ない(Fig.5).古い時代のもの,背 弧側のものはとりわけ沈み込み成分が少なく, MORB や OIB に近い値を持ったものまで見つか る.

Ba, Rb, KとBで沈み込み成分の比較をした. 精度をあげたマッピングの結果,海溝から内陸に 入るに従って沈み込み成分が減少する島弧横断 方向の変化が見られるのは,九州南部だけで,し かもホウ素のみであった(Fig.4).マントルの流 体相におけるモビリティ(Mobility)が大きいホ ウ素のみで,感度良く沈み込み成分の影響が見ら れることを確認した.



Fig.4 南部九州火山岩の元素比の島弧横断方向 の変化. 左図は1000万年前から40万年前,右 図は30万年前から現在までの変化を示す.プロ ットしているのは霧島,肥薩火山岩類,天草下島 のデータである.比較のため千島弧,伊豆弧,東 北日本弧,キャスケード,マリアナ弧のデータを 示す (Miyoshi et al., 2010の図を引用).

5. まとめ

九州の火山岩について沈み込み成分を分析し た結果,以下のことがわかった.

1) フィリピン海プレートの沈み込みが始まった 600 万年前以降に沈み込み成分が観察される.

2) 火山フロントで沈み込み成分は顕著であるが, 背弧側ではほとんど認められない.

3)他の島弧と比べると、九州の火山岩は沈み込 み成分が少ない.これは沈み込むプレートの年代 が比較的若く、熱いことを反映している.

4) 北部九州と南部九州の火山岩の沈み込み成分 にもプレートの年代の違いの影響が見られ,北部 九州にはほとんど沈み込み成分を含まない火山 岩が火山フロントに認められる.

5) ホウ素は最も感度の良い沈み込み成分元素である.



Fig. 5 ホウ素/ニオブ比対ニオブ含有量.
(a) 古い火山岩, (b) 新しい火山岩. 北部九州の火山岩組成と他の島弧火山岩の組成の対比を試みた. K:千島弧, M:マリアナ弧, NEJ:東北日本弧, MVB:メキシコ火山帯, C:キャスケイド, MORB: 中央海嶺玄武岩, OIB:海洋島型玄武岩 (Miyoshi et al., 2008 の図を引用).

謝辞

中性子放射化分析を行う上で共同利用実験計 画,試料準備,測定器利用などにおいて澤幡浩之 氏,川手稔氏,石本光憲氏をはじめとする大学開 放研究室の皆様には実験遂行にあたって多大の アドバイス,ご援助を受けました.実験中には日 本原子力研究開発機構の松江秀明博士のご指導 を受けました,分析方法に関して立正大学の福岡 孝昭教授,国立科学博物館の佐野貴司博士にご教 示いただき,分析結果に関しても議論していただ きました.皆様のサポートなくしては本研究の遂 行は難しかったと思います.深く感謝いたします.

6. 引用文献(研究成果に含まれていないもの)

- 佐野貴司, 福岡孝昭, 長谷中利昭, 米沢仲四郎, 松江秀明, 澤幡浩 之, 即発γ線による火山岩中ホウ素の分析: ケイ素を用いた内 部標準法,, RADIOISOTOPES, 47, 1998.
- Sano T., T. Fukuoka, T. Hasenaka, C. Yonezawa, H. Matsue, and H. Sawahata, Accurate and efficient determination of boron content in volcanic rocks by neutron induced prompt gamma-ray analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 239, 613-617, 1999.

7. 研究成果の公表

学会誌

- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Mori, Y. and Fukuoka, T., Boron systematics of Hisatsu and Kirishima basaltic rocks from southern Kyushu, Japan. Geochemical Journal, 44, 359-369., 2010.
- Chapman, N., Apted, M., Beavan, J., Berryman, K., Cloos, M., Connor, C., Connor, L., Hasenaka, T., Jaquet, O., Kiyosugi, K., Litchfield, N., Mahony, S., Miyoshi, M., Smith, W., Sparks, S., Stirling, M., Villamor, P., Wallace, L., Goto, J., Miwa, T., Tsuchi, H., Kitayama, K., Development of methodologies for the identification of volcanic and tectonic hazards to potential HLW repository sites in Japan -The Kyushu case study- NUMO (Nuclear Waste Management Organization of Japan) Report TR-09-02, 2009.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T., Determination of boron contents in volcanic rocks by prompt-gamma ray analysis: an application to magma genesis in Kyushu island, SW-Japan. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278, 343-347, 2008.
- Miyoshi, M., Nasu, T., Tajima, T., Kido, M., Mori, Y., Hasenaka, T., Shibuya, H., Nagao, K., K-Ar ages of high-magnesian andesite lavas from northern Kyushu, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 103, 183-191, 2008.
- Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath northern Kyushu, SW Japan: an examination of Boron contents in basaltic rocks. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 171, 73-87, 2008.

JRR-3M, 即発ガンマ線分析装置, 地球科学

三好雅也,長谷中利昭,森康,山下茂,阿蘇カルデラ西部に分布 する栃ノ木溶岩中にみられる組成不均質とその成因. 岩石 鉱物科学,日本岩石鉱物鉱床学会,36,15-29,2007.

学会発表

- Hasenaka, T., Coexistence of shield volcanoes and small cones from the Michoacan-Guanajuato volcanic field: their distribution, age, magma output rate, and composition of magmas. 250th anniversary of Volcan Jorullo's birth in Michoacan, Mexico. Morelia, Mexico, 2009
- 田村智弥,長谷中利昭,阿蘇火山中央火口丘群,往生岳および中 岳火山噴出物の岩石学的研究 .地球惑星科学関連学会, 2009年合同大会,千葉幕張メッセ,2009.
- 関口悠子,長谷中利昭,姶良カルデラ火山に見られる3回のマグ マ活動サイクル . 地球惑星科学関連学会,2009 年合同大 会,千葉幕張メッセ,2009.
- 三好雅也,新村太郎,古川邦之,長谷中利昭,阿蘇火山における先 カルデラ期から後カルデラ期へのマグマ組成の時間変化. 地球惑星科学関連学会,2009年合同大会,千葉幕張メッセ, 2009.
- Miyoshi, M.; Hasenaka, T.; Ryan, J. G; Atlas, Z. D.; Shimono, M.; Sano, T.; Fukuoka, T., Boron and trace element systematics of Quaternary basaltic rocks from Kyushu, Southwestern Japan, American Geophysical Union, Fall meeting, San Francisco, 2008.
- Sekiguchi, Y. and Hasenaka, T., Existence of felsic and mafic magmas representing pre-caldera stage of Aira caldera volcano in southern Kyushu, Japan. American Geophysical Union, Fall meeting, San Francisco, 2008.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath Kyushu, SW Japan: An examination of boron contents in basaltic rocks. IAVCEI General Assembly, Reykjavik, Iceland, 2008.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T., Subduction influence of Philippine Sea plate on the mantle beneath Kyushu, SW Japan: An examination of boron contents in basaltic rocks. 18th Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada, 2008.

- 下野まどか,三好雅也,長谷中利昭,福岡孝昭,佐野貴司,森康, 九州火山岩組成にみられる沈み込み成分の空間変化:島弧 下マントル組成へのフィリピン海プレートの寄与の度合い, 地球惑星科学関連学会,2008年合同大会,千葉幕張メッセ, 2008.
- 堀直之,三好雅也,長谷中利昭,阿蘇中岳北東麓に分布する玄武 岩質火砕流堆積物の岩石学的特徴,地球惑星科学関連学会, 2008 年合同大会,千葉幕張メッセ,2008.
- 関口悠子,長谷中利昭,姶良カルデラ形成に至る前駆的なマグマ 活動:全岩化学組成および鉱物組成からの制約.日本地質 学会西日本支部総会,熊本大学,2008.
- 三好雅也,下野まどか,長谷中利昭,新村太郎,中部九州阿蘇地 域に分布する玄武岩類のホウ素含有量の時間変化.日本地 質学会西日本支部総会,熊本大学,2008.
- 関口悠子,長谷中利昭,長岡信治,姶良カルデラ形成に至る前駆 的なマグマ活動:マグマ混合の可能性,日本火山学会秋季大 会,岩手大学,2008.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T., Furukawa, K., and Shinmura, T., The evolving fluid flux from the subducting plate beneath Aso area: evidence from Boron in volcanic products. Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.
- Shimono, M., Miyoshi, T., Fukuoka, T., M., Sano, T. and Hasenaka, T., Along-arc variation of Boron data: the influence of Philippine Sea plate on the composition of mantle beneath Kyushu, SW Japan arc. Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.
- Hasenaka, T., Morinaga, M. and Miyoshi, M., Kusasenrigahama pumice cone from Aso volcano, Kyushu, Japan: Petrological characteristics of pumice and coeval volcanic products representing one of the largest eruption after caldera-formation, Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.
- Sekiguchi, Y., Hasenaka, T., Nagaoka, S. and Mori, Y., The transition of magma supply system between 100 and 29 ka at Aira caldera in southern Kyushu. Cities on Volcanoes 5, Shimabara, Japan, 2007.
- Sekiguchi, Y., Hasenaka, T., Nagaoka, S. and Mori, Y., Precursory magma activities leading to Aira caldera-forming eruptions in southern kyushu, Japan, American Geophysical Union, Fall meeting, San Francisco, 2007.

JRR-3M, 即発ガンマ線分析装置,地球科学

- 関口悠子,長谷中利昭,長岡信治,森康,姶良カルデラにおける 100-29kaのマグマ供給システムの変遷,火山都市国際会議 5,島原,2007.
- 三好雅也,下野まどか,長谷中利昭,佐野貴司,福岡孝昭,北部 九州玄武岩類中のホウ素含有量の時間的・空間的変化.日 本鉱物科学会,2007年度年会,東京大学,2007.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T. and Fukuoka, T., Determination of boron contents in volcanic rocks by prompt-gamma ray analysis: an application to magma genesis in Kyushu island, SW-Japan. 12th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-12), Tokyo, Japan, 2007.
- Miyoshi, M., Shimono, M., Hasenaka, T., Sano, T., Fukuoka, T. and Shinmura, T., Temporal changes of the subduction components in volcanic products from Aso area, SW Japan. 17th Goldschmidt Conference, Koln, Germany, 2007.
- Shimono, M., Miyoshi, M., Fukuoka, T., Sano, T. and Hasenaka, T., The influence of Philippine Sea plate on the composition of mantle beneath Kyushu, SW Japan arc: Along-arc variation of B data. 17th Goldschmidt Conference (Koln, Germany, 2007.
- 奈須隆志,田島俊彦,森康,長谷中利昭,渋谷秀敏,長尾敬介, 北部九州に産する高マグネシア安山岩の K-Ar 年代.地球惑 星科学関連学会,2007 年合同大会,千葉幕張メッセ,2007.
- 関口悠子,長谷中利昭,長岡信治,森康,姶良カルデラにおける 100-29kaの噴出物の岩石学的特徴,地球惑星科学関連学会, 2007年合同大会,千葉幕張メッセ,2007.
- 森永麻衣子,長谷中利昭,三好雅也,森康,阿蘇草千里ヶ浜火山 噴出物の岩石学的特徴.地球惑星科学関連学会,2007年合 同大会,千葉幕張メッセ,2007.
- 三好雅也,新村太郎,荒川洋二,長谷中利昭,熊本県中部の木山 変成岩類-御船層群境界部から見出されたピクライト質玄 武岩.地球惑星科学関連学会,2007年合同大会,千葉幕張 メッセ,2007.

4.2 中性子利用分析によるライフサイエンスへの応用

「農産物および土壌試料の元素分析」

Determination of elements of agricultural crop and soil 東京大学大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻 中西友子

・研究の目的と意義

<概要>

植物および土壌試料中の元素濃度を非破壊状態で 定量する方法として、放射化分析は多元素同時分析 できる利点がある。本研究では、元素による農産物 の産地判別技術に放射化分析を用いた。

近年、複数の元素濃度パターンや同位体比などを 駆使し、統計処理をすることにより産地を特定する 技術開発が試みられ、一部の農産物については判別 が可能になってきている。この元素パターンによる 判別システムでは、通常 ICP-AES もしくは ICP-MS が利用されるが、対象とする元素の範囲を拡大でき れば、産地特定の精度の向上が期待できる。そこで、 本研究では、次の利点を持つ放射化分析法を導入し た;1) ICP-MS 等の前処理である溶液化が必要ないこ とから、極微量元素の混入が最小限に抑えられる。 2) 高感度に定量できる元素が多くある。3) 多元素同 時分析を行うことができる。これらの利点を最大限 活かし、サンプル中の元素検出を試み、そのデータ から産地特定法の開発を試みた。

・その研究をどのように行ったか
 産地判別の対称として、牛肉とサトイモについて
 実施した。

<牛肉>

産地が明確なサンプルは、消費技術センターより 入手した。また、一部の試料は小売店より入手した。 ミキサーで均一化した後、フリーズドライしたサン プルを放射化分析に供した。

<サトイモ>

産地が明確であるサトイモは、主に農林水産消費 安全技術センターが収集したものの分譲を受けた。 輸入の大半は中国産であることから、海外産として は中国産を用いた。サトイモは、洗浄し皮をむいた 可食部をホモジェナイズし、フリーズドライで脱水 し、粉末化した。

<放射化分析>

牛肉はペースト状のサンプルを、サトイモは粉末 約0.35gを錠剤成型機で錠剤化した後、高純度ポリ エチレン袋で二重に封入し、高純度ポリエチレンの キャプセルに封入した。試料の照射は、(独)日本原 子力研究開発機構・東海研究開発センター・原子力 科学研究所内研究炉、JRR3 で行った。牛肉について は短半減期核種のみを、サトイモについては短半減 期と長半減期核種を測定した。短半減期核種につい ては、30秒間中性子を照射後、2分間冷却時間をお いた後、ゲルマニウムカウンターで2分間放射化し たサンプルからのガンマー線を測定した。長半減期 核種については、20分間中性子を照射後、約1週間 冷却期間をおいた後、ゲルマニウムカウンターで 3,600 秒ガンマー線を測定し、さらに照射後2週間 以上の冷却期間をおいた後、同じくゲルマニウムカ ウンターで 30,000 秒ガンマー線を測定した。得られ たガンマー線スペクトルから、各核種に該当するガ ンマー線エネルギーのピーク面積を算出し、半減期 補正を行った。同様にして測定した認証標準物質の データおよび測定値を比較することにより、サトイ モ中元素濃度を測定した。

<イオンクロマトグラフィ>

サトイモについては、さらに多くの無機元素を測 定するために、イオンクロマトグラフィを実施した。 粉末サンプル50mgを1mlの0.1%tween20水溶液で熱 湯抽出を行った。遠心およびフィルターを通して得 られた上清をイオンクロマトグラフィで測定した。

・どのような成果を得たか <牛肉>

JRR3、中性子利用元素分析、ライフサイエンスへの応用

分析したサンプルは、オーストラリア産(ホルス タイン)、アメリカ産牛肉、国産ホルスタインおよび 黒毛和牛の4種類であった。また、部位については 4つの部位が混在していた。Table1に収集サンプル を示した。

Table 1

サンブル No.	産地 〈品種〉	部位
A1	Australia	round
A2		round
A3		sirloin
A4		round
A5		chuck
A6		chuck
U1	United States	chuck
U2	of America	chuck
U3		chuck
U4		chuck
U5		chuck
H1	Japanese	sirloin
H2	Holstein	sirloin
H3		chuck
H4		fillet
H5		round
J1	Japanese	round
J2	Black Cattle	round
J3		unknown
J4		unknown
J5		chuck
J6		chuck
J7		sirloin
J8		sirloin



A, chuck B, sirloin C, fillet D, round

短期放射化分析の結果、Table 2 に示すような複数の元素濃度を得ることができた。

Table 2 放射化分析により定量した元素濃度一覧

		INAA			
153Sm, ppm	⁸⁰ Br, ppm	²⁷ Mg, ppm	²⁴ Na, ppm	42K, ppm	38Cl, ppm
0.019 ± 0.0008	2.33 ± 0.10	0.12 ± 0.008	0.31 ± 0.007	1.19 ± 0.04	0.26 ± 0.012
0.013 ± 0.0005	0.97 ± 0.18	0.14 ± 0.004	0.17 ± 0.003	1.32 ± 0.04	0.17 ± 0.004
0.013 ± 0.0005	1.14 ± 0.12	0.10 ± 0.005	0.17 ± 0.002	0.99 ± 0.04	0.18 ± 0.006
0.012 ± 0.0007	1.11 ± 0.08	0.12 ± 0.008	0.17 ± 0.001	1.12 ± 0.03	0.17 ± 0.005
0.013 ± 0.0007	0.66 ± 0.01	0.08 ± 0.006	0.18 ± 0.005	0.81 ± 0.07	0.19 ± 0.003
0.011 ± 0.0006	0.38 ± 0.27	0.08 ± 0.010	0.14 ± 0.001	0.80 ± 0.03	0.15 ± 0.006
0.016 ± 0.0010	0.31 ± 0.07	0.09 ± 0.005	0.22 ± 0.002	1.15 ± 0.06	0.23 ± 0.004
0.016 ± 0.0013	0.72 ± 0.09	0.10 ± 0.004	0.22 ± 0.009	1.11 ± 0.02	0.25 ± 0.005
0.017 ± 0.0001	0.72 ± 0.04	0.10 ± 0.015	0.24 ± 0.003	1.04 ± 0.05	0.25 ± 0.002
0.013 ± 0.0013	0.66 ± 0.09	0.09 ± 0.004	0.19 ± 0.003	1.08 ± 0.05	0.20 ± 0.008
0.017 ± 0.0009	0.63 ± 0.08	0.13 ± 0.008	0.23 ± 0.002	1.41 ± 0.03	0.24 ± 0.005
0.009 ± 0.0007	0.65 ± 0.13	0.07 ± 0.005	0.11 ± 0.002	0.63 ± 0.03	0.13 ± 0.007
0.012 ± 0.0003	1.07 ± 0.05	0.09 ± 0.004	0.17 ± 0.009	0.87 ± 0.07	0.17 ± 0.003
0.010 ± 0.0009	0.96 ± 0.06	0.05 ± 0.006	0.13 ± 0.002	0.71 ± 0.04	0.16 ± 0.001
0.013 ± 0.0002	0.94 ± 0.07	0.13 ± 0.013	0.19 ± 0.002	1.36 ± 0.06	0.19 ± 0.005
0.012 ± 0.0004	2.09 ± 0.07	0.12 ± 0.005	0.18 ± 0.001	1.27 ± 0.08	0.16 ± 0.003
0.011 ± 0.0013	1.42 ± 0.09	0.07 ± 0.003	0.18 ± 0.001	0.60 ± 0.03	0.17 ± 0.003
0.009 ± 0.0003	0.75 ± 0.07	0.06 ± 0.009	0.13 ± 0.004	0.62 ± 0.03	0.13 ± 0.007
0.006 ± 0.0006	0.25 (single data)	0.03 ± 0.003	0.08 ± 0.003	0.31 ± 0.04	0.09 ± 0.003
0.006 ± 0.0005	0.33 ± 0.03	0.04 ± 0.005	0.07 ± 0.004	0.33 ± 0.04	0.08 ± 0.002
0.009 ± 0.0007	1.02 ± 0.14	0.05 ± 0.009	0.12 ± 0.003	0.60 ± 0.02	0.13 ± 0.002
0.004 ± 0.0003	0.57 ± 0.04	0.03 ± 0.005	0.06 ± 0.003	0.32 ± 0.03	0.07 ± 0.001
0.005 ± 0.0006	0.39 ± 0.05	0.03 ± 0.0003	0.06 ± 0.006	0.31 ± 0.05	0.07 ± 0.005
0.008 ± 0.0002	1.05 ± 0.08	0.05 ± 0.003	0.10 ± 0.003	0.42 ± 0.01	0.12 ± 0.009

放射化分析法により定量できた元素について、主 成分分析 (Principal component analysis: PCA) を 行った。その結果を Fig. 1 に表した。



Figure 1 牛肉サンプル中元素濃度による産地の主 成分解析。▲オーストラリア産 (ホルスタイン)、★アメリカ産、 \blacksquare 国産 (ホルスタイン)、④国産黒毛。 Modeling power は、このモデリングへの寄与度を示 す。

主成分解析 (PCA) の結果、国産黒毛とアメリカ産 は明確に分かれたが、国産ホルスタインおよびオー ストラリア産ホルスタインは分かれなかった。また、 Modeling Power の Sm と Br が特に大きいことから、 このモデリングへの寄与は Sm、Br が大きく、産地判

JRR3、中性子利用元素分析、ライフサイエンスへの応用

別に有用な元素であることが示唆された。この PCA 解析では肉の部位に関わらず全てのサンプルを対象 とし、産地別でモデリングを行ったが、次に、部位 別に PCA 解析を行った。その結果を Fig. 2 に示す。



Figure 2 牛肉サンプル中元素濃度による部位別の
主成分解析。▲round、★chuck、■sirloin、○fillet、
●不明

Fig.2に示されるように、どの部位に関しても分離しなかったため、今回得られた元素濃度では、部位の判別は困難であった。

今回の手法では、国産黒毛とアメリカ産の判別が できる可能性が示唆された。さらに、用いる肉の部 位は特に考慮しなくても、産地の判別に影響しない ことも示された。

<サトイモ>

放射化分析により、短半減期核種:A1, Mg, Ca, C1, Mn、 長半減期核種:K, Na, Br, Co, Cr, Cs, Zn, Fe, Rb, Sc が測 定できた。国産および外国産の平均濃度について t 検定を行ったところ、有意水準 5%の元素は Br, Sc, Zn で、1%の元素は Ca, Mg, Na, Co, Cr であった。そのうち、 度数分布を検討して有効であると予想できた元素は、 Co および Cr であった (Fig. 3)。これらの元素量は 極めて微量であったが、放射化分析では定量するこ とができた。



Figure 3 放射化分析法で定量した Co と Cr の濃度 別度数分布

一方、イオンクロマトグラフィで測定できたイオ ンは、Cl⁻, N0₃⁻, S0₄²⁻, H₂P0₄⁻, malate, oxalate であった。 有機酸もピークを確認できたので、定量をした。平 均値のt検定の結果、5%: 0xalate、1%: H₂P0₄⁻であ った。度数分布を調べたところ、H₂P0₄⁻が有効である と考えられた。



Figure 4 イオンクロマトグラフィ法で定量した H₂PO₄-の濃度別度数分布

有効であると予想された変数として、Co、Cr およ びH₂PO₄-の濃度を選択し、単純プロットしたところ、 特に Co と H₂PO₄-で国産および海外産の分布が分かれ る傾向が見られた (Fig. 5)。さらにこれら3変数を 基に多変量解析を行ったところ、明確に産地が分か れた (Fig. 6)。試みとして、有意水準1%である Ca と Mg の濃度データも採用して5変数による多変量解 析を実施したところ、グルーピングが拡散してしま う傾向が見られた (Fig. 7)。これらのことから、本 研究で得られた濃度データでは、Co、Cr および H₂PO₄-を採用することが最もよいグルーピングを示すと考 えられた。よって、本研究により、判別に有用な成 分として、微量元素は Co と Cr が、水溶性イオンと しては H₂PO₄-を見いだすことができた。

JRR3、中性子利用元素分析、ライフサイエンスへの応用



Figure 5 Co、Cr、H₂PO₄-の濃度によるブロット



Figure 6 Co、Cr、H₂PO₄-による PCA 解析



Figure 7 Co、Cr、 $\mathrm{H_2PO_4^-}$ 、Ca、Mg による PCA 解析

・継続する場合は、今後の方針

サトイモについては、加工品の輸入も多いことか ら、加工品に関しても、元素分析による判別の可能 性があるかどうかについて、今後実験を実施したい と考えている。

- ・成果の公表
- <学術論文>

Saito T., Tanoi K., Matsue H., Iikura H., Hamada Y., Seyama S., Masuda S., and Nakanishi T.M. 2008 年

"Application of prompt gamma-ray analysis and instrumental neutron activation analysis to identify the beef production distinct" Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278(2), 409-413

<学会発表>

Saito T., Tanoi K., Matsue H., Iikura H., Hamada Y., Seyama S., Masuda S., and Nakanishi T.M. 12th International Conference "Modern Trends in Activation Analysis" MTAA-12 2007 年 9 月 17 日—21 日

"Application of prompt gamma-ray analysis and instrumental neutron activation analysis to identify the beef' s provenance"

毛髪試料の放射化分析 INAA analysis of hair samples

豊田和弘・川村英亮・Aster Rahayu(北海道大学・大学院環境科学院)

Kazuhiro Toyoda, Hideaki Kawamura, Aster Rahayu

(Graduate school of Environmental Science, Hokkaido Univ.)

1.研究目的と意義、いきさつ

平成19年度(初年度)施設利用申請時は、「毛 髪中のミネラル (金属元素) の濃度の変動により、 ガンの予兆検知、高血圧症、肝機能などの診断が 医学的根拠に基づいてできることが判明しつつ あり、毛髪中の微量元素が注目されている。毛髪 などの生体試料中の有害金属や有益なミネラル 成分の濃度分布について調べたい」と考え、「申 請者の所属する学院は環境問題を取り扱う研究 教育機関であり、大学院大学で学部がないので予 測できないが、このような生体内での有害重金属 の挙動に興味のある修士課程1年の院生が7月 に配属になった場合に備えてあらかじめ申請を した」わけだが、残念ながら、初年度には院生の 進学がなく、毛髪試料の定量について予備的な測 定を行なっただけであり、次年度の春には、院生 6名の学生実習として、自分の毛髪の微量元素測 定をおこなった。

ちなみに、本申請にたいする審査委員会からは、 「毛髪試料中の微量元素の放射化分析の研究はか なり昔に系統的に行なわれているので、今さら研 究するテーマではないのではないか」、というコ メントもあった。確かに,1980年代にすでに系統 的に放射化分析による日本人の毛髪中の多くの 微量元素の定量した研究が報告されている。昭和 51 (1976) 年に国際原子力機関 (IAEA) は、環境 汚染物質による人体の汚染を調べるため各国で の基準となる毛髪中の微量元素濃度を調査する 事を勧告した際に、京大原子炉実験所にて、日本 各地から集められた342検体の分析が行なわれて、 詳しく解析されている。また、有機水銀と毛髪の 関係についても詳しく報告されている。また、大 森左興子教授(大妻女子大)により毛髪の放射化 分析に関する研究結果や総論が「放射化分析」 No.8と11に報告されている。

そこでまだ測定がされたことがない試料を対象に選ぶべしということで、研究室に来たインド ネシア人研究留学生の研究テーマを、インドネシ ア人の毛髪の放射化分析、と定めて、彼女に出身 地のスマトラ島やジャワ島の住人の毛髪試料を 北海道大学に送ってもらいうように手配をして、 環境との関連について調査する計画を立てた。

また、Takeuchi et al. (1982)のデータによれ ば、アンチモンの定量値に大きなバラツキがある ように記載されており、年齢や性別での毛髪中の アンチモン含有量についての考察もされていな い。アンチモンは周期表ではヒ素の真下に位置す る元素で、ヒ素と同様に人体に有害な元素であり、 人体 1kg あたりへの耐容一日摂取量はヒ素の3倍 の6µg/kg/day である。地殻内存在量はヒ素の5 分の1であるが、近年環境中への人為的な排出量 が急増しており、Takeuchi et al. (1982)での毛 髪試料中のアンチモン含有量の大きな変動は、環 境中からの被爆履歴の相違によるものではない かと作業仮説を想定して、人為的な排出物中のア ンチモン含有量に興味をもった。

アンチモンの工業的な用途としては各種プラ スチックやゴム繊維などの耐防火安全性強化の ための難燃助剤や、PET ボトル樹脂のポリエチレ ンテレフタレートの重合剤として使用されてい る。また、東京の大気中の粉塵にアンチモンが濃 縮しているのは、ブレーキ素材の硬度を高めるア ンチモン合金の微粒子の混入が主な原因という 研究(Furuta et al., 2005)もある。ということ で、3年目の申請書では、PET ボトル樹脂やその 焼却灰内のアンチモン含有量について分析する ように申請した。

研究炉の稼働が計画外停止の期間延長の積み 重ねにつき、3年目もインドネシア人の毛髪の放 射化分析はあきらめざるをえなかったが、日本と インドネシアで販売されているペットボトル、お よび札幌市白石清掃工場の2009年7月から2010 年2月までに焼却炉の濾過式集塵機に捕集された 飛灰試料は3年目の年度末に分析を行なえたの で、その分析値について報告する。また、飛灰試 料中のアンチモンのうちどれくらいの割合がリ サイクルされなかったペットボトルから生じた ものかを見積もる。このように、リサイクルや廃 棄物における微量元素の挙動を調べる事は環境 問題を考える上で、重要な事である。

JRR-3、HR 孔、JRR-4、T 孔、放射化分析(環境試料)

また、ペットボトル樹脂は薬品にたいして抵抗 性が強く、王水などの強酸で常圧下で煮ても、完 全に分解して溶液にならない。次に、飛灰試料に は消石灰が混入されているので、ICP 測定に供す るためには、試料を酸で溶かしても大量に希釈す る必要がある。また、活性炭や珪酸塩なども混じ っているために、完全に溶液化するのにはやや手 間もかかる。従って、溶液化の操作が不要な放射 化分析はこれらの試料の微量分析に適している。

2. 毛髪試料の放射化分析

初年度の予備実験としておこなった、毛髪試料 の放射化分析の操作について説明する。こまかく 切り刻んだ毛髪試料を 60℃で4時間乾燥させて、 秤量した。ポリエチレンで3重にシーム封入した 約50 mgの毛髪試料を、国立環境研発行の標準試 料 NIES CRM No.13 と共に、入れたカプセルを、 JRR-4 の管照射設備 T-A で 20 分 間照射して、1 週間ほど冷却後に発送、北大へ搬送して、北大の 管理区域内で詰め替 えて1試料あたりそれぞれ 3時間測定を行なった。さらに1ヶ月以上冷却し た後、1試料あたりそれぞれ6時間測定を試みた。

当初は最初の測定前の冷却期間は3日ほどに して、大学開放研にてCd-115(半減期約2.2日) やAs-76(半減期約1.1日)などの有害金属の定 量を行なうつもりだったが、Br-82(半減期約1.5 日)の放射能が強くよい定量値が得られないこと が判明した。また、北大に輸送するには1週間近 く冷却する必要があった。特に標準試料 NIES CRM No.13には臭素が通常の毛髪試料よりも一桁以上 多く約百 ppm 含まれているため、放射化分析の中 寿命核種測定の標準試料としては適さないこと がわかった。パーマや毛染めなどをしていない人 間の通常の毛髪中の臭素濃度は数 ppm 程度である ため、標準試料 NIES CRM No.13 はパーマや毛染 めをした成人女性の毛髪を主な原料にして作成 されたのだと推測している。

そこで臭素含有量が3ppm台の国際原子力機関 発行の標準試料 IAEA-085 を注文したが、この試 料の含有量の推奨値で検量線を確定しないでほ しいと、とその標準試料の事務局から試料発送時 にメールで念を押された。大森先生によると「毛 髪の標準試料の含有量は不均一性が大きい」とい うことであるので、推奨値に自信がないらしい。 検量線を作成するには原子吸光用標準溶液の混 合液を乾燥させて作成して、マトリックス効果の 小さい放射化分析の特徴を生かして、標準試料は 毛髪に限らずに目的微量元素の濃度が定量でき る程高く、かつ均一性が高くて推奨値の信頼きる 生体標準試料も併用する事が必要であることが 分った。

一方、1ヶ月冷却後に測定した長寿命生成核種 については、有害元素に限って列挙すると、 Hg-203(半減期約47日)、Sb-124(半減期約60 日)、Fe-59(半減期約45日)、Zn-65(半減期約 245日)、Cr-51(半減期約28日)などの多数の元 素のピークが確認できた。ただし、20分照射後に 1 試料1 万秒測定で、定量できた生成核種は Hg-203とZn-65のみ。同じ条件で他の元素も定量 する場合には、高純度石英ガラスに試料を封入し て、6時間照射をする必要がある。

なお、大学院実習で行なった院生6名の毛髪試 料の放射化分析の結果得られた水銀濃度は1名 が1.5 ppmと低かったが、残りの5名はすべて約 3 ppmと定量された。食事の好みを訊ねた所、毛 髪中の水銀濃度が他の人の半分だった1名だけ が魚が嫌いと回答したので、やはり毛髪中の元素 濃度は環境や生活習慣との関連を示しているの だと認識した。

3.ペットボトル樹脂中のアンチモン含有量

ペットボトル樹脂の平面となっている部分を 直径1 cm の円盤状に切り抜いたものを2、3 枚重 ねて秤量した試料約 100 mg をポリエチレンで 2 重にシーム封入した放射化試料を、アンチモン原 子吸光分析用標準溶液をろ紙に垂らしてから乾 固することで作成した標準試料や標準堆積物試 料 JSd2 (アンチモン含有量 12.5 ppm ほど)と共 に入れたカプセルを、JRR-3 の管照射設備 HR で 10 分 間照射して、2 日ほど冷却後に発送、北大 へ搬送して、北大の管理区域内で詰め替 えて1 試料あたりそれぞれ 2 時間ほど y 線計測をおこ なった。

分析した日本製品のペットボトル容器の製品 (販売元)は、爽健美茶 500 ml (コカコーラ)、爽 健美茶 2L (コカコーラ)、ビタミンウォーター 500 ml (サントリー)、ビタミンウォーター 500 ml (サントリー)、午後の紅茶 1.5L (キリン)、 午後の紅茶 500 ml (キリン)、C. Cレモン 1.5L (サ ントリー)、ファンタグレープ 500 ml (コカコー ラ)、アルカリイオンの水 2.0L (キリン)、森の 水だより 2.0 L (コカコーラ)、ペプシネックス ゼロ 500 ml (サントリー)、ペプシネックスゼロ 1.5L (サントリー)、小岩井みかん 1.5L (キリン)、 小岩井みかん 500 ml (キリン)、黒松内水彩の森 2.0L (黒松内銘水株式会社)、六条麦茶 2.0 L (カ ゴメ)などで、500 mL 容器は 20 種類の製品を、1.5L から 2L の容器は 21 種類の樹脂中のアンチモンに ついて分析をおこなった。

また欧米の外国製品については、ヴィッテル (フランス)、エビアン (フランス)、ボルィック (フランス)、コントレックス(フランス)、クリ スタルガイザー(米国)、サンタヤナ(クロアチ ア)、ヤムニッツア(イタリア)、サンベネデット (イタリア)、ウリベード(イタリア)、サンプレ グリノ(イタリア)の10種類の500 mL 容器を、 1L~1.5L 容器についてはヴィッテル(フランス)、 エビアン(フランス)、ボルィック(フランス)、 コントレックス(フランス)の4種類の容器につ いて分析をおこなった。さらに、インドネシアに て販売しているペットボトルはプリマ、オルト、 タング、ビッテ、アクア、クレオ、ピュアライフ (ネッスル)の7種類ですべて2L 容器である。す べて1種類の容器について2試料放射化試料を 作成して分析に供した。

分析の結果、外国の PET 容器樹脂には 17 製品 21 種類の容器すべてに、アンチモンが 200-300 ppm 含まれているのにたいして、日本の PET 容器 樹脂の約7割にはアンチモンが 150-250 ppm 含ま れているが、残りの3割にはアンチモンは全く含 まれていなかった。日本の3割の PET 容器樹脂の ポリエチレンテレプタレートの重合剤にはアン チモンではなくゲルマニウムが使用されている と考えてよい。

先行研究(坂本・金子、2007)では、国産 PET ボトル 11 品目中4品目にアンチモンが130~165 ppm、輸入 PET ボトル5品目全てには132~198 ppm が含まれていた、と報告されており、本研究では、 先行研究の結果よりもアンチモンの濃度が高く、 また日本製品ではアンチモンを重合剤として使 用している製品が7割と高い割合となった。外国 製品ではすべてアンチモンが重合剤として使用 されている事は先行研究と一致した。

4. 札幌市清掃工場の飛灰中アンチモン含有量

札幌市には市民からでるゴミ焼却場がいくつ かあるが、その中の最大の施設は、平成14年11 月竣工した札幌市白石清掃工場である。2007年度 のこの工場での一年間のゴミ処理量は219,505 t。 それに対して、札幌市全体では 564,680 t のゴミ を焼却処分しているという事なので、札幌市から 出るゴミの約4割を処理している計算となる。ゴ ミは焼却炉で燃やされて、焼却炉の底にたまる灰 は「主灰」と呼ばれているのに対して、焼却炉内 の空中に浮遊する微粒子からなる灰をフライア ッシュ(飛灰)または「ばいじん」と呼ばれてい る。この白石清掃工場では、この飛灰は消石灰や 活性炭と混合された後に、集塵機のフィルターで ほとんどが捕集されて、外部に排出される量は限 られるそうだ。なお、この飛灰には、焼却炉内で いったん揮発してから冷されていくうちに凝集

した成分が付着するため、多くの場合は有害な重 金属が濃縮している事が多い。しかし、すべての 重金属が飛灰に移行する訳ではなく、飛灰と主灰 の両方に分配されるという。例えば、大阪市の都 市ごみ1トンあたりにはアンチモンは30-44g 含 まれ、焼却されると飛灰中にアンチモンが33-74% 分配されたと推定されている(Watanabe et al.,1999)。もちろん、焼却場によって、重金属 の移動や配分は大きく異なる事もありえる。では、 札幌市白石清掃工場でのゴミ処理過程における アンチモンの挙動はどのようであろうか。

本研究では、2009 年 7 月 31 日と、2009 年 10 月1日から2010 年 2 月 19日に至までほぼ 2 週間 おきに採取された飛灰12 試料、および2009 年 10、 11 月および2010 年 2 月に採取された主灰4 試料 について、中性子放射化分析をおこなった。なお、 2009 年 8 月と9 月は計画補修工事のために白石工 場は稼働を停止していたために、その間は試料も 入手できなかった。

分析法としては、ポリエチレンで2重にシーム 封入した約50 mgの飛灰試料または主灰を、標準 堆積物試料 JSd2 と共に、ろ紙で試料の間を挟ん だ状態で入れたカプセルを、JRR-4 の管照射設備 T-Aで20分 間照射後、1週間ほど冷却後に発送、 北大へ搬送して、北大の管理区域内で詰め替え て1試料あたりそれぞれ3時間測定を行なった。 さらに1ヶ月以上冷却した後、1試料あたりそれ ぞれ6時間測定を試みた。

測定の結果、2009年10月1日から2010年2月 19日までの飛灰試料中のアンチモン平均濃度は、 重量の3割が混合された消石灰と考えて補正す ると、608±144ppmなのにたいして、主灰4試料 の平均濃度は512±45ppmとなり、アンチモンの 場合には飛灰と主灰にほぼ半々で分配されるよ うである。これは、大阪の焼却炉での調査結果 (Watanabe et al., 1999)とも同じである。また、 京都市の二つの都市ごみ焼却炉の飛灰中には、ア ンチモンがそれぞれ173ppm、454ppm含まれて いた(Nakamura et al., 1997)と報告されてい るので、後者の測定値とほぼ同じ結果となった。

また、飛灰と主灰とでは、亜鉛、コバルト、鉄、 スカンジウムなどの元素含有量が大きく異なり、 この結果については ICP 発光分析のデータと共に あとで発表したいと考えている。なお、2009 年7 月 31 日の試料のみ、アンチモン濃度が 1240 ppm と10月以降の平均値の2倍近い値を持ってい た。恐らく、札幌市ではゴミの仕分けの仕方が 2009 年の7月から大幅に変わったために、ゴミの 内容物も7月以前と10月以降で大きく変化し た事を反映しているのだろうと推察している。

前節のペットボトル中のアンチモン含有量の

定量結果から、PET ボトル容器平均アンチモン含 有量を 156 (mg/kg)とする。平成 20 年度札幌市環 境局報告書によると、札幌市 PET ボトル処理量は 5,940 (t)、札幌市 PET ボトル分別回収率は 84 % なので、分別回収されない PET ボトルが一般ゴミ に混じって、全て燃やされると仮定すると、一年 間に札幌市で焼却される PET ボトル予想量は 1134 (t)となる。そうすると、一年間に札幌市で焼却 される PET ボトル由来のアンチモン量の予想量は 1134×156/1000 = 176 (kg)と計算される。この 半分が飛灰に分配されると仮定する。

一方,白石清掃工場の担当者にうかがったところ、1年間に白石清掃工場で生成される飛灰量は4342 t で、白石清掃工場が札幌市の約40%の焼却量を占めることから、1年間に札幌市の清掃工場で生成される飛灰全量は約11,100 t となる。以上の事から、札幌市の清掃工場で生成される飛灰中のPETボトル由来のアンチモン濃度は176×0.5 / 11,100 ≒ 8 (ppm) だと計算される。 つまり、飛灰中のアンチモンのうちのたった1%程度が、リサイクルせずに焼却されたPETボトル という意外な結果になった。恐らく、PET ボトル のリサイクルにより作られたプラスチック製品、 例えば卵のパックや、難燃助剤としてアンチモン が添加されたプラスチック製品による寄与が大きいのだろうと推察している。

5. その成果の評価と今後の方針

毛髪試料の放射化分析をする場合には、諸先輩 から指摘されたように、アンケートなどの周到な る情報のある試料について系統的に分析する必 要があり、インドネシアなどの地域の試料に着い て分析する際にも留意して行きたい。

PET ボトル容器についての研究結果は、水への アンチモンの溶出実験とともに、成果を発表する 予定でいる。

飛灰試料については現在 MPGA でカドミウムを 分析しており、さらに ICP 発光分析の結果も合わ せて、学術誌に発表する予定でいる。

[参考文献]

Yasutake Akira, Matsumoto Miyuki, Yamaguchi Masako and Hachiya Noriyuki (2004) Current Hair Mercury Levels in Japanese for Estimation of Methylmercury Exposure. JOURNAL OF HEALTH SCIENCE Vol. 50 (2004), No. 2 120-125.

T. Takeuchi, T. Hayashi, J. Takada, Y. Hayashi, M. Koyama, H. Kozuka, H. Tsuji, Y. Kusaka, S. Ohmori, M. Shinogi, A. Aoki, K. Katayama, T.Tomiyama (1982) Variation of elemental concentration in hair of the Japanese in terms of age, sex and hair treatment. J. Radioanal. Chem., Vol. 70 (1982) 29-55.

Matsubara J, Machida K. (1985) Significance of elemental analysis of hair as a means of detecting environmental pollution Environmental Research 38: 225-238.

高橋ユリア、大森左興子 (2000)「毛髪の多元素放 射化分析」放射化分析 No. 11. pp. 2-6.

大森左興子(1999)「毛髪の多元素放射化分析— 環境汚染物室曝露指標とその生体影響度把握へ の適用」放射化分析 No. 8. pp. 22-29.

N. Furuta, A. Iijima, A. Kanbe, K. Sakai and K. Sato (2005) "Concetrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004. J. Environ. Monit. 7: 1155-61.

坂本広美,金子栄廣(2007) PET ボトルとそのリ サイクル製品に含まれる Sb 及び Ge の定量 環境 化学 17,1-6.

N. Watanabe, S. Inoue, and H. Ito (1999) Mass balance of arsenic and antimony in municipal waste incinerators, Journal of material cycles and waste management Vol. 1, 38-47.

K. Nakamura, S. Kinoshita and H. Takatsuki, (1997) The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. Waste Management, 509-517.

平成 20 年度札幌市環境局報告書 http://www.city.sapporo.jp/kankyo/management/e ms_jigyosha/houkokushoten.html

6. 成果の公表

〔学会発表〕①「札幌市における PET ボトル樹脂 中に含まれるアンチモンの環境動態」 川村英亮、豊田和弘 2010 年 1 月 26 日 放射化分析専門研究会 京都大学原子炉実験所
カワウ(Phalacrocorax carbo) における有機態ハロゲン(EOX)の体内分布と蓄積特性

Distribution and Accumulation Characteristics of Extractable Organic Halogens (EOX)

in Organs and Tissues of Great Cormorant 愛媛大学農学部 河野公栄,松田宗明

<u>はじめに</u>

有機ハロゲン化合物は、環境中で安定しかも生物に対し 毒性影響を及ぼすことから、環境化学の研究分野では喫緊 に検討すべき環境汚染物質として国際的にも認識され、残 留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: PO Ps)として地球規模での大気、海洋などの環境レベル把 握と動態解析が行われている。他方、生物に関しても蓄積 レベルの検討が行われ、それら化合物の化学的性質から主 に脂肪組織に蓄積することが明らかにされてきた。しかし ながら近年、ヒト血液中に代表的な有機ハロゲン化合物で ある塩素化ビフェニール(PCBs)の水酸化代謝物(水酸 化PCBs: HO-PCBs)が、脂肪組織に比べむしろ血液 中に高濃度で存在することが明らかにされ、その毒性影響 が懸念されている。特に欧米では、PCBs汚染魚の多食 者の子供に脳機能の発達障害が観察され、HO-PCBs の影響が指摘されている。実際、ラットを用いた in vitro の試験結果、HO-PCBsが脳神経細胞の樹状突起の伸 長を阻害し、学習能力の低下を招くことが報告されている。 そこで本研究では、PCBs をはじめ POPsの体内濃度が 高い魚食性の野生鳥類であるカワウを対象に、血液試料を はじめ、POPsの蓄積組織として代表的な脂肪組織及び その他の組織・器官について、EOX濃度レベルを比較検 討した。

試料と方法

カワウ試料は、琵琶湖 竹生島において 2006 年 7 月と 2007 年 6 月に、害獣駆除が行われた死亡個体を許可のも とに採取した。これらの採取試料について、解剖によって 組織・器官および血液試料を分取し、分析まで -20℃以下 で凍結保存した。EOX分析は、有機溶媒による抽出後、 無機ハロゲンを除去しポリエチレン管に溶封した後、日本 原子力研究開発機構 J R R - 3 を用い、I N A A を行っ た。中性子放射化等の条件は、ドライアイスで試料を 冷却しつつ、中性子束密度 4.7X10¹³n/cm²・sec で,2 分照射後、直ちに Canberra Model GX1519-7500SL 及び Canberra Model 556A を用いγ-スペクトロメト リーを行った。

PCBs 分析については、EOX 分析用に調製した有機溶 媒粗抽出液の一部を分取しヘキサン洗浄水を加え振とう 後静置し、上層の有機溶媒層を回収した。さらにその有機 溶媒層中に溶存する妨害物質を除去するために濃硫酸を 加え振とうし、酸分解処理を行った。その後、さらに共存 妨害物質を除去するためにアルミナカラムクロマトグラ フィーを行い得られた PCBs を含む溶出画分の濃縮液を ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC/HRMS)を用い、 PCBs を定量した。なお HRGC/HRMS は Agilent 社製 6890 型及び日本電子製 JMS-800D 型を用い、GC 用のキ ャピラリーカラムとして HT-8 PCB(関東化学製、カラム 長 60m, 内径 0.25mm)を用いた。なお分析操作時におけ る分析誤差を明らかにするためにクリーンアップスパイ ク及びシリンジスパイクとして PCBs の¹³C ラベル化合物 を用いた。

結果と考察

分析に供したカワウの全ての組織・器官試料から EOX が検出された。カワウ成鳥(♂)1個体の組織・器官中E OXの濃度範囲は0.70~31 μ g/g (湿重)であり、 最低濃度は腎臓から、最高濃度は脂肪組織から検出された。 ちなみに分析に供したもう1個体(成鳥、♂)も同じく脂 肪組織が高濃度を示し、組織・器官中の濃度分布は同じ傾 向を呈した。図1に、カワウの脂肪組織抽出液に中性子を 照射して得られた γ 線スペクトルを示す。³⁸Cl, ⁸⁰Br, ¹²⁸I のピークを確認することができる。

図2にはカワウ 成熟オス2個体の組織、器官における EOX濃度を示している。脂肪組織で濃度が高いのは、E OXを構成する有機ハロゲン化合物が疎水性で脂溶性に 富むことを示唆している。EOXを構成する塩素、臭素及 びヨウ素の濃度関係は、有機態塩素(EOC1)>有機態臭 素(EOBr)>有機態ヨウ素(EOI)を呈し、地殻存在度 と同じ順位であり、これまで検討した他の野生生物や環境

JRR-3、気送管照射施設、環境化学

試料と同じ傾向を示した。ここで、脂肪組織に次いで脳が 高濃度であることは注目に値する(図3)。

脳の組織はトリグリセロールなどの中性脂質の含量は 低く、極性脂肪であるリン脂質の含有量が多いことが知ら



Fig.1 γ -Spectrum of Extractable Organohalogens (EOX) Determined in Fat Tissue of great cormorant.

れている。それらの脂質に親和性の強い有機ハロゲン化合物が脳に蓄積している可能性を本結果は示唆している。

脳には血液・脳関門が存在し生体異物である有機ハロゲ ン化合物は一般には血液を介した脳への移行は少ないと 考えられるが、本結果は脳へ移行しやすい有機ハロゲン化 合物の存在を示唆しており、その脳への毒性影響が懸念さ れる。これまで有機塩素化合物(DDTs, PCBs)等の脳への 蓄積に関して、脂肪組織に比べ低レベルであることが明ら かにされている。したがってこれらの代謝分解物でリン脂 質との親和性を獲得した極性化合物が脳に集積している 可能性が考えられる。脳中 EOX の TOCI, TOBr, TOI 組 成比は TOCI が最も大きく、右図に示すように、TOCI と TOBr、及び TOCI と TOI 間には、組織・器官間で若干異 なるものの一定の関係が見られた(図 4)。

筋肉試料に関して、EOX中のEOC1とPCBs中の C1濃度の関係について検討したところ、 EOC1濃度 がPCBs濃度より2桁程度高く、EOC1濃度が高いほ どPCBs濃度も高くなる傾向を呈した(図5)。

以上、本研究で検討したカワウ試料に関して、脂肪組織 中濃度に匹敵する高濃度のEOXが脳組織から検出され、









脳に集積し易い有機ハロゲン化合物の存在が明らかとなった。その毒性影響が懸念され化学構造の解明が望まれる。 またカワウ試料中のEOX濃度は、他の生物に比較して高 濃度でありEOXによる野生生物汚染研究に関して、カワ ウは絶好の生物試料と云え、新たな汚染物質の存在の確認、 化学構造及びその給源解明に大きく寄与するものと考え られる。

JRR-3、気送管照射施設、環境化学



Fig.4 Relationships between EOCI and EOBr/EOI in Organ and Tissue of Great Cormorant.



Fig.5 Relationships between PCBs and EOCI Concentrations (ng/g wet weight)

研究成果

河野公栄,森田昌敏,北部北太平洋で捕獲されたプランクトン及び魚資料中の有機態ハロゲン(EOX)の放射化分析, 2008日本放射化学会・第52回放射化学討論会要旨集,103,広島,9月(2008)

河野公栄, Falandysz, J., 森田昌敏, 中性子放射化法 (INAA)によるバルト海産ネズミイルカ中の有機態ハロゲ ン分析とその餌生物からの濃縮特性, 第45回アイソトー プ・放射線研究発表会要旨集, 153, 東京, 7月(2008)

Kawano, M., Falandysz, J., Morita, M., Instrumental neutron activation analysis of extractable organohalogens in marine mammal, harbour porpoise (Phocoena phocoena) and its feed, Atlantic herring (Clupea harengus), from the Baltic Sea, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278, 263-266 (2008)

河野公栄,松田宗明,中性子放射化分析法による環境試料 の有機態ハロゲン(EOX)分析-魚食性野生鳥類カワウ (Phalacrocorax carbo)からの検出,平成21年度原子力機構 施設利用一般共同研究成果報告会,東京大学大学院工学 系研究科原子力専攻,東京大学,8月 (2009)

志岐勇馬,河野公栄,松田宗明,森田昌敏,カワウ (Phalacrocorax carbo)の血液、肝臓及び胆のう間におけ る水酸化 PCBs(HO-PCBs)の蓄積特性,環境化学,19, 77-86 (2009)

河野公栄,志岐勇馬,栫 拓也,松田宗明,須藤明子,森 田昌敏,有機態ハロゲン(EOX)のカワウ(Phalacrocorax carbo)体内における組織器官分布.2009日本放射化学会年 会・第53回放射化学討論会,講演要旨,75東京,9月(2009)

河野公栄, 志岐勇馬, 栫 拓也, 松田宗明, 須藤明子, 森 田昌敏, 琵琶湖産カワウから検出される有機態ハロゲン (EOX)と塩素化ビフェニール(PCBs), 第 47 回アイソトー プ・放射線研究発表会要旨集, 154, 東京, 7 月 (2010)

JRR-3、気送管照射施設、環境化学

河野公栄,環境化学研究分野における放射化分析の利用 -野生生物から検出される有機態ハロゲン・,日本放射化学 会誌 別冊, 11, 27 (2010)

ミヤコグサ種子中の微量元素集積に関わる QTL の解析 Analysis of QTL related to trace elements accumulation in seeds of *Lotus japonicus* 筑波大学 アイソトープ総合センター 古川 純

<u>研究の目的と意義</u>

ファイトレメディエーションは有害金属など によって汚染された土壌を対象とした環境浄化 手法であり、植物の金属元素に対する吸収・集積 能力を活用するものである。現在主に用いられて いる客土法などに比べて、環境への負荷が少なく 低コストであることから注目されている。ファイ トレメディエーションによる環境浄化をより効 率的に達成するためには、有害金属への耐性、高 い金属集積能力、バイオマスが大きいといった特 徴を持っている植物を用いることが望ましい。し かしこのような理想的な植物はこれまでに見つ かっておらず、多くの場合、重金属超集積植物と 呼ばれる野生植物が用いられている。重金属超集 積植物は他の植物と比較して100倍以上の重金属 を蓄積する植物であり、現在までに約400種が同 定されている。しかしながらこれらの植物には、 バイオマスが非常に小さい、生育速度が遅い、生 育方法が確立していない、といった問題があるこ とから、現在ではバイオマスが大きく、かつ生育 法が確立している栽培作物において有害金属耐 性・集積能力を強化することが必要であると考え られている。また栽培作物は多くの場合直接食用 に供される植物であることから、金属元素含有量 の制御に関わる遺伝子の同定は、分子マーカーを 用いた育種や品種選抜にも貢献することが可能 である。特に鉄や亜鉛に関しては世界の様々な地 域で欠乏症に悩まされていることから、これらの 蓄積に関連する遺伝子の同定は人間にとっても 必須元素の摂取といった観点から大きな意義が ある。そこで本研究では分子生物学におけるマメ 科のモデル植物であるミヤコグサ (Lotus japonicus)を用いて、金属集積能力に関わる遺伝 子の同定を目的とした解析を行った。またミヤコ グサで同定された遺伝子は、染色体の類似性を利 用してダイズでも取得が容易であることから、よ りバイオマスの大きいダイズを用いた環境浄化 やダイズ種子中の金属元素含量の制御に向けた 重要な情報を与えるものである。

<u>どのように行ったか</u>

先行研究からミヤコグサの主要実験系統であ る Miyakojima MG-20 と Gifu B-129 (図 1)の 間では、亜鉛を含む複数の金属元素の集積能力に 差があることが示されていたため、本研究ではこ れらの系統の交配により作成される組換え自殖 系統を対象とした元素集積量の解析を行った。測 定結果から亜鉛を主としたミヤコグサ種子中の 金属集積を司る遺伝子座を明らかにすることで 微量金属元素の蓄積に関連する遺伝子の同定を 試みた。植物の金属集積は複数の遺伝子によって 制御され、個々の遺伝子が作用することで相加的 な形質を示すと考えられる。このような場合、金 属集積の形質を左右する個々の遺伝子座は QTL

(量的形質遺伝子座)と呼ばれ、QTLを明らかに することで機能している遺伝子の存在する領域 を特定する QTL 解析という手法が広く用いられ ている。QTL 解析を行うためには、金属蓄積量に 差がある親を交配した後代が必要となるが、ミヤ コグサはナショナルバイオリソースプロジェク トにおけるバイオリソースの収集・保存・提供の 対象植物であり、Miyakojima MG-20 と Gifu B-



http://www.shigen.nig.ac.jp/bean/lotusjaponicus/top/top.jsp 図 1 ミヤコグサ主要実験系統 左: Miyakojima MG-20、右: Gifu B-129

JRR-3、PN-1&2、放射化分析(ライフサイエンス)

129 を親とした組換え自殖系統(<u>R</u>ecombinant Inbred Lines; RILs) 205 系統が提供されている。 組換え自殖系統は純系間(ここでは Miyakojima MG-20 と Gifu B-129 間)の交配を行い、その子 孫について個々の植物体の自殖による遺伝子型 の固定が行われた系統である。これらの系統では、 全ゲノムをカバーする分子マーカーによって、ど の組換え自殖系統のどの部位が Miyakojima MG-20型の遺伝子であるか、あるいはGifu B-129 型遺伝子であるかといった遺伝子型についての 情報が決定されている。また、提供される組換え 自殖系統の種子は、同一土壌、同一環境で採取さ れており、分譲された種子をそのまま元素量の比 較に用いても遺伝子型による表現型として解析 することが可能という利点がある。

これらの種子における金属元素含量を、非破壊 での高感度測定が特徴である中性子放射化分析 法により解析した。各系統の種子を高純度ポリエ チレン製のシートに封入し、それらをさらに気送 管用のアウターキャプセル内に入れて照射を行 った。系統別種子試料の最低重量は 20 mg (10 ヶ以上の種子を含む)であり、照射時間は 17 分 とした。日本原子力研究開発機構の研究炉

(JRR-3)において中性子線(中性子束: 5.2×10¹³) neutron cm⁻² sec⁻¹) を照射し、放射化された試料 から発せられるガンマ線を Ge 半導体検出器を用 いて検出することにより金属元素含量の定量を 行った。本研究で対象とするミヤコグサの種子は 堅い種皮に覆われていることから酸による分解 に対して強固であり、完全に溶解することは困難 である。そのため一般的な原子吸光分光法などに よる測定では正確に定量できない可能性がある。 特に微量金属元素の蓄積に関しては種子中での 局在部位が明らかでないことが多いため、試料調 整時の損失を最小限にするためには種子そのも のに含まれる全量を非破壊で測定することが望 ましい。また放射化分析では着目している元素以 外にも多くの元素について同一サンプルで測定 することが可能であるため、必ずしも意図してい なかった元素の集積について新しい事実が見つ

かる可能性がある。マメ科植物においてはこれま でにもダイズで亜鉛とカドミウムの集積に相関 があることが報告されるなど、共通の機構によっ て複数の元素が集積されている可能性があるこ とから、本研究でも他元素の集積との相関につい て着目した。

<u>どのような成果を得たか</u>

本測定により K-40, Fe-59, Co-60, Zn-65, Sn-177m, Tl-208, Bi-214の7核種の同時測定が 可能であり、このうち Miyakojima MG-20と Gifu B-129 で集積量に差が認められた元素は Co, Zn, Sn であった。Co は Miyakojima MG-20 におい て Gifu B-129の2.9倍の集積量が示され、Zn と Sn では逆に Gifu B-129 において Miyakojima MG-20のそれぞれ 1.5倍、1.4倍の集積量であっ た (図 2)。



これら 3 元素について RILs から Zn について 43 系統、Co, Sn について 29 系統を用いた測定 を行い、元素集積の原因となる遺伝子の位置情報 を得る QTL 解析を行った。各系統の元素含量を 図 3 に示す。ソフトウエア (j/qtl v1.2.1)を用い てそれぞれの原因遺伝子が座乗している可能性 のある位置を解析したところ、まだ十分な精度に は達していないものの、Zn の集積に関連する遺 伝子が第 2 染色体の約 23.6-29.1 cM に、Co と Sn の集積に関連する遺伝子がそれぞれ第 3 染色体の 約 55.1-70.4 cM と 82.4-89.9 cM の位置に存在す ることが示唆された(図 4)。ミヤコグサのゲノム 情報からこれらの位置に座乗すると考えられる

JRR-3、PN-1&2、放射化分析(ライフサイエンス)

金属イオン輸送体をコードする遺伝子を検索す ると、*HMA2*(第2染色体24.1 cM)、*MTP1*(第 3染色体58.2 cM)、*CHX19*(第3染色体87.5 cM)、 *CHX28*(第3染色体88.2 cM)が存在していた。 特に Zn の QTL と一致している *HMA2*は種子へ の金属輸送に関与することが示唆されている遺 伝子であり、Zn 集積を制御している可能性が高 いと考えられる。



<u>成果に対する評価</u>

本研究に関連して理化学研究所のサイクロト ロンにより製造された ⁶⁵Zn を用いたトレーサー 実験により、ミヤコグサ幼植物における経根 Zn 吸収速度の解析も行った。水耕栽培により約4週 間植物育成器の中で育成し、生育段階の揃ってい

る個体を選抜して 65Zn を含む水耕液に移し換え た。2日間の処理を行った後に収穫し、地上部と 根に分割してそれぞれに含まれる 65Zn の量をガ ンマ線量により測定した。こちらの解析でも地上 部において Miyakojima MG-20 に比べ Gifu B-129 で約 2.3 倍の Zn 吸収が認められ、同じく RILs から 20 系統について測定し QTL の候補を 得たところ、第2染色体の約11 cMの位置にZn 吸収速度の差異を司る遺伝子がある可能性が示 唆された(図4)。この位置は先の種子へのZn 蓄 積に関与すると考えられる QTL とは異なってお り、地上部への Zn 輸送と種子への Zn 蓄積は異 なる遺伝子によって独立に制御されていること が示唆された。また Zn と Sn はともに Gifu B-129 で高い蓄積を示したが、QTL は異なっており、独 立に制御されているものと考えられる。これまで のところ同一の遺伝子により複数の金属元素の 蓄積が共通に制御されていると考えられるよう な QTL は得られていないが、系統数を増やした 解析により新たな QTL が得られる可能性もある ことから今後も着目していく。

本研究により特定された QTL に金属輸送に関 与すると考えられる輸送体遺伝子の存在が予測 されたことから、それらの発現ならびに機能解析 を行うことで各元素の集積様式の違いの原因と なる遺伝子を特定することが可能になるものと



JRR-3、PN-1&2、放射化分析(ライフサイエンス)

考えている。また放射化分析で得られた QTL と トレーサー実験から得られた QTL が異なってい ることから、測定対象とする成長段階や組織、あ るいは元素の総量であるか吸収速度であるかと いった観点が異なった解析を行うことで、同一元 素の集積でも品種間差の原因となる遺伝子が異 なることが示唆された。このことから単純な地上 部への金属輸送の制御のみでは種子や可食部の 金属含量を制御出来ないことを示しており、個々 の役割を担う遺伝子を同定し、それぞれの遺伝子 の機能を詳細に検証する必要があることを示し ている。本研究によりそれらの対象となる遺伝子 の候補を複数得ることができた。

<u>今後の方針</u>

これまでの解析から、Zn, Co, Sn の集積に関連 する QTL が得られている。しかしながら特定さ れた領域がまだ広範囲にわたるため、金属集積を 制御する遺伝子を同定するに至っていない。継続 して組換え自殖系統の解析を進めることにより、 それぞれの染色体上の金属集積関連 QTL の領域 を狭め、精度を高めていく。また QTL 解析は複 数の遺伝子座が関与する場合を想定した解析で あるが、得られた QTL は Zn, Co, Sn それぞれに ついて単独である。これは解析に用いた系統数が 少ないことで統計上有意に同定される QTL が少 ないためであり、系統数を増やしていくことで新 たな QTL が得られるものと考えている。これま で Ge 半導体検出器の占有可能時間が主な律速要 因となっていたが、平成22年度に筑波大学にお ける Ge 半導体検出器の整備が進む予定であるこ とから、より一層の解析系統数の確保が可能にな るものと考える。これによりミヤコグサのナショ ナルバイオリソースプロジェクトにおいて用意 されている205系統のうち入手可能な系統を全て 解析することで、より高精度な QTL 解析を行う こととする。また金属集積関連 QTL を狭めるた めの測定を継続しながら、得られた QTL の情報 からダイズ種子における金属集積について解析 を行う。ミヤコグサとダイズは同じマメ科の植物 であり、染色体間に相同性があることが報告され ている。ミヤコグサで得られた QTL 情報からダ イズの染色体で関連遺伝子が座乗していると考 えられる部位を推定し、ダイズにおける種子中の 金属集積も同様に制御されているか検証する。ダ イズにおいては組換え自殖系統が複数整備され ていることから交配に用いた親株の表現型が Miyakojima MG-20 と Gifu B-129 と類似な組み 合わせを選んで解析を行う。

<u>成果の公表</u>

学会発表等

各種放射線計測手法を用いたミヤコグサにおける金属集積機構の解析
 古川純¹、石本光憲²、佐藤忍¹
 ¹筑波大・生命環境,²東京大・工学系原子力
 日本アイソトープ協会オータムスクール
 (野田市、平成 21 年 10 月 31 日)

2) Quantitative trait locus analysis for seed zinc accumulation in model legume, *Lotus japonicus*

古川純1、石本光憲2、佐藤忍1

¹筑波大・生命環境,²東大・工学系原子力 Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry '09

(米国·Napa、平成 21 年 12 月 1 日)

JRR-3、PN-1&2、放射化分析(ライフサイエンス)

ディーゼル排気粒子(DEP)に含まれる微量金属の分析と生体影響に関する研究 An analytical study on biohazardous trace metals in Diesel Exhaust Particles (DEP) 笠原 茂、野矢 洋一、関 興一、久下 裕司 Shigeru Kasahara, Youichi Noya, Koh-ichi seki, Yuji Kuge

> 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

我々は、これまでにディーゼル排気微粒子(D EP) 中の生物活性物質探索のために、エストロ ゲン活性および血管弛緩作用を指標として、DEP を、ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、メ タノール、アンモニア水、塩酸と、無極性から 極性へと連続的に溶媒抽出を行ない、更に、細 分画を行ない、種々の化合物を見出して来た (アルキルジベンゾチオフェン類、フェナンス レン誘導体、アルキルトリメチルベンゼン誘導 体、ベンゼンカルボン酸類)。特に、ニトロフ ェノール類は血管弛緩作用を有することが見出 され健康障害との関連が注目された。さらにニ トロフェノール類のうち、4-ニトロフェノール (pNP)、2-メチル-4-ニトロフェノール(2M4N P)、3-メチル-4-ニトロフェノール(3M4NP)およ び4-ニトロ-3-フェニルフェノール(4N3PP)は、 血管弛緩作用のみならず、生殖器系、内分泌系 への影響も確認され、これらのヒトへの影響お よび環境への負荷等について明らかにすること は緊急の課題であると考えられ、ディーゼル排 気から排出されているニトロフェノール化合物 の定量的分析を我々のグループが開発した迅速 かつ簡便な測定法(分析法)をもちいて、排気 粒子のみならずガスについても実施した1)。その 結果、粒子(DEP)、ガス(Gas)のいずれにおいて も多量のニトロ化合物が環境中に排出されてい ることを明らかにした。その結果は、Table 1, Table 2に示す。

Table 1 粒子(DEP)

定量值(μg/g DEP)								
mNP oNP pNP 4N3MP 4N2MP 4N3PP 回収 ^因								
7.9	8.6	174	65.8	67.1	44.7	0.9		

mNP: 3-ニトロフェノール、oNP: 2-ニトロフェノール

Table 2 ガス(Gas)

定量値(μg/m³)								
mNP	٥NP	pNP	3M4NP	2M4NP	4N3PP			
ND	6.3	11.7	3.4	1.2	ND			

このように排気ガス及び排気粒子中の健康影響 有機物資の分析について大きな前進が見られた。 近年、DEPの健康影響物資として、ガスあるい は粒子とともに、PN2.5といわれる名の粒子の健 康障害因子としての重要性がにわかに注目され るようになってきた。ナノ粒子は低分子有機物 の小さな集合体からなっているものと推測され るが、その粒子の核として金属の微粒子などが 考えられ、DEP中の金属について明らかにするこ とに興味がもたれた。

我々は、平成7年度から、コバルト(Co)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してこれまでに、放射 化分析法-イメージングプレート画像解析法 の組み合わせにより、Coと亜鉛(Zn)の葉内分 布を明らかにした。

この方法を適用し、DEP、およびエンジンオイ ルに含まれる環境汚染微量金属の分析を目的に 本研究を実施した。

2. 実験

ディーゼル排気 (DE)の捕集は国立環境研の 装置を用いて行った。DEをステンレス製の希釈 トンネル (直径 30 cm)に導入し、清浄空気で 3倍希釈したのち、概ね、35℃に保たれた希釈 トンネル内を3.6m³/minの流量で流した。粒子

JRR-3 T-パイプ 放射化分析 (環境)

状物質は希釈トンネル内で沈着、捕集した。捕 集した粒子状物質に熱中性子を照射し、放射 化を行った。なお、放射化は日本原子力研究 開発機構原子力科学研究所で行った。放射化 された試料中のインジウム(In-116m)、ヒ素

(As-76)、マンガン(Mn-56)、マグネシウム
 (Mg-27)、クロム(Cr-51)、鉄(Fe-59)、亜
 鉛(Zn-65)、コバルト(Co-60)をGe半導体検出装置(SEIKO EG&G社製)で定量した。

3. 結果

DEPに含まれている金属元素重量をTable 3、 エンジンオイルに含まれている金属元素重量をT able 4に示す。

Table 3(DEP)

重量:μg i 3号炉

照射施設:日本原子力研究開発機構内原子炉
照射日:平成21年1月27,28日
中性子照射時間:5分照射*又は20分照射**
試料 (DEP) の重さ:1g

	DEPの採取年月日						
金属元素	H10.3	H12.1	H12.4	H17.12			
インジウム* (In-116m)	ND	ND	ND	ND			
ヒ素* (As-76)	4.9	3.1	2.6	4.0			
マンガン* (Mn-56)	0.3	0.2	0.2	0.4			
マグネシウム* (Mg-27)	155.3	155.8	192.5	141.4			
クロム** (Cr-51)	129.0	26.33	53.67	43.55			
鉄** (Fe-59)	96.3	49.8	ND	113.1			
亜鉛** (Zn-65)	137.60	323.8	378.8	259.3			
コバルト** (Co-60)	0.1	0.1	0.9	0.1			

照射施設:日本原子力研究開発機構内原子炉 3号炉 照射日:平成22年3月12,18日 中性子照射時間:30秒照射*又は及び20分照射** 試料(エンジンオイル)の容量:30m1					
	エンジンオイルの状態				
金禹兀素	使用前	使用後			

インジウム* (In-116m)	ND	2.0
ヒ素* (As-76)	ND	ND
マンガン* (Mn-56)	0.1	0.3
マグネシウム* (Mg-27)	42.1	14.0
クロム** (Cr-51)	1.3	3.0
鉄** (Fe-59)	ND	ND
亜鉛** (Zn-65)	538.2	553.6
コバルト** (Co-60)	ND	0.1

Table 3に示したように、DEP中からはヒ素、マ ンガン、マグネシウム、クロム、鉄、亜鉛、コ バルトが検出された。一方使用後のエンジンオ イルにはTable 4に示したようにDEP中に含まれ ていたマンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、 コバルトのほかにインジウムが検出された。こ のうちインジウムとコバルトを除くといずれも 使用前のエンジンのオイルに含まれているもの であった。それに対しヒ素は使用前、使用後い ずれのエンジンオイルからも検出されなかった。 DEPに含まれていたヒ素は、排出基準値が低く、 健康障害への影響も大きいので、環境中に排出 することを極力減らすことが求められている金 属である。これらの結果は、DEPの生体影響に関 する研究は有機分子についてのみならず、微量 金属についてもなされる必要があることを示し ている。

参考文献

 Y Noya, K Seki, et al., Improvement of an efficient separation method for chemicals in diesel exhaust particles: analysis for nitrophenols, ESPR (Environmental Science and Pollution Research), 15 (4),318-321,2008

ガンジス川流域のヒ素汚染地域の土壌中のヒ素分析

宮崎大学産学連携センター 田辺 公子

(1) 研究の目的と意義

近年、ガンジス川をはじめとする大河流域での 地下水ヒ素汚染が大きな社会問題となっている。 第二次大戦までは、川や溜池などの地表水を飲料 水としていた住民が、保健衛生上の理由等で UNICEF によって掘削された井戸を利用し、飲料水 の大部分を井戸水で賄うようになった。しかし、 その井戸水がヒ素によって汚染されており、これ を飲料水とした住民の健康が害され、慢性ヒ素中 毒患者を発生させ、皮膚障害、内臓障害、悪性腫 瘍等の障害を引き起こしている。またそのヒ素の 起源はヒマラヤ山脈などでの中世代後期の造山 運動によって噴き出たマグマ中のヒ素が風化し て大河によって運ばれて中・下流域に堆積したこ とに由来し、さらに何らかの機構によって土壌中 のヒ素が地下水に溶出し地下水砒素汚染が発生 したと考えられている。それゆえ地下水砒素汚染 はヒマラヤ山脈などを源流とするガンジス川や 黄河などのアジアの大河流域の広範囲に共通し た問題となっている。さらにそれらの地域の多く は発展途上国であり、自国での解決が大変難しい 状況にある。図1にアジア地域のヒ素汚染地図を 示す。



図1 アジアのヒ素汚染地図

(字は読めないが、図からヒ素分布を読み取って 頂けると期待する。なお、図はアジア砒素ネット ワークの作成。) 一方、宮崎大学グループはこれまで宮崎県土呂 久鉱山からの流出するヒ素被害の調査および患 者の支援に取り組み、解決に貢献してきた。この 知識と経験を生かして 1997 年よりガンジス川流 域(バングラデシュ、ネパール、インドなど)の ヒ素汚染地域において、各種調査研究を行ってき た。これまでに、バングラデシュ、ジェソール県 において、ヒ素の溶出が地下水流の地層中での還 元状態で生じていることを明らかにした。また、 その溶出機構を逆に利用した簡易ヒ素除去装置 の開発を行い、現在、バングラデシュで約100 基 が稼動している。一昨年度からは JICA と共同で、 インド、ウッタラプラデシュ州において、調査研 究を行っている。

そこで本研究は上記調査研究の一環として地 下水ヒ素汚染調査と合わせて調査地域のボーリ ングなどによって土壌試料を採取して土壌中の ヒ素含有量分析を組織的に行うことを目的とす る。これらを通じて地質層序を知り、さらに溶出 機構の解明、さらに地下水砒素汚染への対策に貢 献する事を期待する。本研究は、学術的な研究の 意議に加えて、健康被害の原因解明による人命救 助への貢献、国際貢献などの意議がある。

(2) 研究方法

平成 20 年 12 月に研究協力者の瀬崎らが JICA と共同してガンジス川流域のインド国ウッタル プラデシュ州バライチ県テジュワプル郡チェト ラ村において 200~250m 深さまでのボーリングを 2 箇所行い、数百サンプルの土壌を採取し、日本 国内に持ち帰った。図 2 にボーリング調査の様子 を示す。平成 21 年にこれら採取土壌試料につい てヒ素含有量分析を行った。ヒ素含有量分析は原 子力科学研究所 JPR-3 の PN-1 気送管照射を用い て行い、また宮崎大学において並行して酸分解に よる処理後原子吸光分光光度計を用いた化学的 な分析を行い、これらの結果の比較検討を行った。



図2 チェトラ村でのボーリング調査の様子

なお、宮崎大学ではこれまで上記の化学的分析 によってヒ素含有量分析を行ってきた。しかし今 回組織的なボーリング調査によって分析試料数 が一気に増え、また海外で採取した試料を国内に 持ち帰る必要上輸送する試料量を少なく抑えた い事などから化学的分析に対して中性子放射化 分析の

(i) 試料の特別な前処理を必要としない、

- (ii) 試料中元素の絶対含有量分析ができる、
- (iii) 少量の試料による高感度計測が可能、

(iv)1試料あたりの測定時間もそれなりに短い、 という利点を考え、今回の中性子放射化分析によ る共同研究を申請した。しかし一方で中性子放射 化分析にも不利とまでは言えないが試料を入れ るポリエチレン袋の作成および試料の袋への封 入作業が必要であり、さらに原子炉中での中性子 照射の熱流入による水蒸気生成による袋の破裂 を防ぐために試料を十分に乾燥させる必要など があり、特別ではないがそれなりの前行程は必要 である。だが何より中性子放射化分析では試料中 の測定含有元素の絶対量を曖昧さなく物理的に 測定できる点は分析手法として絶対的強みであ る。ただ逆に測定対象の化学形態を全く区別でき ない点は不利な点である。化学形態についてはや はり化学的分析を必要とし、両者の相補的な測定 が必要と言える。

続いて今回の測定試料作成の手続きを説明す る。今回ボーリングした土壌試料は大部分が砂状 であり、地面から引き抜く際にあふれ出る地下水 に触れながら採取する形となったので、いずれの 深度の土壌試料も同じ地下水に浸っている。そこ で土壌試料を蒸留水を用いて洗浄し、濾過されて 出てくる水の色が十分に透明になるまで繰り返 した。これを各試料毎に乾燥、計量の後、不純物 を含まない高純度ポリエチレンシートをポリシ ーラーで加工した袋に3重に封入した。最も外側 の袋は原子炉での中性子照射の後に開封して別 の袋と取り替えるが、内側の2重の袋は最後まで 密封したままとする。なお2重目の袋は、1重目 の袋が仮に残存水成分の膨張によって起こった としても試料が外に出ないための保険である。平 成21年度は2回の中性子放射化分析を行ったが、 測定で1 重目の袋が破れることはなかった。 試料 量は1回目は100mg程度、2回目は150mg程度と した。また標準試料としてろ紙に 100ppm ヒ素標 準液を 0、5、10、15 マイクロリットル吸わせて 乾燥させたものを作成し同様に袋に密封した。

さらに作成した試料は宅配便で大学開放研究 室に送り平成21年6月と平成22年3月の計2回 中性子放射化を行ってもらった。中性子照射は3 号炉 PN-1 気送管照射装置を用い、アウターキャ プセルの上下に試料袋を充填した。照射時間はそ れぞれ10分、15分とし、冷却時間をそれぞれ3 日半、5日半程度とした。今回の測定で最も大き なバックグラウンドとなった元素は予想通りナ トリウムであった。冷却後は大学開放研究室実験 室においてポリエチレン袋移し替え、測定器への 設置後、試料の自動交換ロボットシステムを用い

て試料を自動的に交換しながら高純度ゲルマニ ウム検出器を用いて1試料あたり30分から50分 間計測を行った。

今回の測定対象元素はヒ素であるが、反応過程 を確認しておくと中性子を捕獲したヒ素元素は 以下の過程を経て崩壊する。

n + ⁷⁵As → ⁷⁶As (中性子捕獲) ⁷⁶As → ⁷⁶Se^{*} + e + ν (β 崩壊) ⁷⁶Se^{*}→ ⁷⁶Se + γ (γ 崩壊)

なお⁷⁶As の半減期は 1.078 日である。また今回ガ ンマ線放出割合の最も大きな 559keV ガンマ線の 計数値を利用した。図 3 に今回測定したガンマ線 スペクトルの一例を示す。



図3 ガンマ線スペクトル

(左図が測定試料、右図は標準試料。矢印は 599keVの光電ピークを示す。)

次にガンマ線計測後のヒ素含有量決定の基準 となる標準試料の検量線結果を図4に示す。結果 は十分に満足できる直線性を示している。検量線 はキャプセル毎に決定し、さらにキャプセル内の 上下それぞれでも検量線を求めたが、一つのキャ プセル内の上下での検量線の有意な差は認めら れなかった。



(3) 研究成果

先に述べた方法を用いてボーリングによって 採取した土壌試料のヒ素含有量分析の結果を図5 に示す。測定結果は地表面に近いほどヒ素含有量 が多い事を示している。さらに図6に同一土壌試 料に対する中性子放射化分析による結果および 化学的分析の結果を示す。化学的分析は同一土壌 試料に対して独立した分析を2回行った。





(横軸は地表面からの距離、縦軸はヒ素含有量)



図6 平成22年3月の測定結果および化学的分析 結果との比較

(系列1とあるのは放射化分析の結果、系列2、3 は化学的分析の結果。横軸、縦軸は図5と同じ。)

また平成21年6月の放射化分析の結果を考察し て、平成22年3月の放射化分析では冷却時間を 長く取った。その結果、放射化したナトリウムか らのガンマ線計数率を減じつつ、放射化したヒ素 からの計数率を多く稼げたため誤差が小さくで きた。中性子放射化分析に測定値と化学分析に測 定値では若干の差はあるものの、同一の傾向を示 している。

(4) 研究成果の評価

平成 21 年度の中性子放射化分析による土壌試 料中のヒ素含有量を十分な精度で測定できるこ とが明かとなった。これは今後の測定に十分に期 待し満足できる結果である。また宮崎大学ヒ素放 射化分析研究グループとしても大学開放研究室 の指導を受けて放射化分析の手法を学習、確立す るとともに、放射化分析に携わるメンバーの人数 を増やし経験を積む事ができたことも大きな成 果である。

さらに今回ボーリング調査をしたチェトラ村 での土壌試料中のヒ素含有量の深さ依存性を把 握できたのは大きな成果である。その測定結果は ある意味で予想外のものであった。今回ボーリン グ採取した地点では、当初に予想していた程には 土壌中のヒ素濃度は大きなものではない事が明 かとなった。中性子放射化分析ではヒ素の化学形 態を明かにはできないが、しかしすべての化学形 態の上限値を与えることができるものである。

(5) 今後に向けて

平成 21 年度の測定結果を考慮し、次回以降の ボーリング調査の方法として多くの地点を浅く ボーリング調査する事を検討している。幸いに平 成 22 年から 2 年間 JICA の草の根技術協力事業と して認められ現在インド側の了解を待って平成 23 年にボーリング調査を計画している。チェトラ 村などで並行して行った井戸水のヒ素濃度測定 結果からは必ずしも浅い井戸の地下水のヒ素濃 度が高いとは限らず、深い井戸の地下水ヒ素濃度 の方が高いという結果も得られており、インド調 査地域での地下水へのヒ素の溶出の機構については未だ明かとはなっておらず、継続した調査が必要である。さらに米、地下水および草などを介した牛糞などによるヒ素汚染の影響も未知であり、これらのヒ素濃度測定の必要性も生じている。合わせて人体のヒ素蓄積と疾病との関係も不明な点が多く、地域住民の毛髪中のヒ素濃度測定も必要である。これらの試料の中性子放射化分析に測定を検討していく。

最後にこの共同研究を進める上での大学開放 研究室の皆様の献身的協力に感謝致します。

「成果の公表」

Publications

T. MATSUDA, Y. MAEDA, I. MIYAHARA, K. OHE, Y. OGAWA, M. SEZAKI, K. SHIOMORI, A. NAKAJIMA, K. TANABE, E. OSADA, SURVEY OF ARSENIC CONTENTS IN SOILS OF THEGANGES RIVER BASIN BY USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS, Arsenic-Sympo in MIYAZAKI 2010 (2nd International Symposium on Health Hazards of Arsenic Contamination of Groundwater an Its Countermeasures -Expansion of India Project to Asia Area-), 22-23 May. 2010, Miyazaki Kanko Hotel, Miyazaki, Japan. 0-13, pp. 143-144, 2010.

http://www.mrc.miyazaki-u.ac.jp/isas/

5. 中性子利用分析の多極化

α線トラックエッチング法による各種金属材料のボロン状態分布の観察 Observation of boron in various steel materials by α-particle track etching method

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻朝倉健太郎、小関敏彦

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

I.研究の目的と意義

I-1.研究の目的

近年、構造物の安全への配慮が高まり、高強 度・高延性の材料開発に期待がもたれている。 文科省・プロジェクトリーダーの小関敏彦は「超 高強度軽量移動体を可能にする複層鋼板|研究開 発プロジェクトを、H18年度から5カ年計画で分 担してきた。本プロジェクトでは、熱間圧延及び 冷間圧延によって複層鋼板を作製することによ り、①複層組み合わせの設計・選択、②積層数・ 層厚の影響、③各層内の金属組織制御、④複層界 面のミクロ・ナノ組織制御の検討を進めている。 とくに重要な要素は複層化の界面形成に及ぼす 材料の選定と、熱処理の影響は重要なポイントで ある。たとえば硬質金属と軟質金属の組み合わせ、 層厚などが金属ヘテロ界面の強度と延性に大き な影響を及ぼす。ここでは積層構造材の界面強度 を高めるボロンの状態分布を熱処理の視点から 明らかにした。

さらに地球環境問題からCO₂排出量の削減、化 石燃料の節約や高騰を背景に高効率(高温高圧 化)な火力発電プラントが注目されており、 超々臨界圧(USC)火力発電プラントボイラ用 高クロム系フェライト鋼における高強度化が 急がれている。9Cr-W系鋼の長時間強度に影響 を及ぼすCo、Bの影響についてボロンの存在形 態とミクロ組織との対応から明らかにした。

I-2.研究の手段と意義

ボロンのような軽元素を可視的に観察するこ とは容易ではない。軽元素を分析するには電子線 を利用した透過電子顕微鏡(EDS、EELS)、オー ジェ分光分析法、電子線マイクロアナライザー (EPMA)が用いられている。またイオンビーム を用いたイオンマイクロアナライザー(IMMA)、 二次イオン質量分析(SIMS)法などが用いられ ているが、分析精度は低く 0.3~0.1mass%程度で ある¹⁾。 他方、ATE 法はボロン元素のみが ppm オーダ の高感度で検出できるというメリットがある。反 面、定量や存在形態がわかりにくいなどのデメリ ットがある。

鉄鋼材料の端部は熱処理によって、脱C、脱ボ ロンの影響を受けやすい。このためATE用の試 料は、試料中央部より厚さ約1mmに切り出した 後、さらに試料端を除いて、試料サイズを縦 12mm×横7mm×厚さ1mmとした。次に、 12mm×7mmの平面を#180~#1200のエメリ 一紙を用いて機械研磨を行った後、バフ研磨(1 μ mアルミナ粉)で鏡面に仕上げた。なお、ATE



Fig.1 ATE 法の概略と手順

観察面は熱間圧延の際の圧延方向に対して垂直 面、あるいはクリープ試験片の横断面である。

ボロンに関しては ATE 法を用いて、析出形態 および分布を調べた。ATE 法は、熱中性子照射に よってボロン中に含まれている同位体の ¹⁰B と中 性子の核反応により瞬間的に発生する α 線が、試 料表面に貼り付けた硝酸セルロースフィルムに つけた痕跡を、2.5N-NaOH 液でエッチングした 後、光学顕微鏡を用いてボロン分布状態を観察す ることができる (¹⁰B+¹n→⁷Li+⁴He (α) 反応)。 ATE 法の概略を **Fig.1** に示す。この手法によりボ

ロンの存在位置(粒界、粒内)や存在形態(偏析、 析出)を観察でき、感度も 1ppm オーダのボロン を検出することができる。中性子照射は日本原子 力研究開発機構の原子炉 JRR-4 (3.5MW) と JRR-3 (20MW)を用いた。

Ⅱ.研究成果

研究1:ATE (α線トラックエッチング) 法によ る積層母材のボロン分布

1. 緒言

熱間圧延及び冷間圧延によって複層鋼板を作 製する際、複層界面のミクロ組織とボロンの偏析 及び析出(ほう化物の分布状態観察)という視点 から、複層化の界面形成に及ぼす圧延プロセスの 諸条件の影響、圧延後の熱処理の影響などについ て ATE 法を用いて調査した。研究1では積層母 材の熱処理の影響とボロン分布について調査し、 研究2では金属ヘテロ界面の強度と組織的相関性、 積層鉄鋼材料を用いて、硬質/軟質界面における Bの状態分布挙動について明らかにした。

ATE (α 線トラックエッチング) 法は、1ppm 濃度以下のボロンでも捉えることのできる情報 源として唯一な実験手段であること、また鋼中ボ ロンの状態分布を観察できることが報告されて いる¹⁾。ボロンは BN、M₃(CB)および Fe₂₃(CB)₆ に固溶して析出することが知られている²⁾。 他方、フェライト組織において強度(とくに降 伏強度)を高め、さらに靱性を高める唯一の方法 はフェライト粒の細粒化である。他方、ボロンは オーステナイト粒界やフェライト粒界に偏析し、 細粒化と焼き入れ性の向上に寄与することが知 られており、その全容を明らかにできる。ここで は各種積層母材を用いて、熱処理の影響を偏析お よび析出状態の視点から実験を行った。

2. 実験方法

Table 1に示した積層母材を用いてATE 像の観 察を行った。フェライト系鋼は WT780C、 SCM415、SPCC 及び SUS420J2 である。オース テナイト系鋼はSUS304及びSUS304N2である。 これらの積層母材についてファインカッターを 用いて約 5mm×10mm に切り出した後、900~ 1100℃×5min 保持後、それぞれ水冷(WQ)、空 冷(AC)及び炉冷(FC)の熱処理を施した。そ の後、エメリー紙にて#1000 まで湿式研磨した 後、鏡面研磨を行った。硝酸セルロースフィルム を貼り付け、日本原子力開発機構の照射設備 JRR-3にて 40sec の中性子照射を行った。照射後、 フィルムのみを剥離し、2.5Nの NaOH 溶液中で エッチング処理を行い、乾燥後、光学顕微鏡でフ ィルム表面の ATE 像を撮影した。なお、黒いコ ントラストはすべてボロン由来のコントラスト である。

Table I 積層母材の化子組成(mas	s%	6)
-----------------------	----	---	---

	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	В	Ν
WT780C	0.13	0.25	0.92	0.012	0.001	0.18	0.02	0.83	0.32	0.02	0.0080	_
SCM415	0.13	0.22	0.66	0.009	0.003	0.02	0.02	0.95	0.16	_	< 0.0001	
SPCC	0.03	0.01	0.16	0.009	0.010			_		_	< 0.0001	
SUS420J2	0.32	0.79	0.60	0.025	0.002			13.52		_	0.0002	
SUS304	0.06	0.43	1.06	0.023	0.003	_	8.04	18.18	_	_	0.0011	_
SUS304N2	0.05	0.76	1.91	0.029	0.000	_	7.75	18.52	_	—	0.0005	0.21

3. 実験結果

各条件で熱処理した後の ATE 像を Fig.2~ Fig.19 に示す。以下、(1)~(6)に各積層母材につ いての結果を述べる。

(1) WT780C

WT780C にはボロンが 80ppm 添加されている。 900℃加熱では **Fig.2** に示したように水冷(WQ) ~ 炉冷 (FC) の熱処理条件では顕著なボロンの偏 析は認められなかった。1000℃加熱では、Fig.3 に示したように空冷(AC)処理においてフェライ ト粒界へのボロンの顕著な偏析が認められたが、 フェライト粒径に大きな差(再結晶粒と未再結晶 粒の混粒)が認められる。他方、WQ処理におい てはオーステナイト(以下、γ)粒界に相当する

領域に、わずかのボロン偏析が認められる。FC 処理では粒界偏析は極めて少ないながら、析出物 もわずかに認められる。

1100℃加熱では、**Fig.4**に示したように 1000℃ と同じように AC 処理ではフェライト粒界へのボ ロンの顕著な偏析および粒界析出、粒内析出物が 認められ、粗粒化した等軸フェライト粒が多数認 められる。FC 処理ではフェライト粒界への偏析、 ないしは粒内にボロンの析出物である M23(CB)6、 Mo2(CB)、V(CN)などが認められるが、種類につ いては特定していない。WQ 処理ではほとんどの ボロンはマトリックス中に固溶しており、ボロン 偏析も極くわずかしか認められなかった。

(a)WQ

(2) SCM415

SCM415のボロン量は 1ppm であり、WT780C に比べて約 1/80 と低い。900℃加熱は Fig.5 に示 すようにフェライト粒界へのボロン偏析は少な い。1000℃加熱-WQ、AC 処理では Fig.6 に示 すようにボロン量が少ないせいかマトリックス は"まだら状"に見えるがフェライト粒界にボロ ン偏析が認められる。とくに AC、FC 処理では未 固溶の析出物(ほう化物)が多数認められた。 1100℃加熱-WQ、AC 処理においては Fig.7 に 示すように、フェライト粒界・粒内へのボロンの 顕著な偏析と析出が認められた。FC 処理ではフ ェライト粒界へのボロン偏析は認められず、粒内 に M₃(CB)ないしは Fe₂₃(CB)₆が認められた。

(c) FC





(b) AC







(a)WQ (b) AC



Fig.4 WT780C における 1100℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像





(a)WQ
 (b) AC
 (c) FC
 Fig.7 SCM415 における 1100℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

(3) SPCC

ボロン量は<1ppm 以下と低い。SPCC は炭素 量が 0.03mass%と極めて低いため Fe3C の析出 も少ない。Fe-C 系平衡状態図(フェライトの C 固溶量を 0.0218mass%とした)から「てこの原 理」でパーライトの生成量を計算するとわずかに 1.1%程度で、フェライト量が 98.9%であった。 ほう化物としては Fe3(CB)の析出が考えられる。

900℃加熱-WQ、AC 処理は Fig.8 に示すよう に極わずかの粒界析出(未固溶析出物)が認めら れたが、FC 処理ではフェライト粒界付近が帯状 に太く観察された。これは粒界近傍にボロンが固 溶状態で局所偏析していると考えられるが詳細 についてはわからない。

1000℃加熱-WQ、AC、FC 処理共に **Fig.9** に 示すように、ほう化物状の粒内析出が顕著に認め られたが、粒界析出物も認められた。

1100℃加熱では **Fig.10** に示すようにほう化物 がマトリックスに固溶したせいか、フェライト粒 内に見られた粒内析出が減っており、900℃と酷 似した組織になっていた。このため粒界析出が鮮 明に見えるようになった。SPCC 全般について指 摘できることは、顕著な粒界偏析が認められなか ったことである。



(a)WQ
 (b) AC
 (c) FC
 Fig.10 SPCC における 1100℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

(4) SUS420J2

SUS420J2 の化学組成は 0.3C-13Cr であり、典型的なマルテンサイト組織を有している。ボロン 量は 2ppm であった。

900℃加熱では FC 処理を除いて Fig.11 に示す ように、圧延方向に伸びたボロンを含んだ変形帯 が認められる。この変形帯に沿うようにボロンの 偏析、ないしは析出物が観察された。この変形帯 は鍛造時に発生したステンレス鋼の成分偏析が 生じたもの、あるいはγ相中に残留したδフェラ イト相の可能性もあるが詳細は不明である。また、 よく観察するとボロンが偏析したフェライト粒 界も観察できる。 1000℃加熱-WQ、AC、FC 処理においては Fig.12 に示すように、900℃で観察されたような 変形帯が観察できる。またオーステナイト結晶 (\$\$00µm)粒界に偏析したボロン偏析も観察 できる。1100℃加熱-WQ 処理では Fig.13 に示 すように変形帯へのボロン偏析は減少し、粒界偏 析と粒内析出が観察できる。AC 処理では鍛造時 に発生したと考えられる変形帯へのボロン偏析 が顕著であった。したがって変形帯へのボロン偏 析は、900~1100℃-WQ、AC 処理で認められた。 FC 処理では 1000℃処理のみで、変形帯へのボロ ン偏析が認められた。この理由についてはよくわ からない。











これらの結果、SUS420-J2 を除いて粒界偏析 に及ぼす焼入れ温度の影響は顕著であった。これ らの鋼は 1000[°]C-5min 加熱の AC 処理で、ボロン の粒界偏析が強かったが、WQ 処理および FC 処 理では粒界偏析は弱かった。これは Fig.14(a)およ び(b)に示したように、平衡偏析の可能性が考えら れる。Fig.14(a)の場合は AC 処理で顕著な粒界偏 析が見られ、Fig14(b)の場合では高い焼入れ温度 ほど粒界偏析が強くなる。したがって平衡偏析の 可能性が高い。他方、Williams ら³³は Fig.14(c) に示したように焼入れ開始温度の低下に伴いボ ロンの粒界偏析の程度が減少したことによって、 γ 相や α 相に拘わらず熱処理中に非平衡偏析に よって生じると報告している。



したがって非平衡偏析は、空孔-溶質原子複合 対の粒界への移動によって偏析が生じるとされ ている。またコットレルらは「焼入れ時に過飽和 空孔(原子空孔)が粒界に移動するのに伴い、溶 質元素が粒界に移動する非平衡偏析」説を提唱し ているが、熱処理条件を変えて観察した結果、 WT780C や SCM415 などの鋼は平衡偏析の可能 性が高い。

(5) SUS304

ボロン量は 11ppm と比較的高い。 900 C加熱で は **Fig.15** に示すように WQ、AC、FC 処理にお いて、等軸粒の形態を有した γ 粒界に顕著なボロ ン偏析と析出が認められた。 つまり 900 Cではボ ロンは 100 % 再固溶していないことを示している。 さらに γ 粒内にも M23(CB)6 と考えられる析出物 が多く見られる。結晶粒径は 30~80 μ mで混粒 している。FC 処理では"まだら状"であるが粒 内偏析が見られた。

1000^C加熱-WQ 処理では **Fig.16** に示すよう に γ 粒界に極わずかにボロン偏析が認められる。 AC 処理では 900^C熱処理に比べて γ 粒径が大き くなっており、 γ 粒界へのボロン偏析と析出も認 められる。FC 処理では γ 粒界への偏析と粒内析 出を認めた。一方、1100[°]C-WQ、AC 処理では Fig.17 に示すようにボロンの γ マトリックスへ の固溶が生じ、粒界偏析、粒内析出ともに減少す る。しかし FC 処理では、 γ 粒の粗粒化と粒界へ のボロン偏析と粒内析出を認めた。

(6) SUS304N2

SUS304 と比べると N 量が 0.2mass%と高く、 ボロン量も 5ppm であった。900℃-WQ、AC、 FC 処理ともに Fig.18 に示すように、ボロン偏析 は極くわずかである。1000℃-WQ、AC 処理でも Fig.19 に示すようにボロン偏析はわずかである。 FC 処理では、圧延方向に伸びた未再結晶粒の形 態を呈しており、 γ 粒界へのボロン偏析が見られ る。1100℃-WQ 処理では Fig.20 示すように顕 著な γ 粒界への偏析は認められなかったが、AC 処理においてボロンの粒界偏析がわずかに認め られる。FC 処理になると 1000℃で見られた圧延 方向に伸びた伸長粒界は、等軸 γ 粒に変わり、粒 内析出もわずかに認められるようになる。



Fig.16 SUS304 における 1000℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像



(a)WQ
 (b) AC
 (c) FC
 Fig.17 SUS304 における 1100℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像



(a)WQ
 (b) AC
 (c) FC
 Fig.20 SUS304N2 における 1100℃-5min 加熱→熱処理後の ATE 像

5. 結論

各積層母材におけるボロンの粒界偏析、粒界析 出および粒内析出の状況を Table 2 に示す。記号 は○:strong (強)、△:weak (弱)、×:very weak (極めて弱)を示している。

鋼種No.	熱処理	条件	粒界偏析	粒界析出	粒内析出
		WQ	×	×	×
	900°C-5min	AC	×	×	×
		FC	×	×	×
		WQ	Δ	×	×
WT780C	1000°C-5min	AC	0	×	\wedge
		FC	×	×	×
		WO	×	×	×
	1100°C-5min		$\hat{\mathbf{O}}$	~	^
	TTOU C-Smin	AC	0	~	
		FC		0	0
		WQ	Δ	×	×
	900°C-5min	AC	Δ	×	×
		FC	Δ	×	×
		WQ	Δ	×	×
SCM415	1000°C-5min	AC	Δ	Δ	Δ
		FC	×	Δ	Δ
		WQ	0	Δ	Δ
	1100°C-5min	AC	Ō	Δ	Δ
		FC	×	0	0
		WQ	×	<u> </u>	<u> </u>
	900°C-5min		~	<u> </u>	
	900 C-3mm	AU FO	~		
		FC	×		×
	(0000	WQ	×		Δ
SPCC	1000°C-5min	AC	×	Δ	Δ
		FC	×	Δ	Δ
	1100°C−5min	WQ	×	Δ	Δ
		AC	×	Δ	Δ
		FC	×	Δ	Δ
	900°C-5min	WQ	Δ	Δ	Δ
		AC	Δ	Δ	Δ
		FC		 X	 X
		WQ	<u> </u>	×	×
\$11\$420.12	1000°C−5min	AC	<u> </u>	×	×
30342002				~	~
				<u>^</u>	^
	1100°C-5min	WQ		×	×
		AC		×	×
		FC	Δ	×	×
		WQ	0	×	0
	900°C-5min	AC	0	×	0
		FC	0	×	0
		WQ	0	×	×
SUS304	1000°C-5min	AC	0	×	0
		FC	Ō	0	Ō
		ŴQ	×	×	×
	1100°C-5min	AC	<u> </u>	×	×
		FC	0	A	0
		WO	 	~	
	000°C - 5		<u>^</u>	~	
	900 C-5min	AU		×	×
		FC	Δ	×	×
		WQ	Δ	×	×
SUS304N2	1000°C-5min	AC	Δ	Δ	×
		FC	0	×	×
		WQ	Δ	×	×
	1100°C-5min	AC	0	×	Δ
		FC	0	×	0
			-		

Table 2. 各積層母材におけるボロンの粒界偏析、粒界析出および粒内析出

 $[\]bigcirc$: strong \triangle : weak \times : very weak

研究 2: ATE 法による積層材のボロン分布と 強度相関性

1. はじめに

研究1では各種積層母材における熱処理の影響 と、ボロン状態分布について調べた。ここでは軟 質/硬質/軟質材をサンドイッチにしたときの 界面(付近)におけるボロンの状態分布を調べた。 とくにオーステナイト(γ)/フェライト界面の偏 析および析出状態を知るために ATE(α線トラッ クエッチング)法を駆使して実験を行った。

著者らはこれまでも ATE 法は、1ppm 濃度以下 のボロンでも捉えることのできる情報源として 唯一な実験手段であること、また鋼中ボロンの状 態分布を観察できるメリットを報告してきた¹⁾。

2. 実験方法

ファインカッターを用いて積層材の厚さを 1.5 ~2mm に切り出した後、**Fig.21** に示すように短 冊形の試験片 3~4 個をアロンアルファ接着剤で 貼り付けた。したがって観察面はすべて積層断面 である。試料 1 個の大きさは約(5~8) mm× (10~12)mm である。

鏡面研磨後、硝酸セルロースフィルムを貼り付け、原子力開発機構の医療用照射設備 JRR-4 にて 12hの中性子照射を行った。照射後、フィルムの みを剥離し、2.5Nの NaOH 溶液中でエッチング 処理を行い、乾燥後、光学顕微鏡でフィルム表面 の ATE 像を撮影した。なお、黒いコントラスト はすべてボロン由来のコントラストである。



Fig.21 ATE 用積層材の構成

3. 積層試料の種類

#1013 (SUS304:5mm×4L/WT780C:6mm× 3L に Ni 薄板 0.5mm を積層した全 7 層)を初期 板厚 41mm とし、最終 1mm 厚(圧下率 97.5%)に した。WT780Cは初期板厚 9mm、12mm のもの を 6mm に調製して用いていた。ボロン量は 80ppm であった。熱処理は 900℃-2min、1000℃ -2min、1000℃-30min、60min、120min 処理し た試料について調べた。SUS304/SCM415 は 19L と、3L の試料を用いた。SUS304 のボロン 量は 2ppm、SCM415 は<1ppm であった。Ni の ボロン量は不明である。熱処理は 900℃、1000℃、 1100℃で各 5min を施した。

4. 実験結果

(1) #1013 (SUS304/Ni/WT780C)

#1013 の 900℃-2min 水冷材を **Fig.22** に示す。 接着層側から上に向かって SUS304、Ni、WT780 C、Ni、SUS304・・・の順に7層が積層されて いる。SUS304、WT780C のボロン量はそれぞれ 80ppm と 11ppm であり、ボロン添加量に大差が ある。しかし水冷のため両者に大きな差は認めら れず、似たようなコントラストを示した。

900℃-2min では顕著な粒界析出、粒内析出は 見られなかったが、SUS304/Ni界面とWT780C /Ni 界面にボロンの偏析らしきコントラストが 確認できたが、SUS304 側とWT780C 側に濃化 が見られる。他方、Ni層にはボロンが濃化してい ない白いコントラストが観察された。引張強さは 964MPa、伸びは約 21%であった。

結晶粒界へのボロン偏析はWT780C、SUS304 共に低いが γ 粒界への顕著な偏析が確認できた。 興味ある知見は Ni シートを跨いで、 γ 粒界の一 体化が観察できたことである。Fig.23 は、Fig.22 の ATE 像に手書きで γ 粒界をトレースしたもの である。この界面形成は「軟質層と硬質層が再結 晶および $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を経て、 γ 粒の一体化」が見 られた傍証になっている。しかし#1013 積層材に は Ni シート (C の拡散障壁) がクラッドされて いるが、 γ 粒の一体化を阻止することに Ni は関 与していないことを示唆している。

また、1000C-2min 水冷材も **Fig.24** に示した ようにほとんど同じ結果であったが 304/Ni、 Ni/WT780C 界面の粒界偏析は増した。ちなみに ボロンは γ -Fe 中では侵入型元素として固溶し、 α -Fe 中では置換型元素に近い拡散係数をもつこ とが知られている。

WT780C および SUS304 母材は研究 1 のとき は 900℃-5min 加熱であり、研究 2 では 900℃ -2min の熱処理であり、熱処理時間の差は 3min

であった。Fig.2の結果から、WT780Cではわず かな粒界偏析、Fig.15のSUS304には鮮明な粒界 偏析が観察できた。しかし Fig.22 に示した SUS304積層材には極わずかの粒界偏析しか観察 できなかった。このATE 像の差がなぜ生じたの かはよくわからないが、異なるのは加熱時間と観 察方向に加え、5mmから0.1mmに積層(98%圧 下率)したことである。



Fig.22 SUS304/WT780C-7L : 900° C-2min \rightarrow WQ



Fig. 23 Fig.19 の y 粒界(手書き)

Fig.24 SUS304/WT780C-7L : 1000°C-2min→WQ

WT780C

SUS304

Ni

#1013 の N/A(冷延まま)材と1000℃、30~ 120min 加熱後水冷したときの ATE 像を Fig.25 ~Fig.27 に示す。Fig.22 に示した 900℃・2min で は Ni シートにはボロンの粒界偏析・析出は観察 できなかったが、N/A 材(Fig.25)では Ni シー ト中にほう化物(矢印:金属間化合物 Ni₃CrB?) のコントラストが見られた。また SUS304/Ni 界面と WT780C/Ni 界面にも、わずかなボロン



Fig.26 1013 : 1000°C- 30min→WQ





JRR-3 (気送管照射)、JRR-4 (医療用照射)、ATE (α線トラックエッチング)法、鉄鋼材料、ボロン状態分布観察

 $100 \,\mu$ m



Fig.28 1013 : 1000°C- 120min→WQ

偏析と析出が確認できた。SUS304/WT780C 全域 においてボロンの**粒界偏析は**きわめて弱いこと が確認できた。

1000℃-30min 水冷材 (**Fig.26**) では Ni シート 中の析出物が消失した。これはマトリックスにボ ロンが固溶することによって WT780C および SUS304 の粒界・粒内析出がより鮮明になったと 考えられる。WT780C と SUS304 に粒内析出し た結果、引張強さは964MPa→711MPaに低下し、 伸びは 21%→31%に増した。また積層中央付近 に位置した SUS304 (304 域と表記) には粒界析 出 (ほう化物) が多数観察された。

1000℃-60min 水冷材(**Fig.27**)では SUS304 /Ni 界面、WT780C/Ni 界面、さらに Ni シート をはさんだ SUS 側によりボロンが顕著に偏析す る様子を呈した。これは WT780C 側から SUS 側 へのボロンの拡散が生じたものと考えられる。

1000°C-120min 水冷材(**Fig.28**)では SUS304 /Ni 界面、WT780C/Ni 界面はもとより、 WT780C、SUS304 粒内に多くの析出物(ほう化物)が観察できる。ボロンの状態分布から、ほう 化物(M23(CB)6)が析出しない状態の引張強さが 高い傾向を示した。また ATE 法によって積層材 あるいは Ni の有無に拘わらず、 γ 結晶粒が一体 化することが明らかになった。なお、試料中央部 の SUS304 域よりも試料端の SUS304 において、 ほう化物の析出が少ない理由は脱ボロンの影響 と考えられる。

(2) SUS304/SCM415-19LH

SUS304/SCM415 (19 層)の N/A (冷延まま) 材と 900~1100℃-5min 加熱後水冷したときの ATE 像を **Fig.29~Fig.32** に示す。N/A (Fig.29)



Fig.29 SUS304/SCM415-19L:N/A





Fig.31 SUS304/SCM415-19L:1000°C-5min→WQ

では SUS304/SCM415 界面に、バンド状のボロ ンの粒界偏析が鮮明に観察できた。SUS304/SCM 415 界面へのボロン偏析が高い。このことが引張 強さを 1197MPa (伸び 3.6%)に高めた原因と考 えられる。また SUS304 および SCM415 粒内に は多くの粒界析出および粒内析出が見られた。→ 印で表記した SUS/SUS 界面には伸長状のボロ ンを含んだ介在物(ほう化物か、ボロンを固溶し



Fig.32 SUS304/SCM415-19L:1100°C-5min→WQ

た金属間化合物)が観察できる。

900°C-5min 加熱(**Fig.31**) することにより、 この SUS/SUS 界面の介在物は消失する傾向に あり、SUS304内におけるボロンの濃度は均質化 する傾向を示す。このことにより SUS/SUS の 密着性は向上するが、組織的回復(結晶粒径の粗 粒化、転位密度の減少など)により、強度は低下 すると考えられる。事実、引張強さは 1197MPa \rightarrow 755MPa に低下し、伸びは 3.6% \rightarrow 27%に増し た。1000°C-5min 加熱(Fig.31)では、SUS304 粒内においてボロンの均質化傾向がさらに顕著 になる。引張強さが 900°C-5min 加熱より 755MPa \rightarrow 790Mpa と、わずかに高かった理由は、 この偏析の程度に依存すると考えられる。

1100℃-5min 加熱(Fig.32)では、SUS304と SCM415 間の濃度勾配はなくなる傾向を示すが、 7 層界面の SUS 接合領域において顕著なほう化 物(矢印で表記)が認められるようになる。析出 物(ほう化物)は全体的に微細で、均一に観察さ れるようになるが粒界偏析と粒界析出も見られ るようになる。これは粒界析出ないしは粒内析出 していたほう化物が、1100℃の温度でマトリック スに再固溶したためと考えられる。

(3) SUS304/SCM415-3LH

SUS304/SCM415 (3 層)のN/A(冷延まま 材と900~1100℃-5min 加熱後水冷したときの ATE 像を Fig.33~Fig.36 に示す。N/A (Fig.33) ではSUS304/SCM415 界面に、19 層積層材と 同じようにボロンのバンド状粒界偏析が鮮明に 観察できた。またSUS304 および SCM415 にも 粒界偏析と、顕著な粒界析出および粒内析出が見 られた。引張強さは1014MPa、伸びは1.3%であ





Fig.34 SUS304/SCM415-3L : 900°C- 5min→WQ



Fig.35 SUS304∕SCM415-3L:1000°C- 5min→WQ

った。強度が強いのは SUS304/SCM415 界面へのボロンの偏析が寄与している可能性が高い。

900℃-5min 加熱(**Fig.34**)では、異相界面の 偏析は弱くなる。端部にある SUS304 の粒界偏析 は濃化する傾向を示した。これは SUS304/ SCM415 界面に偏析していたボロンが SUS304 側に均一拡散したためと考えられる。またボロン



Fig.36 SUS304/SCM415-3L:1100°C-5min→WQ

またボロン分布の粒界偏析から結晶粒径を計測 すると、SCM415 の方が SUS304 よりも大きい ことがわかる。

1000℃-5min 加熱(**Fig.35**)でも、SUS304/ SCM415 の界面は幅をもって観察できる。 SUS304 のγ粒径は、900℃加熱と比較すると粗 粒になっていることがわかる。またボロンの**粒界** 偏析に加えて粒界析出が多く見られる。

1100℃-5min 加熱(**Fig.36**)では、SUS304/ SCM415 界面の濃度勾配は消失する傾向を示す。 これに伴い、ボロンのマトリックスへの固溶が生 じ、SUS 側には**粒界析出、**SCM415 側には**粒内** 析出が顕著に見られるようになる。引張強さは 812MPa→764MPa に低下し、伸びは 24%→27% に増した。

5. 結論

- (1) 興味ある知見としては Ni シートを跨いで、 γ 粒界の一体化が観察できた。γ 粒の一体化に は Ni は関与しない。
- (2) #1013の N/A(冷延まま)材において、Ni シート中にほう化物(Ni₃CrB)のコントラスト が見られた。ほう化物が析出しなかったときの 引張強さは高かった。
- (3) SUS304/SCM415 界面にはボロンのバン ド状粒界偏析が鮮明に観察できた。引張強さが 高いときは異相界面へのボロンの偏析が寄与 していると考えられる。
- (4) ATE 法により、SUS/SUS 界面の密着性が判別できる可能性がある。900℃加熱によって SUS/SUS 界面の密着性は向上した。
- (5) 熱処理によって密着性が改善できたとして も組織的回復(結晶粒径の粗粒化、転位密度の 減少など)により強度は低下する。
- (6) 1100℃-5min 加熱により、SUS304 と SCM
 415間のボロンの濃度勾配はなくなる傾向を示し、引張強さが低下した。
- (7) ATE 法により、Table 3 に示したようにボロ ンの粒界偏析、粒界析出および粒内析出と引張 強度の相関性が見いだされた。

鋼種 No.	熱処理	引張強 さ(MPa)	伸び(%)	異相界面偏析	粒界析出	粒内析出
1013	N/A	-	-	O(SUS/WT 界面)	×	$O(Ni), \Delta(SUS)$
	900°C−2min	964	20.9	O(SUS/WT 界面)	×	×
	1000°C-2min	847	26	O(SUS/WT 界面)	×	×
(SUS304/ NI/	1000°C-30min	711.1	31	O(SUS/WT 界面)	×	Δ (Ni/SUS)
W1780C	1000°C-60min	686.7	35	O(SUS/WT 界面)	×	Δ (Ni/SUS)
	1000°C-120min	-	-	∆(SUS/WT 界面)	$O(SUS), \Delta(WT)$	O(SUS•WT)
SUS304/SCM 415-19LH	N/A	1197	3.6	O(SUS/415 界面)	Δ (SUS•415)	O(SUS•415)
	900°C−5min	755	26.7	∆(SUS/415 界面)	∆(SUS•415)	O(SUS•415)
	1000°C−5min	790	24.8	∆(SUS/415 界面)	∆(SUS•415)	O(SUS•415)
	1100°C-5min	-	-	× (SUS/415 界面)	Δ (SUS•415)	O(SUS•415)
	N/A	1014	1.3	O(SUS/415 界面)	O(SUS•415)	O(SUS•415)
SUS304/SCM	900°C−5min	937.3	18.3	∆(SUS/415 界面)	Δ (SUS•415)	O(SUS•415)
415-3LH	1000°C-5min	811.8	24.2	△(SUS/415 界面)	△(SUS•415)	O(SUS•415)
	1100°C-5min	763.5	27.1	×(SUS/415 界面)	$\Delta(SUS \cdot 415)$	O(SUS•415)

Table 3 各積層材における引張特性とボロンの粒界偏析、粒界析出および粒内析出

 \bigcirc : strong \triangle : weak \times : very weak

研究 3:12Cr 系耐熱鋳鋼の長時間クリープ破断 強度に及ぼす Co及び B の効果

1. はじめに

火力発電プラントの高効率化のため、超々臨界 圧プラントのさらなる高温高圧化の取組みがな され、高強度フェライト系耐熱鋼の開発、評価が 行われている^{4,7)}。一般に Co はオーステナイト相 を安定化させ、δフェライトの生成を抑え、固溶 強化作用も有する。12Cr 鋼の組織因子は複雑で あり、W、Mo、Co が複合添加された場合の高温 強度に及ぼす各元素の役割は十分に解明されて いない。角屋ら⁸⁰は、12Cr 鋼モデル合金の析出挙 動に及ぼす Co 添加の効果を調べた結果、Co 添加 が Mo および W の固溶限を減少させ、Laves 相の 析出を加速することを報告している。しかし1万 時間を超える長時間クリープ破断試験における Co の強度向上効果は明らかでない。

Bは軽元素で検出が困難なことから、鋼中での Bの存在形態や影響について多数報告されている が、これらは鋳鍛鋼におけるBの挙動であり、耐 熱鋳鋼におけるBの効果、最適添加量については 明確にされていない。

本研究では 12Cr 系鋳鋼の長時間クリープ破断 強度に及ぼす Co および B の効果を明らかにする ことを目的とし、高温強度と微視組織に及ぼす Co と B の効果を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試鋼および熱処理条件

供試鋼の基本組成は 0.12C-10.5Cr-0.4Mo-2.2 W-0.2V-0.06Nb-0.03N で#1 は 2.5Co-20ppmB、 #2 は<0.01Co-20ppm、#3 は 2.5Co-50ppmB で変 化させて、3 種を VIM で溶製した。Cr 当量は、 #1 が 4.9、#2 が 10.0、#3 が 5.0 であった。熱処 理は 1050℃にて 8 時間の焼きならしを行い、 575℃と 725℃にて各 8 時間で 2 回の焼戻しを行 った。これら丸棒からクリープ破断試験片を採取 した。

2.2 機械的性質

クリープ破断試験は、平行部直径 6mm、平行 部長さ 30mm の丸棒試験片を用い、650℃を中心 に 64~206MPa の範囲で実施した。

2.3 析出物の評価と組織観察

調質まま、およびクリープ破断材の平行部を供 試材として、透過電子顕微鏡(TEM)観察と析出 物の同定(EDS、XRD、EPMA)を行った。軽元 素 Bの状態分析は、1ppm以下の添加量でも検出 可能な中性子利用の Alpha-particle Track Etching Method (ATE 法)¹⁵⁻¹⁶⁾を用いた。

結果および考察

3.1 結晶粒径とクリープ破断強度

旧オーステナイト粒径は粒度番号 0~1 で、鋼 種間の大きな差は認められなかった。Co を 2.5% 添加した#1 および#3 はマルテンサイト単相組織 が得られているが、Co 無添加で Cr 当量の大きい #2 は球形の δ フェライトがわずかに認められた。 δ フェライトの面積率は約 1%であった。Co 添加 による δ フェライト生成の抑制効果が確認できた。 B 添加量の相違による組織の違いは光顕レベルで は認められなかった。





クリープ破断試験の結果を Fig.37 に示す。横軸 は Larson-Miller パラメータ(L.M.P.)を C=25 で整理した。低温短時間側(L.M.P.=24~25.5) においては Co を 2.5%添加した#1、#3 はほぼ同 等のクリープ破断強度を示しているが、Co 無添 加の#2では、低いクリープ破断強度を示す。600℃ 短時間では2.5%Co添加鋼がクリープ破断強度に 優れている。一方、高温長時間側(L.M.P.=25.5 ~27) においては Co 添加鋼の傾きが大きく、ク リープ破断強度の急激な低下が観察されるが、Co 無添加鋼では傾きの変化が小さく比較的滑らか な曲線である。試験温度 650℃の場合を例にとる と、応力 206MPa において#1、#3 は#2 の約 5~ 6倍の破断時間に対し、応力 79MPa においては #2 が#1、#3 の約 1.5 倍程度の破断時間を示す。 クリープ破断強度の逆転は 650℃、約 7000h 相当

の試験条件で認められる。これらの結果から、長時間試験における組織安定性に Co が大きく影響 していることが予想される。

一方、#3 は高温長時間において#1 よりわずか に高い破断強度を示す傾向にあり、B 添加量によ る差異がわずかに認められた。

3.2 TEM 薄膜組織観察

調質まま、およびクリープ破断材平行部の薄膜 による TEM 組織観察結果を Fig.38 に示す。調質 まま材の#1(a)、#2(d)、#3(h)はいずれもラスマル テンサイト組織で、比較的高い密度の転位組織を 有する。またラス、パケット、ブロックから成り、 旧 γ 粒界には多くの析出物が認められた。Co お よび B 添加量の違いによる組織の大きな差異は 認められなかった。応力 206MPa では、2.5%Co 添加の#1(b) と#3(i)を比べると、いずれも破断 時間 30h 未満の短時間でありながら、転位密度の 減少、ラス幅の拡張および局所的な組織の回復、 さらに析出物の顕著な粗大化など、急激な組織変 化が観察された。Co 無添加の#2(e)では、破断時 間が短いものの、ラス組織、微細な析出物が保た れていることが観察された。

応力 79MPa では、#1(c)、#3(j) において、ラ ス構造がほぼ消失し、等軸のサブグレイン構造を 示している。一方、#2(f)は転位組織、ラス構造が 残存しており、組織回復は局所的なサブグレイン 化に留まっている。

応力 64MPa の#2(g)では、比較的高密度の転位 とラス構造が観察でき、Co 無添加鋼は優れた組 織安定性を示した。

3.3 ATE 観察

ATE 像の観察結果を Fig.39 に示す。この写真 は「硝酸セルロースフィルムに残されたα線粒子 の痕跡」を光学顕微鏡観察したものである。黒い コントラストが B の存在箇所を示し、黒点は B 化合物、マトリクスの微細なコントラストは固溶 状態の B を示している。ATE 像ごとの照射条件 およびエッチング条件を揃えているため、黒点の 大きさについて相対比較は可能であるが、絶対値 の評価ではないことに注意が必要である。

Fig.39(a)、(e)、(i)に示したように、 調質まま 材に観察された黒いコントラストは大きく異な っていた。Fig.39 (a)および(e)はほぼ同程度の B 添加量であり黒点がいずれも存在するが、(e)はわ ずかに黒点の数が少なく、δフェライトに対応し ていると思われるコントラスト(白抜きの島状組 織)が観察された。50ppmB添加の(i)は黒点の数 物がより多く形成されていると判断された。

#1 は、試験時間の増加に伴って黒点の大きさが 大きくなり、Fig.37(b)、(c)では、数密度はわずか に減少する傾向を示した。数密度の減少は、析出 物に B が濃化した粒子数の減少に対応しており、 析出物の凝集・粗大化を表している。(d)では数密 度はさらに減少し、凝集が進んでいると考えられ る。

#2 は、#1 と同様に、試験時間の増加に伴って 黒点の数密度が減少したと考えられるが、 Fig.39(f)では(d)と同様にコントラストが弱い。 Fig.39(g)および(h)では旧オーステナイト粒界 と思われる箇所への偏析が観察された。Fig.39(j) に一例として、線上の黒いコントラストを矢印で 示した。Fig.39(g)および(h)はδフェライトに 対応していると思われるコントラストも観察さ れるが、δフェライトとそのマトリクスとの界面 は、熱処理まま(e)、および破断材(g)(h)において、 大きさ、形状に大きな変化は認められなかった。

#3 は、#1 および#2 と異なり、試験時間の増加 に伴う数密度の変化はほとんど認められなかっ た。旧オーステナイト粒界への B 偏析は、 Fig.39(j) において明瞭に観察されており、比較 的早い時間に偏析したと考えられる。

#1、#2 は、若干のコントラストとδフェライト の有無に違いがあるものの、ATE 像から B 分布 に大きな違いは見られなかった。一方、#3 では B 添加量が多いことに起因したと思われる B 析出 物のコントラストが、より強く観察された。

3.4 元素固溶量および Laves 相の安定性

2.5%Co 添加鋼(#1)、Co 無添加鋼(#2)の熱処理 まま、およびクリープ破断材から抽出した残渣を 用いて、EPMA 解析により未溶解析出物中に含ま れる W および Mo の比率を求めた結果を Fig.40 に示す。添加量に対応して、析出物中には W が 多く含まれた。時間の増加に伴って Mo 比率はわ ずかに単調増加するが、W 比率は 5000h 前後で 減少し、長時間側で大きな変化は認められなかっ た。W、Mo 共に Laves 相および M23C6の構成元 素であるが、W は主に Laves 相、Mo は主に M23C6 に含まれ、W の減少は M23C6および Z 相の増加



Fig.38 #1~#3 における 650°Cクリープ破断強度と TEM 像



Fig.39 #1~#3 における 650℃クリープ破断強度と ATE 像





に対応した相対的な減少と考えられる。いずれの 破断時間においても#1 の析出物中の W および Mo は#2 よりも多く、2.5%Co 添加は析出物の生 成を促進していることが明らかとなった。EDS 分析および EPMA 分析によりクリープ破断材の 析出物、とくに Laves 相中への Co の濃化、およ び 2.5%Co 添加鋼の Laves 相生成比率が高いこと を明らかにした。

本研究の2.5%Co添加鋼の長時間試験における 組織安定性の低下は、CoがLaves相の生成を促 進し、マトリクスの固溶W量を減少させること に起因する。合金設計は引張特性、衝撃特性に代 表される短時間特性と、クリープ破断強度に代表 される長時間特性を考慮する必要があり、最適な Co添加量を求めることは今後の課題である。

4. 結言

12Cr 系鋳鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼ す Co および B の効果を明らかにすることを目的 とし、長時間クリープ試験材の組織観察を行い、 高温強度と微視組織に及ぼす Co と B の効果を調 べ、以下の結論を得た。

- (1) Co は δ フェライトの生成抑制効果があり、 2.5%Co 添加鋼では δ フェライトの生成が認めら れず、良好な引張、衝撃特性が得られた。
- (2) クリープ破断試験の結果、低温短時間側ではCo添加鋼の強度が優れるが、650℃、約7000h相当を超える高温長時間側では強度が逆転し、Co無添加鋼の強度が高かった。
- (3) クリープ破断強度に及ぼす B の効果は、低 温短時間側では 20ppmB 鋼と 50ppmB 鋼の明確

な差異は認められなかったが、高温長時間側では 50ppmB 鋼が強度の高い傾向を示した。

(4) TEM 観察の結果、2.5%Co の添加は、組織の回復を速めた。

(5) B 添加量によって析出物の凝集・粗大化傾向は異なり、長時間側では 50ppmB 添加が有利であった。ATE 観察の結果、B は M₂₃C₆ 中により多く固溶しており、M₂₃(CB)₆ を形成すると考えられる。

(7) Co 添加は Laves 相の相安定性を向上し、 Laves 相の固溶温度上昇による析出駆動力の増 大が生成促進要因の一つと考えられる。

参考文献

- K.Asakura, M.Hirasaka and H.Tamegai : Electron microscope sample making technique for leading from failure to success, (2007) ,p.199, AGNE Shofu-Sya.
- 2) K.Asakura, T.Koseki,M.Kawate and Ishimoto:Tetsu-to-Hagane,93,(2007),pp. 634-641
- 3) T.M.Williams, A.M.Stoneham and D.R. Harries : Metal Science, 10 (1976), 1
- 1) R.Kaneko, S.Nakamura, Y.Watanabe, Y.Tanaka and T.Fujita: Therm. Nucl. Power, 46(1995), 968
- 5) 2) M.Arai, H.Doi, Y,Fukui, T.Azuma and T.Fujita: Materials for Advanced Power Engineering, Julich (2002), III-1269
- 3) M.Arai, H.Doi, Y,Fukui, T.Azuma and T.Fujita: 15th International Forge Master Meeting, Tokyo (2003), 261
- 4) M. Staubli, R.Hanus, T.Weber, K.H.Mayer and T.-U.Kern: Materials for Advanced Power Engineering, Julich (2006), P.II-855
- 8) Y.Kadoya and E.Shimizu: Tetsu-to-Hagane, 88(2002),2263
- 9) K.Asakura, K.Shibata, H.Sawahata, M.Kawate and S.Harasawa: Tetsu-to-Hagane, 89(2003),369

Ⅲ. 結果の公表

- T.Sato, K.Tamura, K.Asakura and T.Fijita: Correlation of reverse-S type creep rupture behavior with strengthening mechanism of 9%Cr-W-Co heat resistant steel for USC boiler components, CAMP-ISIJ, 19, 565, (2006)
- 2) C. Nagasaki, K. Asakura, T. Koseki and K. Shibata : Effects of boron and tin on surface

hot shortness due to copper in low carbon steel, CAMP-ISIJ, 19, 501, (2006)

- 3) T.Sato, K.Tamura, K.Asakura and T.Fujita: Long term creep rupture strength and quantitative analysis of precipitates during creep of 9%Cr-W-Co heat resistant steel for USC boiler components, CAMP-ISIJ, 19, 1173, (2006)
- 4) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita and T.Sato: Effects of Al and Ni on long term creep rupture strength of high Cr heat resistant steels and strengthening mechanisms, Report of the 123rd Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys Japan Society for the Promotion of Science. 47,3 (2006),329-344
- 5) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita and T.Sato: Effects of Al and Ni on long term creep rupture strength of high Cr heat resistant steels and strengthening mechanisms, CAMP-ISIJ, 20, 549(2007)
- 6) K.Asakura, T.Koseki, M.Kawate and M. Ishimoto: Establishment and problem of the Observing System for Boron in Steels by Alpha-particle Track Etching Method Using Pneumatic Tube of JRR-3 and JRR-4. Tetsu-to-Hagane, 93(2007) 634-641
- 7) K.Asakura and T.Koseki: Establishment and problem of the observing system for Boron in steels by Alpha-particle track etching method using pneumatic tube of JAEA, CAMP-ISIJ, 93(2007)
- 8) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita, Y.Kodama, K.Tamura and T.Sato: 9-10Cr Effects of very small amount of Ni and Al on long term creep rupture strength of 9-10Cr heat resistant steels, CAMP-ISIJ, 21, 580,(2008)
- 9) M.Arai, K.Kawanaka, H.Doi, K.Asakura and T.Koseki: Effect of cobalt and boron on long term creep rupture strength of 12Cr cast steels, CAMP-ISIJ,22,571,(2009)
- 10) M.Arai, K.Kawanaka, H.Doi, K.Asakura and T.Koseki: Effect of nickel, carbon and nitrogen on long term creep rupture strength of 10Cr steels containing boron, CAMP-ISIJ, 22, 1367,(2009)
- 11) K.Asakura, T.Koseki, M.Arai and T.Sato: Effects of boron content variation and heat treatment on creep rupture strength of ferritic heat resistant steels : CAMP-ISIJ, 23,1151 (2010)
- 12) M.Arai, H.Doi, K.Asakura and T.Koseki: Effect of nickel and aluminum on long term creep rupture strength of 10Cr heat esistant steels, CAMP-ISIJ, 23, 1152 (2010)
- 13) M.Arai, K.Asakura, H.Doi, K.Kawanaka, T.Koseki and T.Horiuchi: Effect of cobalt and boron on long-term creep rupture

strength of 12Cr cast steels, Tetsu-to-Hagane,96,10 (2010) 620-628

14) K.Asakura, T.Koseki, T.Sato, M.Arai, H.Tamura and T.Fujita: Effect of chromium, aluminum and nickel on microstructure and reverse-S type creep rupture strength of Cr ferritic heat resisting steels, Tetsu-to-Hagane, 96,11 (2010) 665-672

Ⅳ. 今後の方針

原子力機構炉(医療用および気送管設備)を用 いて ATE 法の手法を確立した後、今期以降は応 用研究について遂行した。今後は、

- (1) 熱間圧延及び冷間圧延によって作製した複 層鋼板を用いて、複層界面のミクロ組織とボロンの偏析及び析出(ボロンの分布状態観察)という視点から、複層化の界面形成に関する圧延プロセスの諸条件の影響、圧延後の熱処理の影響などについて調査する。
- (2) 継続研究になっている溶接構造用鋼の基本 成分に C, Nb, B を変化させ、真空溶解にて試験 片を作製する。その後、溶接熱影響部相当の熱 サイクルを付与し acicular フェライトを含む 溶接部組織を再現し、組織観察を行うとともに、 ボロンの存在位置の調査研究を行う。
- (3) B の偏析挙動に及ぼす Mo の効果や粒内析出 を含めたボライドの析出挙動に及ぼす Mo の影 響を詳しく調べることにより、鋼中の B 偏析・ 析出挙動について解明する。
- (4)非鉄金属分野においてボロンの可視化研究は 行われていない。そこでボロン量を変化させた Cu-B 合金を溶解し、強度と熱処理の関係(空 冷、炉冷材など)を調べる。
- (5) 高強度フェライト系耐熱鋼における B の影響を詳細に解析する。とくに種々の熱処理における B 分布と、Laves 相に B が濃化するのかな どについて調査研究を進める。

謝辞:

JRR-3 および JRR-4 中性子照射に関しては東 京大学大学院原子力専攻の石本光憲氏の多大な る協力によった。また高強度フェライト系耐熱鋼 の試料とデータの一部は日立製作所㈱日立研究 所、新井将彦氏(共同研究)の好意により掲載し た。ここに感謝の意を表します。

6. 中性子ラジオグラフィーによる構造解析

中性子ラジオグラフィによるエネルギー機器内熱流動現象の可視化・計測の高度化 Development of Visualization and Measurement Method using Neutron Radiography for Thermal Hydraulics Phenomena in Energy Equipment 神戸大学大学院工学研究科機械工学専攻:竹中信幸,浅野等,村川英樹,杉本勝美 東京都市大学工学部原子力安全工学科:持木幸一

1. はじめに

エネルギー変換機器,エネルギー輸送機器,そ して電子機器冷却機器では,機器内部の熱流動現 象が機器性能に及ぼす影響が大きく,性能改善に は流動状況の把握が必要である.特に,流体が相 変化を伴う場合など気液二相流として流動する 場合には,熱流動特性は流動様式に強く依存し, その流動様式は流路形状に強く依存するため,実 機での流動挙動の可視化が必要とされる.一般に, 熱移動を伴うエネルギー機器は金属容器で構成 され,複雑な構造を有していることから,その形 状や熱移動条件を維持して,流路壁を可視部材で 置換し可視化することは困難である.X線での可 視化を考える場合,X線は金属での減衰が大きく, それに対し水や冷媒での減衰が小さいことから, やはり困難である.

熱中性子線は、多くの金属をよく透過する一方、 水や水素原子を含む流体、そして特定の元素によ く減衰する特性を有することから、金属内の流体 の可視化に適している.本研究では、エネルギー 機器内、特に実用機器内の流動現象の可視化・計 測をもとに機器性能に及ぼす影響を明らかにす ることを目的とする.実験は、JRR-3 実時間熱中 性子ラジオグラフィシステムにおいて行われた. ここでは、

a. 小型レシプロエンジン内潤滑オイルの挙動
 b. プレート熱交換器内冷媒挙動
 c. 曲りを有するヒートパイプ内冷媒挙動
 に対する研究成果を報告する.

小型レシプロエンジン内潤滑オイルの挙動
 1 背景と目的

実時間中性子ラジオグラフィでは試験体で減 衰した中性子線を検出部で可視光に変換し,その 像をカメラで撮影するが,計測でのダイナミック レンジは,試験体の構造とともに検出器のゲイン に依存する.中性子イメージインテンシファイア (以下,中性子 I.I.とする)が開発され,中性子強 度から可視画像輝度への高いゲインでの変換が 可能となったことから,撮像システムの性能評価 を兼ねて透過厚さが厚く複雑な構造を有する4ス トロークエンジンの可視化を行った.回転するエ ンジンを動画観察し,内部機構の動きと潤滑油の 挙動を明らかにすることを目的とする.

2.2 実験装置

使用したエンジンの外観を Fig.1 に示す.25cc の4ストローク農業ポンプ用小型エンジンである. 本体はアルミニウム製である.実験では燃料によ る運転ではなく,電気モータ駆動で回転させた. 実験装置はターンテーブル上に設置し,ターンテ ーブルの回転で照射方向を設定した.エンジン内 のオイルの循環は,ピストンの上下動による圧力 変動が駆動力となり,パイプを通してエンジン下 部からカムギヤボックスおよびクランクケース に供給される.ここでは,エンジン回転による潤 滑油の循環の様子を可視化した.



Fig.1 Visualized engine.

JRR-3,熱中性子ラジオグラフィ装置,熱流体
エンジンの回転数は 300rpm から 1200rpm の範 囲で設定した.中性子 I.I. とカラーCCD カメラで 動画 (30 fps) が撮影された.カラーCCD カメラ は東芝製であり,輝度階調は 8 bit,画素数は 640×480 である.シャッタースピードは 1/500 second とした.

2.3 実験結果

エンジン内部にオイルが満たされていない時 の可視化画像を Fig.2 に示す.アルミニウム製ボ ディーを透過し,内部の構造が可視化されている. ピストン,カムギア,クランクシャフト,吸排気 バルブなどの内部の部品は中性子線の減衰が大 きく,黒く可視化されている.動画においても回 転に同期した部品の運動をはっきりと見え,吸気, 圧縮,膨脹,排気の4行程を確認できた.

エンジン内部がオイルで満たされた時の可視 化画像を Fig.3 に示す. Fig.2 で見えていたカムギ アやクランクシャフトはオイルによって見えな くなり,カムギヤボックスやクランクケース内に オイルが満たされ黒く可視化されているのがわ かる.オイルの挙動を鮮明にするため,オイルが ある画像からオイルがない画像を差し引き(演算 では割り算),オイルでの減衰を可視化した.画 像処理はエンジンの動きに同期させ連続フレー ムに対し行ったが,ここでは1フレームを取り出 し, Fig. 4 に示す.オイルのみが黒く可視化され ているのがわかる.これよりエンジンの機構とエ ンジン回転時の各部品へのオイル供給の流れを 鮮明に可視化することができた.

3. プレート熱交換器内冷媒挙動

3.1 研究背景

近年,省エネルギーとともに熱エネルギーの有 効利用に対する要求の高まりから,熱交換器の高 性能化が求められている.プレート熱交換器は単 位容積当たりの伝熱面積が大きいことから熱交 換器のコンパクト化,流体間の温度差の縮小に寄 与できるが,複雑な流路形状であるため作動流体 が気液二相流の場合には流動様式が伝熱特性に 強く影響を及ぼす.これまで,垂直面に配置され た単流路に対する沸騰熱伝達特性を実験的に評 価してきたが,熱通過率は冷媒が下降流となる方 が上昇流の場合より 10%程度高くなった.通常, 浮力により蒸気が排出されやすい上昇流のほう が伝熱性能は高いとされ,反対の傾向が得られた. これは.熱交換器内部の相分布の影響が大きいと 考えられることから,上昇流での性能劣化の要因 を明らかにするため,中性子ラジオグラフィでそ の流動挙動を可視化し,相分布および気液相対速 度の指標となる平均ボイド率を計測した.





Fig.2 Visualized image without oil

Fig.3 Visualized image with oil



Fig.4 Visualized image of oil behavior via image processing.

3.2 実験装置および実験方法

試験部には SUS 製ブレージングプレート熱交 換器(日阪製作所 BX 型)を使用した. プレス加

JRR-3,熱中性子ラジオグラフィ装置,熱流体

工で波型の凹凸が形成された(Fig.5)厚さ0.5mm のプレートを4枚積層させ真空ロウ付けすること で3つの並行流路を形成した.隣接するプレート の溝のパターンは左傾斜と右傾斜で左右対称で あり,積層されたプレート間には網目状の流路が 形成される.プレートー枚あたりの伝熱面積Aは 0.0123 m²,2枚のプレート間(単流路)の容積V は0.02 L である.これより,単流路の平均水力等 価直径はD = 4V/A = 3.36 mm となる.



Fig.5 Tested plate configuration.

作動流体は HCFC-141b (化学式: CH₃CFCl₂, 沸 点: 27.9 °C)を用いた.上昇流実験では図中 x か ら紙面に対して垂直方向に,下降流実験では図中 y から作動流体が供給された.作動流体を中央の 流路に,その両側にはフロリナート FC-3283 (沸 点: 128°C)を対向流となるように供給して作動 流体を加熱,沸騰させた.各流路の出入口には熱 電対が設置され,フロリナートの出入口温度差, 流量から熱交換量が算出された.また,フロン側 では入口圧力,試験部差圧が計測された.

実験条件として,作動流体質量流量 G_f を 0.0052 ~0.026 kg/s の範囲で設定し,入口条件をサブクー ル液(入口サブクール度 $\Delta T_{subin} = 10$ K),飽和液 (入口熱力学的平衡クォリティ $x_{in} = 0$),湿り蒸気 ($x_{in} = 0.01$)の3通りとした.

中性子線は試験部前面に照射し,透過像を撮影 した.動画での撮影に加え,高空間分解(200 µm/pixel),高輝度分解能(16bit)での静止画計測 を行った.静止画計測では露光時間4秒とし,作 動流体が流れていないときの画像,液単相流での 画像との比較演算でボイド率分布を算出した.得 られたボイド率は4秒間の時間平均に相当する.

3.3 実験結果

可視化画像から得た二次元ボイド率分布を Fig.6 に示す. ボイド率がグレースケールで示され ている.画像中央に見える水平の影は試験部での 中性子の散乱の影響を補正するために用いた中 性子吸収体 (B₄C) である. Fig.(i) が上昇流, Fig.(ii) が下降流の結果であり、それぞれ入口サブクール 液 (Fig.(a)), 湿り蒸気 (Fig.(b)) に対して示され ている. 作動流体がサブクール液で流入する場合, 試験部内部(図中△印)で沸騰が開始し、ボイド 率が上昇している様子が確認できる. 下降流のほ うが二相流になっていると考えられる領域が広 く,これが上昇流より伝熱性能が高くなった要因 と考えられる.一方,湿り蒸気で流入する場合, 上昇流では,入口付近で気相が中央に多く分布し, 上昇するにつれて横方向に分散する様子が動画 像から確認された.その結果,上昇流では流路拡 大部 (網状の流路であり,個々の流路が拡大され るわけではない)で液が両端に多く流れる傾向が あった.一方,下降流では、同じ流動条件であっ ても液相の強い偏流は見られず、流路全体に一様 に流れることが確認された.液単相に近い部分で は熱伝達率が低く、上昇流の熱通過率を低下させ る要因になったものと考えられる.

水平断面平均ボイド率を算出し,流れ方向にプ ロットした結果を Fig.7 に示す.横軸は上昇流, 下降流それぞれの入口からの距離を表す. 図中, いずれの場合も周期的な変動が見られるが,これ は流路形状に起因するものであり,流路の節や両 端の盲管部に液相が滞留しているためである. ボ イド率の入口から出口に向けての勾配は下降流 に比べ上昇流が大きい. つまり,上昇流では入口 付近で液の偏流がありボイド率が低く,徐々に加 速されボイド率が高くなるが,下降流では液が流 路全体に流れる傾向があり,上昇流より全体に高

JRR-3,熱中性子ラジオグラフィ装置,熱流体

くなっていた.熱伝達が高い高ボイド率の蒸発域 の面積が下降流の方が広くなっていることが,熱 通過率の差異の要因だと考えられる.





4.曲りを有する可変コンダクタンスヒートパイ プ内冷媒挙動

4.1 研究背景

可変コンダクタンスヒートパイプ(VCHP)は 不凝縮性ガスの封入で蒸発温度を受動的に所定 の温度範囲内に維持することが可能な冷却デバ イスである.凝縮部に不凝縮性ガスを維持するた め凝縮部は垂直配置とし,蒸発部より上部に配置 する必要があるため,冷却面の配置によっては蒸 発部と凝縮部の間に曲がり部を設けることがあ る.この場合,機器性能が設置姿勢の影響を受け るとともに施工の方法で初期不良を起こすこと が経験的に知られている.その対策として,ベン ド部に薄板を挿入することが試され,効果を上げ ているがその理由が解明されているわけではな い.

中性子ラジオグラフィによる冷媒流動の可視 化結果をもとに性能低下の要因を解明すること を目的とする.

4.2 実験装置及び実験方法

可視化実験で使用した VCHP 形状を Fig.8 に示 す.管は銅製,内径 5.4 mm の溝付き管で,蒸発 部を水平,凝縮部を垂直とし,中間断熱部で 90° 曲げられている.作動流体には水を用い,不凝縮 性ガスとして窒素ガスが封入された.蒸発部には 上面からカートリッジヒータを用いてアルミニ ウム製ブロックを介して加熱され,凝縮部にはア ルミニウムフィンが取り付けられ,室温空気との 熱交換で冷却された.蒸発器への液の還流促進の ため Fig.8 中の位置に挿入された内挿板の有無, 設置姿勢の影響が評価された.蒸発部下部と屈曲 部の外壁温,空気温度が熱電対で計測された.

蒸発部が水平となる状態を標準姿勢 $\theta = 0° と$ し、この状態で加熱量を 20 W から 33W まで変化 させた実験、姿勢の影響を見るため紙面に垂直な 軸を中心に加熱量 20W で角度を $-30°\sim30°$ に姿勢 を変化させた実験を行った.また、液を一度凝縮 部に移動させるために姿勢を倒立状態(135°)まで 変化させ、液を凝縮部へ移動させた後に標準姿勢

JRR-3,熱中性子ラジオグラフィ装置,熱流体

に戻した場合の起動特性を観察した. 可視化像は EB-CCD カメラで 30 fps で撮影した.



4.3 実験結果

(a) 標準姿勢での動作 試験部Cの標準姿勢(θ= 0°)で、加熱量を20W一定とした場合の加熱開始 からの各部温度変化を Fig.9 に示す.加熱開始後 蒸発部,屈曲部の温度が上昇し約150秒後には温 度がほぼ定常となった.挿入板と蒸発部下部内壁 の間に液が保持されている様子, 屈曲部では液塊 が蒸気流によって振動している様子が映像から はっきりと観察された (Fig.10(a)). 定常状態で得 られた平均温度を試験部別に Fig.11 に示す. この 図から試験部 A, C, D はいずれも蒸発部と屈曲 部の温度差がなく,正常に動作していることがわ かる.しかし,充填量が少ない試験部 B について は蒸発部の温度が高く、ドライアウトに至ってい るものと考えられる. 可視化画像(Fig.10(b))か ら,液は挿入板と屈曲部内側内壁の間に保持され ており, 蒸発部へ供給されていないことが確認さ れた.



Fig. 9 Change in temperature on start-up.

filling amount of refrigerant Type 0.39 g / 6.98vol% w/o insert А 0.25 g / 4.47vol% В with С 0.50 g / 8.94vol% insert D 0.98 g / 17.53vol% (a) Type C (a) Type B $(\theta = 0^{\circ}, \text{Heat input 20 W})$ $(\theta = 0^{\circ}, \text{Heat input 20 W})$ (c) Type C (d) Type D $(\theta = 30^{\circ}, \text{Heat input } 20 \text{ W})$ $(\theta = -30^{\circ}, \text{Heat input 20 W})$ Fig.10 Refrigerant behavior in steady condition. 50

Table 1 Specification of VCHP.



Fig.11 Average temperature in steady condition.

(b) 姿勢変化による動作 姿勢の影響をみるため、加熱量一定のもと試験部をθ=0°から 30°、0°から-30°に 5°ずつ変化させた. 試験部 C の場合、蒸発部が屈曲部より上になるθ=30°では、前項(Fig.10(b))で示した液塊が静止したが(Fig.10(c)),θ=0°の場合と同等の熱輸送性能が得られた.しかし、充填量が多い試験部 D では、蒸発部が屈曲部より下になるθ=-30°において蒸発

JRR-3,熱中性子ラジオグラフィ装置,熱流体

部が液で満たされてしまい (Fig.10(d)), 蒸発部壁 温が 50℃以上に達した. 沸騰開始過熱度が高く, 加熱面で沸騰しなかったためである. また, 蒸発 が抑えられると, 系圧力の低下, 不凝縮性ガスの 膨張につながり, 凝縮部性能を低下させてしまう. 蒸発部にたまった液面での蒸発で熱輸送量がバ ランスすると, 加熱面での沸騰は期待できず壁温 低下は見込めない. 挿入板がない試験部 A でも全 ての姿勢で正常動作が確認された.

(c) 加熱量の影響 標準姿勢 ($\theta = 0^{\circ}$) で加熱量 を 20W から 33W まで段階的に増大させる実験を 行ったが,試験部 A, C, D いずれの場合も,蒸発 部温度はほとんど変化せず正常に動作すること が確認された.

(d) 液の初期位置の影響 液の初期位置の影響 を調べるため装置全体を 130°回転させ,液を凝 縮部へ送り,その後,標準姿勢に戻し加熱 (20W) を開始した.挿入板のない試験部 A では屈曲部に 液プラグが形成されたため (Fig.12(a)),蒸発部へ の液の還流が不十分となり蒸発部の温度上昇を 招いた.一方,挿入板がある試験部 C, D では液 プラグが挿入板で崩壊し,液が挿入板を伝って蒸 発部へ還流したため (Fig.12(b)に試験部 C での可 視化結果を示す) 正常動作が得られた.





(a) Type A

(b) Type C

Fig.12 Refrigerant behavior after return from inverted position. ($\theta = 0^{\circ}$, Heat input 20 W)

5. まとめと今後の方針

実用機器内流体挙動の可視化・計測とそれに基 づく流体挙動の機器性能への影響評価を目的と し、小型4サイクルガソリンエンジン、プレート 熱交換器,可変コンダクタンスヒートパイプを可 視化した.得られた結果を以下にまとめる.

(a) 中性子イメージインテンシファイアの導入 により,回転するエンジン内のオイル挙動を鮮明 に可視化することができた.

(b) プレート熱交換器内冷媒挙動の可視化結果 から,沸騰熱伝達性能への流動方向(垂直上昇/ 下降)の影響が存在する要因が明らかとされた. 垂直上昇流の方が,性能が高いという通常の円管 内流れの考えが,プレート熱交換器には通用しな いこと示すものであり,意義は大きい.

(c) 可変コンダクタンスヒートパイプ内冷媒挙 動の可視化結果から,ヒートパイプ動作不具合の 要因が明らかとされた.また,不具合の改善策と してヒートパイプ内に挿入された内挿板が設計 者の意図通りの効果を発揮していることが確認 された.

今後、同様の機器での研究を継続するとともに、 新たな機器への適用を検討している. 可視化計 測で得られた成果を,機器内二相流のモデリング (流動様式やボイド率特性)に反映させる.

6. 謝辞

実験用プレート熱交換器は日阪製作所より,可 変コンダクタンスヒートパイプは三菱電機より 提供されたことを記し,ここに感謝する.

7. 成果の公表

平成 19 年度から 21 年度の研究で得られた成果を もとに、学術雑誌、国際会議で公表された論文を以 下に示す.

H. Asano, T. Nakajima, N. Takenaka, "Visualization and Measurement of Hygroscopic Water Distribution in a Unit Cell of Silica-Gel Adsorber by Neutron Radiography", Journal of Chemical Engneering of Japan, 40(13), pp.1292-1297, (2007).

N. Takenaka, K. Sugimoto, H. Kawami, T. Yoshida, "Visualization of Two-Phase Flow Phenomena in a Self-Vibration Heat Pipe by Neutron Radiography", Proc. of the 18th International Symposium on Transport Phenomena, (2007).

JRR-3,熱中性子ラジオグラフィ装置,熱流体

浅野等,竹中信幸,"実用プレート熱交換器内空気-水二相流の流動特性に関する研究 -単流路内流動特 性と多流路分岐-",日本冷凍空調学会論文集,24(4), pp.87-98, (2007).

N. Takenaka, H. Asano, "Applications of Neutron Radiography to Two-Phase Flow in Industrial Machines", Multiphase Science and Technology, 19(3), pp.287-303, (2007).

T. Yoshida, H. Kawami, K. Sugimoto, N. Takenaka, Y. Saito, M. Matsubayashi, "Visualization of a Self-Vibration Heat Pipe by Neutron Radiography", Neutron Radiography (8), pp.509-516, (2008).

T. Baba, S. Harada, H. Asano, K. Sugimoto, N. Takenaka, K. Mochiki, "Nondestructive Inspection for Boiling Flow in Plate Heat Exchanger by Neutron Radiography", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research-A, 605, pp.142-145, (2009).

K. Sugimoto, Y. Kamata, T. Yoshida, H. Asano, H. Murakawa, N. Takenaka, K. Mochiki, "Flow Visualization of Refrigerant in a Self-Vibration Heat Pipe by Neutron Radiography", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research-A, 605, pp.200-203, (2009).

M. Nakamura, K. Sugimoto, H. Asano, H. Murakawa, N. Takenaka, K. Mochiki, "Visualization of Oil Behavior in a Small 4-cycle Engine by Electrical Motoring by Neutron Radiography", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research-A, 605, pp.204-207, (2009).

K. Sugimoto, H. Murakawa, Y. Kamata, T. Yoshida, H. Asano, N. Takenaka, and K. Mochiki, "Flow visualization of refrigerant behaviors in a self-vibration heat pipe", Proc. of 7th Int. Conf. on Multiphase Flow, Tampa, USA., #3.3.4, (2010).

杉本勝美,村川英樹,吉田壮寿,鎌田洋平,浅野 等,竹中信幸,持木幸一,"自励振動型ヒートパ イプ内の熱流動現象に関する研究(中性子ラジオ グラフィによる冷媒挙動の可視化)",日本機械学 会論文集 (B 編), 76(766), pp.975-982(2010).

K. Sugimoto, H. Asano, H. Murakawa, N. Takenaka, T. Nagayasu and S. Ipposhi, "Evaluation of Thin Plate Insert Effect in a Variable Conductance Heat Pipe by Neutron Radiography", 9th World Conference on Neutron Radiography, Kwa-Maritane, South Africa, (2010).

中性子イメージ・インテンシファイアのための高性能撮像システムの開発

Development of High Performance Imaging System for Neutron Image Intensifier

持木幸一、和田泰明、岡崎道彦、大塚裕介 K. Mochiki, Y. Wada, M. Okazaki and Y. Otsuka

東京都市大学 Tokyo City University

1. はじめに

平成 16 年度から 17 年度にかけて 2 年間で行っ た中性子イメージ・インテンシファイア(II) の性能試験は極めて良好な結果が得られた。この 成果をふまえ、平成 18 年度と 19 年度の 2 年間に わたってTNRF2における動画撮像用の撮像系 の整備を行い、高速CT、ひいてはダイナミック CT用の撮像システムの開発を行った。そして、 引き続き平成 20 年度と 21 年度の 2 年間で、さら に高性能化を目指して種々の開発を行ったので報 告する。

2. 中性子 I I を用いた中性子ダイナミックCT

実験で使用したダイナミック CT システムを図 1 に示す。被検体を通過した中性子線は中性子 I.I. で可視光に変換されカメラで撮影される。 CT で は 180 度分の透過像が必要となるため、ターンテ ーブルで被検体を 180 度回転させる。中性子 I.I. は高い中性子検出効率を持ち、視野は 9,6,4.5 イ ンチ径で可変である。図 2 に中性子 I.I.の外観を 示す。



図 2:中性子 I.I.の外観

燃料電池のダイナミック CT では結露水の発生 条件や挙動を短い間隔で連続的に観察する必要が あるため、1 秒でターンテーブルを半回転させ、 なおかつ180 枚以上の透過像を撮影する必要があ る。そこで、高速撮影カメラには Basler A-504K CMOS カメラを用いた。このカメラは 8bit 1280x1024 ピクセルの解像度を持ち、最大 500fps での撮影が可能である。さらに、このカメラから 転送されるデータ量は 200fps で約 240MB、 500fps で約 625MB にもなるため、高性能 PC で はデータ取得ボードとして National Instruments 社の NI PCI-1429 を用いた。このボ ードは最大で 680MB のデータを取得可能であり、 カメラからのデータ転送量を満たすものとなって



いる。

CT 処理の流れを図3に示す。CT 処理はノイズ 除去などを行う前処理と、断層像を得るための再 構成処理がある。メディアンフィルタはノイズを 除去するための一般的なデジタルフィルタである。 被検体に中性子をあてないで撮影を行なった際、 イメージセンサ固有の暗電流ノイズパターンが得 られる。これは露光時間に依存するため、透過像 を取得する際と同じ露光時間で暗電流ノイズパタ ーンを撮影し、透過像との差分補正処理を行う。 被検体を置かずに中性子を照射して撮影を行った 際に得られる画像には中性子 I.I.による感度ムラ が見られるため、これを補正するために行うのが シェーディング補正である。前処理後の ln 変換で は入射放射線強度/透過放射線強度の対数をとる ことで投影データを得る。得られた投影データに 対し CT 処理に特化したフィルタである Shepp-Logan フィルタ補正を行い、再構成画像に おけるボケの低減とエッジの強調を行う。フィル

タ補正を行ったデータと逆投影の際の補間係数を 掛け合わせ、それを 180℃分行って断層像を得る 処理が逆投影処理である。この一連の処理を被検 体の上から下まで行い積み重ねることで3次元像 を得ることが出来る。

高速撮影カメラを用いることでダイナミック C Tを行うが、カメラのフレームレートがあがるに つれ透過像1枚あたりの中性子量が少なくなり、 再構成した3次元像の画質も悪くなる。カメラの フレームレートを 200fps とした際の水挙動の評 価実験を行った。表1に2種類の高速 CMOS カ メラを用いた際の実験条件を示す。30万画素のC MOS カメラで燃料電池を撮影した実験では、少 しずつ水を入れながら透過像400枚を1セットと して連続で16セット取得した。また、空の状態 の燃料電池の透過像も1セット取得しておき、水 の入ったデータとの差分をとることで水のみの透 過像を作成する。16セットすべてにおいて差分の 透過像を作成して CT 再構成処理を行い3次元像 を形成した。そのうち3セットを3次元表示した ものを図 5 に示す。3 次元像作成には VGStudio MAX1.3を使用した。図4からも確認できるとお り、水部分の変化が観察できていることが確認で きる。しかし、この実験条件では解像度、撮影時 間など求められるダイナミック CT の要求を満た していない。

130 万画素の CMOS カメラで砂時計を撮影し た実験では、撮影時間が1秒のためダイナミック CT 本来の条件に近いものとなっている。この条 件で透過像データを200枚1セットとして30セ ット取得して内部の砂の量が変化していく様子が 確認できるかを検証した。A-504K はシャッター スピードを上げると横縞状のノイズが目立つよう になった。これは透過像1枚あたりの光量が減っ たため、カメラ特性によるノイズが相対的に増加 したためと考えられる。このノイズに対し新たな フィルターを施して砂時計の3次元像形成した。 図5にその3次元像における砂の量の変化を示す。

3. 立体透視システムの

ラジオグラフィで得られる透過像は2次元画像 になり、物体内部を構成する要素の相対的な前後 関係を示す奥行き方向の情報は消失してしまう。 奥行き方向の情報が必要な場合には CT 撮像法が あるが、多くの透過像を取得し、大量の計算を行 う必要がある。そこで、短時間に必要な透過像を 取得し、並列に再構成処理を実施する実時間ダイ ナミック CT システムを開発中である。

人間が立体感を感じる生理的要因に、両眼視差、

輻輳、焦点調節、運動視差等がある。これらの要 因のうち奥行きを認識する最も重要な要因となっ ているのが両眼視差である。図6に示すように、 人間は左右の眼で異なった位置から対象物を観測 するため、その見え方には微妙な角度差が生じて いる。この角度差を視差と呼び、この視差の異な った画像を脳内で融合する機能によって物体を立 体として認識している。この認識機能を用いて立 体透視を行う。

装置は日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3Mにおいて、中性子イメージインテン シファイア(I.I.)を用いることを想定している。 X線を用いた立体視では、線源とカメラを2対使 用する例があるが、原子炉と高価な中性子 I.I.を 使用する場合は1対で行う必要がある。そこで、 図7に示すように、被検体を回転させることで視 差の異なる画像を取得するシステムを考案した。 このシステムでは、視差の異なる2つの映像信号 を得るために、画像処理装置を製作し、現在のカ メラからの出力画像と画像処理により遅延してき た回転角の異なる透過画像を右目用と左目用とし て作成した。これらの2つのビデオ信号は、ひと つのシルバースクリーン上に2台のプロジェクタ を用いて投射される。2台のプロジェクタには、 互いに透過軸が垂直となっている偏光板を設置し、 そしてスクリーン上に投射された映像を偏光メガ ネで見ることにより立体透視を行う。なお、回転 テーブルは PC で速度を制御することができ、ま た速度に応じて最適な視差を持った画像を選択す ることが出来る。

4.まとめ

ダイナミックCTは燃料電池内の水の可視化実 験に使用できるものが開発できた。また、立体透 視でも、動きのある現象の立体視が可能であるこ とが、実証できている。さらに、実用化を目指し、 研究を進めて行く予定である。

参考文献

 持木幸一、日塔光一 「中性子カラーイメージ インテンシファイア」 応用物理, Vol.75, No.11, pp.1349-1353 (2006).
 の 照体送意 在田本町 株 h本 「古地スイナ」

 2) 岡崎道彦、和田泰明、持木幸一「中性子イメージ・インテンシファイアを用いた中性子CT」非破壊検査協会 平成 19 年秋季大会講演概要集 pp327-330 (2007).



図1 CT用中性子透過像撮影システムの構成図

カメラ	撮像装置	解像度、bit 数	fps	撮影枚 数	撮像時間	視野	被検体
PRIX 社製 CMOS		640×480		400	2.0sec	9inch	燃料電池
SV642M	土林フロ	8bit					
Basler 社製 CMOS	甲性子 I.I.	1280x1024	- 200	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	10	Girah	7.아 마井 국사
A-504K		8bit		200	I.USEC	oinch	哕吁訂

表 1:ダイナミック CT 実験条件



図4 燃料電池のダイナミックCTの処理結果



図5 砂時計のダイナミックCTの処理結果



図6 立体視の原理



図7 立体透視システム

7. 中性子残留応力測定装置による材料評価

粗大結晶粒測定手法を用いた中性子によるアルミニウム鋳造合金の 極低温内部応力測定

Internal Stress Measurement of Coarse Grain in Aluminum Casting Alloy by Neutron diffraction 神戸市立工業高等専門学校 機械工学科 西田 真之

1 研究目的と意義

近年,中性子による内部応力測定法が確立され, 様々な産業分野で残留応力の測定が行われている. 申請者らはかねてより鋳造材料の内部残留応力測定 を進めているが,鋳造材料の内部にはきわめて粗大 な結晶粒が存在するためその測定を困難なものにし ている.従来は中性子応力測定において1点の測定 に対して十分な測定時間をとることで精度の向上を 試みていたが,ビームタイムの問題が生じると同時 に,求める方位に全く回折線ピークの出現しないケ ースもあるなど多くの問題が残されている.

本研究では粗大結晶粒を含む材料の中性子応力測 定法のひとつとしてロッキングカーブを利用した測 定方法を提案するものである.この方法において, 計算では従来の直交する3軸方向のひずみを測定し Hookeの法則を用いて応力を算出する手順は同じで あるが,求める方向の回折線ピークが得られない場 合であっても,他の方向の回折線ピークから目的と する方向のひずみを計算することで応力の計算が可 能となる.X線応力測定における sin² \oplus 法をロッキ ングカーブで得られる回折線ピークに組み合わせた 手法ともいえる.

さらに、実際の測定においては中性子照射領域内 での粗大結晶に対してエッジ効果が存在し、応力測 定の精度に影響を与えることが確認されている.本 研究ではそれらの影響を Cu 単結晶の小試験片を用 いて粗大結晶を測定する際のエッジ効果を擬似的に 再現し回折線に及ぼす影響を確認すると共に、その 補正方法を検討した.

2 測定理論

試料内部の主軸直交座標系を*x*₁, *x*₂, *x*₃で定義し, *x*₁- *x*₂平面内で *x*₁からの角度をχ, *x*₂- *x*₃平面内で *x*₂ 軸からの角度をφ, 同様に *x*₁- *x*₃平面内で *x*₃軸からの 角度をψとする. Fig.1 に座標系と各軸からの角度記



Fig.1 Cartesian coordinate system and angle definitions.

号を示す.

ここで, x_1 , x_2 , x_3 軸方向の主ひずみを ε_1 , ε_2 , ε_3 , 主応力を σ_1 , σ_2 , σ_3 とすると Hooke の法則より応力とひずみの関係は次式となる.

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \frac{1}{E} \{ \sigma_1 - \nu (\sigma_2 + \sigma_3) \} \\ \varepsilon_2 = \frac{1}{E} \{ \sigma_2 - \nu (\sigma_1 + \sigma_3) \} \\ \varepsilon_3 = \frac{1}{E} \{ \sigma_3 - \nu (\sigma_1 + \sigma_2) \} \end{cases}$$
(1)

ランダムな微細結晶粒からなる試料では中性子の 照射体積内に回折に寄与する結晶粒が必ず存在し*x*₁, *x*₂, *x*₃軸方向のひずみ測定が可能である.しかしなが ら,結晶粒が粗大になると照射領域中に回折に寄与 する結晶粒は必ずしも存在しない.この場合*x*₁, *x*₂, *x*₃ 軸方向のいずれか,あるいはすべての方位において 回折線ピークが出現しない場合があり,式(1)の Hooke の法則を使用できないことになる.

ここで、Fig.1 に示すような χ , ϕ , ψ の角度を 定義し、 x_1 - x_2 平面内のひずみを ε_{χ} , x_2 - x_3 平面内のひ ずみを ε_{ϕ} , x_1 - x_3 平面内のひずみを ε_{ψ} とすると、そ れぞれの応力とひずみの関係は次式となる.

 $\begin{cases} \varepsilon_{\phi} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_3 - \sigma_2) \sin^2 \phi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_3) + \frac{1}{E} \sigma_2 \\ \varepsilon_{\psi} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_1 - \sigma_3) \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) + \frac{1}{E} \sigma_3 \quad (2) \\ \varepsilon_{\chi} = \frac{1+\nu}{E} (\sigma_2 - \sigma_1) \sin^2 \chi - \frac{\nu}{E} (\sigma_2 + \sigma_3) + \frac{1}{E} \sigma_1 \end{cases}$

この式より, ε_{χ} , ε_{φ} , ε_{ψ} はそれぞれ $\sin^2 \phi$, $\sin^2 \psi$, $\sin^2 \chi$ に対して線形関係で表現されることがわかる.

また,この式から明らかなように, $\phi = 0^{\circ}$ 方向の ひずみは ε_2 , $\phi = 90^{\circ}$ 方向のひずみは ε_3 であり, 同様に $\psi = 0^{\circ}$ 方向ひずみは ε_3 , $\psi = 90^{\circ}$ 方向ひずみ は ε_1 , さらに, $\chi = 0^{\circ}$ 方向のひずみは ε_1 , $\chi = 90^{\circ}$ 方 向のひずみは ε_2 である.これは Fig.1 からも明から であり,また,式(2)からも確認できる.

 $\varepsilon_{\chi}, \varepsilon_{\phi}, \varepsilon_{\psi}$ がそれぞれ $\sin^2 \phi, \sin^2 \psi, \sin^2 \chi$ に対し て線形であることから ϕ, ψ, χ を変化させる過程で, それぞれについて 2 ヶ所以上のひずみの値が存在す れば $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ をそれぞれ推定することができる.

さらに、この $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ を用いて式(1)に代入するこ とで主応力 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ を計算することが可能となる.

例えば, x_2 - x_3 平面内で ϕ 回転に伴うロッキングカ ーブを測定し,回折ピークの存在位置を確認する. 次に,回折線の存在する ϕ の角度で格子ひずみ $\varepsilon_{\phi i}$ を測定する.



測定結果は Fig.2 に示す $\varepsilon_{\phi i} - \sin^2 \phi$ 線図を描き, 直線 近似をして $\phi = 0^\circ$ および $\phi = 90^\circ$ 方向のひずみ, す なわち $\varepsilon_2 \ge \varepsilon_3 \varepsilon$ 求めることができる. 同様にして $\varepsilon_{\psi i} - \sin^2 \psi$ 線図より $\varepsilon_3 \ge \varepsilon_1$, $\varepsilon_{\chi i} - \sin^2 \chi$ 線図より ε_1 $\ge \varepsilon_3 \varepsilon$ 求めることができる.

3 試料の準備

測定試料には,溶融したアルミニウム(JIS A1050)

を異なる冷却速度で冷却し,結晶粒径を調整した試料を用いた.一般的には鋳造用のアルミニウムが用いられるが,本研究においてはあえて粗大な結晶粒を発生させるために純アルミ系の材料を選択した.

アルミニウムはステンレス製の密閉鋳型に入れ真 空炉中で 700℃に加熱して溶融させた.その後,鋳 型を水中で急冷した材料を微細結晶粒試料とし



Fig.3 Microscopic photograph of coarse aluminum sample.

て使用した.また,同様に溶融後,空気中に放置し 自然空冷状態で冷却した試料を粗大結晶粒試料とし て使用した.結晶粒径は粗大結晶粒試料の場合は約 200µm,微細結晶材料で約20µmである.Fig.3に粗 大結晶粒試料の表面観察写真を示す.

製作したインゴットより引張試験片を削り出し中 性子応力測定に用いた. 寸法は試験片の中性子照射 部分は幅および厚さとも 10mm の正方形断面とし, 試験片長手方向の平行部分は 170mm とした. 試料 は小型の引張試験機に取り付けて引張負荷状態で中 性子測定を行った.

4 中性子測定におけるエッジ効果の調査

測定試料には,溶融した Cu (99.9%)を一方向凝 固させきわめて粗大な結晶粒を作り,1辺 2mmの 立方体に切り出した小単結晶試料を製作した.X線 により方位を測定した結果,試料は単結晶の状態で あり311の極を中性子測定に使用することとした.

中性子応力測定には日本原子力研究開発機構の改

良型 RESA I を用いて測定を行った. Cu 試料は角度 調整台上の木片に接着材で固定し RESA I の試料台 にセットした. 今回 RESA I で使用したスリット系 は入射スリットは 5mm × 5mm のスリットであり, 受光側も 5mm のラジアルコリメータを使用した. 回折角が約 2 θ = 101°であるため,ゲージボリュー ムはほぼ 1 辺 5mm の立方体となっている. このゲ ージボリュームの照射中心に試料の中心が一致する ように取り付けた. 試料は中性子の照射領域内にお いて完裕状態でセットされている. RESA I 試料台 の XYZ 駆動によって 3 次元的に中性子照射領域内 での位置決めを行い回折線プロファイルを測定した. この測定は粗大粒を測定する状態を擬似的に再現し, エッジ効果の影響を調べることを目的としている.

Fig.3 に試料台に設置した単結晶サンプルの写真
を.また, Table 1 に中性子による測定条件を示す.
今回用いた RESA I における波長は約 1.6Åであり,
回折面には Cu 311 を用いた.



Fig.3 Photograph of Cu single crystal sample and neutron measurement.

走査範囲は Fig.4 に示すとおりゲージボリューム を含む形で Cu の単結晶を走査した.測定位置はゲ ージボリューム中心位置から Table 2 に示す位置に サンプルを移動し,1点20秒の計測時間で測定を行った.これらの測定位置は事前測定において回折強 度が得られなくなる点をあらかじめ確認して決定している.また,単結晶からの回折線はきわめて強く, 20秒の短時間の測定においても1000カウント以上 の強度が得られた.

Wave length	Ni powder Diffraction planes:		
	$\lambda = 1.592930 \text{ Å}$		
Reactor power	20MW		
Measurement material	Cu single crystal		
Crystal system	FCC		
hkl plane	Cu 311		
Diffraction angle	$2\theta = 101.1^{\circ}$		
Slit system	Incident slit : 5×5 mm Receiving slit : 5 mm		
	radial collimator		
Detector	PSD, one dimensional detector		

Table 1 Conditions of neutron measurement.



Copper single crystal

Fig. 4 Schematic diagram of the relation between the copper scanning area and volume gage.

Table 2 Measurement	positions of	Cu singl	e crystal
---------------------	--------------	----------	-----------

X-direction	-5, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 mm, 8 points
Y-direction	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 mm, 7 points
Z-direction	-7, - 5, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 5, 7mm, 11 points

5 中性子による粗大粒応力測定

アルミニウム鋳造材料の中性子応力測定には同じ く日本原子力研究開発機構の残留応力測定装置

RESA I を用いた. アルミニウム試料は引張治具に 装着して RESA I の試料台にセットし, 試料上のマ ーキングを手がかりにして毎回測定位置を確認し, 引張により測定位置が変化しないように考慮してい る.また, 試料にかかる荷重は引張治具に装着した ひずみゲージからひずみ量を測定して負荷荷重に換 算している.Fig.5 に引張治具に装着した試料と測 定の状況を示す.また, Table 2 に中性子による測定 条件を示す.

回折面には Al 311 を用いた. さらに, この測定で RESA I に使用したスリット系は入射スリットは上 下発散を抑えるためのコリメータを挿入し 3mm × 5mmの縦長スリットを併用している.受光側は 3mm のラジアルコリメータを使用した. そのため, 中性 子の照射領域は縦長の形状となるが, 試料からはみ 出すことはなく試料内に埋まった状態であることを 確認している.



Fig.5 Photograph of neutron measurement.

6 測定結果と考察

6.1 エッジ効果の調査結果

はじめに Cu 単結晶の設置角度を詳細に調整しな がら,ロッキングカーブを測定し, Cu 単結晶からの ピークの出現する位置を調べた. Fig.4 に Cu 単結晶 からのロッキングカーブを示す. 非常に大きな強度 のピークの得られていることが確認できる. ピーク 強度のもっとも大きい θ 角度に Cu 単結晶をセット し測定を行った.



Fig.6 Neutron profile from Cu single crystal.

また, Fig.7(a), (b)は x=0, y=0, z=0 の座標位置を中 心として各位置における回折線ピークから測定され た 2θ 角度において, 図中に示す断面上の値をプロッ トしたものである.







Fig.7(a)の結果より,図中に定義される X 方向にお いて、中性子入射側から回折側にかけて 2 θ 角度が 高角から低角に連続的に変化していることが確認で きる.変化量 $\Delta 2\theta$ は0.47°となる.つまり、実際の 粗大結晶の測定においては、粗大結晶の存在する位 置が Fig.7(a)における右端と左端では 2 θ 回折角度に 0.47°の測定誤差が生じることになる.この結果は Cu 小単結晶を擬似的な粗大結晶粒と考えた場合、こ れらの変化はエッジ効果として実際の測定には発現 すると考えられる.

一方,回折線ピークの変化は X 方向において顕著 であるが,Y 方向および Z 方向においてはその変化 は小さいことが確認できる.従って,粗大結晶粒の 存在位置による影響は Fig.7 における X 方向のみを 考慮すればよいことが確認できた.

6.2 回折線ピーク位置が分布する原因

Fig.7 において確認されたとおり、ゲージボリュー ム内部で20回折角度の分布が確認された.この原因 を考察するために、回折線ピークの測定位置に影響 を与える誤差要因を Factor A および Factor B として Fig.8 に図式的に示す.

Factor A は入射してくる中性子そのものに位置的 な分布があり、ゲージボリューム内部の回折線に影 響を与えていると考える場合である.その原因とし てはモノクロメーターにおいて波長を選別する際に 生じる波長の分布である.つまり、中性子の入射ビ ームは均一ではなく、位置の関数として波長が分布 していると考える.

Factor B はゲージボリューム内の一部分を占める 粗大結晶から中性子が回折し, ピークプロファイル の形状に影響を与えている場合である.いわゆるθ -2θ法であればこの影響は現れないと考えられるが, 今回使用したディテクターが PSD 形式であるため, X 線応力測定におけるφゼロ一定法となっている. このため,回折に寄与する結晶の位置関係が敏感に 反映されていると考える.

これら Factor A および Factor B で表現される要因 を調べるために、中性子がモノクロメーターで回折 して導管に入る手前、つまり、RESA I のシャッタ



Fig.8 The causes of 2θ distribution in gage volume; Factor A: distribution of wavelength, Factor B: diffraction profile from the partial area in the gage volume.

ーの部分に中性子の入射を制限するゴムシートを挿入した.これは5枚の短冊状シリコンからなるモノ クロメーターの上下2枚からの中性子をカットし, 中央のシリコンから回折する中性子だけを選択的に 抽出することができるので中性子の波長分布が少な くなると考えられる.

このゴムシートによる入射中性子を制限した測定 の結果は、当然ながら回折線の強度の低下があるも のの,回折角度の変化量Δ2θは0.46°となり,Fig.7(a) で示した何も制限を加えない状態と同じ値となった. また、回折角度の分布もほぼ同様の分布となり、両 者の違いは確認できなかった.

この結果より、回折線ピーク位置がゲージボリュ ーム内で分布した原因は、回折に寄与する結晶とデ ィテクターの位置関係に影響されていることが確認 できた.つまり、回折線分布の支配因子は Factor B である.

6.3 回転測定の導入

これまでの調査結果より、粗大粒を測定する際に

生じる測定誤差,つまり,20回折角度のばらつきを 補正する方法として Fig.9 に示す試料の反転測定を 提案する.Fig.7 において明らかなように,ゲージボ リューム内の回折線分布は左右対称である.これを 利用して,Fig.9(a)に示す,同じ回折面の裏表から Peak A と Peak B を測定する.両者を測定する際には 試料を 180°回転させて測定するため,粗大結晶の位 置が左右対称の位置で測定できることになる.その 後,両者の測定値を平均すればゲージボリューム内 の分布をキャンセルすることができる.



Fig.9 Schematic diagram of half turn measurement.

Fig.10 に回転測定法でアルミニウム鋳造材を測定 した結果を示す.一方向だけからの測定ではきわめ てばらついた測定結果となるが,180^o反転後の測定 データと平均を取るとばらつきはキャンセルされて, 横軸を sin² φ とした場合にほぼ直線に近づくことが 確認できる.

また, $\sin^2 \phi = 0.7$ 付近のばらつきの最も大きい部 分での変化量 $\Delta 2\theta$ は約 0.3° となり Fig.7 で確認され た変化にほぼ対応する値である.

さらに、Fig.11 は反転法によって得られた平均値の

みを 2θ -sin² ϕ 線図として示した結果である. 段階的 に加えた引張負荷に対して傾きが対応しており,本 測定の有効性が確認できる.



Fig.10 Result of half turn measurement of aluminum casting.



Fig.11 Result of 2θ - $\sin^2 \phi$ diagram by half turn measurement under several loading.

7 結論

1) 小単結晶を用いた測定の結果, ゲージボリューム 内で PSD ディテクターと結晶の位置関係に起因す る回折線ピークの分布が発生している.

2) 回折線ピークの分布は試料を 180° 反転させ測定 値を平均することでほぼキャンセルできる.

3) ロッキングカーブ法と反転法で測定した 2 θ - sin² ϕ 線図はほぼ直線となり,負荷に対してその傾きが 対応した.

8 今後の方針

平成 21 年度の JRR-3 の停止などもあり,最終目 標の極低温測定がまだできていない. さらに,今回 の結果はアルミニウム鋳造材を引張試験片形状に加 工して行ったため,複雑形状の実用部材,特に 180° 回転の前後で中性子の透過経路(パス)が異なる形 状の場合に同様の測定方法が有効かどうかを判断す る必要がある.従って,本研究は以下の2点につい て継続的に測定を行う予定であり,平成 23 年度の大 学開放研の施設共同利用に申請させていただいてい る.

 1. 粗大結晶粒を含むアルミニウム鋳造合金の中性 子応力測定(複雑形状を持つ実用部材に適用)
 2. 粗大結晶粒を含むアルミニウム鋳造合金の"極 低温"中性子応力測定

9 成果の公表

論文

 Neutron Stress Measurement of Coarse Crystal Grain in Aluminum Casting Alloy MASAYUKI Nishida, TAKAO Hanabusa, TATSUYA Matsue and HIROSHI Suzuki

Materials Science Forum Vol. 652 (2010) pp 243-248.

2. Neutron Stress Measurement of Coarse Crystal Grain in Aluminum Casting Alloy

MASAYUKI Nishida, TAKAO Hanabusa, TATSUYA Matsue and HIROSHI Suzuki

Materials Science Forum, in press.

国際会議発表

 Residual Stress Measurement of Coarse Crystal Grain in Titanium Casting Alloy by Neutron Diffraction Masayuki Nishida, Ayumi Shiro, Tiang Jing, M.Rifai Muslih, Takao Hanabusa The 8th International Conference on Residual Stresses,

Denver, USA, 4-8 August, 2008, p.169

2. Diffraction Stress Measurement on Coarse Grained Materials

Takao Hanabusa, Kazuya Kusaka, Masayuki. Nishida

The 8th International Conference on Residual Stresses, Denver, USA , 4–8 August, 2008 , p.173

3. X-Ray Stress Measurement of Coarse Grained Cast Aluminum

Takao Hanabusa, Masayuki Nishida, Daiki Tadashige International conference on advanced materials development and performance (AMDP2008).

2008,10,13-15, Beijing, China, CD-ROM proceeding.

4. Neutron Stress Measurement of Coarse Crystal Grain in Aluminum Casting Alloy

MASAYUKI Nishida, TAKAO Hanabusa, TATSUYA Matsue and HIROSHI Suzuki

The 5th International Conference on Mechanical Stress Evaluation by Neutrons and Synchrotron Radiation (MECASENS V), 2009.11.10-12, p.133, Ibaragi, Japan.

国内会議発表

1. 鋳造粗大結晶材料の中性子応力測定 西田真之, 城鮎美, 渡邉義隆, M. Rifai, Tiang Jing, 英崇夫, 斉藤徹, 鈴木裕士 第43回X線材料強度に関するシンポジウム、 2008.7.10-11, 東京, pp.194-199 2. 粗大結晶粒材の中性子応力測定 西田真之, 英崇夫, 城鮎美, 渡邊義隆, 斉藤徹, 鈴 木裕士 日本材料学会第57期学術講演会, 鹿児島, pp.301-302, 2008.5-24-25 3. 粗大結晶粒の中性子応力測定 西田真之, 英崇夫, 渡邊義隆, 鈴木裕士 第 52 回日本学術会議材料研究連合講演会, 2008.10/22-24, 京都, pp.231-232 4. 粗大結晶を有するアルミニウム鋳造合金の中性 子応力測定 西田真之, 松英達也, 英崇夫, 鈴木裕士 第44回X線材料強度に関するシンポジウム、 2010.7.8-9, 京都

エリアディテクタ方式の中性子残留応力分布測定法の開発 金沢大学人間社会学域人間科学系

(金沢大学大学院自然科学研究科機能開発科学専攻・システム創成科学専攻)

佐々木 敏彦

1. 諸言

鉄道で使われるレールおよび車輪は転動接触 疲労を受け、初期段階では表面部分に金属組織の 塑性フローを生じ、き裂発生やその成長の原因と なる。このため、接触面の剥離やレール折損の危 険が増す。対策として、列車通過時における接触 応力、曲げ応力、熱応力の解析が種々なされてる が、これらのみでは現象の解明には至らないこと が知られている。そのため、これまで評価が比較 的困難とされていた残留応力の影響についての 実態解明が望まれている。これに対して、従来か らの残留応力評価手法であるX線、超音波、磁気 などを利用した方法では測定深さ範囲や位置分 解能、精密さなどの点で不十分な面があり、新し い手法である中性子回折技術への期待が高まっ ている。

一方、中性子法における一つの課題として、中 性子パスが約40mmを超える材料内部の評価が 難しくなる問題がある。このため、本研究では Websterらが提唱した手法である試料を直交2方 向にスライスして解析する方法に加えて、スライ ス後の応力状態に関する特性を利用して平面応 力解析法である中性子 $\sin^2\phi$ 法および中性子 $\cos \alpha$ 法を組み合わせたハイブリッド解析法につい て検討した.

中性子 cos a は、中性子イメージングプレート (NIP)を利用して回折環全体を利用して応力測定 する新しい方法である。これまでの検討の結果、 ①基準となる do 値に関する精度が不要である、② 単一入射法のため試料サイズの制約が少ない、③ 転動問題で重要な表層域やせん断応力の測定に 適している、④平面応力および三軸応力の測定が 可能であること、などが判明している。これらの 点は転動接触疲労の評価に適していると考えら れる。

また、Webster 方式ではサンプルをスライスす る結果、平面応力解析が可能となり中性子 sin²φ 法や cos α 法(平面応力解析)が有効になる。本 研究は、これらの手法を用いることで do の精度に 関する制約を大幅に緩和した方法を使用して、従 来、評価が困難とされてきた鉄道材料の内部応力 状態の解明に貢献できることが期待できる。また、 中性子パスの限界である 40mm を超えるような 一般の大型試料への中性子法の利用拡大につな がることが期待できる。

2. 実験方法

中性子測定には、日本原子力研究機構(JAEA)の 残留応力測定装置(RESA)を使用した. 図1に 中性子 IP を用いた測定装置を示す.本装置の構 成は、試験片保持部と NIP を保持する NIP カメラ からなる. NIP カメラは、NIP を平面状に固定す



Fig.1. Photograph of experimental set-up for neutron stress analysis using neutron image plate.

原子力科学研究所3 贵炉、RESA2、残留応力

るため、取り付け面に直径 0.5mm の穴を 20mm 間 隔に格子状に空け、裏側から真空吸引できる構造 とした. NIP の検出面側には, 厚さ 1mm のアルミ ニウム板を全面に被せた.このアルミニウム板の 中央部には円錐状の基準材ホルダを取り付け,試 験片および基準材(厚さ1mm,直径20mmの円形軟 鋼板)の回折環を同時撮影した.基準材は中性子 回折画像における入射ビーム位置(回折環中心) および NIP と試験片との距離を決定する目的で使 用した.入射ビームは試験片に対して45°(また は30°) 傾斜させて測定した(基準材は垂直入射). 主な測定条件を表1に示す(括弧内は基準材の条 件). 使用した中性子ビームの波長は約0.21nm で あり, ビームの径は 3mm の円形とした(径 10mm の B₄C 製スリット,および,径 3mm の Cd 製スリッ ト使用). 撮影された回折環画像は, IP 読取装置 (Fuji Film, BAS-1800)にて位置分解能 100 µm, 輝度分解能 16bit で保存した.次に,画像データ から回折環半径方向の回折プロフィルを求め,基 準材の回折環に対する入射ビームの中心位置,試 験片の回折環半径をそれぞれ求め, cosa 法を三軸 解析用に改良した方法(以下、三軸 cos α 法)に より応力を決定した.転動疲労ではせん断応力 τ 13の影響が重要であるが、標準的な的な中性子応力

Table 1. Experimental conditions.

Diffraction	αFe211, 2θ=126°		
Wave length of neutron	0.20888 nm		
beam			
Distance from NIP to	56 mm (20 mm)		
specimen			
Insident angle of neutron	27° (0°)		
beam			
Irradiated time	4.5 hr		
Irradiated area	φ 3mm		
Thickness of specimen	15 mm		
Thickness of s.m.	1.0 mm		
NIP used	Fuji Film,		
	BAS-ND2025		

NIP reader	Fuji Film, BAS-1800
------------	---------------------

(note: figures in parenthesis indicate for standard material (s.m.))

測定法では測定例が少なく不明な点が少なくないが、 三軸 $\cos \alpha$ 法はこのような τ_{13} のの測定に有効な特 長を有しており、レールの問題に有効な手法であ る。

3. 実験結果



(a) measured with slit



(b) measured without slit Fig.2 Debye rings obtained from the used rail.



Fig.3 Image processing of neutron Debye rings for residual stress analysis.

レールの頭頂面の中心部に対し、スリットを用い て gauge volume の深さを変化させた場合、およ び、スリットを用いない場合について検討した. 垂直入射に対する中性子回折環を測定し、三軸 $\cos \alpha$ 法を適用してせん断応力 τ_{13} および τ_{23} を解 析した.

まず、レール試料から測定された a Fe-211 回折 環画像を図 2 に示す.外側の回折環がレール試料 の 211 回折によるものであり、内側は画像解析用 として撮影した基準材 (t=1mmの鋼材)からの a Fe-211 回折環である。後者の回折半径が小さい理 由は、IP との距離がレール試料より短いためであ る。

画像解析を経て、各回折環の α Fe-211 ピーク位 置を求め、それと回折環中心との距離を回折環半 径として求め、その中心角に対する変化を求めた。 回折環から格子ひずみ ϵ_{α} を回折環全周に対して 中心角 α が 1°間隔で求め、次いで三軸 cos α 法に 必要な a_1 線図および a_2 線図を求めた. a_1 線図およ び a_2 線図のグラフの傾きからせん断応力 τ_{13} , τ_{23} がそれぞれ決定できる. 同様なデータ解析を全て の回折環画像に対して行った。図 3 に中性子回折 環画像の処理方法の概要を示す。

スリットを使用しない場合の応力解析結果を Fig.4 に示す。その結果、t₁₃はレール踏面中央か らフィールドコーナーまでの範囲において約 50MPa を示し、ゲージコーナーでは-90MPa に符 号が逆転し、応力値もほぼ倍増する傾向が分かる。 この傾向はX線応力測定法によるレール踏面表



Distance from center of rail to gauge corner, mm

Fig.4 Result of shearing stresses as a function of distance from center of rail in width direction obtained by means of neutron image plate. ($\bigcirc: \tau_{13}, \boxdot: \tau_{23}$)



(b) radius of neutron Debye ring.

Fig.5 Comparison between experimental data and numerical simulation results.

面域に対する測定結果と類似している。すなわち、 表面と同様なせん断応力状態が中性子侵入深さ である数 mm まで及んでいる可能性が判明する。 一方、τ₂₃は-36MPa から 22MPa の範囲にあり、測 定誤差範囲内の応力値が得られているが、レール 踏面中央部を境にほぼ対称的な分布を示してい る。

そこで、スリットを使用した測定データに対し ても同様な検討を行った。ゲージボリュームの中 心位置が表面からの深さ6.8mmにおけるτι3に対し て検討した。得られたせん断応力τ13をレールの幅 方向の位置(中心部からGCへの距離y)に対して 表した結果、測定体積の中心が内部の場合でもGC 側に向かって負のせん断応力方向に変化するこ とが分かった。次いで、スリットの使用の有無を 比較するため、スリットを未使用の場合の測定結 果との比較を行った。二つの結果は、レールの幅 方向に対してほぼ平行に分布し、また、ゲージボ リュームを使用した場合の方が約40MPa程度負値 側にシフトしていることが分かった。このことか ら、表面から6.8mm程度内部の方がややせん断応 力が増大していると推定できる。これは、せん断 応力τ₁₃が接触面から3mm~6mm程度内部に発生 するとのHertzの接触応力理論からの予測と対応 している。

次に、垂直応力成分に関して三軸 cos α 法を適 用して応力計算を行った。この場合には 3 方向か ら測定した中性子回折環を用いた。レール踏面の 中心位置から得られた応力成分は以下の通りで あった。

(85.0	-6.7	59.7	
	-377.1	212.6	(1)
		- 55.5	

(単位:MPa、以下同様)

Fig.5(a)は、回折プロフィルのピーク部について、 実測結果とシミュレーションの結果をしめして いるが、両者の傾向はほぼ一致した. **Fig.5(b)**は、 回折環半径について回折プロフィルと同様な比較を行った結果を表している。その結果、大まかにな傾向についての一致が見られる一方で、細部においては相違が生じていることが分かる.そこで、応力解析結果の有効性や誤差の原因などについて検証した.

中性子イメージングプレートでは, X線と同 様な「ひずみ効果」以外に、「中性子効果」,「ス リット効果」の原因により中性子回折環が変形す る.検証のため、「中性子効果」,「スリット効果」 を考慮し、応力成分の初期値を設定した状態につ いて、中性子回折環および三軸 cosα法に関する 数値的なシミュレーションを行った。こうして得 られた応力は,

となった。このときの初期値に対する応力計算結 果の誤差は平均で1.4%であった。このことから、 三軸 cos a 法による応力解析法が実用範囲内で有 効な結果を与えると判断できる。一方、Fig.5 にお ける測定データと解析結果に見られる誤差はシ ミュレーション結果以上に大きいことから、その 原因としてシミュレーションで前提としている 基本的仮定からの逸脱が原因である可能性が考 えられる.すなわち、1.応力勾配、2.微視的金属 組織、3.弾性的異方性等の作用が働いていた可能 性が考えられる。実験データとの一致には、これ らの考慮が必要と思われ今後の課題である.

- 4. 成果の公表
- (1) X線と中性子による鉄道レールの残留応力、 佐々木敏彦、舘 宏一,水上寿夫,東 寛士、 鈴木裕士,盛合 敦,廣瀬幸雄、日本材料学 会X線材料強度に関するシンポジウム講演論 文集、pp.70-75、2010年、7月