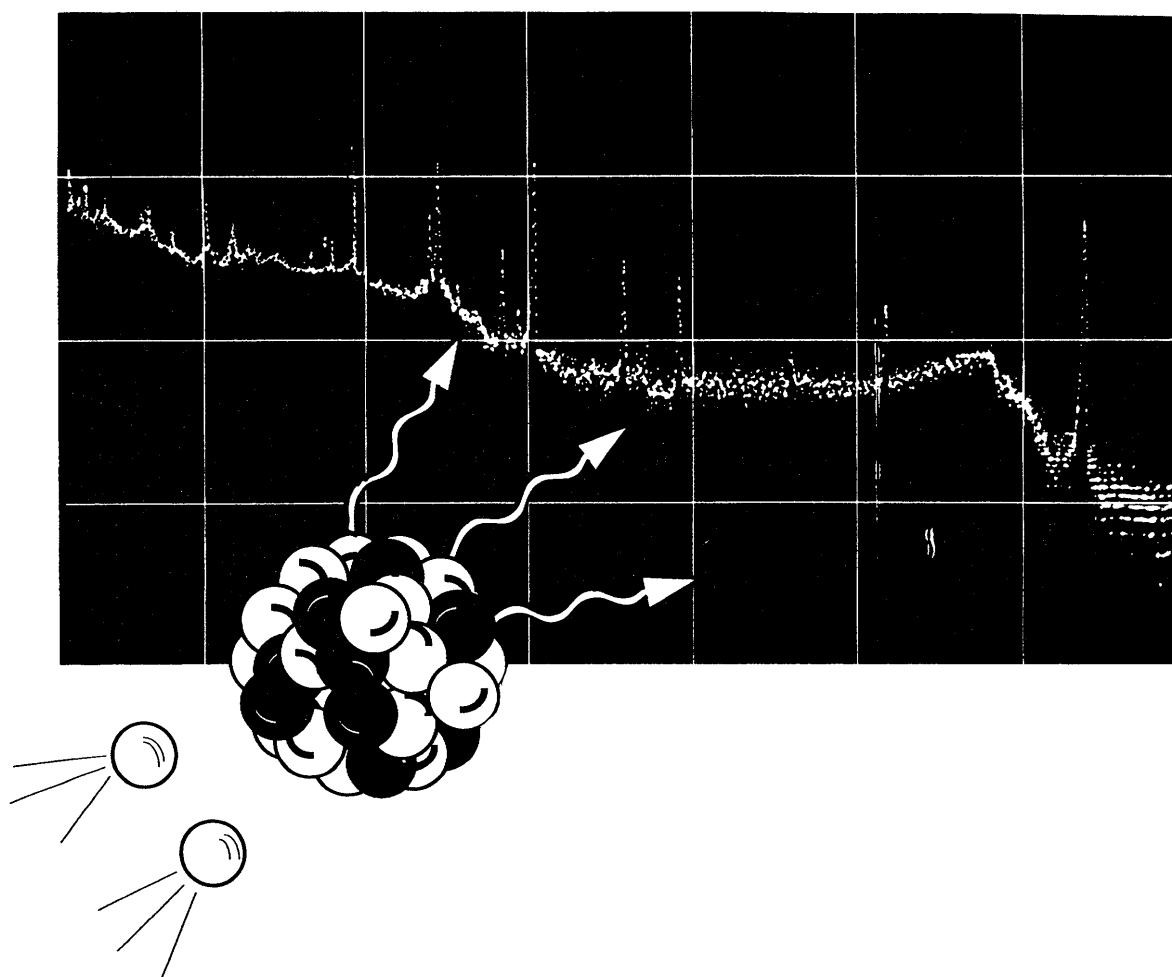


1999年10月

放射化分析

No. 9



放射化分析研究会

放射化分析研究会

Japan Association of Activation Analysis

(JA³)

会誌「放射化分析」

「Activation Analysis」

表紙図案は 岡田往子さん（武蔵工大原研）によるものです。

放射化分析 No. 9

目次

「平成10年間における放射化分析の動向」	平井昭司	... 1
講座 「宇宙・地球科学における放射化分析」		
1. 講座「宇宙・地球科学における放射化分析」と特集して	福岡孝昭	... 5
2. 堆積物コア試料の機器中性子放射化分析	豊田和弘	... 6
3. 宇宙・地球科学試料の機器中性子放射化分析(INAA)	福岡孝昭	... 14
4. 地球外物質の放射化分析	海老原充	... 23
研究紹介		
1. 堆積物中の砒素の定量について --- 中性子放射化分析と他の分析方法との比較 ---	豊田和弘・篠原良嗣	... 32
2. 大型考古学試料の中性子即発 γ 線分析	大浦泰嗣・末木啓介・中原弘道	... 36
3. 先カンブリア紀～三畳紀炭酸塩岩の希土類元素の分析	相沢省一・松本良	... 45
研究会等報告		
MTAA-10 概要	海老原充	... 51
MTAA-10 印象記	米沢仲四郎	... 62
日本人参加者の声		... 64
天野良平・海老原充・大浦泰嗣・河村日佐男 坂本浩・中原弘道・古川純		
第1回放射化分析夏の学校		... 73
概要	葉袋佳孝	... 74
夏の学校に参加して		
河野公栄・野崎正・齋藤陽子		
第3回分析化学東京シンポジウムと機器分析東京討論会		... 77
(武蔵工大・工) 岡田往子		
施設便り		
東北大学・核理研		... 78
原研施設利用共同研究・立教大学原子炉利用共同研究		... 79
発表論文アブストラクト集		... 80
編集後記		... 99
会員名簿		
広告		

平成 10 年間における放射化分析の動向

(武蔵工業大学 工学部 平井昭司)

日本原子力学会が本年(平成 11 年)5 月に迎えた創立 40 周年の記念行事の一環として、日本原子力学会誌に創立 40 周年記念特集号を企画した。そのひとつに「原子力研究における最近 10 年の歩み」が特集され、「放射化分析」について執筆する機会を得た。放射化分析研究会のメンバーは必ずしも日本原子力学会に入会していないので、本内容を紹介することとした。

我が国における「放射化分析」のこの 10 年間の歩みは、分析の利用のされ方や研究成果を見る限り、その前 30 年間の延長上にあり、放射化分析は方法論的にはほぼ確立し、各分野において分析手段として広く利用されている現状にある。その一端を示すのが、表の放射化学討論会での「放射化分析」に関する発表件数である。現在、放射化分析は、環境科学・地球科学・宇宙科学・医療生命科学・農学・薬学・材料科学・工学・理学・考古学等あらゆる分野での微量元素分析に利用されているが、放射化分析に関する発表は、我が国において放射化学討論会が一番多い。その放射化学討論会での発表件数の合計をみると、多少の増減はあるがほぼ横這い状態である。しかし、その内容は少し変わり、7~8 年前から中性子放射化分析、光量子放射化分析及び荷電粒子放射化分析に加えて新たに即発 γ 線分析利用が加わり始めたことである。いずれにしても中性子放射化分析が、全放射化分析の中で半数以上を占めている。数字には表れていないが、原子炉あるいは加速器を有している機関の共同研究利用の件数でも、圧倒的に中性子放射化分析の利用が多い。

中性子放射化分析を行うには照射源として研究用原子炉が必要となるが、その動向がこの 10 年間少し変わってきた。その一つに武蔵工大炉の水漏れによる停止がある。平成元年 12 月に原子炉タンクからの水漏れにより、水漏れ個所の調査及びその後の対策のため停止され、現在まで至り、中性子放射化分析を含んだ全ての原子炉利用ができなくなったことである。小型の原子炉であったが、小回りが利くため共同研究利用や委託研究利用で大いに活躍していたのに残念なことである。また、平成 9 年度からは立教大炉においても、専任のスタッフが定年となり、その補充が行われないため、原子炉運転が従来の約半数、50 数日(年間)と利用日数の削減となった。さらに、日本原子力研究所東海研究所の JRR-2 は平成 8 年に無事役目を終え、36 年間運転してきた原子炉を計画的に停止した。このように原子炉の停止や運転日数の削減は、中性子放射化分析を行う利用者にとってはマイナスの要因となっている。一方、日本原子力研究所東海研究所の JRR-3 は、昭和 60 年から性能向上を目指しての改造工事も平成 2 年に終了し、高性能汎用原子炉 JRR-3M として新たに稼働し始めた。この原子炉には放射化分析を想定した照射設備や即発 γ 線分析が行える専用の設備が設置され、放射化分析利用者にとって喜ばしいことであった。表に示された即発 γ 線分析の発表件数の増大も、この設

備の利用の増加によるところである。また、日本原子力研究所東海研究所の JRR-4 は、燃料濃縮度低減化計画に伴い平成 8 年から停止し、改造が行われ、平成 10 年から再び運転が再開された。特筆することは、JRR-3M と同様に JRR-4 の改造でも放射化分析の利用者の声が反映されて改造が行われたことで、原子炉利用における半数以上の利用者が放射化分析のために利用している現れかとも思う。我が国において、これらの原子炉以外に放射化分析に利用できる原子炉は、京都大学の KUR があるが、あまり変化なく大学共同利用として多くの研究者に利用されている。また、日本原子力研究所大洗研究所の JMTR は、材料試験用として開発した原子炉で、高中性子束密度で照射できるので、超微量元素のための放射化分析にはふさわしいが、東海研究所の原子炉のように多くの利用がなされてはいない。原子炉の数が減っている中、今後の JMTR の放射化分析の活用も一つの選択肢になると思われる。

光量子放射化分析には電子ライナック加速器、荷電粒子放射化分析には小型サイクロトロン加速器を利用する。光量子放射化分析に利用される施設は、東北大学核理研が主で学内・学外の研究者が共同利用として使用し、中性子放射化分析の補間法として多元素同時分析を行ってきた。この施設も平成 7 年から 9 年にかけて改造・整備を行い、ますます放射化分析を行いやすくしてきた。荷電粒子放射化分析を行ってきた施設では、理研や民間の NTT や住重試験検査（株）等があり、軽元素を中心とした委託分析や開発分析が行われてきた。それらの多くは放射化学分離が伴うことと軽元素を中心とした研究が電子材料等の産業・工業分野に限られていたことにより、大学の研究者による利用は非常に少なかった。その間施設側の理由で、理研の外部利用の中止や平成 9 年からの NTT のサイクロトロン停止は、荷電粒子放射化分析を行ううえで大きな損失となった。近年、材料中における微量のホウ素、炭素、窒素、酸素をサブ ppb レベルで定量することが望まれているが、この方法に優る方法がない。

表 この10年間の放射化学討論会における放射化分析の発表件数の推移

年	中性子放射化 分析	光量子放射化 分析	荷電粒子放射化 分析	即発 γ 線分析	合計
1989	5 (38%)	2 (15%)	5 (38%)	1 (8%)	13 (100%)
1990	10 (67%)	3 (20%)	2 (13%)	0 (0%)	15 (100%)
1991	11 (65%)	5 (29%)	1 (6%)	2 (12%)	17 (100%)
1992	10 (63%)	2 (13%)	2 (13%)	2 (13%)	16 (100%)
1993	6 (50%)	0 (0%)	0 (0%)	6 (50%)	12 (100%)
1994	12 (63%)	1 (5%)	1 (5%)	5 (26%)	19 (100%)
1995	11 (85%)	0 (0%)	0 (0%)	2 (15%)	13 (100%)
1996	8 (53%)	2 (13%)	0 (0%)	5 (33%)	15 (100%)
1997	6 (43%)	1 (7%)	1 (7%)	6 (43%)	14 (100%)
1998	9 (53%)	1 (6%)	1 (6%)	6 (35%)	17 (100%)

放射化分析の中心となる照射設備についてのこの 10 年間での歩みを述べてきたが、放射化された試料の γ 線測定システムにおいても変化が現れている。まず、 γ 線検出器について、1970 年～1980 年前半は Ge(Li) 半導体検出器が主流であったが、1980 年後半から Ge 半導体検出器は普及し、この 10 年間 γ 線検出器というと Ge 検出器を指すようになり、NaI(Tl) 検出器との相対計数効率も 20、30% から今や 100% を超すような計数効率が高い検出器が出回るようになってきた。そのため、微弱な γ 線のある程度短い時間で測定できるようになってきた。一方、計数効率が増加すると、検出器以降の電子回路、特に ADC (アナログ・デジタル・変換器) における不感時間が増大し、パルスのパイルアップによる計数の数え落としが起こるため、それを排除する機能を備えた ADC が登場してきた。また、ADC 以降の信号は 4096 あるいは 8192 チャンネルの波高分析器に導かれ、データ収集やデータ解析にパーソナルコンピュータが使用されていたのが、パーソナルコンピュータのメモリーの高密度・高性能化のため ADC もコンピュータの基板上に乗り、Ge 半導体検出器とパーソナルコンピュータ (DOS 対応あるいは Windows 対応) との接続だけで、データ収集から解析も行われるようになってき、 γ 線検出部を除くと放射線測定器という外観は全く無くなってきた。

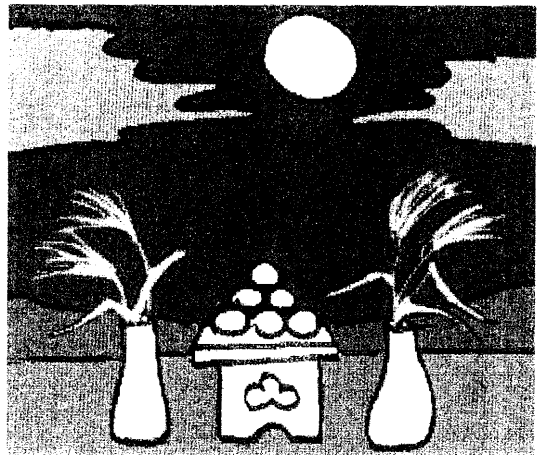
一方、分析値を出す定量法であるが、平成 5、6 年頃から新しい試み、 k_0 法の導入がなされてきた。従来、中性子放射化分析での定量法は、比較法が一般的で、既知量の比較標準試料や認証標準物質を利用して、同時に照射し、その γ 線測定から目的元素を定量していた。この方法では、多元素を定量するとき多くの比較標準試料を用意しなければならず、適当な認証標準物質を選択しなければならない煩わしさがあるため、分析における誤差が多く入る余地があったり、初心者にとっては大きな障害になっていた。この比較法の煩わしさを解決すべく手法、 k_0 法が Dr. DeCorte (ベルギー) を中心に約 10 数年前から開発され、ヨーロッパ全土にその普及がはかられてきた。折しも、世界的な標準化の中で、 k_0 法は「放射化分析の標準化」に向けて一つの手法となり、ヨーロッパ各国でその採用が行われてきた。 k_0 法は、予め照射に関する物理定数や γ 線測定に関する物理定数を不確かさを見積り、正確に評価しておけば、未知試料と基準となるコンパレータ (通常は Co や Au の Al 合金) を照射・測定するだけで、容易に定量値を算出する方法である。

我が国における研究用原子炉の最大に活用されている利用件数の内容となると、どの施設でも中性子放射化分析があげられる。しかし、その利用者の数の経年変化をみると、ほぼ横這いか、あるいは多少減少の傾向があった。その理由の一つには、微量元素分析としての競合分析法 (ICP-AES や ICP-MS 等) が普及し、放射能を扱わず、かつ、自前の実験室で分析できるようになったことと、一つには、前述したように他所の施設を利用するにはあまりにも煩雑の要素が多過ぎることと考えられた。そのため、原子炉の利用施設の一つである日本原子力研究所東海研究所は、これらを改善すべく、平成 5 年から放射化分析の有識者を集めて「放射化分析支援システム検討委員会」を設け、原

子炉施設のサービスを含めたソフトの面から分析システムのハードの面について意見の交換を行った。その間に「放射化分析研究会」が平成7年に大学開放研を中軸に設立された。現在160数名の会員がいて、従来ばらばらであった研究者が、放射化分析に携わる研究者間の交流や情報交換の場を通じて結束し始めた。年間2冊の定期刊行物「放射化分析」を発行して、講座・研究紹介・施設だより・研究会報告等を紹介し、また、ホームページを開設して会員の意見の交流をはかっている。停止してしまう立教大炉の存続に要望書を提出したのもその活動の現れである。また、中性子放射化分析を誰でも容易に行えるように、ヨーロッパで普及してきた k_0 法を東海研究所の施設や他の施設で取り入れる動きがみられたのもその成果の一つと思われる。

一見、放射化分析は順調に利用され、普及しているように見えるが、加速器や原子炉という大型の設備を利用しなければならないことと、管理が厳しい放射能を扱わなくてはならないこと、さらに、他の競合分析法の開発されたことを考え合わせると、放射化分析の利用者は、放射化分析の特長を最大限に生かして活用し、信頼性ある分析値を出すことを心がけるべきであり、数少ない原子炉の姿が消えていく状況にあることも忘れてはならない。

(参考) 平井昭司：日本原子力学会誌、pp.392--393、Vol.41、1999



試料は元素分析のためだけに使用されるわけではないので、元素分析のために配分される試料量は当然少ないと考えざるをえない。このような研究分野には非破壊法である INAA がまず利用されるべきである⁴⁾。宇宙空間で太陽風の元素組成をつかまえよう⁴⁾ という計画もある。これら宇宙科学の分野では、微量試料の分析の要求がますます大きくなると期待される。放射化分析法でも未経験の分野になり、さらなる技術開発が必要である。

参考文献

- 1) 田中剛 (1997) 地球化学図による地圏環境評価と放射化分析. 放射化分析 No. 5, 42-48.
- 2) 上岡晃ほか (1991) 元素の地表分布パターンとその解析—北関東の地球化学図. 地球化学 25, 81-99.
- 3) 田澤雄二・福岡孝昭 (1998) 物質科学としての宇宙塵研究. 地球化学 32, 149-159.
- 4) 海老原充 (1998) 中性子放射化分析:最適な宇宙物質元素分析法. 遊星人 7, 18-28.
- 5) 宇宙・地球科学の放射化分析の一般的解説書として下記3つを上げておく。
福岡孝昭 (1993) 機器中性子放射化分析法 (INAA). 日本第四紀学会編 「第四紀試料分析法2—研究対象別分析法」199-218, 東京大学出版会。(火山灰試料の分析を中心に解説しているが、広く地球科学試料に適用できる。) 日本アイソトープ協会 (1979) 放射化分析による環境調査—微量・多元素・同時分析の手法—. 199 p, 日本アイソトープ協会。
橋本芳一・大歳恒彦 (1986) 放射化分析法・PIXE分析法. 213 p, 共立出版

(立正大学地球環境科学部、福岡孝昭)

2. 堆積物コア試料の機器中性子放射化分析

2.1 堆積物コア試料と時間高分解能な環境変動研究

近年人間活動による地球の温暖化が地球環境における大きな国際問題になっているが、天然状態における気候変動のメカニズムについてさえ不明な点が多い。1980年代までは、ほぼ10万年周期で繰り返されている氷期・間氷期サイクルのように、気候とは数100年や数1000年という長いスケールでゆっくりかわるものと考えられていた。ところが、1990年代に入って、グリーンランドの氷床中の酸素同位体比分析の結果から、1～数万年前に地球の年平均気温がわずかに50年で7度上昇した様子や、1～3年で積雪量が急激に変動したことを示す記録が数多く検出されてからは、天然状態においても気候変動の速度は極めて早いという認識が一般的になった。したがって、古気候変動に代表される古環境変遷の研究は少なくとも10年単位の細かな精度で分析する必要がある、という世界的な了解ができています。また、日本の若い地層中に頻繁に挟まっているテフラ(火山灰)の噴出年代が1990年代に入って厳密に確定されてきたことや、AMSによる炭素14年代測定法やOSL年代測定などの年代測定技術の進歩で、最近数万年間の堆積物試料の年代値の確度はより信頼性を増してきた。特に、過去数1000年間の気候変動については1年単位で論じられている[1]。

そのため、一昔前は深海底掘削計画による古環境変動の研究が一般的だったが、時間の分解能や環境変動の応答性の点からは陸上のレス露頭や湖底堆積物のほうが研究対象として優れていることになる。太平洋中央部の深海底の堆積速度は1000年に数mmと遅いのに対して、例えば琵琶湖中央部の湖底では10年に平均6mmという早い速度で堆積するので、琵琶湖堆積物

試料は元素分析のためだけに使用されるわけではないので、元素分析のために配分される試料量は当然少ないと考えざるをえない。このような研究分野には非破壊法である INAA がまず利用されるべきである⁴⁾。宇宙空間で太陽風の元素組成をつかまえよう⁴⁾という計画もある。これら宇宙科学の分野では、微量試料の分析の要求がますます大きくなると期待される。放射化分析法でも未経験の分野になり、さらなる技術開発が必要である。

参考文献

- 1) 田中剛 (1997) 地球化学図による地圏環境評価と放射化分析. 放射化分析 No. 5, 42-48.
- 2) 上岡晃ほか (1991) 元素の地表分布パターンとその解析—北関東の地球化学図. 地球化学 25, 81-99.
- 3) 田澤雄二・福岡孝昭 (1998) 物質科学としての宇宙塵研究. 地球化学 32, 149-159.
- 4) 海老原充 (1998) 中性子放射化分析:最適な宇宙物質元素分析法. 遊星人 7, 18-28.
- 5) 宇宙・地球科学の放射化分析の一般的解説書として下記3つを上げておく。
福岡孝昭 (1993) 機器中性子放射化分析法 (INAA). 日本第四紀学会編 「第四紀試料分析法2—研究対象別分析法」199-218, 東京大学出版会。(火山灰試料の分析を中心に解説しているが、広く地球科学試料に適用できる。) 日本アイソトープ協会 (1979) 放射化分析による環境調査—微量・多元素・同時分析の手法—. 199 p, 日本アイソトープ協会。
橋本芳一・大歳恒彦 (1986) 放射化分析法・PIXE分析法. 213 p, 共立出版

(立正大学地球環境科学部、福岡孝昭)

2. 堆積物コア試料の機器中性子放射化分析

2.1 堆積物コア試料と時間高分解能な環境変動研究

近年人間活動による地球の温暖化が地球環境における大きな国際問題になっているが、天然状態における気候変動のメカニズムについてさえ不明な点が多い。1980年代までは、ほぼ10万年周期で繰り返されている氷期・間氷期サイクルのように、気候とは数100年や数1000年という長いスケールでゆっくりかわるものと考えられていた。ところが、1990年代に入って、グリーンランドの氷床中の酸素同位体比分析の結果から、1～数万年前に地球の年平均気温がわずかに50年で7度上昇した様子や、1～3年で積雪量が急激に変動したことを示す記録が数多く検出されてからは、天然状態においても気候変動の速度は極めて早いという認識が一般的になった。したがって、古気候変動に代表される古環境変遷の研究は少なくとも10年単位の細かな精度で分析する必要がある、という世界的な了解ができていく。また、日本の若い地層中に頻繁に挟まっているテフラ(火山灰)の噴出年代が1990年代に入って厳密に確定されてきたことや、AMSによる炭素14年代測定法やOSL年代測定などの年代測定技術の進歩で、最近数万年間の堆積物試料の年代値の確度はより信頼性を増してきた。特に、過去数1000年間の気候変動については1年単位で論じられている[1]。

そのため、一昔前は深海底掘削計画による古環境変動の研究が一般的だったが、時間の分解能や環境変動の応答性の点からは陸上のレス露頭や湖底堆積物のほうが研究対象として優れていることになる。太平洋中央部の深海底の堆積速度は1000年に数mmと遅いのに対して、例えば琵琶湖中央部の湖底では10年に平均6mmという早い速度で堆積するので、琵琶湖堆積物

コアから試料を仮に分析に必要な 2 cm 毎に採取したとすると、原理的には約 30 年ごとの細かい変動が測定できる。単純に計算すると、琵琶湖では、10 m 長のピストンコア 1 本ならば分析試料数は 500 個、200 m のボーリングコア 1 本なら 1 万個という膨大な数の試料を分析することになる。これをすべて分析することは労力的な面からかなり困難なので、実際には、研究の第一段階として粗い密度で分析した後、高分解能な時間変化のデータが必要な期間のみ、必要に応じてより高密度で試料を分析することになる。また、試料採取時や生物による堆積後の攪拌、そして初期的続成作用による元素の再分配や移動が分解能に影響することもありうる。

2.2 分析精度と試料処理能力に優れた測定法が必要

しかし、いずれにせよ、ピストンコア 1 本や同様な堆積速度の陸上レス堆積物の露頭 1 カ所から古環境変動を読み取るには、それぞれ数 100 試料の化学分析が必要であることがわかりただけだと思う。これは地球化学図の作成過程に必要な分析試料数に匹敵するといえる。したがって、大量の試料を分析するのに適した機器中性子放射化分析 (INAA) は、堆積物試料の測定には欠かせない分析法である。さらにコア解析は地球化学図の作成過程よりもより高い分析精度が要求される作業であるといえる。地球化学図では、地質分布に対応した化学組成の違い、鉱床に関連した有用元素の濃集や人為的な汚染を検出、及びそのための自然界のバックグラウンドの元素 2 次元分布測定をするために、より多数の試料中のより数多くの元素数を分析することが解析精度を上げることになる [2・3]。それにたいして、時間高分解能な環境変動研究を目的とした堆積物試料の測定の場合には、同じ種類の堆積物試料を数多く分析して、その中から堆積環境を反映して微妙に変動した化学組成の

変化を検出することが目的なので、微量元素については数%以下の分析精度で、主成分元素についてはさらに精度よく 2~3%未満の精度で測定されたデータしか役に立たない事も多い。このため、アルミニウムなどのいくつかの主成分元素は短寿命核種として機器放射化分析で測定されるが、精度と手間を考慮して、主成分元素は ICP 発光分析法を用いて測定することにして、堆積物試料の短寿命核種の測定を筆者はこれまで行ってこなかった。

また、地球外物質を研究対象にした場合に比べると、分析に使用できる試料の量は非常に多く、もちろん試料の採取の仕方に大きく依存はするが、通常は 1 試料あたり数 g~数 10 g である。実際に機器放射化分析で使用する量は通常数 10 mg~100 mg とずっと少ないが、堆積物の場合は部分的に著しい偏りが有ることもあるので、試料の不均一性をなくすために、最低量として数 g は試料を採取又は分配してもらって、試料の粉末化と均一化をおこない、必要量を分析に供する。したがって、残りの同一試料を用いて、機器放射化分析と同様に、精度が良くかつ分析試料数の稼げる手法である、ICP 分析法 (発光分析法と質量分析法) や蛍光 X 線分析法 (XRF) などと併用して分析することが可能である。

ICP 発光分析法 (ICP-AES) と蛍光 X 線分析法 (XRF) の 2 つの手法は、主成分元素については分析精度が 1~2% と機器中性子放射化分析よりも優れており、標準試料の正確な測定と元素間の干渉補正が十分行われていれば、微量元素についても高い精度で測定できる。しかし、ICP 分析法では難分解性鉱物の存在と溶液化するための手間や設備の問題があり、蛍光 X 線分析法では、微量元素を精度良く測るために必要な感度と、推奨値が既に十分確定している多様な堆積物標準試料の整備が、やや不足しているという問題がある。火山岩を研究する場合は、

XRF 測定の検量線やマトリックス補正に使用する多様な火山岩の標準岩石試料が既に普及しており、かつそれらの奨励値の正確さがレベルアップしているため、確度と精度の良い微量元素データが生産されるようになってきている。それに対して堆積物系の試料については試料中のマトリックス成分が火成岩に比べて多様な事もあり、まだ困難な状況と筆者は判断している。

ちなみに、堆積物は、多様な母岩（火成岩・堆積岩・変成岩）の風化生成物、水の溶存成分から沈殿した水成物質、炭酸塩、磷酸塩、非晶質シリカや有機物などの生物起源物質、そして黄砂に代表される風成塵、という様々な物質の混合物なので、それぞれの相中の元素含有量を知ることが重要になることがしばしばある。その点、溶液試料を装置に供する ICP 分析法は分別溶解法と組み合わせることで試料の状態分析にも応用できるという利点がある。

以上をまとめると、環境変動の研究を目的とした堆積物試料の分析は

- (1) 数 100 個のオーダーの大量の数の試料をルーチンに処理できる
- (2) 数%以下の精度で測定できる
- (3) 多様なマトリックスの化学組成の試料に対応できる

ことが必要であり、主成分元素の測定には蛍光 X 線分析法 (XRF) 又は ICP 発光分析法 (ICP-AES) が有用で、微量元素分析については機器中性子放射化分析又は ICP 質量分析法 (ICP-MS) が有用であるといえる。

ちなみに、私の所では分別抽出法で元素の状態分析も多用するために、主成分元素やアルカリ土類などの一部の微量元素については ICP 発光分析法をもちいて定量をおこない、微量元素分析については機器中性子放射化分析を活用させていただいている。ただし、ICP 発光分析法はアルカリ元素の分析精度は悪いので、ナトリウムとカリウムの定量には発光分析装置も併用

することを考えている。又、ルビジウムについては放射化分析法でも定量は可能だが、ICP 質量分析法 (ICP-MS) ではさらに精度良く定量できる。私の所属している専攻には四重極型 ICP 質量分析装置は設置されておらず、現在 ICP 質量分析法をルーチンに使用できない環境にあるが、たとえ、ICP 質量分析法をルーチンに微量元素の定量に活用できる環境になったとしても、マトリックス効果が少なく、難分解性鉱物や分解操作の問題がない非破壊分析の機器中性子放射化分析法 (INAA) は、堆積物コアの化学分析において重要な役割を担っていくと考えている。ただし、機器中性子放射化分析法は分別溶解による状態分析はできないので、堆積物中の各相中の微量元素（例えば希土類元素）の定量には ICP 質量分析法は威力を発揮するであろう。

ここで、中性子放射化分析以外の放射化分析である機器光量子放射化分析や即発 γ 線分析についてもコメントしたい。まず、機器光量子放射化分析 (IPAA) は、ICP 発光分析法や中性子放射化分析では定量できない、鉛、ジルコニウム、イットリウム、ニオブなどの微量元素について、非破壊で定量できる [4, 5]。これらは後述するように、古環境を再現する上で有用な元素である。ただし、通常の照射条件（加速エネルギー 20~30 MeV；平均電流 120 μ A 程度；照射時間 2~3 時間）と通常の測定時間では、これらの元素の通常の含有量の日本の堆積物コア試料を分析する場合に必要な測定精度に比べて、得られるデータの精度がやや劣るという印象を持っている。つまり、精度を上げるために照射時間や測定時間を増やすと、測定試料数がそれだけ減ってしまうというジレンマがあるため、大量の数の試料中の精度良い微量元素の定量法としてはやや不向きではある。しかし、ICP 発光分析法や中性子放射化分析で得られた定量値の元素のみでは、環境変遷を示す指標にならないと判った場合には、機器光量子放射化分析

は ICP 質量分析法よりも先にも試してみる価値のある分析法であると感じている。というのは、ジルコニウム、イットリウム、ニオブはいずれも難分解性鉱物に含まれる元素であるし、鉛は酸分解時に試薬や環境や容器などから汚染を受けやすい元素である。ICP 質量分析法でこれらの元素について確度の高い定量値を出すためには、ルーチンの試料分解操作でこれらの不安要因のないことを確認するために、かなりの予備実験が必要となるからである。一方、この予備実験を行うにあたって、堆積物コア試料の分解残渣や沈殿物中にジルコニウム、イットリウム、ニオブの濃集物が残っていないかどうかを確認したり、ICP 質量分析法とのデータのクロスチェックをする手法としても機器光量子放射化分析は大変有用であると考えている。

なお、即発γ線分析法 (PGA) については筆者は経験がないので正確な判断はできないが、珪素を含む主成分元素の定量は ICP 発光分析法で可能であるし、ICP 発光分析法よりも精度良くかつ能率良く測定できるとは思えないので、コア堆積物試料の研究において現時点では必要性を感じていない。ただし、堆積物の堆積時の汽水性の指標となる微量元素の硼素の定量ができるという長所があり、注目すべき点である。

2.3 堆積物コア試料中の各元素の比の値が意味するもの

古環境変動の研究を目的とした湖底堆積物コアの掘削地点は、時間的に長く連続した厚い粘土層のあることが地震波探査などから予想される場所が選ばれることが多い。なぜならコアの試料が主に砂相の場合には、その試料の堆積時の環境が湖の河口部とか沿岸部であることを示し、堆積過程で不連続な部分のある可能性が高く、又堆積後の再移動の可能性も高いため、その部分は過去の良い記録媒体といえないからである。陸上の堆積物のサンプリングの時には、

数 m から数 10m もの幅の露頭のいろいろな部分を観察することで、堆積不整合の形跡や再堆積の痕跡の有無を確認する事ができるが、コア試料の場合には直径 10 数 cm の 1 カ所の部位しか観察できないので、堆積過程については肉眼やソフト X 線観察でも判断することは難しい。そして中国大陸のレス堆積地帯とは異なり、日本のような浸食作用の卓越した地域下の陸上の堆積物では、その層序の中に不連続の部分や再堆積過程が多く存在するのが通常である。その点、現在の琵琶湖中央部には、湖底から約 250m の厚さの粘土相が切れ目なく堆積しており、過去約 43 万年間連続した堆積環境を保存しているため、このコア試料の研究は国際的に注目をあびている。さらに砂やシルトの試料の場合には鉱物組成からその試料の起源や堆積環境が読みとれるが、粘土試料の場合には、粉末 X 線回折法では粘土鉱物の結晶性などにピーク強度が影響されるために、試料中の粘土鉱物の精度の良い定量は難しい。堆積物の起源を示す手法である重鉱物の鑑定と計数の作業も大変で、1 試料あたり何 10 g という大量の試料が必要である。そのため、堆積環境を復元する上で化学分析が一つの重要な解析項目となる [6]。

ここで、湖底堆積物中の元素を環境変動の指標という点から分類してみると、

- (1) 風化に強い元素：アルミニウム、チタン、希土類元素、スカンジウム、トリウム、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム
- (2) 風化に弱い元素：カルシウム、ナトリウム、ルビジウム
- (3) 酸化還元状態に敏感な元素：鉄、マンガン、ウラン、バナジウム、ヒ素、セリウム
- (4) 生物生産性に関係ある元素：炭酸塩中のカルシウム、アモーフアス珪素、燐
- (5) 汽水性を示す元素：硫黄、硼素
- (6) 地球外物質の混入：イリジウム

と考えている。

なお、元素の含有量そのものよりも、比較する2つの元素含有量の相対比を指標として用いた方が、他の要因による含有量の変化の影響を受けないので、精度良く考察ができて好都合である。たとえば珪藻が大発生した時期にはほぼ純粋な含水珪酸であるケイソウ殻が堆積物中に数多く混入して、相対的に他の元素含有量は一様に減少するが、その場合でも珪素以外の元素含有量同士の比はほとんど変化しない。

まず、堆積物はいろいろな起源物質の混合物であるが、例えばコアの周辺にいくつかの異なる地質が存在する場合、上記の(1)に示したアルミノ珪酸塩に多く含まれる「風化に強い元素」同士の比は、複数の陸源物質などの寄与の割合の変化を示す。

母岩が風化して徐々に細粒化したものが湖底に移動するまでの過程で、試料の風化の度合いや粒度が大きく変化しても、風化に強い元素同士の比は、ある程度保たれて、後背地の母岩の特徴をそのまま反映していることが多い。例えば、チタン/アルミニウム比が0.05よりも多いときには塩基性岩の風化物の混入があるといえるし、希土類元素パターンの特徴(軽希土類元素と重希土類元素の比やユウロピウム異常の度合いなど)も保存されていることが多い。機器中性子放射化分析法で通常の堆積物コアを測定すると、タンタルはやや感度が落ちるが、スカンジウム、トリウム、ハフニウムなどは感度がよく、測定時間をしっかり取れば精度良く測定できるし、また岩石によって微妙に含有量比が違うので、起源の寄与の割合の変化を知るのに有用である。希土類元素では、ネオジウム、テルビウム、ルテチウムの定量についてはやや感度や確度がおちるが、ランタン、セリウム、サマリウム、ユウロピウム、イッテルビウムは機器中性子放射化分析法で精度よく測ることは可能なので、これらの元素含有量同士の比の値、又は他の風化に強

い元素との比の値が指標になりうる。

ちなみに、風化に強い元素間の含有量比が変化する、すなわち起源物質間の寄与の割合が変化する堆積環境としては、時間的な不連続(地質学でいう不整合)が存在する、地震による地形学的な変化で供給源の一部の供給量が大幅に変化した、さらにコア採取地点が湖に流入する河川の影響の受けやすい箇所で大量の雨でその河川の後背地の物質が多く流入した、などいくつかの原因が考えられる。したがって、コア試料中の化学組成の考察をする上で、コア採取地点周辺の代表的な後背地を代表する試料の採取、分析、及びコアの化学組成との比較が必要になる。

次に上記の(2)に示した「風化に弱い元素」の含有量は、風化に強くて主成分元素であるアルミニウムとの比の値をプロットして考察することが多い。これらの比の値の変動は、供給源物質の風化の度合いや粒度の変化などを記録している可能性があると考えられる。しかし、筆者らは琵琶湖コアについて、気候の全く異なる最終氷期と現在の後氷期との時期についてナトリウム/アルミニウム比を比較してみたが、変動はなかった[7]。現在、中国の陸上のレス堆積物中の風化に弱い元素と風化に強い元素との含有量の比は、レス供給源の湿潤度の変化に対応しているかどうか検討しようとしているところである。

それから、上記の(3)に示した「酸化還元状態に敏感な元素」は主に酸化還元状態によって価数が変わり、溶解度も大きく変化する元素である。特に Eh-pH 図での状態変化の似ている、鉄とマンガンとの含有量比、ウランとバナジウムとの含有量比のデータは興味深い。例えば、陸水学では堆積物中の鉄とマンガンの含有量の比が湖の酸化還元状態の変動の指標として使われている。これは鉄とマンガンの酸化還元状態での挙動の違いを反映したもので、酸化状態に

比べて還元状態では鉄はより多く周囲の土壌から湖水中に運搬され、湖水中でマンガンとともに水酸化物として沈殿するためである。アルミニウム、鉄、及びマンガンの三角ダイアグラムに堆積物の化学組成をプロットすると、貧栄養湖、中栄養湖、及び富栄養湖のそれぞれの堆積物の化学組成の範囲がきれいに分かれる [6]。

また、ヒ素は放射化分析により効率よく定量できる元素の一つであるが、現在の琵琶湖表層堆積物（湖底表面から 10~12 cm の層）の試料中のヒ素の含有量と試料を採取した地点の水深との間にはきれいな相関関係が得られており、砒素の含有量を x ppm とすると、水深 (m) = $-18.5 + 4.71x - 0.045x^2$ という検量線が引けると報告されている [8]。それは、水中から粘土に吸着する鉄水酸化物はその含有量が水深が深い所の試料中に多く、溶存砒酸イオンは湖水の中でこの鉄水酸化物に取り込まれて沈殿しているためと推測されている。したがって、ヒ素は湖の古水深の指標として有効であると古くから指摘されていた。しかし、過去 2 万年間に堆積したピストンコア試料中の砒素の含有量の変化を調べたところ、堆積時の水深と堆積物中の砒素の含有量との相関関係の検量線が、残念ながら気候変動や湖の状態によってかなり影響を受けることがわかってきた [7]。

放射化分析で感度よく測定できる希土類元素の一つであるセリウムは、水圏ではすべて 3 価イオンで存在する希土類元素イオンの中で、ごく一部が 4 価イオンとして存在する唯一の例外的な元素である。非常に大きなセリウムの異常は海洋物質中に認められることがあるが、陸水系や地表の堆積物でのセリウムの異常の度合いは放射化分析の精度では正確に確認できないほど小さい事が多い。

上記の (4) の「生物生産性に関係ある元素」の高分解能な含有量変化は気候変動により湖の生態系がどれくらいの時間のずれでどのように

応答するのか、生態学的にも注目されている、又、汽水湖で採取されたコア中の (5) の「汽水性を示す元素」の含有量の変動は、海水準変動についての過去の高分解能な時間変化に直接関連して興味深い。しかしこれらの元素は通常機器中性子放射化分析では測定しないので、説明を省くことにする。さらに上記 (6) の目的でのイリジウムの分析は放射化学的中性子放射化分析 (RNAA) を用いて、サブ ppm から数 ppt のオーダーの極微量濃度の試料についても通常定量するもので、その分析操作についてはいずれ次の機会に解説することしよう。

2.4 機器中性子放射化分析を活用するにあたっての問題点

さて、これまで機器中性子放射化分析について述べたことは、実は恵まれた実験環境下での話である。筆者が数多くの堆積物コア試料を機器中性子放射化分析 [9] をしようとする、中寿命核種については測定試料数がかせげても、長寿命核種の測定がなかなか進まずに律速段階になってしまうというのが現状であった。以前からおこなっていた機器中性子放射化分析は、ポリエチレンで二重に封入した粉末試料 50~100mg をポリエチレンカプセルに入れて、立教大学原子力研究所の TRIGA II の F リング照射孔で 6~12 時間照射してから数日ほど冷却した後、立教原研施設にて試料の外側のポリエチレンの外側を封入しなおして、立教原研施設中の複数の半導体検出器で中寿命核種（ランタン、サマリウム、ヒ素、ウラン、ナトリウムなど）の測定を 1 試料あたり 1 時間ほどで行う。中寿命核種を測定し終わった後に、試料を L 型容器で北海道大学アイソトープ総合センターへ搬送して、さらに 20 日間ほど冷やしてから長寿命核種（鉄、スカンジウム、トリウム、ユウロピウム、イッテルビウム、セリウム、タンタル、ハフニウム、コバルト、ルビジウムなど）を単独

の半導体検出器で1日に1～2試料測定するものであった。北海道大学アイソトープ総合センターのご厚意には感謝しており、少数の試料の測定ならばこれで十分対応可能である。しかし、古環境変動の研究を目的とした大量の数の湖底堆積物コア試料を対象とすると、北海道大学のアイソトープ総合センターは筆者らのいる建物からは離れているし、液体窒素の運搬も1 km 近く離れた低温センターから毎週おこなう必要があり、夜間や土日のセンター内への出入りは事前の時間外使用届や特別な許可が必要ということで、1か月に30試料の測定が限界であり、かなりの労力と時間的な制約が生じる。

この方式では、ICP 分析と中寿命核種測定が終了済みでも長寿命核種が未測定という試料がたまる一方であるので、この問題を解決しないといけない状況に陥った。琵琶湖コア試料の場合、試料 100 mg を立教原研の F リング孔で 12 時間照射した後に 1 か月ほど冷やしてから長寿命核種の測定した時の通常の半導体検出器のデッドタイムは 1 % 未満である。デッドタイムの値はもちろん使用する半導体検出器の検出効率にもよるが、同様な試料をこれまでよりも 10 倍ほど強く日本原研で照射して、同じ検出器で測定すれば、デッドタイムの値を 10% 未満の状態にして、測定時間が 1 試料あたり 1 時間くらいで長寿命核種の定量が可能になる事が予想できる。ただし、試料をポリエチレンで封入したのでは、ポリエチレンが熱で癒着してしまうので、多少の分析精度の低下は覚悟で高純度合成石英管 [10] で試料を封入して、日本原子力研究所の JRR-3M 原子炉の HR 照射孔にて数時間ほど照射して 1 か月ほど冷却して測定することにした。ところが大量の試料をこのように強く照射すると、照射試料の放射能が強すぎて(表面 1 cm 線量当量率が $5 \mu\text{Sv/h}$ 以上)、試料の束を幾つかに細かく分けないと、北大まで L 型輸送物で搬送できない事態が生じた。また、現在の法律

によると陸路での車両での搬送経路のない北海道へは A 型輸送物としても送ることはできないという。そこで、今年度からは照射試料測定も日本原研東海研の大学開放研の半導体検出器とオートサンプラーを利用させていただいて試してみようとしているところである。ちなみに、筆者は昨年度まで日本原研での測定は行ったことがなかった。

一方、ナトリウムが主成分の岩石試料や堆積物試料中の中寿命核種の測定は、立教原研の照射孔でカドミウム・カプセル中で照射することで、ナトリウムからの強い放射能を減らして、能率良く目的元素の定量ができることは以前報告した [11]。この立教原研のカドミウム・カプセルはかなり以前に某金属加工業者に依頼して東大共同利用ということで作成してもらったものだそうで、それを共同で何度も利用させていただいている。数年前にこのカドミウム・カプセルを自前で作成しようとしたが、立教原研で使用しているものを作成した業者は既に倒産しており、いろいろ金工関係の業者に作成を依頼したが、カドミウムは有害物質なので取り扱いがめんどろということ、国内では引き受けてくれる会社がみつからなかった。ちなみに日本原研でカドミウム・カプセル中で照射依頼する人は自前でカドミウム・カプセルを持ち込んで照射することになっているという。

立教原研の原子炉 TRIGA-II とその照射試料の測定システムは大変使い勝手がよいが、本年度で共同利用が終了して、その機能を日本原研のシステムが今後担うということである。来年度からは京都大学の研究炉の共同利用体制も含めて、以下のような体制にさせていただくと、大変ありがたいと考えている。

- (1) 共同利用可能なカドミウム・カプセルを数多く保持している。(または製作してくれるところを紹介してくれる [12].)
- (2) 半導体検出器が立教原研と同じ 3 台ほど

設置されており、使用可能であること。できれば検出効率や分解能がそれぞれ異なった方が、多様な目的の使用者に対応できる。

- (3) それぞれの半導体検出器に試料設置数の多いオートサンプラーがついている。
- (4) 多種多様な使用者の要望に対応できるように、いろいろな種類や版のγ線の解析ソフトが備わっている。

以前は放射化分析を多用していたが、現在は放射化分析をやめてしまった何人かの地球科学系研究者の知人に、その理由を聞くと、数多くの試料のデータを出すのに、手間と時間がかかるからというのが、最大公約数であった。化学分析を止めてしまったのではなく、多くは ICP 質量分析法や蛍光 X 線分析法を使用して研究している。ただし、試料分解の完全性について解決したわけではなく、それらの問題の少ない試料について測定しているという。一昔前は少数のデータで考察が成立する研究が行われていたが、現在では少なくとも環境科学や地球科学系の分野では大量の数のデータを統計処理して考察しないといけない時代であり、ICP 分析法や蛍光 X 線分析法はメーカー間の売り込み競争にさらされて、そのようなニーズに対応するように進歩してきている。これまで述べたように放射化分析は ICP 質量分析法や蛍光 X 線分析法では置き換えられない長所をもった測定法といえるが、共同利用体制がユーザーのニーズに答えられているかどうかというと、大量の試料の測定や多様な共同利用者の要望に十分対応しているといえないし、既にあるシステムの具体的な有効性についてもまだまだ宣伝不足だと感じている。筆者のように、放射線管理区域が勤務している場所と同じ建物になく、かつ自前で半導体検出器を所有していない利用者が、放射化分析利用者の大部分であると思うので、今後もそのような者も放射化分析を充分活用できるシス

テムが存続してくれるよう希望するものであるし、本システムの有効性の普及のために放射化分析研究会の存在意義は大きいと感じている。

参考文献と注釈

- [1] 安田喜憲・吉野正敏編「歴史と気候」(講座「文明と環境」第6巻)、朝倉書店、1995年。
- [2] 田中剛「地球化学図による地圏環境評価と放射化分析」放射化分析 No. 5、42-48、1997年。
- [3] 上岡晃、田中剛、伊藤司郎、今井登「元素の地表分布パターンとその解析ム北関東の地球化学図」地球化学、第25巻81-99、1991年。
- [4] 榎本和義「電子加速器による光量子放射化分析」放射化分析 No. 5、19-28、1997年。
- [5] 福島美智子・「土壌中の微量金属元素の光量子放射化分析」核理研研究報告、第26巻、第2号、213-218、1993。
- [6] K. Toyoda, "Geochemical History of Ancient Lake Biwa in Japan. ----Chemical indicators of sedimentary paleo-environment in a drilled core." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 101, 169-184, 1993.
- [7] 篠塚良嗣、修士論文、北海道大学大学院地球環境科学科、1998。
- [8] 高松武次郎編「琵琶湖底泥中の元素に関する陸水学及び環境化学的研究」国立公害研究所研究報告第75号129pp、1985年。
- [9] 福岡孝昭「機器中性子放射化分析」日本第四紀学会編「第四紀試料分析法2—研究対象別分析法」199-218、東京大学出版会、1993。
- [10] 私は信越石英社製のバイオシルFという高純度合成石英管を使用している。
- [11] 豊田和弘「堆積物中の砒素の定量について—中性子放射化分析と他の分析方法との比較」放射化分析、本号、1999。
- [12] 鹿児島大学の鈴木先生からは、10年前

に「レアメタル」という会社で作成したカドミウム・カプセルを日本原研で使用していると伺った。

(北海道大学大学院地球環境科学研究科、
豊田和弘)

3. 宇宙・地球科学試料の機器 中性子放射化分析 (INAA)

3.1 はじめに

宇宙・地球科学の研究分野での INAA は数 10mg 以上の試料について行うのが一般的である。通常量の INAA でも正確度の高い分析値を得るにはそれなりの努力が必要である。一方、数 10 μ g 程度の微小試料の INAA では、試料を裸眼で目視できない困難さが第一に存在する。この困難さをどうやって克服するのかは、大きな問題である。

ここでは、通常量の INAA を正確に行う上で注意すべきことをはじめに解説し、次に微小試料の INAA で正確な分析を行うための技術を紹介する。

3.2 常量試料の INAA

図 3.1 に宇宙・地球科学試料の INAA の手順を示した。隕石を除く常量試料の INAA の場合、

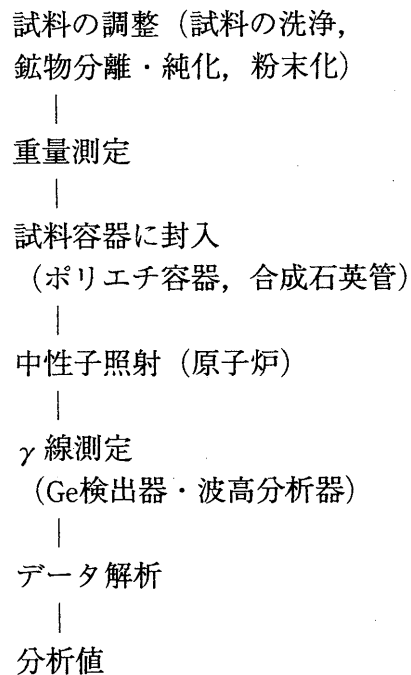


図 3.1 宇宙・地球科学試料の INAA の手順

に「レアメタル」という会社で作成したカドミウム・カプセルを日本原研で使用していると伺った。

(北海道大学大学院地球環境科学研究科、
豊田和弘)

3. 宇宙・地球科学試料の機器 中性子放射化分析 (INAA)

3.1 はじめに

宇宙・地球科学の研究分野での INAA は数 10mg 以上の試料について行うのが一般的である。通常量の INAA でも正確度の高い分析値を得るにはそれなりの努力が必要である。一方、数 10 μ g 程度の微小試料の INAA では、試料を裸眼で目視できない困難さが第一に存在する。この困難さをどうやって克服するのかは、大きな問題である。

ここでは、通常量の INAA を正確に行う上で注意すべきことをはじめに解説し、次に微小試料の INAA で正確な分析を行うための技術を紹介する。

3.2 常量試料の INAA

図 3.1 に宇宙・地球科学試料の INAA の手順を示した。隕石を除く常量試料の INAA の場合、

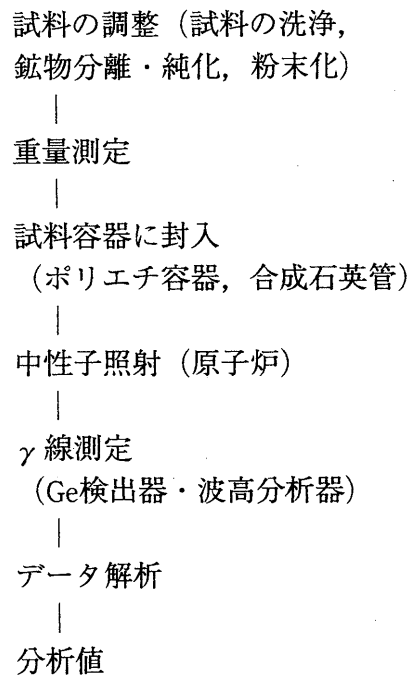


図 3.1 宇宙・地球科学試料の INAA の手順

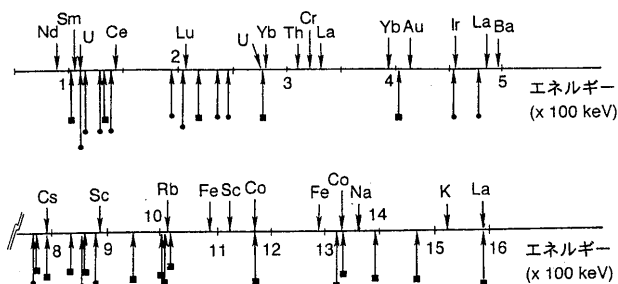
Al, Ca, Mg といった主成分元素の分析は蛍光 X 線分析 (XRF) あるいはエレクトロプローブマイクロ分析 (EPMA) で行える場合が多い (2 章参照) ので、ここでは長寿命核種の γ 線測定を利用した微量元素を中心とした INAA の問題点をできるだけ正確な分析値を得るという立場から解説する。気送管照射による宇宙物質の主成分化学組成の INAA については第 4 章を参照してほしい。

INAA の正確さ (確度) を下げる原因が表 3.1 にまとめてある。試料が風化を受けている場合には、風化物を洗浄除去する作業が行われる。この時、洗浄液に HCl、ハイドロサルファイト ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 脱鉄剤) が使用されることがあるが、INAA ではできる限り避けたほうが良い。Cl, Na の汚染は分析結果に影響するので注意が必要である。研究内容によっては、岩石、火山灰中のガラス、鉱物を分離、純化することが必

表 3.1 INAA の確度を下げる主な原因

手順上の時期	原因
試料の洗浄・純化	風化物の混入 試料の純度 試料の元素汚染
粉末化	試料の元素汚染
重量測定	試料の乾燥状態 数値の読み取りの誤り
中性子照射 (原子炉)	熱中性子束の不均一
γ 線測定	試料の形状 検出器上での試料の位置 バックグラウンド放射能 不感時間の補正
データ解析	γ 線ピークの面積計算 (妨害ピークの影響)
その他	試料容器中不純物 試料の取り扱い時の汚染 標準試料の元素組成 試料自身の元素組成

要になる。この時重液を利用した分離は効率的ではあるができるだけ避けるべきである。クレリッチ液等重金属系の重液は不純物の重金属元素 (Ta, W 等) の汚染が、プロモホルム (CHBr_3) 等の有機系重液では Br の汚染が生じる。Br, W から生じた ^{82}Br と ^{187}W からは多種のエネルギーの γ 線が放出される。これらは分析目的に利用される γ 線を妨害することが多く、分析が不可能になることもある (図 3.2 参照)。タングステン (W) の汚染は岩石・鉱物試料等を試料容器に封入するために粉末化するときにも起こりうる。岩石・鉱物を粉末化する時タングステンカーバイド製のミルを使用すると迅速に粉末化できるが、W の汚染は INAA に大きく影響する。W の除染はほぼ不可能であるので粉末化にはメノウ製あるいはアルミナ製のミルを使用すべきである。これら元素の汚染は分析結果に影響するばかりでなく、原子炉での中性子照射後の放射能強度が予想以上に上がり、炉からの取り出しが困難になることもあるので、気を付ける必要がある。鉱物分離、ガラスの純化にはできる限り電磁分離または手選で行うよう努めてほしい。やむを得ず重液を使用しなければならない場合は、超音波洗浄により、使用後の鉱物・ガラス試料の元素汚染をできる限り除去する必要がある。



- $^{81}\text{Br} (n, \gamma) ^{82}\text{Br}$ H.L. 35.34 hr
- $^{186}\text{W} (n, \gamma) ^{187}\text{W}$ H.L. 23.9 hr

図 3.2 分析用 γ 線ピークと妨害ピーク (5~10 日冷却後)

火山灰中火山ガラスの純化が不十分な時、例えば長石の除去が不十分だと火山灰の対比・同定に重要な微量元素組成のうちの Eu の分析値が大きくなり、輝石の除去が不十分だと Sc が大きくなる。これは試料への元素汚染の問題とは異なるが、研究目的には大きく影響する。常量試料の INAA では試料は鉱物粒の集合体であり、粒ごとの組成を出すことができないので、分析結果をみて不純物鉱物を除外することはできない。分析試料の純度は顕微鏡下の観察でチェックする。その場合面積で見えるが、分析結果は体積（重量）で影響することにも気をとめておく必要がある。

近年開発された機器分析法の中には試料重量が必要ないものもあるが、INAA では標準試料（STD）とともに試料の重量を測定する必要がある。この時 STD の重量測定を誤る（誤記載等）と、全試料の分析結果が正しくなくなる。これを防ぐにはコンパレーターとして濃度既知の試料を分析し、その結果が正しく出るのでチェックすることができる。岩石試料を粉末化した時、重量測定時の湿度により、吸着水の量が変化することから、測定した重量値が影響を受ける。通常はこの吸着水による重量変化は INAA の全正確さからくる誤差（3～5%）範囲内であるので、吸着水による重量変化の補正は行われませんが、高湿度の場合は試料の乾燥が必要になる。

粉末化された試料はポリエチレン袋、ポリエチレン容器、石英管に封入される。これら試料容器への封入作業はポリエチレン製品の方が細工が簡単であるが、日本原子力研究所炉の大半、京大炉の水圧輸送管、長期照射（表 3.2 参照）では石英管を使用する必要がある。ポリエチレン容器での照射は立教大炉、京大炉圧気輸送管、原研 JRR-3M 炉 PN-1, 2 で可能である。JRR-4 炉の S, D, T パイプで 40 分までの照射は、ポリエチレン容器の使用が可能であるが、容器がふくれたり、癒着が生じることが多いので石

英管での照射が望ましい。

原子炉での中性子照射後の γ 線測定は、通常は試料容器ごと行う。正確な INAA のためには、試料容器表面の除染が必要である。試料容器表面の除染には硝酸を用い、決して塩酸（HCl）を用いないように気をつける必要がある。HCl を使用すると、塩素の汚染が生じて、予期せぬ放射能が生じることがある。合成石英管の除染は通常不要である。工場出荷時に洗浄し、ポリエチレン袋に封入されるので、下手な除染はかえって汚染を起こすこともありうる。試料容器そのものの不純物は常量試料の INAA の場合気にならないことが多いが、空の容器のみを同時に照射しておけば補正が可能である。

原子炉での中性子照射を種々ある原子炉とその照射場のどれを利用するのが自分の INAA に適しているのか、照射時間はどのくらいが適切かという問題は高精度の INAA には重要である。表 3.2 に各照射設備における宇宙・地球科学試料の量と照射時間の関係の目安を筆者の経験に基づいてまとめた。試料の主成分化学組成の違いにより、照射時間を適当に変えるのが正確な INAA のコツである。

原子炉で中性子照射を行う時の中性子束の均一性は、正確な INAA には注意を払う必要がある。一般に原子炉内の照射場での中性子束の変動は水平方向より上下方向が大きい。上下に試料を多数積み上げて照射する場所は、鉄線等を添付して中性子束の強度変化をモニターし、必要に応じて補正をすると良い。中性子束の均一性についてはアイソトープ協会（1979）¹⁾ が参考になる。

照射後の γ 線測定では、Ge 検出器での試料の位置（上下、水平方向共に）が正確な INAA には重要である¹⁾。試料と STD の形状及び大きさ（ジオメトリー）をできるだけ近いものにしておくことも重要である。試料と STD の形状が異なる場合、強く放射化して、検出器から離れた

表3.2 宇宙・地球科学試料の機器中性子放射化分析に利用できる原子炉施設（1999年8月現在）

原子炉	照射設備名	熱中性子束 ($\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$)	照射時間	試料量*	所在地および連絡先
日本原子力研究所東海研究所	JRR-3M炉				〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白字白根2-4
	HR-1, 2	1×10^{14}	10分～600時間	5 μg ～5mg	日本原子力研究所東海研究所
	PN-1, 2	$5 \sim 6 \times 10^{13}$	1～20分	200mg以上	研究所研究炉利用課
	T/パイプ (A系統)	7.0×10^{13}	1分～6時間	10～120mg ³⁾	TEL: 029-282-5594
	T/パイプ (B系統)	4.3×10^{13}	1分～6時間	15～180mg ³⁾	(大学関係) 日本原子力研究所東海研内 大学開放研究室
	S, Dパイプ	5×10^{13}	1分～6時間	14～70mg ³⁾	TEL: 029-282-5516
立教大学炉	CT孔	3.7×10^{12}	6時間以内 ¹⁾	200mg ⁴⁾ 以上	〒240-0101 横須賀市長坂2-5-1
	Fリング孔	1.5×10^{12}	6時間以内 ¹⁾	400mg ⁴⁾ 以上	立教大学原子力研究所 TEL: 046-856-3131
京都大学炉 (KUR)	圧気輸送管 (Pn)	$\sim 2 \times 10^{13}$	1時間以内	200mg以上	〒590-0451 大阪府泉南郡熊取町野田
	水圧輸送管 (Hyd)	8.2×10^{13}	2時間～1週間	1～50mg	京都大学原子炉実験所
	長期照射	4.7×10^{13}	1～12週間 ²⁾	10 μg ～1mg	TEL: 072-452-0901

* 検出効率 (3インチNaI (TI) 検出器に対する相対効率) 13-15%のGe検出器で γ 線測定を行う場合の試料量。

1) 6時間単位で24時間以上の照射が可能 (1日6時間までの照射)。2) 週単位の照射で最高12週までの照射が可能。

3) 30分～6時間照射の場合の試料量。4) 6時間照射の場合の試料量。

注：この他に武蔵工業大学炉 (連絡先：〒215-0013 川崎市麻生区王禅寺971 武蔵工業大学原子力研究所 TEL: 044-966-6131) が1989年12月まで運転されていたが、現在は休止している。この炉は立教大学炉ときわめて類似しており、運転が再開されれば立教大学炉と同様の利用が可能である。

位置で測定すれば形状の違いによる影響を小さくすることができる。

γ 線測定時の不感時間が大きくなると、 γ 線ピークの幅が広がったり、裾が片流れになったりして分解能が低下する。筆者は波高分析器の不感時間を15%以下になるように試料と検出器の距離を調節している。

測定時間には波高分析器のライブタイムを使用することが一般的であるが、これは波高分析器での不感時間だけを補正したもので、実際には不感時間は前置増幅器や増幅器でも生じる。不感時間の補正は、同一照射の試料の全てが同じ不感時間であれば測定系全体の不感時間を補正する必要はないが、宇宙・地球科学試料の場合、試料の化学組成の差に従って不感時間に差が生じることが多いので、正確な INAA には補正が必要と考えたほうが良い。測定系全体の真のライブタイムを得るにはパルサーを用いる必要がある。福岡 (1993) ²⁾ は、パルサーを毎回の測定に使用するのとは実用的でないとして、その便方を提案している。

表 3.3 に長寿命核種を中心とした宇宙・地球科学試料の INAA での分析元素と測定 γ 線エネルギーを測定時期ごとにまとめた。表には妨害 γ 線 (自然放射能による γ 線を含む) のエネルギーも示した。正確な INAA にはこの妨害 γ 線の影響を取り除く必要がある。波高分析器を1チャンネルあたり1 keV に調整して測定することが多いが、30 元素の分析を考えた時、実に多数の妨害 γ 線が存在する。妨害 γ 線の補正には妨害 γ 線の核種が放出する、妨害ピークでない所のピークとのピーク強度比を事前に求めておいて、妨害されるピークへの寄与分を推算して分析ピーク強度を求める。これは引き算をすることになるので、測定精度が落ちることになる。妨害 γ 線の影響の大小は試料の元素組成に関係し、一様ではない。測定精度を落とさずに妨害 γ 線の影響を防ぐには、プレナー型 Ge 検出器を用

い、1チャンネルあたり0.2 keV 前後に調整した測定系を併用すると多くの妨害 γ 線の影響を取り除くことができる²⁾。例えば鉄含有量の多い隕石中の Ce の分析には、⁵⁹Fe の 143 keV ピークが ¹⁴¹Ce の 146 keV ピークを妨害し、分析はほとんど不可能であるが、プレナー型 Ge 検出器を用いると、この問題が解決することが多い。また岩石中の U の分析に 106 keV の γ 線を利用できるので U の高確度の分析が可能になる。

地球科学試料の中には U 含有量の高いものがある。U 含有量が高い試料中の La を分析する時、²³⁵U の核分裂によって生じる ¹⁴⁰Ba (半減期 12.79 日) から徐々に生じる ¹⁴⁰La (半減期 40.2 時間) により、本来の分析核種の ¹⁴⁰La (¹³⁹La から生じる) の放射能が半減期通りに減衰しないことから、本来の値より大きな La の分析値をもたらすことになってしまう。正確な INAA にはこのように試料の元素組成にも気を配る必要がある。

上記のようにして INAA の正確さを上げる項目をチェック、実行しても、分析結果の正確さを数値化することはきわめて困難である。一般には INAA の結果には γ 線の計数値に伴う計数誤差 (精度) を表示することが一般的である。正確さを上げるにはこの計数誤差を小さくすることも必要である。即ち、 γ 線の高計数値を得る必要がある。一試料の γ 線測定時間は目的元素の分析精度を考えて決める必要がある。正確さは同一試料の繰り返し分析の結果のバラツキ具合を見ることにより知ることができる。計数誤差の大きい分析値の正確さは小さい。計数誤差を3%以内にした場合、正確さは2~5%以内におさまる²⁾。すなわち、精度としての計数誤差を3%以内になるように測定すれば多くの元素について2~5%以内の確度で分析が可能である。しかし必要以上に計数誤差を小さくしても確度はあがらない。上述の確度を上げるための検討事項を心掛けるとしても限度があること

表 3.3 宇宙・地球科学試料の機器中性子放射化分析の測定 γ 線エネルギー

測定時期* (測定時間)**	分析 元素	生成 核種	半減期	測定 γ 線 エネルギー (keV)	妨害 γ 線*** エネルギー (keV)
I : 3-5 日 (1 時間)	Na	^{24}Na	15.0 hr	1369	
	K	^{42}K	12.4 hr	1524	
II : 5-10 日 (2-3 時間)	Ho	^{166}Ho	26.8 hr	81	83 (^{153}Sm)
	Nd	^{147}Nd	11.1 day	91, 531	
	Sm	^{153}Sm	46.8 hr	103	104, 106 (^{239}Np)
	U	^{239}Np	2.35 day	106, 278	103 (^{153}Sm)
	Os	^{191}Os	15 day	129	133 (^{181}Hf)
	Lu	^{177}Lu	6.74 day	208	210 (^{239}Np)
	Th	^{233}Pa	27.0 day	312	316 (^{239}Np)
	Cr	^{51}Cr	27.8 day	320	316 (^{239}Np)
	Yb	^{175}Yb	4.19 day	396	399 (^{233}Pa)
	Au	^{198}Au	2.70 day	412	411 (^{152}Eu)
	La	^{140}La	40.2 hr	487, 1597	
	Ba	^{131}Ba	11.7 day	496	
	As	^{76}As	26.4 hr	559	
	Cs	^{134}Cs	2.06 yr	796	
	Sc	^{46}Sc	83.9 day	889, 1121	1116 (^{65}Zn)
	Rb	^{86}Rb	18.7 day	1078	
Fe	^{59}Fe	45.6 day	1099, 1292	1297 (^{47}Ca)	
Na	^{24}Na	15.0 hr	1369		
III : 30 日以上 (6-12 時間)	Nd	^{147}Nd	11.1 day	91	
	Eu	^{152}Eu	12.7 yr	122, 1408	
	Hf	^{181}Hf	42.5 day	133, 482	136 (^{181}Hf)
	Ce	^{141}Ce	32.5 day	146	143 (^{59}Fe), 145 (^{175}Yb)
	Ta	^{182}Ta	115.1 day	222, 1221	
	Tb	^{160}Tb	72.1 day	299, 879	300 (^{233}Pa), 889 (^{46}Sc)
	Th	^{233}Pa	27.0 day	312	
	Cr	^{51}Cr	27.8 day	320	
	Ir	^{192}Ir	74.2 day	468	
	Ba	^{131}Ba	11.7 day	496	
	Sr	^{85}Sr	64.0 day	514	
	Zr	^{95}Zr	65.5 day	757	757 (^{152}Eu)
	Cs	^{134}Cs	2.06 yr	796	
	Ni	^{58}Co	71.3 day	811	811 (^{152}Eu)
	Sc	^{46}Sc	83.9 day	889, 1121	879 (^{160}Tb), 1112 (^{152}Eu) 1116 (^{65}Zn), 1120 (^{214}Bi) ¹⁾
	Rb	^{86}Rb	18.7 day	1078	
Fe	^{59}Fe	45.6 day	1099, 1292		
Co	^{60}Co	5.26 yr	1173, 1332	1178 (^{160}Tb)	
Sb	^{124}Sb	60.3 day	1691		

* 中性子照射終了後の日数.

** 200mg の火山岩試料を熱中性子束 $4 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ で 5-6 時間照射し、検出効率(相対効率) 13-15% の Ge 検出器を用いて測定を行う場合.

*** 波高分析器を 1 チャネルあたり 1 keV に調整して測定した場合を基準にしたもの (本文参照).

1) ウラン壊変系列の自然放射能.

も知って、意味のない努力はしないほうが良い。INAA 結果には、岩石標準試料と一緒に分析し、その結果も示す習慣をつけることが好ましい。他人が INAA の結果の信頼性を知ることが可能になる。

3.3 微小宇宙物質の INAA

深海底堆積物中あるいは極地の氷中から採集される宇宙塵、隕石中のコンドルール(球粒) 1 粒、構成鉱物 1 粒の重量は数 mg 以下のものが大半で、 μg オーダーのものもある。大きさは大半 $\phi < 100 \mu\text{m}$ である。この微小の同一試料から、元素組成ばかりでなく同位体組成、岩石学・鉱物学的情報等多種の情報を得ることが要求される。そのためには、第一に非破壊分析である必要がある。表 3.4 に現時点で高感度と考えられている微小宇宙物質試料の化学分析法を比較した。二次イオン質量分析法 (SIMS)、ICP-MS 法等は微小試料の分析法として利用可能であるが、いずれも破壊分析である。EPMA 法は非破壊であっても主成分元素しか分析できない。また溶液の ICP-MS 法(破壊法)を除き、局所の分析で、試料全体の情報が得られないという問題もある。非破壊で試料全体の情報が得られる INAA は第一級の分析法である。

微小試料 ($\phi < 100 \mu\text{m}$) の INAA で多元素を分析するためには、第一に気送管照射を行うことになる(図 3.3 参照)。気送管照射では、Al の分析のために利用する ^{28}Al の半減期が 2.3 分であるのをはじめ、10 分以内の半減期のものを利用することが多い。これは炉から出てきた試料の γ 線測定を、数分以内に Ge 検出器で開始する必要がある。しかし $\phi < 100 \mu\text{m}$ の試料は通常目視できない。このような微小試料をポリエチレン製の試料容器ごと γ 線測定を行うと、試料容器の不純物元素からの γ 線を測定していることになる。従って試料容器から試料のみを取り出す作業を数分以内で行うことが要求される。

表 3.4 微小宇宙物質試料の化学分析法の比較

情報の種類	分析法	取り扱い可能量	備考
主成分	EPMA	$> 1 \text{ nm}$	非破壊, 局所
多元素	SIMS	$> 5 \mu\text{m}$	破壊, 局所
多元素	ICP-MS (溶液)	$> 1 \mu\text{g}$	破壊, Bulk, 汚染
多元素	LA・ICP-MS	$> 10 \mu\text{m}$	破壊, 局所
多元素	INAA	$> 1 \mu\text{g}$	非破壊, Bulk 微小試料の迅速取扱
多元素	RNAA	$> 1 \mu\text{g}$	破壊, Bulk

試料

重量測定(Mettler UMT-2)
 |
 3x3mmポリエチレン袋中に融封
 (ポリシーラー, ピンセット)
 |
 中性子照射 ($1.9 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$;
 $> 5 \text{ min}$, JRR-3M, PN-3)
 |
 Al板の穴の中央に
 ポリエチレン袋ごと
 セロテープで挟み留め
 (ピンセット)
 |
 γ 線測定 (2回)
 (Al, Mg, Ca, Ti, V, Mn, Na, Dy)
 |
 ポリエチレン袋の除去
 |
 合成石英管中に封入 (1粒ずつ,
 実体顕微鏡下, ピンセット)
 |
 中性子照射 ($1 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$,
 $> 50 \text{ hr}$; JRR-3M, HR-1/2)
 |
 Al板の穴の中央に試料のみを
 セロテープで挟み留め
 (実体顕微鏡下, ピンセット)
 |
 γ 線測定 (2~3回)
 (Fe, Ni, Co, Au, Ir, Os,
 REE, Sc 等)

図 3.3 微小宇宙物質試料の INAA の手順

そこで筆者等は試料を3 x 3 mm のポリエチレンフィルム中にヒートシールし、ポリエチレンフィルムごとγ線測定を行うことを考えた³⁾。3 x 3 mm のポリエチレン袋は目視できるので、迅速操作が可能になる。直径5 mm の穴のあいた Al 板の穴に試料をポリエチレンごとセロテープで固定する。Al 板の穴を Ge 検出器の中央に位置するようにしてγ線測定を行う。γ線測定のジオメトリーの調整も行いやすい。この場合、使用するポリエチレンフィルムの不純物(主に Al, Na)に注意する必要がある。表 3.5 にポリエチレンフィルム中の不純物として気送管照射で分析できた元素 (Al と Na のみ) の含有量を示した。試料 C は 6 種類のポリエチレンフィルムの中で最も薄手のもので重量が一番小さいのに、Al も Na も高濃度であった。試料 B は東

表 3.5 ポリエチレンフィルムの Al, Na 含有量

試料	Al ppm	Na ppm
A	11.0	13
◎ B	0.41	n.d.
C	588	50
D	550	43
E	0.77	n.d.
F	2.6	n.d.

海の大学開放研で使用しているポリエチレンフィルムで Al も少なく、Na は検出できなかった。試料 E は市販品で比較的厚手のポリエチレンシートであるが、かなり高純度である。当初薄手で少量なら不純物の影響を防げると考えたが逆であった。

気送管による INAA 終了後、ポリエチレンを取り除いて、合成石英管に 1 試料ずつ入れ、原子炉で再び長時間 (50~100hr) 中性子照射し、INAA を行う。中性子照射後、合成石英管から試料を取り出し、気送管照射のときと同様に Al 板の穴にセロテープで固定する。この操作では時々試料を見失うことがあるが、照射後であるので、サーベイメータでγ線を検知することにより、容易に発見できる。試料重量が 10 μg を切る場合、測定した重量値の精度に問題があるが、同一試料を EPMA 法 (重量不要) で分析し、両分析法で分析可能な Fe, Na 等の分析結果を対比して、試料重量と INAA の結果を補正することができる。このように図 3.3 に示した手順で 20 元素以上の分析が可能である。

微量試料の高精度 INAA では、試料と標準試料のジオメトリーをできるだけ近くすることが重要である。すなわち、粒状の標準試料が必要である。筆者等は

表 3.6 JB-1 ガラスの均一性

		A	B	C	D	Error (%)*
Wt	μg	1.3	1.7	14.1	15.1	
Al ₂ O ₃	%	30.6	7.81	18.5	(14.53)	6-17
FeO	%	8.01	8.29	8.16	(8.11)	1-2
Na ₂ O	%	2.78	2.66	2.79	(2.79)	0.3
K ₂ O	%	1.46	1.39	1.38	(1.42)	9
MnO	%	0.21	0.20	0.19	(0.16)	1-5
Cr	ppm	406	411	414	(414)	1-2
Rb	ppm	28	28	34	(41.2)	15-40
Ba	ppm	346	346	457	(490)	18-33
La	ppm	39.4	39.2	38.5	(38.8)	2-3
Ce	ppm	62.7	62.4	62.8	(63)	1-2
Nd	ppm	26	25	28	(27)	4-7
Sm	ppm	5.03	5.00	5.01	(5.02)	1-2
Eu	ppm	1.83	1.63	1.74	(1.59)	7-15
Yb	ppm	2.39	2.31	2.29	(2.4)	6-11
Lu	ppm	0.37	0.34	0.36	(0.37)	7-14
Sc	ppm	29.2	28.8	29.0	(28.9)	0.5-1
Hf	ppm	3.50	4.10	3.59	(3.4)	5-9
Th	ppm	9.3	9.0	9.15	(9.2)	2-4
U	ppm	1.51	1.29	1.41	(1.7)	14-40
Ta	ppm	3.01	3.53	3.75	(3.6)	11-23
Co	ppm	39.5	46.0	49.9	(39.1)	1-2

*Errors for INAA are due to counting statistics.

表 3.7 Canyon Diablo (隕鉄) の化学組成

	Tazawa & Fujii (1987)	Tazawa (未公表)	Vdovykin (1973)	Fukuoka/Tazawa (1996)
Wt (μg)	79.9	72.8		158.6
Fe %	86.6	98.6	92.3	90.3
Ni %	[7.25]	—	7.25	11.2
Co ppm	6500	125	4900	3990
Os ppm	—	—	3.60	4.7
Ir ppm	[2.10]	—	2.10	3.62
Au ppm	[1.26]	0.058	1.26	2.43
Cr ppm	—	937	—	—

希土類元素等の親石元素の標準試料として、岩石標準試料の JB-1 粉末から作製したガラスの微小片を用いている。表 3.6 に 1.3~15.1 μg の JB-1 ガラス 4 試料の INAA の結果を示した。試料 D を標準試料とした場合の結果で、JB-1 ガラスはこのような微量でも INAA の確度で要求される範囲内で均一である。

宇宙物質中の Ni, Os, Ir, Au といった親鉄元素の分析標準試料として、Allende 隕石の粉末が一般に利用されるが、粒状試料の標準試料としては、適当でない。隕鉄片はその組成が不均一 (表 3.7 参照) で分析結果の信頼性が大きな問題になる。そこで筆者等は合金の作製を試みた。この合金の均一性は INAA の分析確度と

同程度の 5% 以内にあり、INAA 標準試料として満足できる。JB-1 ガラスと合金を用いて深海底堆積物中から採取された球粒 6 個を図 3.3 の手順により INAA を行った。その結果を表 3.8 に示した。これら 6 球粒全てに Ir の存在が確認され、いずれも宇宙起源であることが証明された。

今後の問題点としては、ここで作製した合金中の Au, Ir の濃度が高すぎることで上げられる。γ線測定時の不感時間が大きすぎることで問題である。Ir, Au のより低い濃度の新しい親鉄元素用標準試料の作製が待たれる。さらにこわれやすい宇宙物質 (例えば非熔融の宇宙塵) の場合、長時間の中性子照射でもポリエチレンフィルム等で固定したままの照射が望ましい。すなわち、気送管照射後ポリエチレンフィルムに封入したまま、合成石英管に封入し、長時間の中性子照射の後もポリエチレンフィルムごとγ線測定が行えることが望ましい。この場合ポリエチレンフィルムの純度も長時間照射で分析される元素についても高純度である必要がある。残念ながらそのようなポリエチレンフィルムはまだ見つからない。できるだけ早くこれらの問題を解決したい。

表 3.8 INAA による深海底堆積物中球粒の化学組成

	Spherules in deep-sea sediments						JB-1 glass	Alloy	Error* (%)
	A	B	C	D	E	F			
Wt μg	90.7	152.1	18.9	8.9	12.1	17.1	31.5	39.8	
Al %	0.705	0.25	0.034	0.46	0.29	0.64	=8.07	—	1-12
Fe ¹⁾ %	9.84	66.0	67.6	20.1	67.0	25.0	=6.30	—	1-1.5
Mg %	22.9	—	—	20.3	—	23.5	=4.67	—	3-13
Mn %	0.326	—	0.15	0.10	—	0.18	=0.116	—	2-10
Cr %	0.180	0.122	0.202	0.202	0.0052	0.197	=0.0414	—	1-9
V ppm	77	55	96	89	15	96	=207	—	3-50
Sc ppm	6.61	1.98	—	4.91	1.77	6.15	=28.9	—	1-5
Co ppm	27.5	1810	1820	484	2360	257	=39.1	23.8	2-13
Ni %	0.05	5.16	4.50	1.27	1.59	0.38	—	=82.6	3-40
Os ppm	0.30	1.1	—	1.9	—	—	—	=52,000	10-50
Ir ppm	0.017	3.97	2.34	0.51	0.41	0.032	—	=1,920	1-28
Au ppm	0.010	—	—	0.42	—	—	—	=7,410	2-20

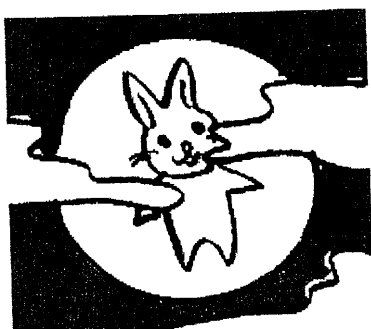
* Errors for INAA are due to counting statistics.

1) Total iron as Fe.

参考文献

- 1) 日本アイソトープ協会 (1979) 放射化分析による環境調査—微量・多元素・同時分析の手法—, 199p, 日本アイソトープ協会.
- 2) 福岡孝昭 (1993) 機器中性子放射化分析法 (INAA). 日本第四紀学会編「第四紀試料分析法 2—研究対象別分析法」 199-218, 東京大学出版会.
- 3) Fukuoka, T. and Tazawa, Y. (1996) Instrumental neutron activation analysis for μ g-size of cosmic spherules (abstract). Antarctic Meteorites XXI, 33-34.

(立正大学地球環境科学部、福岡孝昭)



4. 地球外物質の放射化分析

4.1 地球外物質の元素分析の特徴

地球外物質を分類すると、人が地球外から能動的に得る試料と地球上で受動的に得る試料に大別できる。地球外物質の代表として隕石があるが、隕石は地球上で偶然得た試料で、後者の例である。今から 30 年前にアメリカのアポロ宇宙船が月から試料を地球に持ち帰ったが、この月試料は人が能動的に地球外から地球に持ち帰った代表的な地球外物質であり、同じように能動的に手にした試料として、地球の成層圏にロケットを飛ばして捕獲した宇宙塵がある。宇宙塵の中には、南極大陸上の氷中や深海底堆積物から見いだされるものもあり、このようなものは隕石同様、受動的に手にする地球外物質である。20 世紀から 21 世紀は宇宙探査の時代で、日本、アメリカ、ヨーロッパ連合から、次々と宇宙探査機が地球外目指して飛び立つ予定である。その中には、観測ばかりでなく、物質の捕獲と、地球への回収を目指す計画もある。このような情勢を考えると、今後、人が能動的に手に入れる地球外物質が相対的に増えていく傾向にあるといえよう。

地球外物質を分析対象としたとき、一般に次のような制約や要求のもとに元素分析が行われる：

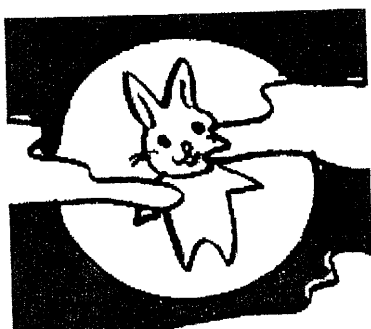
- (1) 全体の試料の量が限られているために、できる限り少量の試料で分析したい。
- (2) できるだけ多くの元素について定量値が欲しい。
- (3) できるだけ精度と確度の高い分析値を得たい。

(2)と(3)はどのような試料を分析対象としても、望まれることである。しかし分析値の精度や確度を犠牲にしてでも、なるべく多くの試料を分析して、その平均値に意味を持たせる場合や、定量値の桁が正しければ意味のある議論ができ

参考文献

- 1) 日本アイソトープ協会 (1979) 放射化分析による環境調査—微量・多元素・同時分析の手法—, 199p, 日本アイソトープ協会.
- 2) 福岡孝昭 (1993) 機器中性子放射化分析法 (INAA). 日本第四紀学会編「第四紀試料分析法 2—研究対象別分析法」 199-218, 東京大学出版会.
- 3) Fukuoka, T. and Tazawa, Y. (1996) Instrumental neutron activation analysis for μ g-size of cosmic spherules (abstract). Antarctic Meteorites XXI, 33-34.

(立正大学地球環境科学部、福岡孝昭)



4. 地球外物質の放射化分析

4.1 地球外物質の元素分析の特徴

地球外物質を分類すると、人が地球外から能動的に得る試料と地球上で受動的に得る試料に大別できる。地球外物質の代表として隕石があるが、隕石は地球上で偶然得た試料で、後者の例である。今から 30 年前にアメリカのアポロ宇宙船が月から試料を地球に持ち帰ったが、この月試料は人が能動的に地球外から地球に持ち帰った代表的な地球外物質であり、同じように能動的に手にした試料として、地球の成層圏にロケットを飛ばして捕獲した宇宙塵がある。宇宙塵の中には、南極大陸上の氷中や深海底堆積物から見いだされるものもあり、このようなものは隕石同様、受動的に手にする地球外物質である。20 世紀から 21 世紀は宇宙探査の時代で、日本、アメリカ、ヨーロッパ連合から、次々と宇宙探査機が地球外目指して飛び立つ予定である。その中には、観測ばかりでなく、物質の捕獲と、地球への回収を目指す計画もある。このような情勢を考えると、今後、人が能動的に手に入れる地球外物質が相対的に増えていく傾向にあるといえよう。

地球外物質を分析対象としたとき、一般に次のような制約や要求のもとに元素分析が行われる：

- (1) 全体の試料の量が限られているために、できる限り少量の試料で分析したい。
- (2) できるだけ多くの元素について定量値が欲しい。
- (3) できるだけ精度と確度の高い分析値を得たい。

(2)と(3)はどのような試料を分析対象としても、望まれることである。しかし分析値の精度や確度を犠牲にしてでも、なるべく多くの試料を分析して、その平均値に意味を持たせる場合や、定量値の桁が正しければ意味のある議論ができ

る場合もあるわけで、そのような場合に精度や確度にこだわることはあまり意味を持たない。誤解を恐れないで言えば、どちらかと言えば地質学的試料の分析ではこのような方針で元素分析することも行われる。これに対して、宇宙化学的試料の場合には、データの数には多くな望めなくても、あるいは望めない代わりに、できるだけ精度、確度の高いデータを得ることを目的とすることが多い。放射化分析法は、この「できるだけ少量の試料でできるだけ多くの元素について、できるだけ質の高いデータを得る」という要求に最も良く答えてくれる分析法であり、その意味で放射化分析は地球外物質の元素分析に最も適した分析法であるといえる¹⁾。

放射化分析法を用いて地球外物質を分析する場合、他の試料、例えば地質学的試料を分析する場合と殊更異なる点はあまりない。あえて指摘するならば：

- (1) きわめて微小な試料の分析が必要となること。
- (2) 同じ試料を繰り返し分析して、なるべく多くの元素の含有量を求めようとする事。
- (3) 繰り返し分析が難しい試料の分析を行うこと。

であろうか。ここでは、(2)と(3)について具体例を示しながら簡単に解説する。

4.2 同一試料を用いた多元素定量法

地球外物質に限らず分析に利用できる量が少量である場合には、同一試料を使っていくつかの違う分析法を適用すれば、一つの分析法によって得られる元素組成の情報よりも多くの情報が得られる。分析法が試料の”化学的”破壊(溶液化やフラックスを加えて行う溶融など)を伴う場合には複数の分析法を組み合わせることは不可能であるが、いわゆる非破壊分析法の場合には可能である。放射化分析のうち非破壊の放射化分析法を組み合わせれば、同一試料を繰り返し利用することができる。

表 4.1 はコンドライト質隕石(地球への落下頻度の最も高い隕石で、基質の中に丸い粒状のコンドルールを含む。球粒隕石とも呼ばれる。)を、異なる放射化分析法を組み合わせる例である。初めに即発 γ 線分析(PGA)により、ケイ素を含む主成分元素やホウ素、塩素等の微量元素組成を求める。試料の量により、冷中性子か熱中性子かを使い分ける必要があるが、100 mg 以下の場合では冷中性子を利用の方が感度の点で有利である。適当な期間冷却してから、試料を中性子放射化分析用に調製する。50-100 mg 程度の試料の場合、機器中性子放射化分析(INAA)には立教大学原子力研究所にある TRIGA-II 原子炉程度の炉が使い勝手が良く、表

Table 4.1 Elements determined by different activation methods applicable to extraterrestrial materials

Method ^a	Irradiation time	Elements determined
PGA (cold neutron)	5000-10000 s	B, Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni
INAA (1.5×10^{12} n/cm ² s)	100 s	Na, Mg, Al, Ca, V, Mn
	30 min	K, Ga
IPAA ($E_{max} = 30$ MeV)	6 h	Na, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, La, Sm, Eu, Yb, Os, Ir, Au
	30 min	Mg, Si, Cl, K, Ca, Ti, Sc, Cr, Fe, Ni, Sr
	6 h	Na, Mg, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Rb, Y, Zr, Ce

^aFacilities are following;

PGA: JRR-3M, JAERI.

INAA: TRIGA-II at Institute for Atomic Energy, Rikkyo Univ.

IPAA: Laboratory for Nuclear Study, Tohoku Univ.

4.1 では同炉を利用したときの条件を挙げた。しかし立教炉は本年度で共同利用が終了し、数年で廃炉になる予定なので、この条件は新しい炉で検討されなければならない。TRIGA 程度の出力の炉では、気送管による 100 秒照射、F リング孔による 30 分、及び 6 時間照射を繰り返して行う。100 秒、30 分の照射では、照射後適当時間冷却し、それぞれ 1 度の γ 線測定を行う。一方、6 時間照射では冷却時間を 1 週間、10 日、1 ヶ月と変えて、3 度の測定を繰り返して行う。測定には高純度ゲルマニウム半導体検出器を用いるが、高エネルギー用の測定器（通常 HP-Ge と称するもの）の他、低エネルギー光子測定器（いわゆる LEPS）を適宜利用する。一連の測定が終了したら、機器光量子放射化分析（IPAA）用に試料の準備を行う。中性子放射化後の試料は放射性物質として取り扱う必要があるため、しかるべき施設で試料の詰め替え作業を行う。INAA ではポリエチレン製の袋やカプセルを用いて照射するが、IPAA ではある程度試料が加熱されるので、アルミニウム箔に包み替える必要がある。IPAA は東北大学理学部原子核理学実験施設の電子線加速器を利用して行った。放射化には、30 MeV で加速された電子を白金コンバーターで光子（ γ 線）に変え、この γ 線を利用する。照射は 30 分と 6 時間の 2 度行い、30 分照射の場合には照射後すぐに、6 時間照射の場合には、試料を大学に持ち帰って照射後数日冷却した後に測定を開始する。この場合も冷却期間を変えて、数度繰り返し測定する。

表 1 には、それぞれの分析でどのような元素が測定可能かを示した。非破壊分析であるので共存する元素によって定量目的元素の定量下限値が異なるが、表 1 で示した元素は、オーディナリコンドライト（コンドライト質隕石グループの 1 サブグループ。グループ中で最も個数が多い。）に対する結果である。INAA と IPAA の順番を逆に、IPAA-INAA の順番で分析すること

も検討したが、この場合、ニッケルの定量に問題が生じる。ニッケルはコンドライト隕石中で準主成分元素で、宇宙化学的考察をする場合重要な元素の 1 つである。ニッケルは INAA で比較的感度良く分析できるが、このとき用いる核反応は $^{58}\text{Ni} (n, p) ^{58}\text{Co}$ で、測定には ^{58}Co の 810 keV の γ 線を用いる。IPAA においてはニッケルは $^{58}\text{Ni} (\gamma, n)$ 反応で生成する ^{57}Ni の γ 線 (1378 keV) を測定して定量することができる。しかしその半減期は 35.6 時間で、測定上あまり分が良くなく、INAA で ^{58}Co を測定するのと比べると、感度が落ちる。IPAA を初めに行うと、 ^{58}Co は $^{59}\text{Co} (\gamma, n)$ 反応で生じ、その半減期が 70 日と長いために、次に行う INAA での測定時にもほとんど壊変せずに残り、 ^{58}Co を用いるニッケルの定量は事実上で不可能になる。INAA を行う前に IPAA で生じた放射能を測定し、その寄与分を補正すれば原理的にはそれぞれの照射で独立に定量を行うことができるが、日常分析としては非現実的である。

PGA, INAA, IPAA のどれか一つで分析できる元素と、いくつかの分析法で重複して分析できる元素がある。コンドライト質隕石 50-100 mg を用いて PGA-INAA-IPAA の一連の非破壊分析操作を行うと、表 1 から、少なくともどれか一つの分析法で定量できる元素は 33 元素となる。すべての分析を通して行うと、マシンタイムの制約を考えなくても、最低 2.5 ヶ月を要する。実際にはこれよりも長くかかるであろうことを考えると、この分析操作はすぐにデータを得たい場合には不向きである。時間が経っても、それ相応の信頼性の高いデータが欲しい場合に適用すべきものであり、例えば、近い将来、惑星間空間で地球外物質を捕獲し、地球に回収される様な場合の地球外物質の分析には最適な操作方法であると確信する。

一連の非破壊放射化分析で分析した試料は残留放射能を持つために、一般の実験室に持ち出

して次の実験に利用することは（少なくとも日本では）難しい。しかし、放射性同位体を取り扱う実験室内で実験する場合には再利用が可能である。例えば、顕微鏡を用いた岩石・鉱物学的観察、蛍光エックス線を用いた主成分元素分析、ICP-AESによる微量元素分析等を行うことができる。また、再度中性子で照射し、照射後、定量目的元素から生成した放射性核種を放射化学的に分離・精製する、放射化学的中性子放射化分析（RNAA）を実施することも可能である。この場合、INAAで生成した放射性核種の残りが、RNAAの為に照射した時生成する放射性核種の量よりも桁違いに（2桁以上）少なければINAAによる寄与分は無視できる。

4.3 繰り返し分析が難しい試料の分析

「繰り返し分析が難しい」という表現は曖昧であるが、分析に利用できる試料量が限られているために、繰り返し分析できないということであり、地球外物質に限る制約ではない。しかし、本来、信頼性の高い（すなわち、確度の高い）分析値を求めるには、分析を繰り返し、統計的な処理をして求めることが分析化学では一般的な手続きであるが、試料の量が限られる場合にはそのような取り扱いはできない。その場合の次善の策として、分析回数を減らしても（極端な場合、一度の分析でも）ある程度の確度が保証される手法を用いて分析値を求めようとする。地球外物質を放射化分析法を用いて分析することは、このような場合に相当する。この際に用いられる放射化分析法としては、非破壊分析でもよく、上で述べたような非破壊放射化分析の組み合わせでも良い。しかし、非破壊の放射化分析では物理的に試料の損失はないが、定量できる元素はその組成に依存する。従って、ある特定の、注目する元素の分析値が欲しくても、必ずしも定量値が得られるとは限らない。そのような場合には、RNAA法を用いざるを得な

いが、RNAAは破壊法であるので、同じ試料を再度分析することはできない。

RNAAは放射化分析の歴史の中では長い歴史を持ち、ゲルマニウム（Ge）半導体検出器と多チャンネル波高分析装置（MCA）が普及した1970年代にINAAが広く実施されるようになるまでは、事実上、どのような放射化分析でも測定核種を放射化学的に分離し、精製しなければならなかった。検出器のエネルギー分解能が悪く、また、チャンネル数が少ない（あるいは単一チャンネル）測定器で計測する必要上、厳しい分離精製操作が要求されていたわけで、Ge半導体検出器＋MCAを併用する昨今のRNAA（いわば第二世代のRNAAと呼べるかも知れない）はその点、随分楽になった。このようにRNAAは長い歴史を持つことから、元素ごとの放射化学操作についても多くの蓄積があり、今我々がRNAAを行う場合非常に参考になるし、又参考にすべきである。

RNAAはICP-MSと比較されることが良くある。ICP-MSは確かに高い分析感度を持ち、分析値を得るのにRNAAと比べると桁違いに短い時間で済む。レーザーアブレーション法により、固体試料を直接元素分析する手法も開発されているが、精密な分析をすることは原理上、難しい。従って、確度の高い分析値を得るためには固体試料を溶液化して測定する。一般には溶液化した後、特定の元素を分離することを行わないで試料溶液をそのままアルゴンガスと共にプラズマトーチ内に導入し、試料中の元素をイオン化する。従って、汚染や損失など、定量値に誤差を与える要因は少ない。しかし、試料の溶解に伴う誤差や、溶解が十分に行われないことによる誤差等が伴い、又測定時にはマトリックス効果（干渉）があり、内標準元素を用いても、本当に精度と確度の高い値を求めるとなると大変な努力を要する。また、定量値が検出下限に近い場合、一度の分析ではどうしても不安になり、繰り返し分析して、再現性を確かめることになるので、

そのような対応ができない試料の場合には自信を持って分析値を公表するには大変な勇気がいる。

地球外物質は概ね固体物質であり、このような試料中の特定の微量元素を分析する場合、RNAA は ICP-MS に比べると、遙かに余裕を持って行える。これは、中性子照射後の化学操作開始に先立って、定量目的元素の一定量を担体としてくわえ、微量元素の定量の場合でも以後の放射化学的分離操作においてマクロ量の元素として取り扱えるからである。この化学分離中、担体に加えた元素量に比べて無視できる量（例えば 1%以下）であれば定量目的元素の汚染があっても無視でき、また化学収率が極端に悪くても収率が正しく求まり、かつ目的元素に由来する放射性核種の放射能が positive に計れば、正確な定量値を得ることができる。計画通りに化学分離操作が機能せず、最終フラクションに目的核種が回収されなくても、担体を加えてあるために、後から追跡することが可能である。そのためには、各化学操作で分離除去するフラクションもすべての実験が終了して定量値が求まるまでは保存しておくことが必要である。また、初めに複数元素の担体を加えておけば、化学操作を工夫して各元素に分けて、それぞれの元素ごとに分離することによって複数の元素を定量することができる。RNAA で行う化学操作は、前述の通り、化学分離後の γ 線測定の際に高エネルギー分解能 Ge 半導体検出器と MCA を利用するようになり、放射化学的純度の高い分離を必ずしも必要としなくなった。当然のことながら、放射性不純物が多いと目的核種の出す γ 線の測定に対して S/N 比が低くなり、定量下限値が高くなるので、ある程度きれいな分離はデータの質を上げるためには必要であるが、致命的ということはないの、この点も気が楽である。

以下に、RNAA の特徴を生かした分析例を紹介する。これは、石鉄隕石の 1 グループであるパ

ラサイト隕石の珪酸塩に含まれる希土類元素を定量した例である。パラサイト隕石は鉄ニッケル合金と橄欖石を主成分鉱物相とする隕石で、その形態から、隕石の母天体の中心核（コア）とそのまわりを囲むマンツルの境界部分で形成されたものであろうと考えられてきた。橄欖石中の希土類元素を測定した例はこれまでいくつか報告されているが、それらのデータ間に整合性が見られなかった。初期のデータは RNAA で得られたもので、コンドライト隕石レベルの希土類元素含有量が含まれていると報告された²⁾。その後、質量分析計による同位体希釈分析（MS-ID）で測定したところ、放射化分析による値よりもかなり低い濃度の希土類元素が測定された³⁾。この違いは測定法の違いと言うよりも、むしろ試料の処理の問題に帰された。即ち、パラサイト隕石は落下後、かなりの年月が経過して見つかることが多く、その間、地球上で風化を受けており、その影響を分析前にどのくらい除いたかという問題である。地球表層の岩石や土壌は、コンドライト隕石に比べて桁違いに高い希土類元素含有量をもつので、隕石が風化を受けている間に周りの物質から希土類元素の汚染を受けることは十分考えられる。MS-ID 法で測定した値は、橄欖石試料を酸で処理して、地球に落下後に表面に付着した部分を溶出除去した後で測定したものとされる。MS-ID 法で得られた定量値をコンドライト隕石中の希土類元素濃度で規格化した希土類元素存在度パターンは、軽希土と重希土に富み、中希土に欠乏した「V 字型」パターンを示した。その後、この「V 字型」パターンを室内実験によって再現する試みが行われ、それに成功したと報告された⁴⁾。しかし、この「V 字型」パターンを単一鉱物、橄欖石の結晶構造から説明することは非常に無理があるように考えられた。橄欖石が晶出するもとの物質（液相）が分化していれば可能かも知れないが、初めの物質としてコンドライトに似た組成の物質

を考えるならば、ほとんど不可能だと思われるからである。初めに分化しているとした場合も、特異な分化を想定しなければならず、これも現実的には考えにくい。

実験は以下の様に行われた。パラサイトから橄欖石を分離し、酸で表面を充分エッチングし、できる限り表面に付着している可能性の強い汚染を除去した。試料を高純度石英管に封入し、日本原子力研究所3号炉(JRR-3M)で20時間中

性子照射した。比較標準試料には、希土類元素の試薬から慎重に調製した混合溶液を用い、約50 mlを超高純度酸化マグネシウムを10 mg程入れた高純度石英管にとり、乾固、封入して作成した。また、モニター試料として地質調査所の標準岩石試料 JP-1 (橄欖岩) と米国スミソニアン博物館で作成された Allende 隕石粉末試料を一定量用い、橄欖石同様、石英管に封入した。照射後、約4日後に希土類元素の放射化学分離を行った。分離操作を図4.1に示す。簡単に説明すると、一定量の希土類元素の担体と共に坩堝中でアルカリ熔融し、水酸化物を水で digest して、上澄みと分離した。希土類元素を含む水酸化物沈殿を塩酸で溶解し、弱酸性にしてフッ化水素を加えて希土類元素をフッ化物沈殿とし、溶液と分離した。希土類元素のフッ化物沈殿を硼酸+硝酸で溶解し、再度希土類元素を水酸化物で沈殿させ、臭化水素酸で溶解して、陽イオン樹脂を充填したイオン交換カラムに通した。このイオン交換分離では希土類元素は徐々に溶解し、スカンジウムはカラムに吸着する。溶離液から希土類元素を水酸化物として回収し、再度フッ化物として沈殿させた後、濾紙上に捕集し、 γ 線測定を行った。隕石、岩石試料の化学操作が終了してから比較標準試料の操作を行った。石英管を割り、試料に加えた量と同量の担体をとったビーカー中にいれ、酸を加えてホットプレート上で数時間加熱する。石英管から希土類元素に由来する放射能がなくなるまで洗浄し、溶液からフッ化物沈殿を生成させ、隕石等の試料と同様の形状になるように調製した。 γ 線測定が終了してから、試料を立教大学原子炉を用いて再放射化し、化学収率を求めた。

上記の実験で得られた結果を図4.2、4.3に示す。図4.2はJP-1の結果であるが、文献値をあわせて示した。文献値のうち Ebihara et al.⁵⁾の値はRNAAによる定量値であり、GSJの値は地質調査所から公表されている compiled values

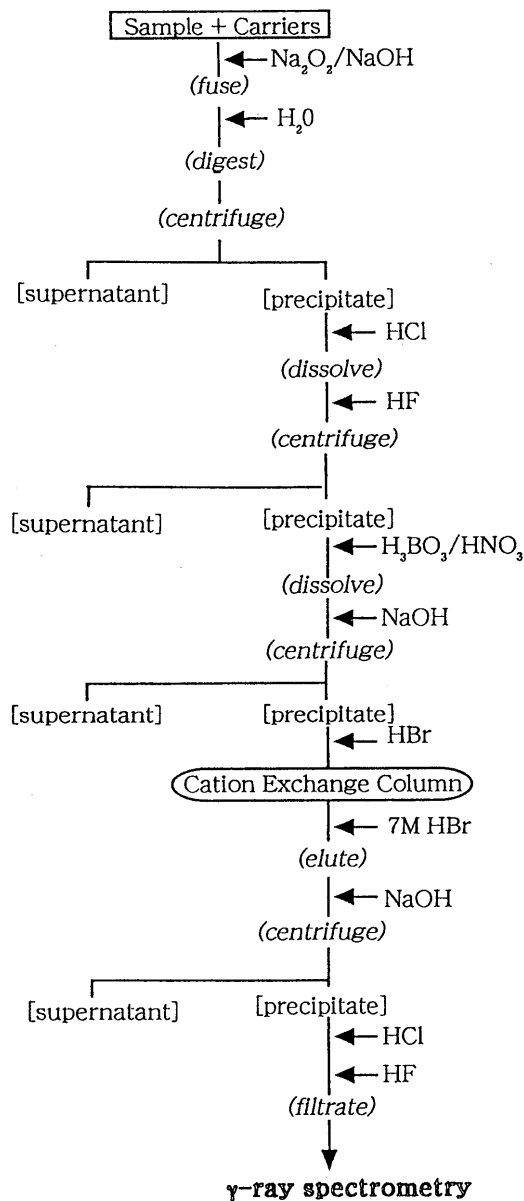


Fig. 4.1 Separation scheme of REE in RNAA.

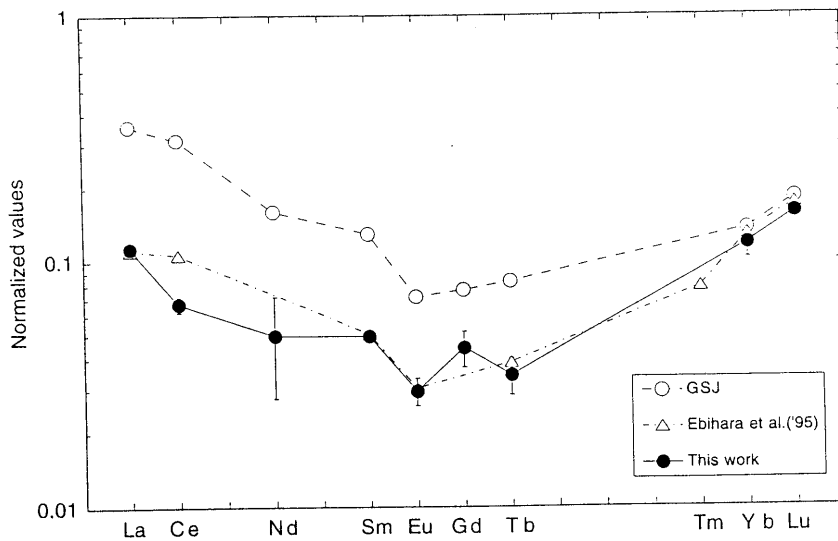


Fig. 4.2 Chondrite-normalized REE abundance patterns for JP-1, a GSJ standard rock (peridotite).

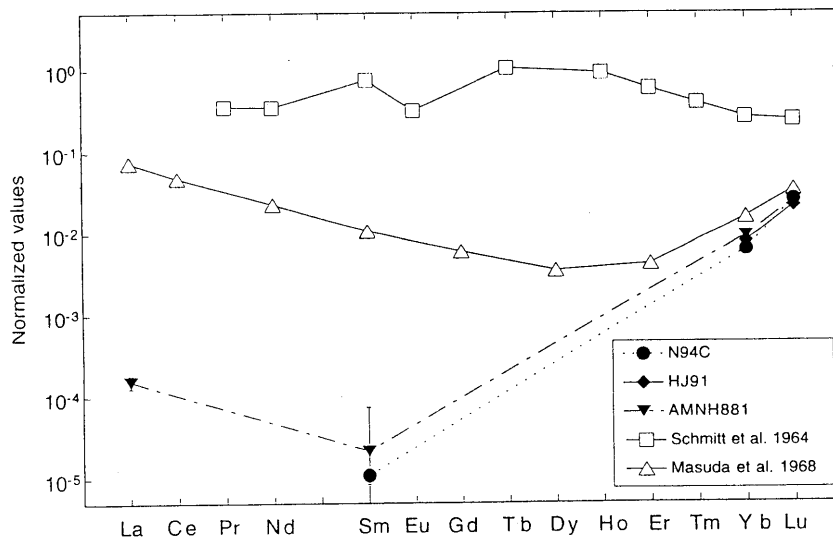


Fig. 4.3 Chondrite-normalized REE abundance patterns for olivine in Brenham pallasite.

である。今回のデータは RNAA による文献値と非常に良い一致を示すが、GSJ のデータとは不整合である。重希土 (Yb, Lu) の値の一致は良いが、軽希土では系統的に RNAA の値に比べて高い。コンドライトレベルの 10 分の 1 の濃度の希土類元素を、例えば ICP-MS や MS-ID で確度の高い測定値を得るのはかなり難しい。軽希土に乏しい試料をこれらの分析法で測定しようとする時、地

表上の物質が軽希土に富んでおり、含有量も高いことから、ほんのわずかな汚染によっても高い定量値が得られる。GSJ の compiled values の軽希土から中希土の値はこのような問題を内包しているものと危惧される。compiled values が妥当な値を与えるのは、真の値を挟んで両側に測定値が分布する場合であって、何らかのバイアスがかかって一方の側にシフトしている場

合には決して妥当な値を与えない。

図 4.3 に今回得られた Brenham パラサイト隕石中の橄欖石の希土類元素存在度パターンを示す。ここでは Brenham の異なる部分から分離した 3 種類の橄欖石試料 (N94C, HJ91, AMNH881) を分析した。文献値も併せて示したが、Schmitt et al.²⁾ は RNAA による値、Masuda³⁾ は MS-ID による値である。今回得られた値はどの文献値とも異なる。重希土に関しては MS-ID の値とほとんど一致するが、軽希土の値は、一試料 (AMNH881) ではランタンの値が得られたが、残りの試料では上限値が得られたのみであった。サマリウムの定量値は 3 試料のうち、2 試料で求められたが、コンドライト中での含有量の 10^{-4} から 10^{-5} 倍と、極めて小さい値であり、ランタンの 1 試料の上限値も同程度であった。この結果から、これまでの文献値はいずれも地球上での汚染を受けた状態の試料を分析していたものであり、見かけの存在度パターンが求められたこと、Brenham 隕石の橄欖石の真の希土類元素存在度は、軽希土に乏しく、重希土に富むパターンをしていると考えられること、地球上での汚染を受けるにつれて相対的に軽希土の存在度が高くなる率が増し、結果として「V字型」パターンが生じること、が明らかとなった。恐らく室内実験で「V字型」パターンが再現したとするデータ⁴⁾ も、地殻型存在度パターンを持つ物質と一緒に計ってしまった結果生じた、いわば見かけのパターンであった可能性が高い。

今回 RNAA で得られた 3 つの存在度パターンのうち、恐らく試料 N94C が橄欖石本来のパターンを示しているのであろう。ランタンが上限値しか求められていないので、軽希土側のパターンの形状の詳細は不明であるが、重希土のルテチウムから中希土のサマリウムを結ぶ延長上に真のランタンのとるべきデータが位置するものと考えられる。直線で延長すると、コンドライト含有量に比べて 10^{-7} 程度になるが、この値を

正確に定量することはどのような分析法を利用してほとんど定量不可能であろう。この分析ではウランによる核分裂生成物の寄与は考慮していない。ウランの核分裂によっては軽希土核種が比較的高い収率で生じるが、ランタンの含有量の低さから考えると、ウランの含有量も非常に低いと思われる。図 4.3 の軽希土から重希土にかけて存在度が単調に増加する存在度パターンは、初めの組成がコンドライト隕石に近い希土類元素含有量をもつ物質から橄欖石が平衡晶出したときに予想されるパターン⁶⁾ と整合する。しかし、この橄欖石が鉄ニッケル相と平衡にあったかどうかはこの存在度パターンからはわからない。橄欖石と鉄ニッケル相の形状から、コア-マントル境界相で静的に 2 層が存在した状態を反映したものと、動的に（あるいは機械的に）これら 2 層が共存した状況を引きずっているものの 2 種類あると考えられる。後者は、前者の静的な混合物が再度変成等による加熱を受け、比較的早く冷却したものであろう。あるいは、鉄ニッケル相と橄欖石相が機械的に混じり合ったのかも知れない。このような加熱や混合を引き起こす要因は隕石母天体同志の衝突に求められよう。いずれにせよ、パラサイトの橄欖石はコンドライト隕石の類似の希土類元素存在度を持つ母天体のかなり深いところで平衡に近い条件で晶出したものであることは間違いないと思われる。今後、橄欖石中の白金族元素を精密に分析して、金属と橄欖石中のこれら元素の分配係数を比べることにより、金属相と珪酸塩相がどの程度平衡状態にあったのか、またそのときの酸化還元状態はどうであったかが議論できる見込みであり、そのような方向の実験を継続中である。

参考文献

- 1) 海老原充 (1998) 中性子放射化分析：最適な宇宙物質元素分析法。遊星人 (日本惑星科学

会誌) 7、18-28 ; 海老原充 (1999) 放射化分析は地球外物質の分析にどのくらい有効か? 鉱物学雑誌 (印刷中) .

2) Schumitt, R. A., Smith, R. H. and Olehy, D. A. (1964) Rare-earth, yttrium and scandium abundances in meteoritic and terrestrial matter-II. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 67-86.

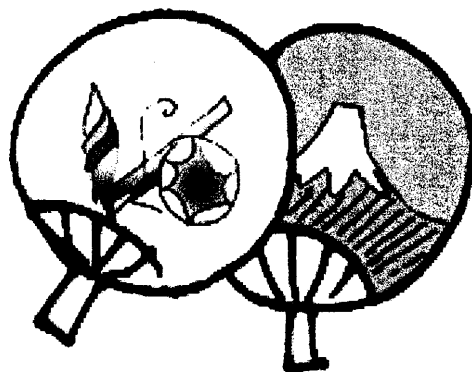
3) Masuda, A. (1968) Lanthanide concentrations in the olivine phase of the Brenham pallasite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 59-62.

4) Saito, T., Shimizu, H. and Masuda, A. (1998) Experimental study of major and trace element partitioning among olivine, metallic phase and silicate melt using chondrite as starting material: Implication for V-shapes REE patterns of the pallasite meteorites. *Geochem. J.* 32, 159-182.

5) Ebihara, M., Kimura, S. and Akaiwa, H. (1995) Radiochemical neutron activation analysis of trace lanthanoids in geological and cosmochemical samples. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 351, 514-520.

6) McKay, G. A. (1986) Crystal/liquid partitioning of REE in basaltic system: Extreme fractionation of REE in olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 69-79.

(東京都立大学大学院理学研究科 海老原充)



研究紹介

堆積物中の砒素の定量について---中性子放射化分析と他の分析方法との比較

北海道大学・大学院地球環境科学研究科

豊田和弘・篠塚良嗣

1. ヒ素の分析を始めた理由

琵琶湖の表層堆積物の化学分析は地質調査所や京都大学の研究者により昔から行われており、中でも堆積物中の砒素含有量と試料採取地点の水深との間に相関関係が有ることが知られておりました。また、琵琶湖中央部の湖底には 250m の粘土層が切れ目無く堆積していることが 1982-83 年のボーリング調査でわかり、ボーリングコア試料中の砒素含有量が過去 4 3 万年間の水深の変化を保存している可能性が考えられ、我々はこれまで大量の数の琵琶湖の堆積物試料について砒素の定量を目的に立教原研で放射化分析を行ってきました [1]。仮に 250m ボーリングコアを 5cm 間隔に分割して (約百年分) で測定したとすると、約五千個の試料中の砒素を精度良く定量する必要があります。ということで、多数の堆積物試料中の砒素を精度良く測る手法として、立教原研での放射化分析共同利用施設を過去 6 年間ずいぶん活用させていただきました。ただし、豊田は 3 年半前に東大から北大に転出したために地理的に立教原研で頻繁に測定できなくなり、又、砒素-76 の半減期は約 26 時間と短いため北大に運搬して測定するのも困難であるため、水素化物生成 ICP 発光分析法についても篠塚が修士論文の一部として検討しておりました。

そうしておりますと、平成 9 年にはバングラデシュでの地下水の砒素汚染が報じられ、平成 10 年 7 月には和歌山の亜ヒ酸中毒事件が発生して、砒素の分析手法が大きく社会的注目をあびて、今回「砒素の放射化分析」特集が企画される事になったのだと思います。ここでは堆積物中の砒素の分析法としての中性子放射化分析の有効性と他の分析方法との比較について、これまで分析を行ってきた感触についてまとめてみました。

2. 蛍光 X 線分析法と ICP 質量分析法について

衛生試験法ではヒ素の分析法はジエチルジチオカルバミン酸銀による比色定量法と水素化物原子吸光光度法が定められているそうです [2]。ヒ素の分析法としては他に注目されている測定法は中性子放射化分析と ICP 発光分析法以外に、蛍光 X 線分析法と ICP 質量分析法があります。蛍光 X 線分析法はルーチンに大量の堆積物試料を分析できる利点があり、非破壊分析法あることから分解操作によるデータの誤差が無いという点がよいのですが、また感度に問題があります。琵琶湖の各地点から採取された多数の同じ堆積物試料について蛍光 X 線分析と放射化分析を併用した報告書 [3] をみると、10ppm 以上の試料のヒ素含有量のデータについてはかなり一致しているのですが、10ppm 未満のデータについては二つの測定法の間でデータが 2 3 倍食い違う事も少なくありません。既に発行されている標準試料のデータ [4] を見ると、有機物の多い土壌や湖底堆積物などではヒ素含有量は 10 100ppm も有りますが、通常の土壌は 1 10ppm の範囲なので、土壌試料の分析法としては感度不足といえます。近年の測定装置の進歩から、蛍光 X 線分析法でも主成分元素からの干渉の補正を正確に行えば ppm オーダーのヒ素をはじめ微量元素の定量は可能ではありますが、そのためには測定試料と類似のマトリックス組成と正確な推奨値とを持った標準試料が複数必要です。火成岩とは異なり堆積物試料は主成分組成の変化の範囲が大変広いので、堆積物中の ppm オーダーのヒ素を正確に測定できるだけの多様な標準試料をそろえるのは困難です。

次に、原子吸光光度法や ICP 発光分析法、及び ICP 質量分析法では測定前には堆積物試料を溶

液化する必要があり、仮に試料 200mg を分解して粘度が問題とならない 50ml の試料溶液にした場合、ヒ素含有量が 1 ppm の試料を定量するためには、測定溶液中のいわゆる定量限界（バックグラウンドの標準偏差の 10 倍）が 40 ppb 以下であることが最低条件になります。さらに数%の精度でルーチン的に測定するには、測定溶液中のヒ素の定量限界はできれば 10ppb 未満であることが望ましいわけです。水素化物発生装置を使用して試料中のヒ素の発光源への導入効率をあげれば、原子吸光度法や ICP 発光分析法における測定溶液中のヒ素の定量限界を共に ppb オーダーにすることは十分に可能です。一方、ICP 質量分析法はさらに数桁高感度で、例えばセイコー電子株式会社製 SPQ8000 での測定溶液中のヒ素の検出限界は数 ppq なので、2.5ppt の血液中のヒ素濃度も希釈して測定できると報告されております [5]。通常の人間の血液は 262ppt と報告されているようなので、血液中のヒ素を化学分離しなくても純水で希釈するだけで測定できるほど高感度であるといえます。

ただし、堆積物試料を対象とする場合、これらの分析法は試料を溶液化する過程でのヒ素の揮発や残渣中に残留する割合が問題になります。100%が溶液中に回収されたかどうかについて十分注意が必要ということです。

3. 放射化分析はカドミニウムカプセルの使用が有効

私たちは日本原研で試料の照射と測定を共にこなった経験はないので、これまで通常行っていた立教原研の F 孔で試料 50-100mg を標準試料と共に 6 時間照射した場合の測定について述べます。炭酸塩を主成分とした堆積物試料が対象の場合は、翌日にはマトリックスによる放射能強度が減少して測定が可能になると推測できますが、アルミノ珪酸塩を主成分とした堆積物試料の場合はナトリウムが酸化物形で通常 1-3%位は含まれているので、ナトリウム-24（半減期約 15 時間）の放射能が強くて、照射後測定前に数日間冷却期間を設定する必要があります。例えば、琵琶湖湖底堆積物から作成した

標準試料 Jlk-1 にはナトリウムが酸化物重量で約 1% 含まれており、ヒ素含有量は約 28ppm です。このような化学組成の琵琶湖コア試料を計数誤差 3% で放射化分析するためには、ポリエチレンカプセル内で各試料 100mg を照射後は約 4 日間冷却してから 1-2 日で 1 試料あたり約 1 時間測定する必要があります。砒素-76 の半減期は約 26 時間と短いためにその後は測定時間をさらに長くする必要があります、測定試料数が稼げなくなるのです。

豊田が立教原研の管理区域内の測定室で繰り返してこのように測定していると、戸村先生がカドミウムカプセルを使用するとよいと勧めて下さいました。戸村先生が測定された立教炉の特性のデータ [6] によると、ESR 孔では、ナトリウム-24 のカドミ比が約 29 なのに対してヒ素-76 のカドミ比が約 2.3 と記載されております。また立教原子炉の ESR 孔と F 孔の照射での金標準のカドミ比はそれぞれ約 2.5 と約 1.9 というので、熱中性子線と熱外中性子線との密度比の値、つまり中性子環境は似ているので、F 孔でもカドミウムカプセルを使用することにより堆積物試料中の砒素-76 の γ 線スペクトルは格段に測定しやすくなるはずということでした。ただしカドミウムカプセルに詰められる試料の量は容積的に限られるので、試料は 50mg ずつにして照射しました。これまでと同様に F 孔で 6 時間照射後、翌翌日の朝から測定を開始すると、約 3 日間 1 試料あたり約 30 分測定できるので、測定器を 2 台使用出来た場合には一回の出張で百数十試料の測定が可能になりました。これはカドミウムカプセルを使用しない時よりも 3 倍近く能率良く測定できる計算になります。この時痛感したことは、戸村先生のような専門家がこのように原子炉のような共同利用施設に在籍されており、共同利用研究者が気軽に相談できるような状態というのは大変有益であるという事です。

また、この時のヒ素の定量限界（バックグラウンドの標準偏差の 10 倍）は約 0.6ppm と計算されました。世界中のアルミノ珪酸塩を主成分とした土壌と堆積物の標準試料 28 個中のヒ素含有量 [4] を見ると、1-10ppm のものが 28 個中 11 個、10

100ppmが28個中14個、100ppm以上が28個中3個ということで、堆積物中のヒ素の分析感度としては十分であることが分かります。チャートや炭酸塩のような堆積物試料ではヒ素含有量は0.1～1ppmの事が多いのですが、マトリックスの放射能もそれだけ低いので、中性子照射条件を強くすれば定量には問題がないといえます。また我々の研究ではヒ素の含有量を精度よく出来れば約5%未満の誤差で測定することを目的としていたのですが、もっと粗い精度でよいのなら、さらに大量の数の試料を測定できるはずです。

次に、ヒ素-76から放出される560keVのエネルギーの γ 線スペクトルの両脇には、アンチモン-122（半減期2.8日）から放出された564keVの γ 線スペクトルと、臭素-82（半減期36時間）から放出される554keVが存在するので、ピーク強度を計算時におけるピーク分離による誤差を避けるためには、放射化した試料はできるだけ分解能のよい測定器で測る事が必要になります。なお、化学的性質が互いに似ているヒ素とアンチモンとの含有量比は試料のキャラクタリゼーションに有用なことがしばしばあります。標準試料JLk-1中のアンチモン含有量は約2ppmでヒ素よりも一桁濃度が低く、アンチモン-122のスペクトル強度も砒素-76のそれも比べて一桁近く弱くはありますが、アンチモン-122もカドミ比の値は約1.8（ただしESR孔で）と低いためカドミウムカプセルを使用すると感度がよく、測定時間を長くするとヒ素と同時に定量も可能です。琵琶湖の堆積物の場合には、アンチモン以外にヒ素と同時に定量可能な元素としてはランタン、サマリウム、ナトリウム、ウラン、臭素などがあげられます。

さらに放射化分析におけるヒ素と他元素とのガンマ線ピークの重なり合いの無いことを確認するために、JLk-1とSD0-1を含めた5つの標準試料について、ヒ素-76の4半減期分の期間について、同一試料について測定を繰り返しましたが、ピーク強度の減衰速度は半減期データのそれと5%以内の誤差で一致しており、他核種からの半減期の異なるガンマ線ピークはあったとしても無視できるほど微

弱なものといえます。

4. ICP分析法における溶液化処理での問題点

北大に移ってから堆積物中のヒ素の分析を目的とした科研費の申請を受理していただき、2年半前に卓上型ICP発光分析装置（セイコー工業株式会社SPS7700）を水素化物発生装置と共に研究室に設置しました。試料の分解時に過マンガン酸カリウムで揮発しやすい3価のヒ素を5価に酸化する方法[7]を用いて、収率を測定すると97～105%が得られました。標準試料については、ヒ素含有量0.4ppm

16ppmの8つの岩石試料とJLk-1について分析したところ、推奨値とよく一致した値が得られました。測定溶液中のヒ素の検出限界（バックグラウンドの標準偏差の3倍）は0.2ppbと計算され、この値は報文に記載された値[8]に匹敵するものです。試料200mgを分解して50mlの試料溶液にした場合、試料中の検出限界の含有量は50ppbとなり、一方、通常 of 土壌中のヒ素含有量は1ppm～10ppm以上なので、検出感度としては十分といえます。放射化分析と比較しても、感度がやや高いか、ほぼ同等の感度の分析法といえます。問題は試料の溶液化に要する時間と手間と設備です。試料の酸分解には分解操作時と分解に使用するテフロンビーカーの洗浄時に、酸排気のできるドラフトが必要不可欠なのですが、北大で私に割り当てられた実験室の面積が狭いために、設置できたドラフト内の面積も狭いため、同時に分解できる試料の数も限られました。テフロンビーカーの洗浄や乾燥も含めて1サイクルに3日かかるのに対して、同時に分解できる試料の数は2つの大型ホットプレートに乗る16個です。一方、ICP測定装置では溶液試料中のヒ素を測定するのに要する時間は1試料当たり数分間ですので、分解操作が著しい律速段階になっていることが理解できます。

そこで、試料の分解操作を早く大量に行うために、テフロン密閉容器を用いたマイクロ波加熱分解法について検討を始めました。まず、ヤマト科学株式会社に、ヤマト製Q15というマイクロ波加熱分解システムでのテスト分解を依頼しました。堆積物試料としてJLk-1とSD0-1（米国地質調査所発行の堆積

物標準試料で有機炭素が約 10%もある) 及び流紋岩から作成した岩石標準試料である JR-1 のこの 3 つの試料について、分解実験をしてもらい、残査を 5 C の濾紙で濾過した濾液についてヒ素を測定してみました。分解のために加える酸はフッ酸と塩酸及び硝酸で、加熱時間は約 45 60 分という条件で、また分解温度は 160 180 度と変化させたのですが、ヒ素の収率は 70 90%と低く、正確な定量操作には適さないと判断されました。始めはこの収率の低さはヒ素の散逸によるものと思ってましたが、1997 年 3 月 26 日に東京大学原子力研究総合センターで開催された放射化分析研究会の講演会で「砒素の放射化分析と ICP 発光分析との比較」という題で、篠塚が話したときに、神奈川県衛生研究所の高城さんからだったと記憶しておりますが、ヒ素は試料によっては残査中にかなり残留するというところをご教示いただきました。確かにこれらの試料の分解では沈殿物や有機物の未分解物が観察されてましたし、分解温度が高い方が収率がよいという結果が得られてました。また、堆積物試料の Jlk-1 と SD0-1 だけでなく岩石試料の JR-1 でも収率が低かったので、ヒ素は有機物残査だけでなく、未分解物又は沈殿物にも残留するということが示唆されました。ちなみに最近でも堆積物中のヒ素の挙動に関する論文 [例えば 9] では、試料の分解法としてはマイクロ波加熱分解を行い密閉系での分解をおこなったのでヒ素の散逸はない、と記載されておりますが、残査や沈殿物に関する記述はないのです。

その後、横浜国大から本専攻の修士課程に進学してきた院生(現在は八王子の環境管理センターに勤務)に、市販品の中ではもっとも耐圧性に優れたマイクロ波加熱分解システムである MLS-1200MEGA (Milestone 社製)を用いて検討してもらいました [10]。その結果、生体試料中の有機物よりも著しく重合しており難分解性である土壤中有機物を完全に分解するためには過塩素酸の添加が必要不可欠であること、及び沈殿物や肉眼で観察される残査をなくすためにはマイクロ波加熱操作以外にも乾固操作が必要であり、結局は通常の開放系での分解操作と同様に分解時間と且つドラフト設備が必要になることが分かってきました。ちなみに MLS-1200MEGA は価格が 300 万円台と高価な装置で、耐圧性があるため過塩素酸を添加してマイクロは加熱

することが可能ですが、他社の製品では添加はできないことになっております。

以上のことから、ICP分析法での前処理の速度を上げるためにマイクロ波加熱法を活用しようとすると、収率の点で問題があり、溶液化を完全にしようと処理過程を工夫すると結局は前処理速度は通常のオープン系での分解過程と変わらなくなることが分かってきました。結論としてはあまり手間をかけずに大量の数の堆積物試料中のヒ素を誤差 5%位の精度で確度良くバルク分析をおこなうには、放射化分析が一番楽であり、且つ着実である、というのが現在の我々の共通した結論です。特に所属機関での使用している実験室が狭い恵まれない研究者にとっては大変助かります。ということで、これまで札幌からもたびたび横須賀の立教原研施設に伺いまして、利用させていただいております。

引用文献

- [1] 豊田和弘、"琵琶湖湖底堆積物の化学分析と過去の気候変動"、東京大学アイソトープ総合センターニュース 25, No.3 (1994) 4-6.
- [2] 角田紀子、"ヒ素中毒と毒物鑑定"、ファルマシア 34 (1998) 1237-1241.
- [3] 国立公害研究所報告、"琵琶湖底泥中の元素に関する陸水学及び環境化学的研究"、75 (1985)
- [4] P.J.Potts, A.G.Tindle and P.C.Webb, Whittles, "Geochemical reference material compositions", (CRC Press, 1992).
- [5] T.Tanaka *et al*, "Determination of arsenic in blood and stomach contents by Inductively coupled plasma/mass spectrometry (ICP/MS)", Forensic Science International, 81 (1996) 43-50.
- [6] 戸村健児、"立教炉の特性-共鳴積分値と放射化分析への応用"、第 1 回立教大学原子力研究所講演会論文集、(1985) p.3-30.
- [7] S.Terashima, "Determination of arsenic in rocks, sediments and minerals by arsine generation and atomic absorption spectrometry", Analytica Chimica Acta, 86 (1976) 43-51.
- [8] 中原武利、"原子スペクトル分析における気相試料導入法の基礎的研究"、分析化学、4 (1992) 61-85.
- [9] D.E.Voigt, S.L.Brantley, and Remy J.-C. Hennet, "Chemical fixation of arsenic in contaminated soils", Applied Geochemistry, 11 (1996) 633-643.
- [10] 今井志保、"ICP分析法による多元素同時定量のための堆積物試料の完全溶解法の検討"、北海道大学・大学院地球環境科学研究科・修士論文 (1999) .

大型考古学試料の中性子即発 γ 線分析

東京都立大学大学院理学研究科
大浦 泰嗣, 末木 啓介, 中原 弘道

1. はじめに

中性子即発 γ 線分析(PGA)は、励起状態の中性子捕獲複合核が基底状態へ遷移する際に放出される即発 γ 線を利用する多元素同時分析法で、中性子捕獲核の壊変 γ 線を利用する一般的な中性子放射化分析(NAA)と異なり、中性子捕獲核が安定核の場合でも適用可能なため、NAAでは困難なH, B, N, Si, S, P, Cd, Gd等の分析が可能である。近年、中性子ガイド技術の発展により中性を原子炉外へビームとして取り出すことが可能となり、これを中性子源としたPGAが行われるようになった。このガイドビーム型PGA装置は、初期のPGA装置の欠点、特に低感度・高バックグラウンドを克服することができ、実用的な分析法として注目を集めるようになった[米澤95]。

ガイドビーム型PGA装置はその構造から二次な特徴が生じた。つまり、中性子束が小さいため、照射試料中の誘導放射能がごくわずかであること、また、原子炉内へ挿入する必要がないため、試料の大きさの制限が緩いことである。我々はこの特徴に特に注目し、PGAを大型試料(ここでの「大型」とは、ビームサイズより大きく、厚みのある不定形ということ)に適用するための内標準法を考案した[Sueki96]。そして、これを考古学試料の分析に応用し、産地推定に使用できるかどうか検討した。考古遺物はどんなものでもそのままの形で保存され、粉碎・粉末化することが嫌われるため、そのままの形で分析できる物理的非破壊分析法が好まれる(この点で、粉末試料を用いる化学的非破壊分析法であるINAAは望ましくない。)また、照射後も一定期間冷却すれば誘導放射能はほとんど無視でき、元の保管場所への返却が可能である。

誘導放射能がわずかであることが特徴の一つであるが、これは比放射能が小さいということであり、大型試料のようにある程度量があると全体の放射能、特に短半減期核種による放射能は無視できない。我々はこれを積極的に利用することにし、照射後試料の γ 線スペクトロメトリも行った(ここではこれを便宜上INAAと呼ぶ)。我々は、一回の中性子ビーム照射でPGAとINAAの両方行うこの方法を、中性子ビーム放射化分析法(NBAA)と名づけた[Oura99a]。

本稿では内標準法の説明の後、これまでに行った陶器[Sueki98]、須恵器[Oura99b]、銅鏡[Oura99a]のNBAAによる分析結果を紹介する。

2. 実験方法

中性子照射は日本原子力研究所JRR-3M実験ホールに設置されている即発 γ 線分析装置[米澤93]で行った。四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合樹脂フィルムで包んだ試料をビームに対して45°傾けて設置し、He雰囲気下でビームサイズ20mm×20mmの熱中性子($2.4 \times 10^7 \text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$)または冷中性子($1.1 \times 10^8 \text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$)を照射した。なお、熱中性子と冷中中性子は意識的に使い分けているのではなく、主としてマシンタイムの都合による。即発 γ 線は、BG0検出器で取り囲まれたGe半導体検出器を用いて、コンプトンサプレッションモードで測定を行った。

即発 γ 線測定後、(n, γ)反応により生成した試料中の放射性核種の γ 線スペクトロメトリーをオフラインでGe半導体検出器をもちいて行った。

3. 内標準法

一般的にPGAでも普通の中性子放射化分析と同様に外部標準試料を用いた比較法により定量を行う。外部標準試料は、理想的には分析される試料と形や大きさ、ならびにマトリックス成分が等しくなくてはならない。試料が1グラム程度の粉末試料やペレット状に整形した試料などでは、比較的簡単に標準試料が作成できる。一方、我々が対象とする試料のように大型で形が一定していない場合、個々の試料に応じてそれぞれ標準試料を準備する必要があるが、これは煩雑で容易ではない。さらに、PGAの場合、中性子ビームに対する幾何学的配置や、試料内での中中性子の吸収や散乱の程度も等しくする必要があり、困難をきわめる。そこで、元素組成定量に内標準法を用いることにし、次式を考案した[Sueki96]。

$$\frac{A^x}{A^s} = \frac{n^x \sigma^x b^x(E_\gamma^x) \int W^x(\vec{r}) \eta(E_\gamma^x, \vec{r}) d\vec{r}}{n^s \sigma^s b^s(E_\gamma^s) \int W^s(\vec{r}) \eta(E_\gamma^s, \vec{r}) d\vec{r}}$$

ここで、 A は光電ピーク面積、 n は原子数、 b は中性子1個捕獲あたりに放出されるエネルギー E_γ の γ 線の数、 σ は有効中性子捕獲断面積、 W は即発 γ 線源の規格化空間密度分布または γ 線検出器からみた試料内での捕獲反応がおこった場所の空間分布、 η は γ 線の検出効率、 \vec{r} は γ 線検出器から捕獲反応がおこった場所への位置ベクトル、添え字 x は分析元素、添え字 s は内標準元素を示す。右辺の $\sigma^x b^x(E_\gamma^x) / \sigma^s b^s(E_\gamma^s)$ は物理定数で、あらかじめ元素濃度既知の標準試料をもちいて測定した。

$\int W^x(\vec{r}) \eta(E_\gamma^x, \vec{r}) d\vec{r} / \int W^s(\vec{r}) \eta(E_\gamma^s, \vec{r}) d\vec{r}$ は本質的に元素 s と x の捕獲反応の空間密度分布が $W^s(\vec{r})$ と $W^x(\vec{r})$ のとき、 E_γ^s と E_γ^x の相対計数効率と一致する。相対計数効率は、即発 γ 線の光電ピーク面積をその放出強度 b で除して得た。 b 値にはLoneらによってまとめられた値[Lone81]を使用した。この相対計数効率は各試料ごとに求めた。

PGAと同様NBAA-INAAでも試料内の γ 線吸収効果を防ぐため、次式を用いた内標準法を採用した。

$$\frac{A^x}{A^s} = \frac{n^x \sigma^x br^x(E_\gamma^x)(1 - e^{-\lambda t_{ind}}) e^{-\lambda t_{mes}} \varepsilon^x(E_\gamma^x)}{n^s \sigma^s br^s(E_\gamma^s)(1 - e^{-\lambda t_{ind}}) e^{-\lambda t_{mes}} \varepsilon^s(E_\gamma^s)}$$

ここで、 br は壊変 γ 線の分岐比、 λ は壊変定数、 t_{ind} は照射時間、 t_{mes} は照射終了時から γ 線測定開始までの時間、 ε は計数効率である。右辺の $\sigma^x br^x(E_\gamma^x) / \sigma^s br^s(E_\gamma^s)$ はPGA同様あらかじめ元素濃度既知の標準試料をもちいて測定した。

3. 陶磁器の分析

本実験で用いた試料は、東京都港区白金館址遺跡と郵政省板倉分館構内遺跡の江戸時代の武家地の遺跡から出土した肥前系と瀬戸・美濃系陶磁器片である。肥前系と瀬戸・美濃系の特徴がわかりやすく、広東形と端反り形の2種類の椀の特徴がはっきりしている口縁部または高台部を選び、それぞれ7試料(約8g)ずつ、計28試料を分析に供した。熱中性子で5000~15000秒測定を行い、相対計数効率曲線はSi、Fe、Tiの即発 γ 線を利用して求め、Siを内標準元素として元素濃度比を定量した。

図1に元素濃度比の分布を、肥前系を○で、瀬戸・美濃系を●で示した。濃度比に広東形と端反り形の形状による違いは見られなかったため、これらは区別しなかった。主要元素は酸化物の重量比に変換して示した。MnとFe濃度は産地によるはっきりとした違いは見られないが、Al、K、Na、Ti、B濃度には、産地による違いがあらわれている。注意して欲しいのは、B分布図は片対数スケールであることである。肥前系と瀬戸・美濃系でB濃度比は大きく異なっている。ともにアルカリ元素であるNaとKの濃度比の和をとるとその分布には特に違いがはっきりとでる。違いをより明確に示すために、二次元分布図を描いてみた。図2に、特に産地の違いが明瞭に現れる $TiO_2/SiO_2 - (Na_2O+K_2O)/SiO_2$ と $B/Si - (Na_2O+K_2O)/SiO_2$ 分布図を示す。肥前系と瀬戸・美濃系ははっきりと異なる範囲に分布している。肥前系と瀬戸・美濃系の陶磁器を区別するには、 $(Na_2O+K_2O)/SiO_2$ 比、 TiO_2/SiO_2 比、および B/Si 比を指標にすればよいことがわかった。絶対濃度を用いなくても、濃度比のみで十分産地推定は可能であるようである。

瀬戸・美濃系(●)の分布領域に肥前系(○)の試料が一つずつ分布しているが、 $TiO_2/SiO_2 - (Na_2O+K_2O)/SiO_2$ 分布、 $B/Si - (Na_2O+K_2O)/SiO_2$ 分布とも同一試料であり、文様からの鑑定では肥前系に分類されているが、実際は瀬戸・美濃系であろう。

数少ない定量可能な微量元素のうち、Bは産地推定の指標となることがわかったが、SmとGd濃度比は図1を見る限り、指標とはなり得ない。しかし、おもしろいことがわかった。SmとGdの相関を図3に示す。肥前系と瀬戸・美濃系で異なるトレンドを示している。つまり、挿入図に示したが、Gd/Sm比が産地の違いを示した。

4. 須恵器の分析

須恵器は、5世紀ごろ朝鮮半島から伝えられた高度な技術を使って製作された硬い土器で、古代全期間にわたって日本各地で生産された。日本各地に数千基の須恵器窯跡が残っており、発見されていないのは、北海道、山梨県、神奈川県、長崎県だけである。須恵器は、鋳型にはめられて作られておらず、

全く同じ形式の須恵器はないと言っても過言ではなく、また、工人集団の移動に伴い幾つかの場所で類似した形式の須恵器が製作される。そのため、形式による須恵器の産地推定は非常に困難であり、自然科学的手法による産地推定が必要である。

ここでは、宮城県六郎館窯群・大吉山窯・須江関の入窯群、新潟県日向窯群、愛知県皿山窯・山茶器、兵庫県久留美藪谷窯、島根県池の奥4号窯、香川県赤瀬山2号窯で出土した須恵器片、計79片を分析した。試料は小さいもので約1g、大きいものでは約40gであった。冷中性子または熱中性子で1~2時間測定を行い、一部の試料について照射終了約5分後よりオフラインにて試料中の中性子捕獲生成放射性核種の壊変 γ 線を約2時間測定した。陶磁器と同様にSiを内標準元素として元素濃度比を定量した。

即発 γ 線スペクトルと壊変 γ 線スペクトルの例を図4に示す。即発 γ 線スペクトルには定量に用いているピークを矢印で示した。INAAでは、 ^{24}Na 、 ^{28}Al 、 ^{42}K 、 ^{52}V 、 ^{56}Mn 、ならびに $^{152\text{m}}\text{Eu}$ を検出することができた。このうち、VとEuはINAAのみで検出でき、その他はPGAとINAAの両方で検出できた。MnとNaの検出感度はINAAの方がPGAよりもそれぞれ約200倍と約50倍高かった。

図5に元素濃度比の頻度分布を示す。奈良教育大学の三辻先生は、約20年かけて約6万点の須恵器片の分析を粉末試料による蛍光X線分析法で行い、K、Ca、Rb、Srが産地推定の指標となることを見いだした[三辻96]。そこで、PGA法で得られたCa/SiとK/Siの二次元分布図を作成してみた(図6(a))。測定値は各窯ごとにまとまっていることがわかる。六郎館と日向は、Ca/Si比には差が見られないがK/Si比で区別でき、一方、大吉山と久留美柳谷はその反対でCa/Si比が異なっている。試料数の少ない赤瀬山、池の奥、皿山、須江関の入は柳谷の領域とほぼ重なっている。NBAAではRbとSrの定量ができなかったので、PGA法が得意とするBが指標にならないか調べた。図6(b)にB/Si-K/Si分布図を示す。皿山と池の奥、須江関の入がCa/SiのかわりにB/Siを用いることにより久留美柳谷と区別することができた。また、K/Si、Ca/Si、B/Siの3因子によるマハラノビスの汎距離による2群間判別を行ってみた。日向—久留美柳谷と大吉山—久留美柳谷の判別はK/SiとCa/Siの2因子の場合よりもはっきりと行えたが、それ以外は重複領域に分布する試料が多くこれら3因子による判別は思わしくなかった。

5. 銅鏡の分析

銅鏡の化学分析は1930年代より行われ、主としてCu、Sn、ならびにPbからできており、微量成分としてAs、Sb、Ni、Fe、Znなどが含まれていることが報告されている。高感度な分析法の発達により銅鏡から一部(数mg程度)を採取して分析を行うこともあり、この微量な試料が銅鏡全体の組成を反映するか問題が生ずる。腐食が進んだ銅鏡の分析結果は酸化物の影響で全成分の合計が100%に満たないことが多く、100%になるように換算されている。また、蛍光X線分析では表面のさびが定量値に影響をあたえるという報告もある。一方、中性子ビームをプローブとするNBAAは、20mm×30mmの範囲を銅鏡内部まで分析できるため、これらの問題が生じにくい。

中国産の銅鏡87面を分析に供した。これらのほとんどは丸形で、一部は八角形をしており、直径5~21cm、重さ18~1700gで、裏面(鏡面が表)の文様により以下の製作時代が鑑定されている：前漢(B. C. 206 - A. D. 8)、後漢(A. D. 25 - A. D. 220)、三国六朝(A. D. 220 - A. D. 589)、唐(A. D. 618 - A. D. 907)、宋(A. D. 1127 - A. D. 1279)、現代(つまり偽物)。これらのほぼ中心部を表面側より熱中性子で照射し、約1時間即発 γ 線測定した。一部の試料については照射終了5~7時間後から壊変 γ 線の測定を2~3時間行った。

即発 γ 線スペクトルと壊変 γ 線スペクトルの例を図7に示した。観測された即発 γ 線のほとんどはCuからのもので、挿入図に示したようにSnの即発 γ 線がわずかに検出された。残念ながら、主成分の一つであるPbはPGAでは低感度のため検出できなかった。壊変 γ 線の測定により、(n, γ)生成物として ^{64}Cu 、 ^{76}As 、 ^{122}Sb 、 $^{198\text{g}}\text{Au}$ を確認した。Cuを内標準元素に選び、Sn/Cu、Au/Cu、As/Cu、ならびにSb/Cu比を定量した。

中性子照射は銅鏡の一部にのみ行うが、これにより得られた値が銅鏡全体の組成を代表するのか、以下の方法でまず調べた：1) AとBの2面の銅鏡で、表面側から照射したときと裏面側から照射したときの定量値を比較した。この際、Bには裏面のみさびている銅鏡を用いた。2) 同じ1面の銅鏡で異なるa、b、cの3箇所を照射し定量値を比較した。表1に結果を示す。1)、2)とも各定量値は誤差範囲内でよく一致している。1)の検討より中性子ビームは銅鏡を透過しており、表面のさびの影響は無視できることがわかる。また、2)の検討よりPGAの分析精度では銅鏡の組成に偏りは見られず、任意の1ヶ所を照射すればよいことが確認できた。

表1 銅鏡のSn/Cu分析値の検討

	1		2	
	A	B	a (上部)	25.8±2.4%
表面	30.7±1.5%	31.9±4.6%	b (中央)	28.0±2.7%
裏面	30.6±1.4%	29.2±2.5%	c (下部)	26.9±1.8%

図8に各定量値を上から製作時代の古い順に示した。Sn/Cu比は5%から40%の範囲で変動している。図から明らかなように、前漢から唐までの約1100年間にわたりSn/Cu比はほぼ一定で、平均値は30%である。ところが、宋になるとSn/Cu比は小さくなり、平均13%であった。前漢から唐にかけてSn/Cu比がほぼ一定であることは、1937年と1940年の小松らの報告[小松37, 小松40]ですでに明らかであったが、彼らの平均値は30%であった。また、宋になるとSn/Cu比が小さくなることは系統的な分析が行われておらずはつきりしていなかったが、本実験により明かとなった。微量成分であるSb, As, AuのCuに対する濃度比は製作年代による明らかな特徴は見られなかった。

偽物は後漢式、唐式、戦国式の文様をしており、元素濃度比は30%よりも小さかった。試料によるばらつきの範囲をわずかに越えている程度であり、元素濃度比による真贋の判別は難しそうである。一方、図には示されていないが、1試料だけCuとSnの即発γ線が検出されず、Pbのγ線のみが検出できたものがあり、明らかに偽物と判定できた。銅鏡の重量からPbだけでできているとは考えられず、どのようにして作ったのであろうか(樹脂とPbの混合?)。

6. さいごに

内標準法を用いたNBAA法での大型考古学試料の元素分析結果を紹介した。東村[東村80]は考古学的試料の化学分析法の条件として、1)少し練習すれば考古学者でも実行できるように簡単なこと、2)多数の試料が分析できるように短時間でできること、3)考古学者は破壊して分析することに躊躇するから物理的非破壊法であること、をあげている。NBAA法はこの3点をすべて満たしている。PGA装置のマシントイムの関係で多数の試料を分析するには時間がかかることが欠点であるが、NBAA法は考古学分野に十分貢献できる化学分析法であるといえる。今後も、PGAの特徴を充分活かした分析法の開発や応用を続けていく予定である。

試料の選定や入手に関して森本伊知郎博士、富沢威博士、西川寿勝氏、三辻利一博士の協力を得た。また、その専門分野についていろいろ教授していただいた。本研究は日本原子力研究所の協力研究制度のもと、米澤仲四郎博士と松江秀明博士とともに行った。ここに記して感謝する。

参考文献

- 小松37 : 小松茂他, 東方学報(京都) 8, 11 (1937).
 小松40 : 小松茂他, 東方学報(京都) 11, 161 (1937).
 東村80 : 東村武信, 「考古学と物理化学」学生社 (1980).
 三辻96 : 三辻利一, 放射化分析 No.3, 18 (1996).
 米澤93 : 米澤仲四郎, ぶんせき, 289 (1993).
 米澤95 : 米澤仲四郎, 放射化分析 No.1, 27 (1995); 米澤仲四郎, 放射化分析 No.2, 11 (1995).
 Lone81 : M. A. Lone et al., *At. Data. Nucl. Data Tables* 26, 511 (1981).
 Oura99a : Y. Oura et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239, 581 (1999).
 Oura99b : Y. Oura et al., *Czech. J. Phys.* 49, 311 (1999).
 Sueki96 : K. Sueki et al., *Anal. Chem.* 68, 2203 (1996).
 Sueki98 : K. Sueki et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 234, 27 (1998).

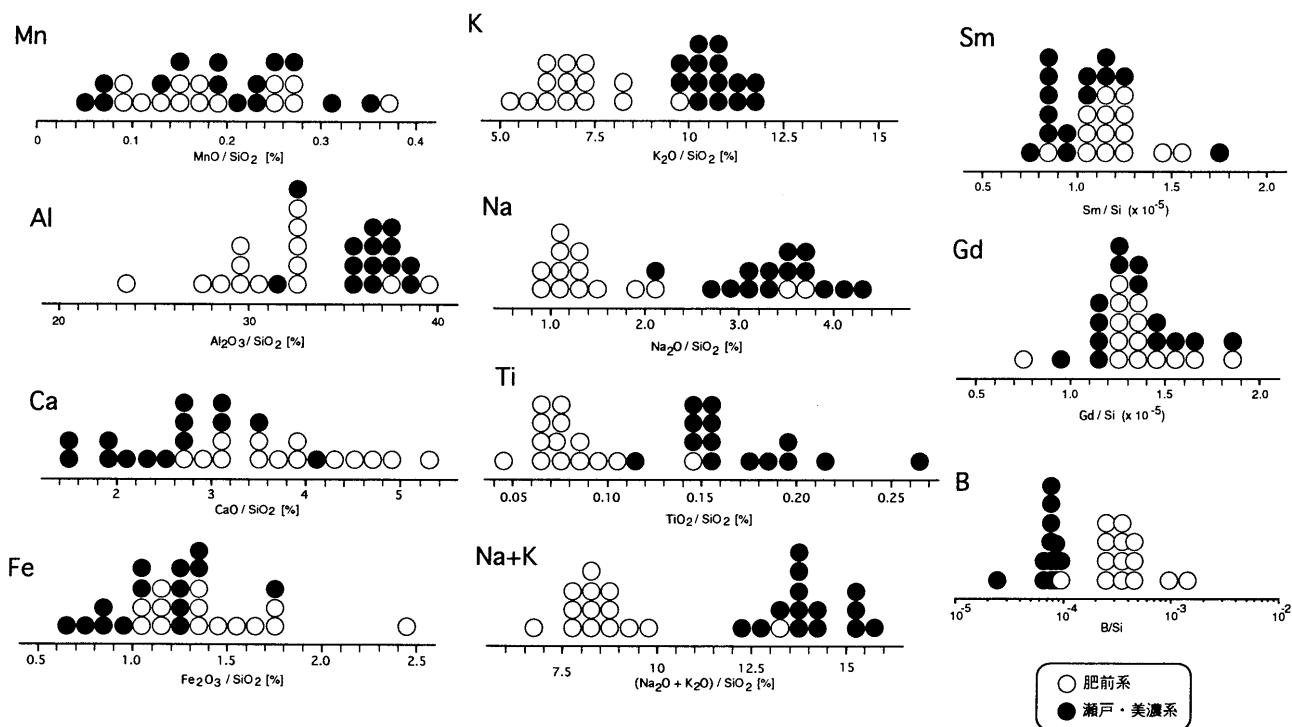


図1 陶磁器の元素濃度比の頻度分布

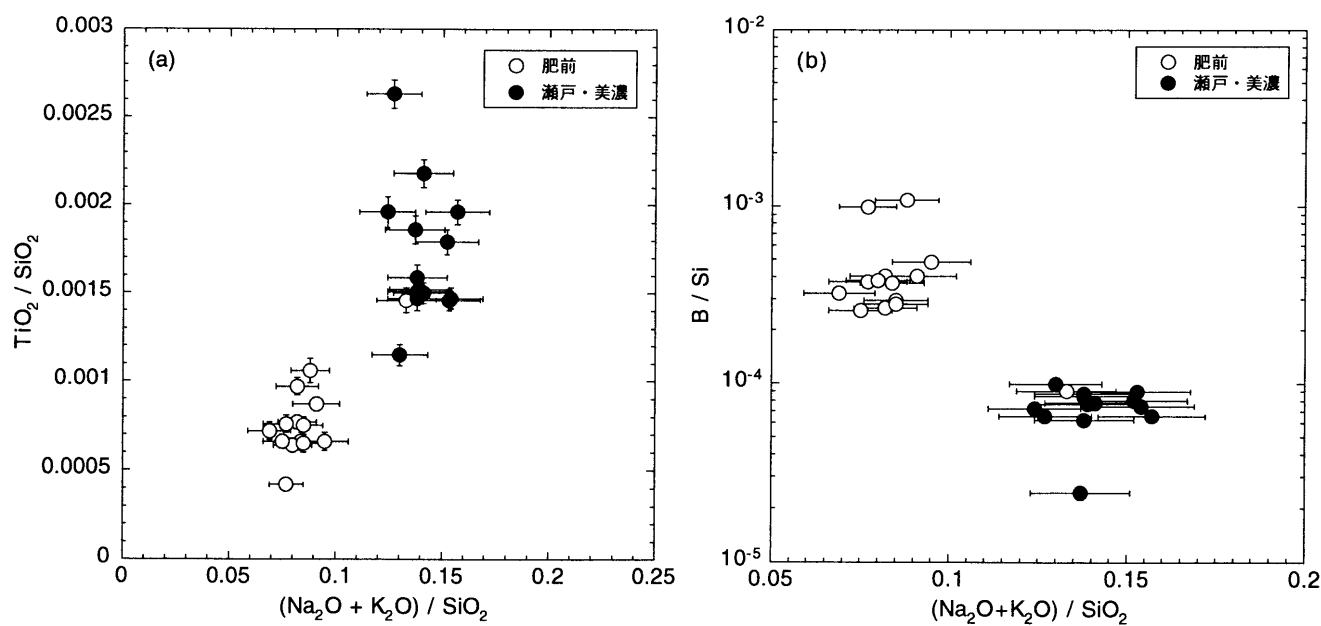


図2 陶磁器の元素濃度比の二次元分布. (a) TiO_2/SiO_2 vs $(Na_2O+K_2O)/SiO_2$
 (b) B/Si vs $(Na_2O+K_2O)/SiO_2$

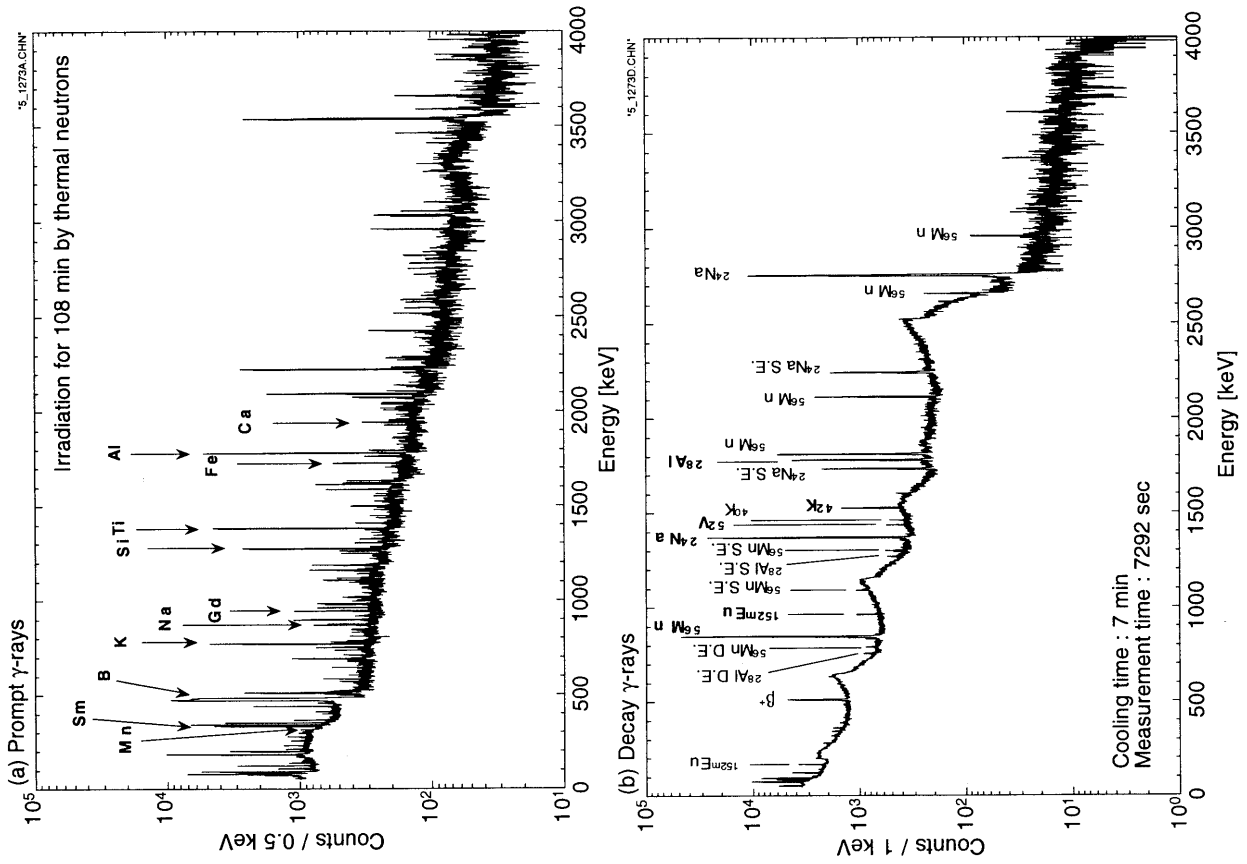


図4 須恵器の(a)即発 γ 線スペクトルと(b)壊変 γ 線スペクトル。
5.7 gの須恵器を熱中性子で108分照射した。

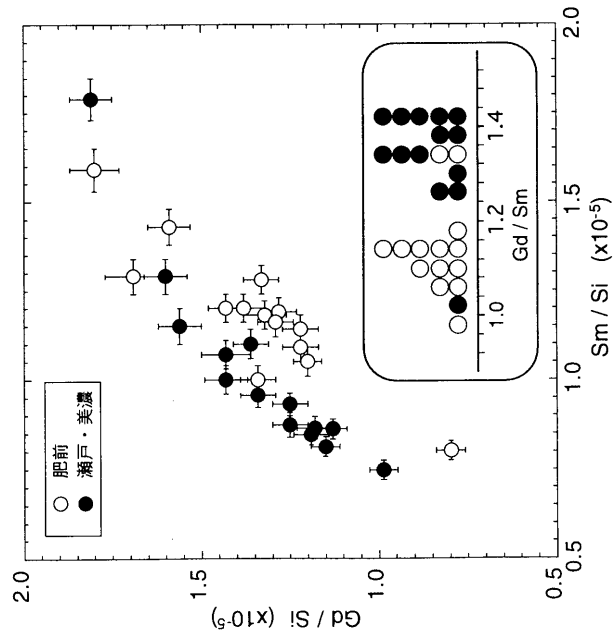


図3 陶磁器中のSm/SiとGd/Siの相関。
内挿図はGd/Siの頻度分布図。

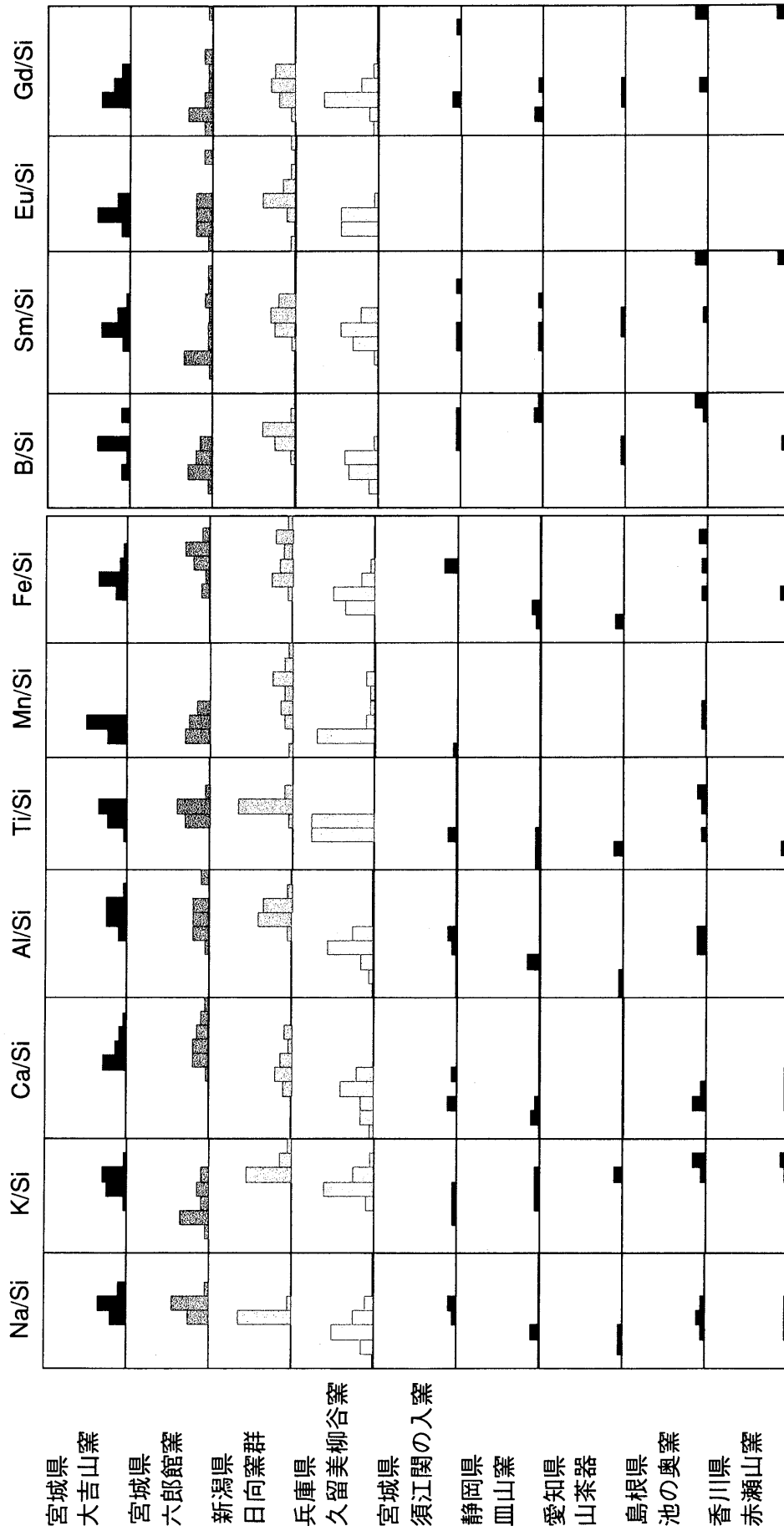


図5 須恵器の元素濃度比の頻度分布

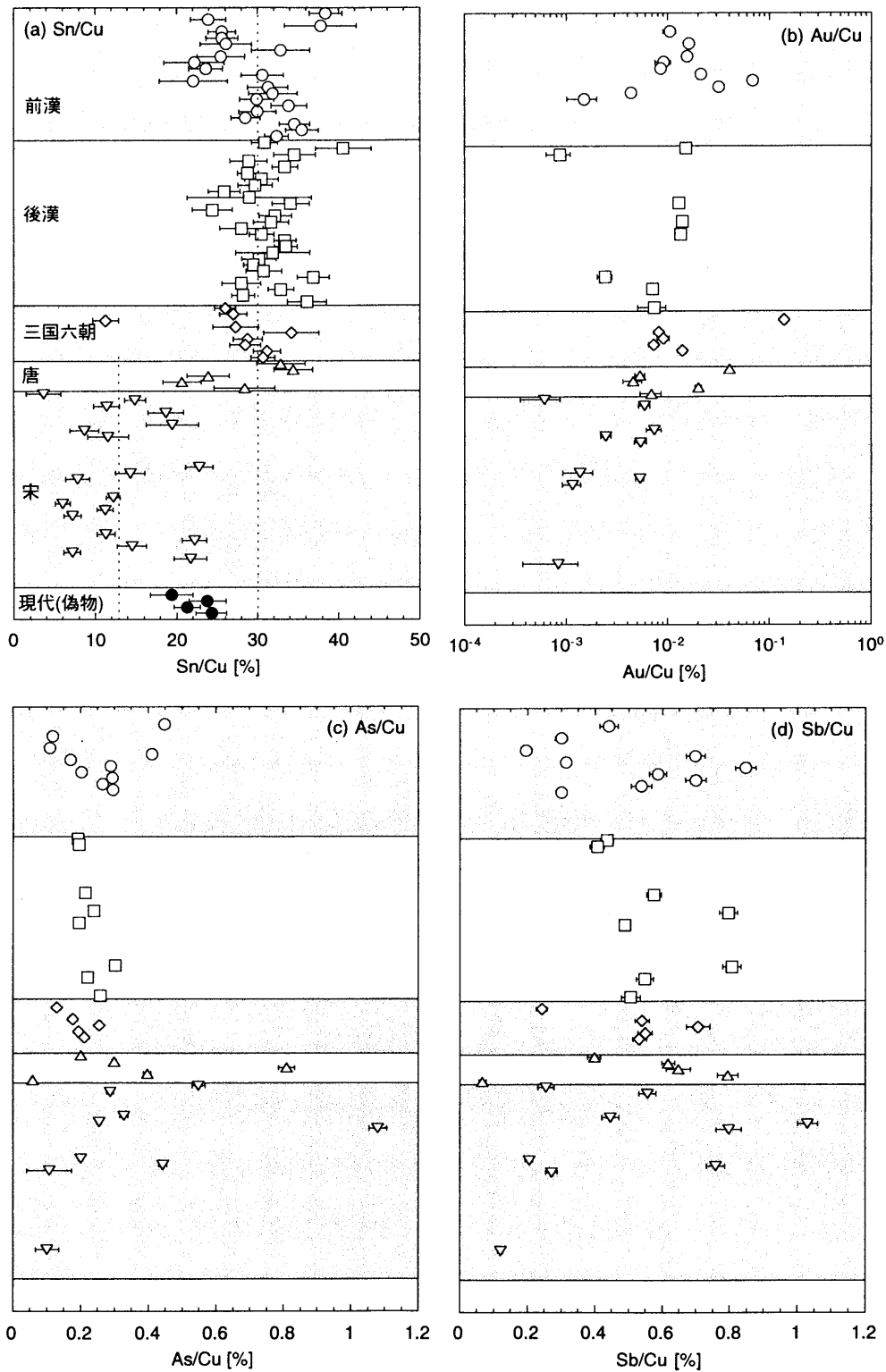


図8 銅鏡の元素濃度比. (a)Sn/Cu, (b)Au/Cu, (c)As/Cu, (d)Sb/Cu.
上から製作年代の古い物から順に並べた.

先カンブリア紀～三畳紀炭酸塩岩の希土類元素の分析

相沢省一（群馬大工）・松本良（東大院理）

1. はじめに

希土類元素（Rare Earth Elements; REEs）は周期表の第6周期3族に属するランタン（La）からルテチウム（Lu）までの15元素（ランタノイド元素）にスカンジウム（Sc）とイットリウム（Y）を加えた17元素の総称である。しかし地球化学や地質学の論文では、ScとYを除きたいわゆるランタノイド元素を希土類元素と呼んでいる場合が多い。以下、本文でもランタノイドの15元素を希土類元素として述べることにする。

希土類元素はLaの次のセリウム（Ce）から4f軌道に順々に電子が入る内遷移元素であるため、その化学的性質が酷似しており、これら元素の化学的相互分離は極めて困難である。そのため自然界でも似た挙動を示し、希土類元素の相対的存在度は大きくは変動しないと考えられている。しかし、多くの希土類元素の原子価が通常3価であるのに対して、Ceは4価、ユーロピウム（Eu）は2価の原子価も取りうる。これら2元素の原子価は天然環境の酸化還元状態に応じて変化するため、その結果として地球化学的な挙動も他の希土類元素とは異なることが期待される。

これまで希土類元素の地球化学的挙動は希土類元素の相対的存在度の変動を基に考察されてきた。元素の地球化学的分別が（比較的）起きていないと考えられている石質隕石（C1コンドライト）や、北米の平均頁岩等の絶対存在度を基準に個々の試料の希土類元素含量を規格化した値を求め、横軸に原子番号あるいはイオン半径、縦軸に対数目盛で規格化値をプロットし、全体のパターンを検討するという解析方法が使われている。希土類元素規格化パターンを用いた研究は初期の頃には隕石が主たる研究対象であったが、現在では様々な地球科学的対象について試みられている。著者らは、海水から生成した炭酸塩岩についてその生成環境に関する研究を希土類元素を用いて行なっている。

現在の海水は酸化的環境にあり、海水中の他の希土類元素が3価であるのに対してCeは4価となりうる。そのCe⁴⁺イオンは難溶性の酸化物を生成するため、海水中には他の希土類元素に比較して溶存しにくい。河川水などによって海洋にもたらされた希土類元素のうち、Ceのみは難溶性の酸化物として、あるいは鉄やマンガンの水和酸化物等による共沈によって海水中から選択的に除去されている。そのため、現在の海水の希土類元素規格化パターンではCeの大きな負の異常が見られ（Henderson, 1984; German et al., 1995）、逆にマンガンノジュールではCeの正の異常が観察される（Ehrlich, 1968）。

海成の炭酸塩岩や炭酸塩堆積物の主要構成鉱物であるカルサイトとアラゴナイトは海水中に溶存するCa²⁺イオンとHCO₃⁻イオンを元に、生物の作用は関与するものの、基本的に化学反応によって生成した炭酸カルシウムである。従って初生的カルサイトあるいはアラゴナイト中のCa²⁺イオンを置換可能な陽イオンはこれら鉱物の生成過程で海水中から入り

うる。例えば海成のカルサイトやアラゴナイトはSrやMgを数百から数千ppm含むのが一般である。これらの元素含量は炭酸塩鉱物の生成に関与した生物種によっても変動するが、生成環境の諸条件（海水中の元素濃度や水温、酸化還元状態等）を反映している可能性も高い。希土類元素は3価イオンのイオン半径が6配位構造のとき、La³⁺イオン(117pm)～Lu³⁺イオン(100pm)の価をとり、Ca²⁺イオン(114pm)とほとんど同じである。価数は異なるものの、イオン半径の大きさからすれば、炭酸塩鉱物の構成主要陽イオンであるCa²⁺イオンを置換可能である(Zhong and Mucci, 1995)。従って、炭酸塩岩あるいは炭酸塩堆積物の希土類元素規格化パターンを解析し、Ceの挙動を調べることにより、それらが生成した堆積環境、特に酸化還元状態に関する情報を得ることが期待できる。

以上の観点から、著者らはイラン北部エルブールズ山脈に露頭が観察される先カンブリア紀～三畳紀炭酸塩岩の堆積環境を解明する目的で、同地区の各地層から採取した石灰岩及びドロマイト岩* 試料について希土類元素を機器中性子放射化分析法で定量してきた。

* ドロマイト岩：鉱物名ドロマイト(化学組成：CaMg(CO₃)₂)を主成分とする炭酸塩岩で、カルサイト(CaCO₃)を主成分とする石灰岩とともに世界各地に分布する。すべての地質時代に産するが、古生代に多い傾向が見られる。その起源については現在も論争中である。海水中から直接沈殿生成したとする考えもあるが、炭酸カルシウムからなるカルサイトやアラゴナイトにMg²⁺イオンを含む水溶液が作用して、二次的にドロマイトが生成したとする考えが主流である。

2. 実験

2.1 試料の調製

試料は汚れをダイヤモンドカッターなどで除去後、希硝酸で表面を溶解、脱イオン水で十分洗浄後、110℃で24時間乾燥、メノウ製乳鉢で微粉碎した。

2.2 放射化分析による希土類元素の定量

粉末試料の一定量(0.1-0.4g)をポリエチレン袋に二重に封入し、立教大学原子力研究所のTRIGA MARK II型原子炉のF孔あるいはRSRで24時間中性子照射（中性子束：～5 x 10¹¹ cm⁻² s⁻¹）、同時に同条件下で照射した標準試料（濾紙に定量元素の一定量を染み込

表1 中性子放射化分析による希土類元素定量の核データ

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
定量に使用した核種	¹⁴⁰ La	¹⁴¹ Ce	¹⁴⁷ Nd	¹⁵³ Sm	¹⁵² Eu	¹⁶⁰ Tb	¹⁷⁵ Yb	¹⁷⁷ Lu
標的核種の同位体存在比(%)	99.91	88.48	17.22	26.72	47.92	100	31.84	2.59
熱中性子放射化断面積(barn)	8.2	29	10	210	5700	45	9	4000
半減期	40.27h	32.5d	11.3d	47.1h	12.3y	73.0d	4.2d	6.7d
計測エネルギー(keV)	1595.4	145.4	531.0	103.2	344.2	879.4	396.1	208.4

1) Nd-147は91.4keVも計測。

2) 大部分の元素は4-8日冷却後計測。Ce、Eu、Tbについては20～30日冷却後計測。

3) 計測時間は1000秒から40000秒。

ませて乾燥したもの)を基準に、表1に示す測定条件で、希土類元素15元素中8種の元素(La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu)を定量した。Prをはじめ、Gd、Dy、Ho、Er、Tmの6元素は定量に使用可能な核種の半減期が短いことなどが原因で、上記の照射・測定条件では定量困難である。残りのPmは天然に安定同位体が無い。

3. 結果及び考察

3.1 標準岩石試料中の希土類元素含量

希土類元素定量値の正確さをチェックするため、炭酸塩岩試料と共に照射した地質調査所調製岩石標準試料について定量した値を推奨値とともに表2に示した。Luで推奨値よ

表2 標準岩石試料による定量値の正確さの検討

元素	JLk-1 ¹⁾			推奨値	JDo-1 ²⁾		
					(ppm)		
La	37.6	40.8	36.5	40.6	7.3	7.5	7.93
Ce	80.4	82.8	77.0	87.9	2.2	2.2	2.49
Nd	36.5	37.7	34.9	35.7	4.2	5.4	5.25
Sm	7.6	7.9	7.7	7.87	0.82	0.85	0.788
Eu	1.4	1.3	1.3	1.27	0.16	0.16	0.176
Tb	1.1	1.1	0.96	1.23	0.12	0.12	0.116
Yb	4.0	3.7	3.6	3.99	0.31	0.31	0.323
Lu	0.68	0.71	0.77	0.571	0.063	0.11	0.0494

1) 琵琶湖堆積物, n=3. 2) 峯朗ドロマイト岩, n=2.

りも幾分高い値が得られているが、他の元素についてはほぼ同一の値が得られており、信頼しうる値の得られることが確かめられた。Luについては208.4keVの高エネルギー側にNp-239(半減期2.3d)のピーク(209.75 keV)が重なって観察され、それによるプラスの誤差が無視しえないため、高い値が得られたと解釈できる。実試料でも、希土類元素規格化パターンでYbよりもLuが大きき値となり、スムーズな曲線とならずに右端で上に跳ね上がる試料が多数認められた。

3.2 エルブールズ炭酸塩岩の化学組成

図1に今回分析した試料を採取した地層の地質柱状図を示した。エルブールズ山脈では先カンブリア紀からジュラ紀までのほぼ連続した地層が、オルドビス紀とデボン紀の間及び石炭紀と三畳紀の間で途切れるものの、露頭で観察できる。今回分析した試料はカンブリア紀を主に、先カンブリア紀から三畳紀までのドロマイト岩及び石灰岩それぞれ23個である。

今回分析した試料は、石灰岩、ドロマイト岩双方とも数十%ほどの不純物を含むものからほとんど不純物を含まないものまで純度は様々である。希土類元素以外の化学成分が示

す特徴としては、先カンブリア紀（Lower Dolomite Mbr.及びLower Shale Mbr.）から下部カンブリア紀（Middle Dolomite Mbr.）にかけての地層でのMnとPの濃集があげられる。

3.3 希土類元素規格化パターン

図2にLeedeyコンドライトの希土類元素含量で規格化したソルタニエ層炭酸塩岩試料の希土類元素規格化パターンを示した。

図から明らかのように、Ceの異常は試料によって異なる。先にも述べたように、現在の酸化的な海洋環境ではCeは4価になり、難溶性の酸化物として海水中から取り除かれるため、Ceは他の希土類元素に比べて相対的に海水中の濃度が低く、海水は顕著なCeの負の異常を示す。一方、カルサイトに対する希土類元素の分配実験では特定の元素に対する異常な分配挙動は認められず、原子番号の増加とともに分配係数が徐々に小さくなる（Zhong and Mucci,1995）。従って炭酸塩岩に見られるCeの負の異常はそれら炭酸塩岩が生成した海水のCeの負の異常を反映していると思ふことができ、その海水が酸化的環境にあったことを示すと考えられる。

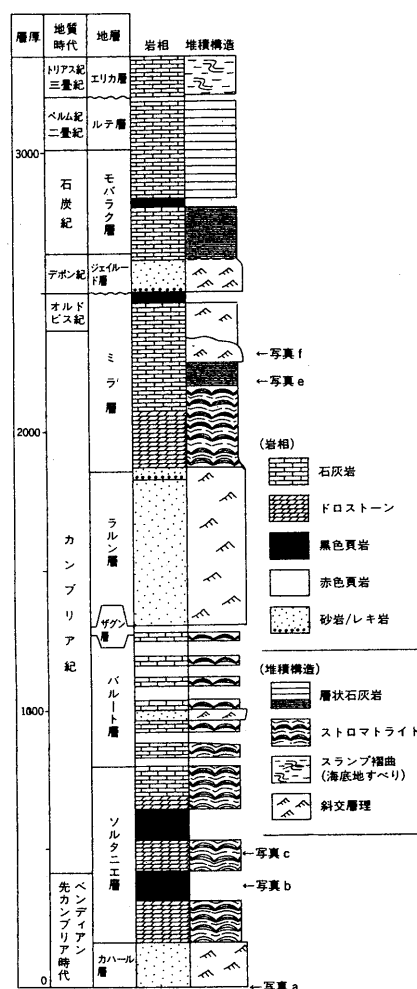


図1 イラン・エルブールズの模式的岩相柱状図

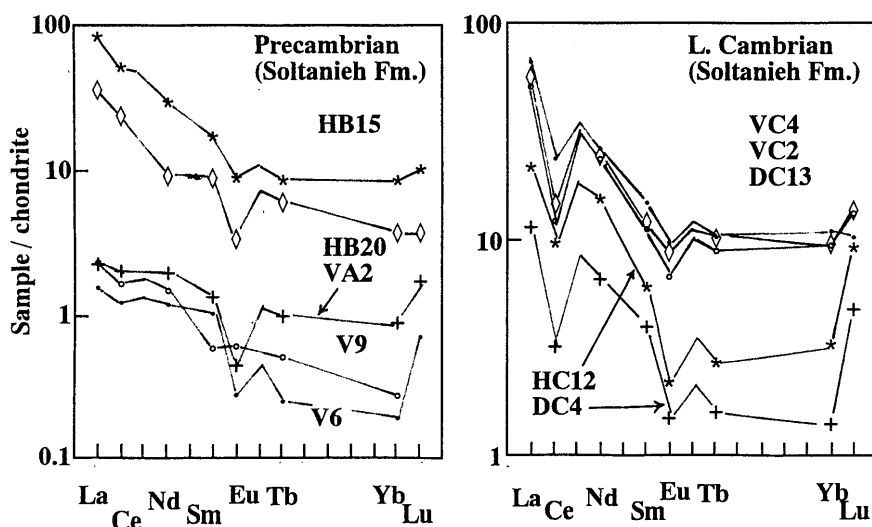


図2 コンドライトで規格化したエルブールズ炭酸塩岩試料の希土類元素パターン

図2の左に示した先カンブリア紀(Lower Dolomite Mbr.及びLower Shale Mbr.)の試料ではわずかにCeの負の異常が認められるが、顕著ではない。それに対し、図2右に示したLower Shale Mbr.に続くカンブリア紀のMiddle Dolomite Mbr.の試料ではCeの顕著な負の異常が認められる。

一般に希土類元素規格化パターンに見られるCeの異常は、Laに始まる希土類元素の規格化値がスムーズな線上にプロットされることを前提にして数値化される。すなわちCeが3価で他の希土類元素と同様な地球化学的挙動をとった場合に示す規格化パターン図中のCeの位置をCeの前後の元素の規格化値から計算によって求め、これを”初生的”なCe値としてCe*とし、実試料について得られたCe含量を基に規格化した値をCeとして、セリウム異常の程度を $\log Ce - \log Ce^*$ で表す。図3に炭酸塩岩の生成地質年代と $\log Ce - \log Ce^*$ との関係を示した。 $\log Ce - \log Ce^*(Nd)$ はLaとNdの定量値を基にCe*を計算し

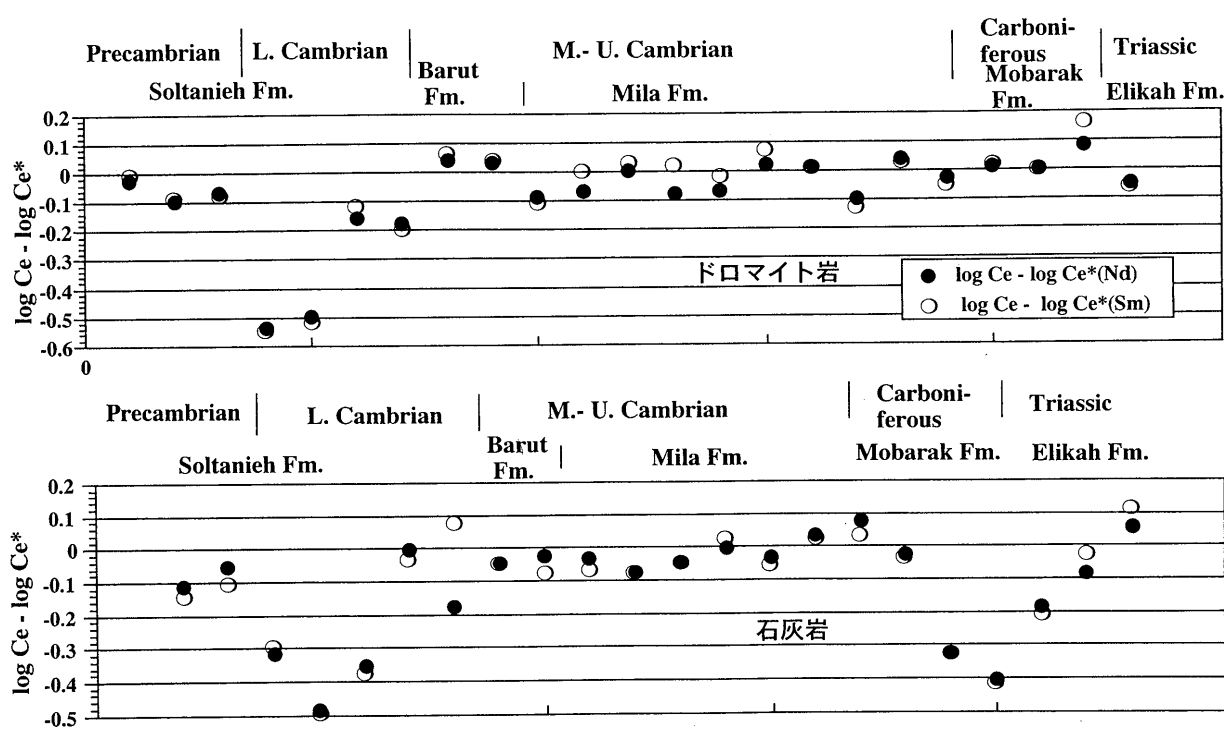


図3 エルブールズ山脈炭酸塩岩の地質年代とセリウム異常との関係*

*図を見やすくするため、横軸は実際の地質時代の長さとは異なった任意のスケールをとった。欠けている地質時代(例えばオルドビス紀等)も省略した。

た値、 $\log Ce - \log Ce^*(Sm)$ はLaとSmの定量値を基にCe*を計算した値である。炭酸塩岩中のNd含量が少ない場合、計数効率の悪さから測定誤差が大きくなり、Ndの定量値が幾分正確さを欠くためにSmを基にした計算結果も示したが、一部の試料を除けば両者はよく一致している。ちなみに図2で見られたカンブリア紀ソルタニエ層炭酸塩岩に見られるCeの負の異常はその値として約-0.5であり、これは現在の海水について得られた値(-0.5~-0.7)に匹敵する。先カンブリア紀の終わり頃には還元的だった海水環境がカンブリア紀になって急激に酸化的環境に変化したことを示していると言えよう。詳細な解説は省略するが、この点に関して、カンブリア紀初頭に起こった多細胞動物の爆発的な発展

(Cambrian Explosion)は海洋がそれまでの還元的環境から酸化的環境に変化したことと密接に関係していると著者らは考えている。その後のカンブリア紀は再び比較的還元的な環境下が続いたことが図3から読み取れる。図3によれば、石炭紀にもCeの比較的大きな負の異常が認められる。分析した試料数が少ないため、地質時代を通しての堆積環境の考察は今回の分析結果からはできない。現在、多数の試料について分析を実施し、古生代を通じた炭酸塩岩の堆積環境の解明作業を進めている。

4. まとめ

1) 希土類元素の規格化パターンから、海成炭酸塩岩の生成環境を明らかにしようと試みている。ここではイラン・エルブールズ山脈から採取した炭酸塩岩について、Ceの負の異常を基にした生成環境の酸化還元状態解明研究の一端を紹介した。

2) 多くの場合、炭酸塩岩には炭酸塩鉱物以外の鉱物が不純物として含まれている。従って、炭酸塩岩の分析から海水環境を考察するには本来構成炭酸塩鉱物中に含まれる希土類元素含量を用いて議論すべきである。非破壊の機器中性子放射化分析では炭酸塩岩中の全含量が定量されるため、不純物の多い試料については得られた値について不純物に関する考察が不可欠である。しかし、不純物含量の少ない試料などについては全含量を用いても考察可能である。このような試料では正確な定量値を化学処理することなく非破壊で比較的簡単に得ることができる機器中性子放射化分析法は非常に有用である。

3) 炭酸塩岩の希土類元素分析を基にした堆積環境の研究には、不純物由来の希土類元素に関する問題の他にも、炭酸塩鉱物への希土類元素の分配に関する不確かさ、海洋の不均質性等、解決しなければならない種々の問題がある(松本, 1998)。これらの問題の解明が炭酸塩岩の希土類元素地球化学研究進展の大きなポイントでもある。

参考文献

- German, C.R., Masuzawa, T., Greaves, M.J., Elderfield, H., and Edmond, J.M. (1995) Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1551-1558.
- Henderson, P. (1984) "Rare Earth Element Geochemistry", Elsevier, New York, 510p.
- 松本良、角和善隆 (1998) カンブリア紀の生物進化と環境変動. *岩波科学*, 68, 718-725.
- 松本良 (1998) 炭酸塩岩の希土類元素地球化学・序論. *月刊地球*, 20, 195-201.
- Zhong, S. and Mucci, A. (1995) Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 443-453.

MTAA-10 概要

東京都立大学大学院理学研究科
海老原充

去る4月19日から23日に渡って、第10回「放射化分析の最近の動向に関する国際会議」(10th International Conference on Modern Trends in Activation Analysis ; MTAA-10と略称)が、米国ワシントン D.C.の近郊、Bethesdaにある NIH (national Institute of Health)のホールで開催された。前回の MTAA-9 が今から4年前の1995年9月に韓国のソウルで開催されたが、その後を受けての開催で、主催団体は National Institute of Standard and Technology (NIST)で、R. M. Lindstrom と G. V. Iyenger が議長を務めた。本稿では MTAA-10 に関する内容を簡単に紹介し、日本からの参加者の印象記等をまとめた。前回の MTAA-9 関係の記事は、本誌 No. 2 の43頁から53頁に掲載されており、会議の概要はそのうちの初めの3頁に、京大原子炉の小林槇江さんによってまとめられている。

MTAA はおそらく老舗の国際会議と言ってもよいくらいその歴史は長く、第1回の開催が1961年であるのもうすぐ40年を迎える。表1にこれまでの開催年、開催地、参加国数等を示す(1995年までの値は上記、「放射化分析」No. 2に小林さんが掲載された表から引用した)。MTAA-10 は MTAA-9 と比べると、発表論文数が増加したことが特徴として挙げられる。要旨集に採録されている発表件数は297件で、その内116件が口頭発表、残りがポスター発表であった。発表論文は Proceedings として Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry に掲載される予定であり、学会会場で発表された論文数よりも少ない数の論文が掲載される見込みである。

表1 MTAA の歴史

開催年度	開催地 (開催国)	参加国数	参加人数	発表件数*
1961	Texas (U. S. A.)	9		32
1965	Texas (U. S. A.)	14		72
1968	Gaithersburg (U. S. A.)	23		161
1972	Saclay (France)	21		167
1976	Munich (Germany)	31		173
1981	Toronto (Canada)	27		160
1986	Copenhagen (Denmark)	30		152
1991	Vienna (Austria)	36		~150
1995	Seoul (Korea)	33	149	(185)
1999	Bethesda (U. S. A.)	36	204	(297)**

*Proceedings に掲載された数 (1991年までは詳細不詳)

**要旨集に掲載されている発表件数 (研究論文以外も含む)

表2は今 MTAA-10 の参加者の最終リストからまとめた国別参加者をまとめたものである。参考として、MTAA-9 の参加者もカッコ内に示した。MTAA-9 に比べて参加国が微増しているが、MTAA-8 と同数であり、MTAA の参加国はほぼ一定しているようである。この数字は極東の韓

国で開催されたときにもそれほど変動しなかった点が注目される。韓国での開催では参加したが、今回参加しなかった国として、オーストラリア (3)、イラン (2)、ユーゴスラビア (2)、バングラディシュ (1)、ウズベキスタン (1)、タイ (1)、ノールウェー (1) (カッコ内は参加人数) が挙げられる。

表2 MTAA-10 参加国と参加人数*

国名	人数	国名	人数	国名	人数
U. S. A.	68 (14)	ポーランド	3 (1)	マレーシア	1 (5)
日本	16 (26)	韓国	3 (16)	パキスタン	1 (0)
カナダ	12 (6)	ポルトガル	3 (2)	トルコ	1 (0)
ドイツ	12 (4)	デンマーク	3 (2)	スイス	1 (0)
U. K.	10 (10)	ハンガリー	3 (2)	ベトナム	1 (0)
オランダ	9 (7)	サウジアラビア	2 (0)	ギリシャ	1 (3)
フランス	8 (6)	中国	2 (6)	スロベニア	1 (1)
ベルギー	6 (2)	ロシア	2 (6)	チェコ	1 (1)
オーストリア	6 (3)	インド	2 (2)	メキシコ	1 (2)
ルーマニア	5 (1)	イスラエル	2 (0)	エジプト	1 (0)
ブラジル	4 (2)	ジャマイカ	2 (0)	カザフスタン	1 (0)
イタリア	4 (4)	アルゼンチン	2 (0)	台湾	1 (4)

*カッコ内の人数は MTAA-9 の参加者

会議のスケジュール等を Appendix 1 に示す。月曜から金曜までの5日間、水曜の午後を除いて朝から夕方まで口頭発表があり、例外的に初日と最終日のそれぞれ午前と午後のセッションが一つの会場で行われた以外は2会場で平行して行われた。また、月、火、木の3日間に、それぞれ独立のポスターセッションが組まれていた。水曜の午後は、希望者のみ、NIST の施設見学ツアーに参加した。なお、前回ソウルの MTAA-9 では水曜は終日、excursion にあてられていた。

発表プログラムを Appendix 2 に示す。これは参加者に配られた要旨集から抜粋したもので、表 1 でわかるとおり今回は前回に比べて発表件数が約 100 件ほど増えた。これは参加人数の増加を反映したものとして理解できるが、実際にはポスター発表を含めて相当数のキャンセルがあったので実数はかなり減るはずである。発表論文を Proceedings に掲載するには、会議の時に本人が原稿を提出することになっており、会議中に査読者の割り当てが行われた。前回通り、原稿の handling は実行委員会内で行っているが、今回は今までよりきつめの selection を行う方針のように漏れ聞こえている。Proceedings を定期刊行論文誌の regular volume として出版するとどうしても審査基準が甘くなる傾向があるようであり、そうしたことへの批判をなくす努力をしているように見受けられる。

APPENDIX 1

Conference Week Schedule

Sunday 18	5 pm - 8 pm	Registration and welcoming reception at Holiday Inn
Monday 19	7:45 am	Registration at Natcher Conference Center
	8:30 am	Opening of Conference
	5:30-7:30 pm	Mixer at Holiday Inn
Wednesday 21	afternoon	Optional NIST visit
Thursday 22	7-10 pm	Conference banquet at Sequoia Restaurant
Friday 23	5 pm	Conference closing and farewell tea

Daily Schedule

8:30 - 9:55	Oral session	1:00 - 2:00	Posters
9:55 - 10:10	Break	2:00 - 4:05	Oral session
10:15 - 11:35	Oral session	4:05 - 5:00	Posters (continued)
11:35 - 1:00	Lunch		

Technical Sessions

	Morning		Afternoon		
Monday	A: Status & Directions		A: Software & k_0	E: RNAA	Poster 1
Tuesday	A: Environment 1	E: Hardware	A: Environment 2	E: Beams 1	Poster 2
Wednesday	A: Environment 3	E: General	Free; optional NIST visit		
Thursday	A: Biomedicine 1	E: Geo/Archaeo	A: Extreme AA	E: Beams 2	Poster 3
Friday	A: Biomedicine 2	E: Facilities	A: Quality & Reference Materials		

A: Auditorium E: Room E

APPENDIX 2

Status and Directions	Chair: Enrico Sabbioni & A. Chatt	Mon AM oral	Auditorium	P.	Poster 1	Chair: Elisabete Fernandes	Poster	P.
9:00 K. Heydom	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	21	M. Blaauw	PGNAA of a Switchable Mirror to Detect Binding State	ergen Content and	39
9:30 Robert M. Parr	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	22	M. Blaauw	The Feasibility of combined PGNAA and	iffraction	40
10:15 Jan Kuera, Peter Bode, Vladimir Stepanek and Karen van Dijk	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	23	Susumu Miyamoto, Akhiro Shimoto, Shinichi Yamazaki, Chushiro Yonezawa, Hideaki Matsue, Michio Hoshi	Determination of Boron in Animal Material by Gamma-ray Analysis	Iron-Induced Prompt	41
10:35 Vincent P. Guinn	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	24	Yasuyi Oura, Syuichi Enomoto, Hiromichi Nakahara, Hideaki Matsue, Chushiro Yonezawa	Prompt Gamma Ray Analysis of Rat		42
10:55 Gábor L. Molnár	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	25	M. Kadrova, Yu. F. Simakhin, M. M. Usmanova	Nondestructive Studies of Boron Profile	ductors	43
11:15 W.H. Zhang and A. Chatt	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	26	J. Brushwood, S. Harvey, P.A. Beeley, N.M. Spyrou	Further development of a novel neutron upset phenomenon in Dynamic Random	ing the Single Event	44
Software and k0	Chair: Frans De Corte	Mon PM oral	Auditorium	P.	B.E.M. Moharram, G.P. Lamaze, M. Eifiki, & N. Khalil	Neutron-based Analysis of ²³⁵ U Fission Gamma Spectrometry Techniques	Both CR-39 and	45
2:05 M. Blaauw	Chair: Frans De Corte	Mon PM oral	Auditorium	27	Zsolt Kaszovszky, Zsolt Révay, Tamás Belgra, Béla Fazekas, József Óstör, Gábor L. Molnár	New Applications of Prompt-Gamma Analysis at the Budapest	ysis at the Budapest	46
2:25 Frans De Corte	Chair: Frans De Corte	Mon PM oral	Auditorium	28	M. Anwar Chaudhri, M. Nasir Chaudhri, Akhtar J. Chaudhri, Qaiser Jabbar and Qamar Nadeem	Detection Sensitivities for Different Elements, Deuterons, and Alphas of Up To 35 MeV	ivation With Protons,	47
2:45 Hermann Petri and Gottfried Küppers	Chair: Frans De Corte	Mon PM oral	Auditorium	29	D.F.R. Mildner, H.H. Chen-Mayer and E.A. Mackey	Corrections for Absorption Measurements in Neutron Activation	onverging Neutron	48
3:05 Gregory Kennedy, Jean St-Pierre, John Preston, Charles Grant, Mitko Voutchkov, Ke Wang, and Yongbao Zhang	Chair: Frans De Corte	Mon PM oral	Auditorium	30	N. M. Mukhamedshina, V. G. Zinov'ev	The use of the deflection of β^- particles in neutron activation analysis	timagnet in x-ray and	49
3:25 Stefaan Pommé, Andras Simonits, Rie Lindstrom, Frans De Corte, Piotr Robouch, Frank Hardeman	Chair: Frans De Corte	Mon PM oral	Auditorium	31	S.S. Ismail and A. Gebaly	Quality of Short-Time Activation Analysis: Counting Efficiency for Investigating Reference Materials	ount Rates - High	50
3:45 Erwin Baas, Menno Blaauw, Peter Bode	Chair: Frans De Corte	Mon PM oral	Auditorium	32	Peter Bode, Thea van Meerten	Challenges for INAA in Studies of Materials Research, including Rare Earth Concentration	anced Material	51
	Chair: Frans De Corte	Mon PM oral	Auditorium	33	Heleen Degenaar, Peter Bode	Large Sample Prompt-Gamma Neutron Analysis	on based Ceramics	52
Radiochemical NAA	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	P.	M. Blaauw, T. Belgia	Neutron Self-shielding Correction for Prompt Gamma Analysis of Large Samples	Neutron Activation	53
2:05 R. E. Jervis	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	33	Stefaan Pommé, Frank Hardeman, Piotr Robouch, Gonka Arana, Mikael Eguskiza	Is it safe to use Poisson Statistics in Neutron Activation Analysis?	metry?	54
2:25 J.J.M. de Goeij	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	34	Liviu Popa-Simil, Petru Racolta, Dana Voiculescu, Claudiu Muntele	Thin and Ultra Thin Layer Activation Analysis	ustrial Applications	55
2:45 E. Sabbioni	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	35	Hylike-Jan Glass and Peter Bode	On the Usefulness of Large Sample Prompt-Gamma Neutron Analysis	gations of Polluted	56
3:05 Riek L. Paul	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	36	Peter Bode	An International Center For Advanced Neutron Activation Techniques	ccelerator Based	57
3:25 G. Ganuti, S. Meioni, M. Oddone	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	37	Peter Bode	Commercial INAA: The Customers' View	entential and	58
3:45 H.S. Dang, D. D. Jaaiswal, V.R. Pillai, U.C. Mishra	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	38	F. Z. Khairi, A. Aksoy, M. N. Al-Haddad	Accelerator-derived Thermal-Neutrons in Neutron Activation Analysis at Reconstructed Reactors	entential and	59
	Chair: Jeroen de Goeij	Mon PM oral	Room E	38	Zh. R. Zhotoabaev, V. P. Solodukhin, Igor V. Kazachenkov, Rajmund Cwozdz, Friedrich Grass, V.K. Fetukhov, and R.M. Mal'tseva	Activation Analysis at Reconstructed Reactors	entential and	60

Poster 1	Chair: Elisabete Fernandes	Mon Poster	P.	Poster 1	Chair: Elisabete Fernandes	Mon Poster	P.
Bogdan Constantinescu	Industrial, archaeological and geological applications using activation analysis at Bucharest Cyclotron		61	I.V. Kazachevskiy, V.P. Solodukhin, V.L. Poznyak, L.N. Smirni	Nichrome comparator for multielemental neutron-activation analysis		85
Irina Y. Glagolenko, Kevin Ronald DiFelici, David N. Sayer, Paul Hart, Joe Ross	The Characterization of a Neutron Radiography TRIGA Reactor for Neutron Activation Analysis of Chlorine in a Slag Matrix.		62	Hermann Petri and Holger Markert	PC Programs for Neutron Activation Analysis: Preparation of Irradiation, Calculation of Flux and Results		86
D.P. DiPrete, S.F. Peterso	Low-Flux Neutron Activation Analysis Applications at the Savannah River Site		63	Piotr Robouch, Gorka Arana, Mikel Egusquiza, Stefan Fommet, Nestor Excebarria	Uncertainty budgets for k_p -NAA		87
Alexander G. Atwood and J.Castia, R.Gwozdziak, F. Gra	Design of a Cold Neutron Irradiator (CNI) for Quantitative Materials Characterization		64	Andras Simonits, Frans De Corte, Sjoen Van Lierde, Stefan Pomme	The k_p and Q_0 values for the Zr-isotopes: a re-investigation		88
Gerald Lalor, Mitko Yutic, Grant, John Preston, Ana Figueredo and Deborah I. S.A. Makarov	High-flux Irradiation of Open Samples		65	M.A. Amikber, I.M. Cohen, A.J. Kestelman and S. Ribeiro Quevara	Use of the absolute parametric method to evaluate the analytical significance of threshold reactions on P, Si, Al and Mg by NAA		89
A.V. Andreev	Instrumental Neutron Activation Analysis of trace elements in biological materials using SLOWPOKE-2 reactor in Jamaica		66	Ho Manh Drung and Fumio Sasajima	Determination of α and f at High Thermalized Neutrons Sites Supporting for k_p -NAA of Research Reactor		90
A. Chatt and J. Holzbecher	Activation Analysis Using Slowed Down Fast Neutrons		67	J. Brushwood, P.A. Bealey, K. Neilsen, L.G.I. Bennett	Analysis of two standard reference materials using the Shape Independent Model for k_p based NAA		91
P. Fuga	Quality Control of Gold Small-size Ingots Using a Neutron Generator		68	Ena M. Cincu, Valentin I. Manu, Roxana N. Bugoi, and Dorin M. Moisa	The Unitary Method in Elemental Analysis by Nuclear Activation Reactions		92
Peter Bode	Nuclear Analytical Chemistry Facilities at the Dalhousie University Slowpoke-2 Reactor		69	M. D. Tshishala, G. Erdmann, and H. Petri	Instrumental Neutron Activation Analysis in Geochemical and Cosmochemical Studies and Research. Emphasis on Spectral and Fission Product Interferences		93
William A Jester and Thie Daubenspeck	NAA method— a versatile tool for elemental analysis in Albania		70	Marcio A. Bacchi, Elisabete A. N. Fernandes, Elvis J. de Franca	A semitempirical approach for determination of HPGe detector photopeak efficiency aiming at INAA		94
Elwood A. Lepele	Automation and Quality Assurance in the Neutron Activation Facilities in Delft		71	Marcio A. Bacchi, Elisabete A. N. Fernandes, Helder de Oliveira	A Brazilian experience on k_p standardized neutron activation analysis		95
P.A. Tulle	Neutron Activation Analysis Capabilities of Penn State's Breazeale Nuclear Reactor		72	E. H. Montoya, P. S. Bedregal, I. M. Cohen	A Method of k_p based INAA in Conditions of Strong Variability of the Reactor Neutron Flux During Irradiation		96
E. Hausch, G. P. Westphal	Eulogy for a Neutron Multiplier Activation Analysis Facility		73	I. M. Cohen, J. C. Furnari, E. H. Montoya, P. A. Mendoza, M. S. Ubiillus, B. Torres	Use of Germanium as Neutron Flux Monitor and Comparator in k_p based INAA Under Conditions of Different f and α Values		97
John K. Langland	The new frontier thanks to portable neutron generators		74	J. Preston, M. Vutchkov, C. Grant and G. C. Lalor	WinRay: An Integrated Application Development Environment for Neutron Activation Analysis		98
Ni Bangfa, Wang Pingzhe, Huiling, Li Shuyuan, Tian	A High-rate Compton Suppression System from Low-cost Components		75	R. van Sluijs, D. Bossus, M. Blaauw, G. Kennedy, A. De Wispelaere, S. Van Lierde, F. De Corte	An evaluation of three software programs for the calculation of true-coincidence correction factors		99
Maria Angela de B. C. Melo de V.S. Sabino, Angela M. Silvania V. de M. Mattos, Sjoen Van Lierde, Frans De van Sluijs, Daniel Bossus	NIST Equipment for Irradiation and Counting		76				
Ocaviano A. Sina	Automation and Computerization of NAA		77				
M. Blaauw, R. M. Keyser,	k_p -NAA Applied on Certified Reference Materials and Biological Samples: Evaluation of Exposure Level in a Galvanising Industry		78				
M. Blaauw	New experimental k_p and related data for generalized activation/decay cases implemented in the "Kayzero" software package		79				
S.J. Geisema, M. Blaauw	GESPECOR extension for application in Neutron Activation Analysis		80				
Hideaki Matsue and Chu	Comparison of Alternative Methods for Multiplet Deconvolution in the Analysis of Gamma-Ray Spectra		81				
	The Applicability of k_p -Standardized INAA with Well-Type Detectors		82				
	True-Coincidence Summing Corrections in Gamma-Ray Spectrometry with Well-Type Germanium Detectors in the Presence of Significant Gamma-Ray Self Attenuation		83				
	k_p Standardization Approach to Neutron-Induced Prompt Gamma-Ray Analysis in JAERI		84				

Environment 1		Chair	Room	Time	Auditorium	Page
8:35	J.M. Ondov, S. Heller-Zeiser, M. Smollar, and A. E. Suarez	Comparative Analysis with Th-232	Room E	Tue AM oral	Auditorium	100
8:55	Bonut Smodis	Neutron	Room E	Tue AM oral	Auditorium	101
9:15	Royston H. Filby, Samuel E. Glover, Suzanne F. Love, and James T. Ellison	Human	Room E	Tue AM oral	Auditorium	102
9:35	Binh Nguyen Thanh, Y. Truong, Ngo Nguyen Trong, Hien Pham Duy, Bac Vuong Thu, Nhan Dang Duc	INAA in Urban Area	Room E	Tue AM oral	Auditorium	103
10:15	Bonex Wakufwa Mwakikunga	An Improved Progeny	Room E	Tue AM oral	Auditorium	104
10:35	Lucretia C. Dinescu, Octavian G. Dului, Gabriela Cernisov	INAA in lacustrine	Room E	Tue AM oral	Auditorium	105
10:55	S. Landsberger	Trace Analysis of Neutron Emission	Room E	Tue AM oral	Auditorium	106
11:15	Mariam Hashmi and Z. R. Turel	Instrumentation in ores	Room E	Tue AM oral	Auditorium	107
Hardware						
8:35	András Simonits	Performance	Room E	Tue AM oral	Auditorium	108
8:55	Dale E. Newbury	The Application of Spectroscopy	Room E	Tue AM oral	Auditorium	109
9:15	R.M. Keyser, T.R. Twomey, and P. Sangsrikeow	Advanced Spectroscopy	Room E	Tue AM oral	Auditorium	110
9:35	Robert Huckins, Márku Koskela, and Ilkka Koskela	Performance of Gamma-ray	Room E	Tue AM oral	Auditorium	111
10:15	Marek Makarewicz and Kerry Burns	Comparative Spectroscopy for Evaluation of the Instrument	Room E	Tue AM oral	Auditorium	112
10:35	Christian Koerber and Heinz Huber	Multiparameter Gamma-ray	Room E	Tue AM oral	Auditorium	113
10:55	Vuong Huu Tan, Trau Tuan Anh, Nguyen Canh Hai, Le-Yan Lieu	In Vivo Gamma-ray Reactor	Room E	Tue AM oral	Auditorium	114
11:15	M. Blaauw, R.M. Lindstrom, R. R. Greenberg	The Influence of Neutron	Room E	Tue AM oral	Auditorium	115
Environment 2						
2:05	Elisabete A. De Nadii Fernandes, Peter Bode	Sampling and Homogenization Studies of Uranium Mining Waste Rocks Using Normal And Large-Sample INAA	Room E	Tue PM oral	Auditorium	116
2:25	Marina V. Froniasyeva, Krystyna Grodzinska, and Eitiv Steimes	Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Two of the Most Polluted Areas in the World: The "Black Triangle" in Central Europe and the South Ural Mountains in Russia	Room E	Tue PM oral	Auditorium	117
2:45	M.C. Freitas, M.A. Reis, L.C. Alves, T. Verburg, and H.Th. Wolterbeek	Dispersion of chemical elements in an industrial environment using <i>Pernelia sulcata</i>	Room E	Tue PM oral	Auditorium	118
3:05	W.L. Rigot and S.S. Cuite	Neutron Activation Analysis of Ion Exchanged Sodium Acrylate for Monitoring Air Quality in the Workplace	Room E	Tue PM oral	Auditorium	119
3:25	N. I. Molla, S. Basunia, Laila Zaman, S. M. Hossain, R. U. Miab and M. Rahman	Determination of Arsenic Concentration in Drinking Water from Tubewell	Room E	Tue PM oral	Auditorium	120
3:45	M. D. Murariu-Magureanu, I. I. Georgescu, M. Ciobotariu, A. Danis	Uranium Content Measurements in Building Materials Using The Track Detection	Room E	Tue PM oral	Auditorium	121
Beams 1						
2:05	Chushiro Yonezawa and Hideaki Matsue	Usefulness of prompt gamma-ray analysis with guided neutron beams comparing to neutron activation analysis	Room E	Tue PM oral	Auditorium	122
2:25	Zsolt Révay, Gábor L. Mohr, József Óstör, Richard B. Firestone	A New Gamma-Ray Spectrum Catalog for PGAA	Room E	Tue PM oral	Auditorium	123
2:45	H. H. Chen-Mayer, E. A. Mackey, R. L. Paul, and D. F. R. Mildner	Quantitative Prompt Gamma Analysis using a Focused Neutron Beam	Room E	Tue PM oral	Auditorium	124
3:05	Dong-uk Cho, Keava D. Weaver, and David M. Slaughter	Utilizing Distinct Neutron Spectra and a System of Equations to Differentiate Competing Reactions in Activation Analysis	Room E	Tue PM oral	Auditorium	125
3:25	Stephen L. Howell, Timothy A. DeVol, Frank S. Moore and Raymond A. Sigg	Non-Destructive Bulk Soil Analysis for a Chlorinated Compound using Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis	Room E	Tue PM oral	Auditorium	126
3:45	W. D. James and C. D. Fuerst	Overcoming Matrix Effects in the 14 MeV Fast Neutron Activation Analysis of Metals	Room E	Tue PM oral	Auditorium	127

Poster 2	Chair: Tian Weizhi	Tue Poster	P.
Peter Bo	10 Years Of INAA For Inspection Of Cadmium In Plastics : Experiences, Trends And Expectations		128
S. Szida H.-A. Sy	Analysis of Iodine-129 in Environmental Materials: Quality Assurance and Applications		129
Ezidin A Al-Mabr	Determination of Cr, Zn, As, Se, Cd, Hg in Sea Water by Means of Co-Precipitation with Dibenzylideneacetamide and Picricphthalic anhydride Neutron Activation Analysis		130
Chen-Ye Lee-Chu	Characterization of Fly Ash and Aerosol by Neutron Activation Analysis and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry		131
Daniela B. A. V.	Selection of lichen species for monitoring purposes		132
Elizabeth Stephen	The Role of Neutron Activation Analysis in Supporting the Environmental Programs of the National Biomonitoring Specimen Bank		133
Wang Y. Jiang P.	Study of REE Bound Nucleic Acid in the Leaves of Fern, <i>Dicranopteris dichotoma</i> , by MAA		134
I.V. Kaz Strajet, Chumiki Smirno	Nuclear-physical methods for the analysis in investigation of a radiocological situation at the former Semipalatinsk Nuclear Test Site (SNTS)		135
J. Kucer Fajgelj	Use of INAA and other analytical techniques in the characterization of reference air filters		136
E.Flitis	Use of Neutron-Activation Techniques for Studying Elemental Distributions		137
D. Schu	Stability and mobility of metal-humic complexes isolated from different soils		138
Delara Timur K Joldaso Lidya I	The chemical contamination of water ecosystem around Aral Sea		139
G. D. K. Iltopou	Heavy Metal Pollution Study of a Greek Lagoon Using As Bioindicator the Fish <i>Zosterisessor ophiocephalus</i>		140
G. D. K	Receptor Modeling and Correlation of Meteorological and Trace Element Data, With Gaseous Pollutants in Athens Atmosphere During Winter 1993-1994		141
Michiko and Yui	Activation Analysis of Several Species of Marine Invertebrates as the Indicators of Environmental Conditions		142
Irina Sh	Short-term variations in the trace element distribution among roots and leaves of plants grown in different environmental conditions		143
Claudia	Applied neutron activation analysis on environmental samples in CDTN-Brazil		144
Dariusz	Gamma ray emission probabilities in the decay of ²²⁶ Ra and its daughters		145
T. Mann Lopez, Ramirez	INAA of Aerosol Samples in Mexico City		146
Sheila J Gregori	Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in <i>Solanum lycocarpum</i> from tropical ecosystems in Brazil by INAA		147
Décio J and Pe	Characterization of inorganic components in plastic materials		148
Helder Fernan Adrian	Chemical composition determined by INAA		149
Poster 2	Chair: Landsberger and P. Longire	Tue Poster	P.
F. Iskander, S. Landsberger and P. Longire	anti-coincidence low-level counting for ¹³⁷ Cs and dated Environmental Samples		150
M. Tsukada, D. Sato, K. Endo, M. Yanaga, D. L. A. Currie, M. D. Glascock, J. M. Ondrov, In: M. Han	of Elements in Japanese Standard Soil Materials by means of Neutron Activation Analysis		151
E.A. Danilova, L.I. Zhuk, A.A. Kist, T.Kh. Traparov, L.Kh. Khankeldieva	and Dental Caries		152
Anna Danis, H. M. J. Oprica, Julia I. Georgescu, and Mariana Ciubotaru	of the Non-Uniform Distribution of the Analyzed Element Content Measurements by the Fission Track Method		153
A.Luceanu, S. Spiridon, L. Staicu, M. V. Fronasvea, E. Steimes	ness as Biomonitoring Regarding the Study of Atmospheric Romania		154
Sung Yeon Cho, Sang Hun Kang and Yong Sam Chung	on Ingestion of Trace Elements of Importance in Protection		155
Silvia Angela Mihai, Iulia I. Georgescu, Ana S. Danis	between three different methods of U and Th determination in algae samples from the Romanian sector of the Danube river Sea coast		156
Jee-Kong Gong, Ilhan Olmez, and Michael Sivasubramanian	ion and Probable Sources of Trace Elements in Submicron Particulate Material		157
Yin Yi	f Neutron Activation Analysis Technique on Marine Science		158
W.E. Goodwin, R.R. Rao, and A. Chatterjee	of Copper in Natural Waters by Reversed-Phase Extraction by and Neutron Activation Using (E)-2-Naphthol		159
Majjaz Korun	Self-Attenuation Factors in Gamma-Ray Spectrometry for binary Shapes		160
N. M. Mukhamedshina, V.G.Zinoviev	and W, new data about industrial applications		161
Gottfried Köppers	of trace impurities in tantalum by radiochemical neutron analysis		162
E. V. Skatchkov, A.S. Shtan	ation Analysis For Determination Of Gold In Pulp		163
E. V. Skatchkov, A.S. Shtan	ectral Ratios for High-Efficient Photon Activation Analysis		164
Chitami Mori, Steve Morris	on of Nuclear Waste for Uranium Via Epiboron Neutron analysis		165
Tomoko M. Nakanishi, Mayumi Tamada	ransition Element Profile during the Life Cycle of		166
Zinaida En, Jack S. Brenizer, Boulevard Hosticka and Donald A. Becker	u Track Detection Technique to Study Boron and Nitrogen in Alloys		167
Suyun Mukhammedov and Khurshida Tiltieva	Of Li and O Contents in Some Pure and Environmental ng Secondary Nuclear Reactions		168
D.A. Bradley, Abdul Jalil Ithnin, M. Krmar, and A. Ujubicic	n of the 1078 keV level in ¹⁹¹ In		169
Liu Shengkang	ixture of Corn by Energy Spectrum Type Neutron Gauge		170
A. Aksoy, M. Al-Othali and J. A. Anabtawi	ve elemental analysis of Ni/W based catalyst samples by sed fast and slow neutrons		171
E.Orvini, E. Rizzio, M. Speziali and M. Gallorini	ice element contents in some NIST SRMs through years of in INAA.		172
M. Pillon, M. Angellone, P. Batistoni	xperiments of Fusion Neutron Induced Gamma-Ray in Various Structural Materials		173

Poster 2

Chair:	Tian Weizhi	Tue Poster	P.
K. Kaneko, Y. Kumashiro, and M. Hirabayashi	Photonuclear reactions with 300 MeV bremsstrahlung. (I) Analysis of phosphorus in phosphoric compounds	174	
Roger Benzang, Nasser Baghani, Brian Bennett, and Susan Parry	Apparent neutron emissions from polyethylene capsules during activation	175	
Ricardo M. Piasentin, Maria José A. Armelin, Odo Primavesi, Mitiko Saiki	Study on the absorption of Fe, Mn, Mo and Zn, by two cultivars of pigeonpea (<i>Cajanus cajan</i> , Millsp.) submitted to two doses of nitrogen using the instrumental neutron activation analysis method (INAA)	176	
Samuel E. Glover, Royston H. Filby, S.P. Lamont, A. Maddison	Application of combined alpha spectrometry and neutron activation analysis for the determination of isotopic thorium in wine	177	
M. John M. Duke, Alain F. Plaate, and William B. McGill	Application of Instrumental Neutron Activation Analysis in the characterization and quantification of Dy-labeled ceramic spinel as inert tracers in soil studies	178	
K.M. Ochschenkhan and N.N. Papadopoulos	Optimized Short-Time Analysis by Neutron Activation Gamma Spectrometry	179	
W. A. Jester, S. Pandey and X. Xu	Neutron Activation Procedures used for the Calibration of a Reactor Power Monitor	180	
Mitko Vutchkov, Gerald Lalor, Charles Grant, John Preston	Semi-absolute standardization of multiple gamma-spectroscopy routine NAA using SLOWPOKE-2 reactor	181	
L. Staicu, A. Lucaciu, I. Dyer III	Some Aspects Regarding the Radioprotection During the Irradiation (Extraction) Of Cobalt Therapeutic Sources	182	
A. Kladev	Destruction of nuclear wastes	183	
S. A. Bakiev	Self-shielding coefficients determination method at neutron analysis of gold containing ores	184	
Elisabete A. De Nader, Fernandes, Fábio S. Tagliaro, Peter Bode, Márcio A. Bacchi, Gabriel Adrán Sarrés	Characterization of Components of Waste Rock Piles of Uranium Mining Activities in Brazil using INAA and Statistical Data Analysis	185	
A. Chatt and J. Holzbecher	Neutron Activation Analysis as a Sustainable and End-Use-Friendly Analytical Technique	186	
Sander Hogewoning, Peter Bode	Sampling studies of plastics and its recycling process using large sample INAA	187	
O. A. Al-Dayel	Determination Of Uranium by Neutron Activation Analysis of Delayed Neutron Counting (DNC)	188	

Environment 3

Chair:	Environment 3	C	P.
Susan J. Parry, Roger Benzang, Kirsten L. Bolstad, Eiliv Steinnes	Neutron cyclic activation analysis for the determination of iron and industrial materials	Epifluorescence	189
Gilles Revel, Sophie Ayrault	INAA and ICP-MS methods for environmental studies	Confocal Laser Scanning Microscopy	190
Elizabeth A. Mackey and Donald A. Becker	Separation and NAA for Determination of Methylmercury in Standard Reference Materials 2974 and 2976	Pre-concentration	191
Marina B.A. Vasconcelos, Peter Bode, Gerson Paletti, Marília G.M. Cabralino, Aneke Koster-Ammentman, Mitiko Saiki, Deborah L.T. Fávoro, Anthony R. Byrne, Roberto Baruzzi, Douglas A. Rodrigues	Mercury and selenium in hair samples of Brazilian Indian living in the Amazonian region by neutron activation analysis	Determination	192
P. Avino, P.L. Carconi, A. Moauro	Toxicological studies on the algal products by Instrumental Neutron Activation Analysis and ICP-AES spectrophotometry	Analysis	193
Xiaolin Hou, H. Dahlgard, B. Rietz, U. Jacobsen, S. P. Nielsen, A. Aarborg	Analysis of iodine and its chemical species in seawater using neutron activation analysis combining with ion-exchange chromatography	Determination	194
M. John M. Duke, Candice Stuart, and Martin J. Sharp	A rapid, non-destructive method to determine ice core age using gamma-ray attenuation using ²³⁵ Am with application to global climate change and glacier dynamics	Determination	195
Barbara Krafa, Xilei Lin, Richard Henkelmann	Neutron Activation Analysis of Lanthanide Elements in Biological Samples by INAA	Determination	196

General

Chair:	General	C	P.
J.L. Debnun	Radioactive and of Stable Atoms by Accelerator Mass Spectrometry: Present State of the Technique and Applications	Determination	197
Ramon M. Barnes	Neutron Activation Analysis of Biological Materials with Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry	Analysis	198
Xilei Lin, Richard Henkelmann, and Barbara Krafa	A Procedure Based on the ⁶⁴ Cu 511 keV Line for Copper Determination	Determination	199
R. Gregory Downing	Neutron Reactions and Analytical Applications	Analysis	200
S. Ayrault, J.P. Duraud, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec	Neutron Activation Analysis of gold sputtered by high energy gold ions	Determination	201
Sk. A. Latif, Y. Oura, M. Ebihara, H. Nakahara and T. Ohtsuki	Study of Halogens in Meteorite and Geological Samples by Neutron Activation Analysis	Determination	202
Koh Sakamoto, Yuuka Miyamoto, Jamshed H. Zaidi and Takashi Nakanishi	Trace Element Determination of Food Spices and Pulses of Origin by NAA and PAA	Determination	203
Yuri M. Tsipenyuk	Neutron Activation Analysis of a Stoichiometry of REE Alloys, Magnetic and Non-magnetic Compounds	Determination	204

Biology and Medicine 1

- 8:35 N M Spyrou, D A Curtis, R P Stedman, K L Leenders
Chair: Chai Zhifang Thu AM oral Auditorium P. 205
Positron emission tomography study of glucose metabolism in Alzheimer's disease brain using [¹⁸F] fluorodeoxyglucose: A parallel study with Trace elements
- 8:55 Dorothea Alber, Wolfram G. Erzebet, Andras, Eva Farka, Gawlik
Chair: Peter Bode Thu AM oral Auditorium P. 206
Elemental Analysis of Fat and Fat-containing Tissue by Means of INAA: Method and Application on Human Brain and Edible Oils
- 9:15 N.K. Aras, G.Yilmaz, F. Kori, Olmez, P. Bode
Chair: George Lamaze Thu AM oral Auditorium P. 207
Trace Elements in Iliac Crest of Hipbone Determined by Neutron Activation Analysis
- 9:35 Milan Dnat
Chair: George Lamaze Thu AM oral Auditorium P. 208
Biological Reference Materials for Quality Control of Elemental Composition Analytical Data
- 10:15 D.G. Abdullakhodjaeva, E.A. A.A. Kist, L.I. Zhuk
Chair: George Lamaze Thu AM oral Auditorium P. 209
Neutron Activation Analysis of Human Blood and Hair in Atherosclerosis investigation
- 10:35 Zinat Tabatabaian and Niche Spyrou
Chair: George Lamaze Thu AM oral Auditorium P. 210
Minimum Detectable Mass Fraction of Localised Changes in Biological Samples Using Neutrons in Transmission
- 10:55 Xiaolin Hou, Chunying Chuan, Zhifang Chai
Chair: George Lamaze Thu AM oral Auditorium P. 211
Study on Chemical Species of Iodine in Human Liver by ENAA and Biochemical Techniques
- 11:15 Vladimir Zaidchik
Chair: George Lamaze Thu AM oral Auditorium P. 212
ENAA Application for the Age Dynamics Assessment of Major and Trace Element Contents in the Human Bone

Geology and Archaeology

- 8:35 Michael D. Glascock
Chair: M. James Blackman Thu AM oral Room E P. 213
The Current Status of Activation Analysis in Archaeology and Geology
- 8:55 Ewa Panczyk, Maria Ligeza
Chair: M. James Blackman Thu AM oral Room E P. 214
Application of INAA to the Examination of Art Objects. The State in Poland
- 9:15 Oscar Andonic, Fernanda F. Muñoz, Ingrid Kohenkamj
Chair: M. James Blackman Thu AM oral Room E P. 215
Determination of Trace Elements in Pre-Hispanic Ceramics of Chile's Central Zone by Means of Instrumental Neutron Activation Analysis
- 9:35 Ronald L. Bishop
Chair: M. James Blackman Thu AM oral Room E P. 216
Five Decades of Maya Fine Orange Ceramic Investigation by INAA
- 10:15 Sandro Meloni, Massimo Genova, Alessandra Cairo
Chair: M. James Blackman Thu AM oral Room E P. 217
The Production Of Ceramic Materials In Roman Pavia: An Archaeometric Neutron Activation Analysis Investigation On Clay Sources And Archaeological Artifacts
- 10:35 Martha Sempowski, Annette Hancock, Susanne Aufreiter, Jean-François Moreau, Karim and Ian Kenyon
Chair: M. James Blackman Thu AM oral Room E P. 218
In the transition from tin-rich to antimony-rich European white glass trade beads from Seneca sites in western New York State, U.S.A.
- 10:55 Mitsum Ebihara, Yasuji Ohtsuki, Hiromichi Nakahara, G. Mitsum
Chair: M. James Blackman Thu AM oral Room E P. 219
How effectively is the photon activation analysis applied to meteorite samples?
- 11:15 G. Meyer, Y. Fouquet, K. Ii Camoun, and P. Murphy
Chair: M. James Blackman Thu AM oral Room E P. 220
Gold mineralizations in submarine hydrothermal sulphides: INAA results after ten years of intense prospecting

Extreme Activation Analysis

- 2:05 Rolf Zeisler
Chair: Peter Bode Thu PM oral Auditorium P. 221
Maintaining Accuracy in Gamma-ray Spectrometry at High Count Rates
- 2:25 G. P. Westphal, E. Hausch, H. Lemmel
Chair: Peter Bode Thu PM oral Auditorium P. 222
Experiments in Loss-free Counting
- 2:45 David J. Lindstrom
Chair: Peter Bode Thu PM oral Auditorium P. 223
Analysis of Clasts in Thin Sections by Neutron Activation Analysis (INAA)
- 3:05 W. Goerner
Chair: Peter Bode Thu PM oral Auditorium P. 224
Precise Determination of Macroelements by Neutron Activation Analysis - Chances and Risks
- 3:25 R.Gwozdz, F. Grass
Chair: Peter Bode Thu PM oral Auditorium P. 225
Activation Analysis of Large Samples
- 3:45 Bas Geelhoed, Peter Bode, Hylke Glass, Manton Stelling, Fred Bakker
Chair: Peter Bode Thu PM oral Auditorium P. 226
Representativeness of Sampling at the Large Scale

Beams 2

- 2:05 David L. Anderson
Chair: George Lamaze Thu PM oral Room E P. 227
Neutron Capture Prompt Gamma-ray Spectrometry
- 2:25 M. Crittin, J. Kern, J.-L. Schenker
Chair: George Lamaze Thu PM oral Room E P. 228
First results from the prompt gamma-ray spectrometry facility at PSI
- 2:45 G.P. Lamaze, H.H. Chen-Mayer
Chair: George Lamaze Thu PM oral Room E P. 229
Analysis of Ion Transport in Lithium Ion Batteries
- 3:05 M. Anwar Chaudhri, M. Nasir Chaudhri, Akhtar J. Chaudhri, Qaiser Jabbar, and Qamar Nadeem
Chair: George Lamaze Thu PM oral Room E P. 230
Fluorine Determination through Neutron Activation Analysis
- 3:25 Chaturvedula S. Sastri, Gilbert Blondiaux, Hermann Petri, and Manfred Mithlitz
Chair: George Lamaze Thu PM oral Room E P. 231
Stoichiometric determination of carbon in graphite by neutron activation analysis
- 3:45 Ena M. Cibeu, Roxana N. Bugoi, Valentin I. Manu, Dorin M. Măbă
Chair: George Lamaze Thu PM oral Room E P. 232
New Points of View in the Field of Particle Activation Analysis

Poster 3	Chair: Marina Frontasyeva	Thu Poster	P.	Poster 3	Chair: Marina Frontasyeva	Thu Poster	P.
Pillalamatti Ila and Frederick A. Frey	Trace element concentrations of new USGS standards AGV2, BCR2, BHVO2, DTS2 and GSP2 by instrumental neutron activation analysis		255	Surtipanti S., Tringaswati, J. Mellawati, and Yumiarti	Determination Of Heavy Metals in Hair Samples by INAA		233
Heinz Huber and Christian Koeberl	Geochemical Study of Diamictites from South Africa by INAA, Coincidence Spectrometry, and ICP-MS		256	Jean-Léon Irigaray, Hassane Thierry Sauvage	Bioretransformation of implanted coral in some animals studied by neutron activation analysis		234
Le Ngoc Chung, Nguyen Tuan Khanh	Determination of Rhenium in Molybdenite by Neutron Activation Analysis		257	Weiyeue Feng, Wenjun Ding, Qian and Zhifang Chai	Study of the chromium speciation in normal and diabetic rats by activable enriched stable isotope technique		235
V.P.Solodukhin, I.V. Kazachevskiy, G.M. Kabirova, Rajmund Gwozdz, A.K. Zhebaev, S.P. Pivovarov, M.F. Vereshchak, O.V. Sakhov	Correlation of a chemical composition anomaly in coal shales to geological fracture		258	Hassane Oudadesse, Jean-Léon Vanessa Brun, Alexandre Zai Terver, Guy Vaneauville	Neutron activation analysis applied to the study of metallic ions transfer induced by orthopedic surgical tools		236
Kaj Iwanusson and Ove Landstam	Contamination of Rock Samples by Laboratory Grinding Mills		259	Vladimir Zaichick and Sophei	INAA Application for the Assessment of Halogen Stability under the Long-Term Storage of Lyophilized Biological Materials		237
Luis C. Longoria, Carmen Lopez and Javier C. Palacios	Multielemental Determination of Mexican Archaeological Ceramics using Instrumental Neutron Activation Analysis		260	M. Samarah Shahpasand, A. Tillaeva	Determination of Some Trace Elements in the Serum of Thalassemia Diseased Using Neutron Activation Analysis, PIXE and ICP		238
Castimiro S. Munila, Rosemeire P. Paiva, Marcia A. Alves, Erika F. Monose	Chemical Characterization of Brazilian Ceramics using INAA and their Cultural Implications		261	Suyun Mukhammedov and Tillaeva	Instrumental ChPAA of Environmental Materials		239
Ana M. G. Figueiredo, Noemia M. P. De Moraes, Helena M. Shibamoto	A Comparison of Neutron Activation Analysis and High Performance Liquid Chromatography for the Determination of Rare Earth Elements in Geological Materials		262	Yinsong Wang, Huifang Zhu, Zhang, Mingguang Tan, Gui Baolin Chen, Zongzhi Huan Tian, Qingfang Sun	Study on the Changes of Elemental Contents after Cerebral Ischemia by NAA		240
S. Landsberger, X. Yang, and F. Iskander	A Comprehensive Scheme to Determine Rare-Earth Elements in Geological Reference Materials Using Various Activation Analysis Methods and Self-Attenuation Calculations		263	Wenjun Ding, Qingfang Qian Hou, Chunying Cheng, Zhif. Hui	Study on Combination of Chromium (III) with DNA, RNA and Protein in Chromium-rich Brewer's Yeast by NAA		241
Claudia P.R.Morcilli and Ana Maria O. Figueiredo	Determination of Iridium at Sub- $\mu\text{g/g}$ Levels in Geological Materials by Radiochemical Neutron Activation Analysis		264	Ryohei Amano, Yukiko Hiroishi, Hiromitsu Haba, Koshi Washiyama, Koh Sakamoto	Minor and trace elements in rodents: Comparative NAA and PAA study of various organs of young and aged C57BL/6N mice		242
A.I. Pantelica, M.N. Salagau, I.I. Georgescu, M.D. Moraru-Magurcanu, A.G. Scarlat	Instrumental Neutron Activation Analysis Of Some Fossil Samples From Romanian Sites		265	O.A. Akande, F.A. Balogun, N.M. Spyrou	Study of the Nutritional Status of Maternal Breast Milk in Preterm Infants in Nigeria		243
M. Angela Gouveia and M. Isabel Prudêncio	New data on sixteen reference materials obtained by INAA		266	Carla M. Tenrya, Maria José José C. Silva Filho, Allomar Mitiko Saiki	Multielemental analysis of agroindustrial by-products employed in animal feeding by instrumental neutron activation		244
M. Isabel Prudêncio and M. Angela Gouveia	INAA applications on the study of degradation and conservation of stone in monuments		267	H. Arriola, L. Longoria, A. Guzman, J. Solano	Determination of some Elements in Cancer and Normal Tissues		245
Maria Ligeza, Eva Panczyk, Luzia Rowinska, B. Nalapa, Lech Walicz	Contribution of INAA for the Determination of the Provenance of the Madonna Jackowa of the Fourteenth Century		268	Mohammad S. Iqbal	Neutron Activation Analysis of Salajit - an Ayurvedic Immunomodulator		246
Joseph Yellin, Magen Broshi, Nathan Eshel	Revelations on the Pottery of Qumran from Neutron Activation Analysis		269	D.I.T. Fêvaro, V.A. Mithara, Souza, M.B.A. Vasconcelos Cordero, S.M.F. Cozzolino	Application of neutron activation analysis to the determination of mineral and trace elements in diet at IPEN/CNEN-SP		247
Peter Bode	Quality Management For Scientific Research In INAA		270	Chunying Chen, Peiqun Zhu, Lu, Xiaolin Hou and Zhihan	Subcellular Distribution of 25 Elements in the Human Liver and their Proteins-Bound species Studied by Molecular Activation Analysis		248
A. K. Agrawal, Sunita Ganju and Krishan Lal	Preparation of Multi-element Certified Reference Material Consisting of Iron and Copper in High purity Water		271	A. E. Pansyi, N.M. Spyrou, L. C. Ubertalli, A. Galbera	Instrumental Neutron Activation Analysis for the Determination of Trace Elements in Human Brain Tissue Using the Comparator and Absolute Method		249
R. Demiralp, R. R. Greenberg, R. Parris	Characterization of the NIST SRM 1944, New York/New Jersey Waterway Sediment by Instrumental Activation Analysis (INAA)		272	N. M. Spyrou, C. Ridge, A. and B. J. Boucher	Trace Elements in Non-insulin Dependent Diabetes Mellitus		250
Milan Ihnat	Performance of Neutron Activation Analytical Methods in an International Interlaboratory Reference Material Characterization Campaign		273	Lav Tandon, Venkatesh Iyer Robert, M. Parr	Suitability of Activation Analysis and Selected Non-Nuclear Methods for the Study of Chemical Composition of Human Bones		251
Rolf Zeisler	Investigations by INAA for the Development of Natural Matrix Standard Reference Materials (SRMs) Suitable for Small Sample Analysis		274	A.N. Garg and Vivek Singh	Availability of Essential Elements in Indian Vegetarian Diet as Determined by Instrumental Neutron Activation Analysis		252
R.S. Mahwar, S. Jain, N.K. Verma, and S.P. Chakrabarti	National Task Force for Reference Materials Development and Use in India - Role and Activities		275	Pham Van Duong and L. Z	Determination of 17 elements in 20 Canadian mineral waters by evaporation and systematic instrumental neutron activation analysis		253
Ana Danis, Mariana Ciobotaru, Iulia I. Georgescu	Preparation Procedure Of Biological Reference Materials Calibrated In U And Th		276	R.G.V. Hancock, Jason Mc-Susanne Aufreiter, Karlis Kapaches, Martha Semposka, Jean-François Morceau, Iai	Non-destructive sorting of European cobalt blue glass trade beads		254
G. Wermann, W. Goerner, D. Gawlik, D. Alber	A new type of candidate reference material		277				

Poster #	Chair	Room E	P.	Poster 3	Chair	Room E	P.	Poster 3	Chair	Room E	P.	Poster 3	Chair	Room E	P.
15	Donald A. Becker	R	297	30 Years of Reactor Characterization	Chair: Donald Becker	R	297	Ana M. G. Figueiredo, Jacinta Er	Chair: Marina Frontasyeva	Thu	278	NAA and UV Laser Ablation ICP-MS for Platinum Group Elements and Gold Determination in MIS Fire Assay Buttons: a Comparison Between Two Methods			
35	F.Grass, K. Buchela, R. Gwozd, E. Hedrich, S. Ismail, R. Radev, G.P. Westphal	ite Vienna	298	Progress of Activation Analysis at the Westphal		ite Vienna	298	Jorge E. S. Sarkis			279	Determination of ppb Levels of Mercury in Three SRMs by Combustion RNAA			
15	Hirofumi Nakahara, Yasuji Oura, Keisuke Sukei, Mitsuru Ebihara, Wataru Sato, Takeshi Tomizawa, Syuichi Enomoto, Chushiro Yonezawa, Yasuo Ito	al Analysis of Bulky	299	Some Basic Studies on Non-Destructive Samples By PGA		al Analysis of Bulky	299	Bruce R. Norman and Donald A.			280	Chemical Metrology Program in Mexico			
35	William G. Vernetson	iversity Reactor NAA	300	Broad Scope Educational Role of a Materials Laboratory		iversity Reactor NAA	300	Yoshito Mitani, Hector Nava-Jair			281	Preparation of ⁶⁴ Ge/ ⁶⁴ Ga Generator with a Binary Ga/Ag Electrodepositions as Solid Target			
15	S. A. Jonah and I.O. Okunade	CERT, Zaria	301	A PGNAA Facility for Bulk Sample Analysis		CERT, Zaria	301	Wu-Long Cheng and Ai-Ren Lo			282	A Simple and Rapid Method for the Preparation of ⁹⁰ Y/ ⁹⁰ Sr Generator			
35	Kenan Ünülü and David D. Clark	Activation Analysis	302	Development of Cold-Neutron Prompt Gamma Facility at Cornell University		Activation Analysis	302	Le Ngoc Chung, Nguyen Giang, Ba Hung			283	Neutron Activation Analysis Th via ²³¹ Pa			
55	Habeeb H. Saleh, Richard A. Livingston	Based Gamma Reinforced Concrete	303	Experimental Evaluation of A Portable Spectroscopy System for Elemental Analysis		Based Gamma Reinforced Concrete	303	Nak Bae Kim, Hyung Joo Woo, Young Lee, Yoon Yeol Yoon and Shik Park			284	Determination of Impurities in Gallium Oxide by Neutron Activation Analysis			
15	Soo Hyun Byun and Hee Dong Choi	Activation Analysis System	304	Design Features for a Prompt Gamma Facility at HANARO		Activation Analysis System	304	Keung-Shik Park and Nake Bae			285	Neutron Activation Analysis of Some Refractory Metals Using Ion Exchange Resin Separation			
Quality and Reference Materials															
00	Peter Bode, Elisabeth A. De Nadai Fernandes, Robert R. Greenberg	PM oral	305	Metrology for Chemical Measurements: Position of INAA	Chair: Robert Greenberg	PM oral	305	O.U. Gapurova, L.I. Zhuk, A.A. Musabev			286	Determination of Molybdenum in Human Blood Using Neutron Activation Analysis with Radiochemical Separation			
20	Robert R. Greenberg, Richard M. Lindstrom, and David S. Simons	ertification of	306	Instrumental Neutron Activation Analysis: Ion-Implanted Arsenic in Silicon		ertification of	306	Xiongxin Dai, Zhifang Chai, Xiangshen Li, Xiongxin Dai and Ouyang			287	Radiochemical separation and determination of Cs (I) in complex matrices by thermal neutron activation analysis employing inorganic ion-exchanger preconcentration			
40	Tian Weizhi, Ni Bangfa, Nie Huiling, Wang Pingsheng	ements	307	NAA in Study on RM Certification for		ements	307	V. Lobo and Z.R. Turel			288	Determination of Iridium in Environmental and Geological Samples by Neutron Activation Analysis with α -amino Pyridine Resin Preconcentration			
00	M. James Blackman and Ronald L. Bishop	Ray Counting Systems and	308	Long Term Stability of Irradiation and Data Reproducibility		Ray Counting Systems and	308		Chair: Nicholas Spyrou	Fri	AM oral	Auditorium			
20	H. Kawamura, R.M. Parr, H.S. Dang, W. Tian, R.M. Barnes, and G.Y. Iyengar	ed for the Reference Asian	309	Analytical Quality Control Procedures: Man Project		ed for the Reference Asian	309	Rita Cornelis							
40	Venkatesh Iyengar, Robert Greenberg, Lisa Gillis, Jennifer Colbert, and Wayne Wolf	er and trace elements in	310	Certification of proximate constituents: Standard Reference Material 1548a		er and trace elements in	310	Zhifang Chai, Xueying Mao, Xiangshen Li, Xiongxin Dai and Ouyang							
00	W. C. Cunningham and D. L. Anderson	ouse Reference Material	311	Characterization and Use of Cocoa P		ouse Reference Material	311	S. Krishnan							
20	Rajmund Dylczynski, Bozena Danko and Halina Polkowska-Moczenko	erals and Their Suitability	312	NAA Study on Homogeneity of Reference for Microanalytical Techniques		erals and Their Suitability	312	David A. Bradley and Michael Farquharson							
40	R. Michel	iques Based on Bayesian	313	Quality Assurance of Nuclear Analytical Characteristic Limits		iques Based on Bayesian	313	W. B. Clarke							
00	L. A. Currie	the Evaluation of	314	Detection and Quantification Capabilities and Continuing Challenges		the Evaluation of	314	Jun Funakawa, Tomoko M. Naito							
Biology and Medicine 2															
8:35	Rita Cornelis		289	Unique possibilities offered by radio-tracers to do speciation analysis of trace elements in biological fluids and tissues			289								
8:55	Zhifang Chai, Xueying Mao, Xiangshen Li, Xiongxin Dai and Ouyang		290	Neutron Activation Analysis and Other Related Techniques for Platinum Group Elements: The State of Art			290								
9:15	S. Krishnan		291	Impact of in-vivo neutron activation and related techniques in the understanding and treatment of bone diseases of the elderly.			291								
9:35	David A. Bradley and Michael Farquharson		292	XRF and the In Vivo Evaluation of Fe, Cu and Zn in Skin			292								
10:15	W. B. Clarke		293	Li and B measurements via thermal-neutron activation and mass spectrometry			293								
10:35	Jun Funakawa, Tomoko M. Naito		294	A Study of Nutrient Recycling System in Plant-Soil System using Neutron Activation Analysis			294								
10:55	Xieli Lin, Guenther Portenlacher, Richard Henkelmann, Christian Eckhard Alt		295	Nickel and Chromium Release from Stents into Isotonic NaCl Solution Investigated with the Aid of NAA			295								
11:15	Joseph J. Kehayias		296	Evaluation of new pharmaceuticals using in vivo neutron inelastic scattering and neutron activation analysis			296								

第 10 回 International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-10) 印象記*

日本原子力研究所 米沢 伸四郎

(* Isotope News 1999 年 8 月号 p.30-31 より転載)

1. MTAA-10 の概要

放射化分析 (NAA) の国際会議として最も伝統がある第 10 回 International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-10) が、米国の首都ワシントン DC 郊外の Maryland 州 Bethesda で、ドックウッドの花が真っ盛りの 4 月 19 日(月)～23 日(金)に開催された。今回の会議は、標準試料で有名な National Institute of Standards and Technology (NIST) の主催で、Lindstrom と Iyengar (現在 IAEA) の両博士を共同議長として、National Institute of Health (NIH) の国際会議場で行われた。会議場は芝生の緑がきれいな広大な敷地の中にあり、また、隣接された地下鉄の駅からワシントン DC 中心部まで 20 分以内と、観光にも絶好のロケーションであった。

MTAA-10 には、約 37 カ国から 204 人の参加があった。このうち日本からは 16 人が参加し、開催国の米国に次いで多い参加者であると思われた。発表は、口頭とポスターにより行われ、合計 249 件の論文が報告された。参加者数及び発表論文数は前回ソウルでの MTAA-9 (参加者 149 人、発表論文 185 件) よりも多く、これまでで最大規模の会議となった。口頭発表では、NAA の現状と将来、及び標準物質に関する講演が全体会議で行われ、環境試料、生体試料、地質試料、考古学試料、ビーム利用分析、装置、ソフトウェア、放射化学的放射化分析 (RNAA) 等のセッションが地階の 2 会場に分かれて行われた。ポスター発表は、各研究テーマ毎に毎日午後 1～2 時と 4～5 時の 2 回に分けて会議場 1 階のホールで行われた。

2. 研究発表

会議は、国際放射化分析委員会 (ICAA) Sabbioni 委員長、Chatt 書記長、Lindstrom と Iyengar 共同議長及び NIST の Kammer 所長の挨拶の後、デンマークの Hydon 博士の NAA の現状と将来に関する基調講演から始まった。現在 NAA は、方法論的な研究はほぼ終了し、単独又は ICP-発光及び質量分析法等と組合せた環境科学及び生物学等の応用研究が主なものとなっている。このようなことから、他の分析法との比較の上で、分析値にトレーサビリティが要求され、正確な分析値を得るための品質保証 (QA) と品質管理 (QC) が重要なテーマとなっている。会議では、数多くの応用研究とともに、分析値の誤差を精密に評価した研究が数多く発表された。しかし、このような中、k₀法開発者 De Corte 教授による、k₀法に問題視されているトレーサビリティに関する批判に対して、恩師 Hoste 教授の言葉“分析化学に於けるトレーサビリティは危険な考え方”を引用して真向から反論した発表が大変印象に残った。QA/QC に関しては、IAEA のプロジェクトとして実施

されている標準アジア人計画における標準物質の共同分析結果等，標準物質に関する研究が多数発表された。機器中性子放射化分析（INAA）が全盛の中，検出限界が低く，正確な分析値が得られる RNAA の必要性が多く研究者から叫ばれている。しかし，その割には RNAA の発表件数が少ない。このような中で，他の方法では定量が困難な微量リンの RNAA の発表は興味を引いた。

前回の MTAA-9 に引続き，中性子即発 γ 線分析の研究が参加者の注目を集めた。今回は，特にこれまで不足していた即発 γ 線データ及び元素定量のための k_0 係数，及び冷中性子ビームを収束するマイクロレンズによる定量分析に関して大きな成果が得られ，さらに，幅広い応用例も報告された。また，新たにスイスから Paul Scherrer 研究所のスプレーション中性子源からの冷中性子とマイクロレンズを使用した装置の特性測定結果が，韓国からは回折ビームを使用した装置による研究計画が発表された。

3. ソーシャルプログラム等

会議の恒例行事の歓迎パーティー，ミキサー，バンケット及びエキスカージョンも行われた。歓迎パーティーとミキサーは多くの参加者が宿泊するホリデーインで，また，バンケットはワシントン DC ポトマック河畔のレストランで行われ，世界中の放射化分析の研究者と親しく懇談することができた。また，バンケットでは NIST の所属する商務省の高官による自由貿易に関する堅い話もあった。

会議の3日目には，NIST の原子炉（NBSR，出力 20 MW）とその NAA 関連施設の見学が行われた。NIST は，会議の行われた Bethesda からバスで約 40 分のところにあり，100 人に限定された参加者がバスに分乗し，シカが生息する広大な敷地の NIST に案内していただいた。見学では，冷中性子ガイドビーム設備，NAA 用化学実験室と測定室，即発 γ 線分析装置，中性子デプスプロファイル装置等を，会議でお馴染みの Lindstrom, Paul, Anderson, Chen-Mayer 博士等各設備の担当者から直接説明していただいた。これらの装置は研究者自身が設計したものが多く，非常に使いやすいものとなっていた。この中で，正確な NAA のために，試料を回転しながら照射及び測定ができるように工夫された照射装置及び γ 線スペクトロメータには感心させられた。

MTAA は ICAA によって企画・運営されている。本会議の最後には新 ICAA 委員と Chatt 新委員長及び Zeisler 新書記長の紹介があった。また，MTAA はこれまで米国（1961，1965，1968 年と今回），フランス（1972 年），ドイツ（1976 年），カナダ（1981 年），デンマーク（1986 年），オーストリア（1991 年），韓国（1995 年）と，ほぼ 4 年毎に主に欧米地域で開催されてきた。日本は NAA 研究の寄与の大きさの割には本会議の開催経験が無く，今後日本での開催を望む声が数多く寄せられた。なお，MTAA-10 のプロシーディングは，J. Radioanal. Nucl. Chem. に掲載される予定となっている。その他，昼休みを利用して k_0 法及び即発 γ 線分析等のグループの会合も行われた。

MTAA-10に参加しながら思っていたこと

金沢大学医学部保健学科 天野良平

私のはじめMTAA会議に参加しました。今回のMTAA-10への参加の目的は、「生命科学の展開に放射化分析が利用できないだろうか?」ということ問い直してみたいということでした。こんなことを言うと会員の方々から「何を今更、役立っていますよ」の声が聞こえてくるような気がしますが、。しかし、私自身は「あまり役立っていない」と、いや「あまり役立つことを見せていない」と思うのです。役立つということは、放射化分析法で生命科学の重要なテーマを解決することだと思うからです。こんな思いで出掛けたのですが、MTAA-10における生物学利用そのものはそんなに多くなく、口頭の「Biology and Medicine」セッションが木と金の午前に2セッションありました。東大の中西友子先生たちの植物と土壌システムにおける必須元素のリサイクルの話(ポスターもありました)、興味深い話としました。私自身の興味からは、人間(動物)の臓器間での元素のリサイクルもこのようにできないものだろうか?などと勝手に考えています。他には、分析方法に工夫を加えて分析材料について新たな知見を加えたもの、また主として材料に興味をもって展開しているもの等、それなりに面白くはありました。ポスターにも生物・医学的な話題はありましたが、それらの話題に関しては自分達ものも含め物足りない感じでした(関係者の方々がみえましたら、勝手に書きましたゴメンなさい)。右脳と左脳の微量元素の濃度が違うなどは、脳内の微量元素の挙動に興味を持っている私としては興味ありましたが、発表者は「何故?」ばかり聞かれると嫌がっていました(「何故がない」と物足りないと思います、発表していた若者に対してゴメンなさい)。私は右と左の脳の金属

濃度が違うとは思っていませんが、。

放射化分析の研究はやはり、1. 方法の開発とその正確さ・精密さの検証、2. 方法利用による自然科学現象の発見、の2つに尽きると考えています。「素人が何を言ってる」とお叱りを受けるような気がしますが、まだあるのでしょうか?。後者の理由で放射化分析法を利用しようとする私のような者からすると、やはりそれなりのブレイクスルーが必要であると思います。私が思うに、。、。a. 従来の“ppm”からの脱却、生物学試料における“乾燥重量当たりのppm”などほとんど意味ない、言い過ぎたとするならば少なくともあまり使われぬ。“タンパク当たり”や“細胞当たりの”の値がほしいのです。b. 機器的分析も大いに結構であるが、化学処理を加えた方法も必要である、化学処理を加えないと見えないものがある以上、特に「放射化前の化学操作をよし」とすることである。勿論放射化分析の良さがなくなるという一面があるのだが。「問題は前操作中の汚染」であろうが、これを解決すべきである。c. 分析値をちゃんと説明する、するように努力する。利用するという立場なら当然であると思う、しかしこれはある場合には思いのほか難しくもある「利用する分野の専門家になること」を意味している。d. 同じ材料に放射化分析だけでなく、他のアプローチを加えるべきである。私の言いたいことは、他の分析法で分析値を検証せよという意味ではない、その材料が研究対象であるなら分析だけでなく物性、反応、分類等のアプローチを加えてほしいと言っているのです。、。ここに参加しながらこんなことを思っていました。

さてさて「生命現象の解明には、放射化分析はなくてはならぬ、この方法だからこそ解明

できた」と言われることがあるような気がしてきました。どうやら金沢に着いたようです。私

の勝手な話にお付き合い頂いて有難うございます, またお会いしましょう。(1999.7.9記)

MTAA-10 雑感

都立大院理学研究科 海老原充

MTAA に参加するのは前回のソウルに次いで2度目のこと。その為に何かにつけ前回のMTAA-9と比較することが多くなってしまふのは仕方がない旨、あらかじめ言い訳をして、さて思いつくままにMTAA-10を振り返ってみたいと思う。

と前置きして前回のMTAA-9を振り返ってみると、このときは他の目的で韓国に滞在していて、丁度日程的にあうので便乗したこともあり(尤も、韓国滞在の日程をMTAAに合わせたのだが)、その為に市内の滞在先(梨花女子大学ゲストハウス)から会場のスイスホテルまで市内バスで通っていたために、部分的に記憶が抜けていて比較ができない場面がある。例えばopeningの儀式はどうだったのか、とか。MTAA-10ではopeningとclosingは共通セッションになっていて、かなり大きな会場で行われたが、会場が大きすぎて、特にclosing ceremonyの時など参加者が疎らなために、何となく寂しい印象を持って会場を離れることになった。

参加者はソウルの時と比べるとかなり多かったようで、参加者の数だけで判断するならばMTAA-10は盛会と言うことになる。しかし、学会が盛会であったかどうかは、何で判断するのが妥当であるか、と考える良い機会を与えてくれた会でもあった。参加者数も大事な要素には違いないが、決してそれだけではないと思う。数が増えれば単純に喜ぶこともあるけれども、学会参加者などはそんな単純なものではあるまい。

会場はワシントンDC郊外のNIHの1ホールで行われ、大方の参加者はその近くのホテルに

滞在することになった。我々もそのようなホテルに滞在し、会場までは歩いて通った。ホテルの回りは適度に都会であり、治安もワシントンのダウンタウンがとりわけ悪いことで知られていることからすれば、意外に良さそうで、不安を感じることは全くなかった。こうした環境は会の成功、不成功に影響を与える大きなファクターと考えられ、その点では、MTAA-10は成功したと思う。あまり会場以外に出歩くところもなく、学会に専念できたので。

会のscience以外の運営は至ってあっさりした印象を受けた。昼食はランチボックス式のことが多く、庭でバーベキュー式のものも一通りのものであった。いわゆるsocial activityとしても、ことさら強調することもなく、従って特筆すべきことはなかった。この点、ソウルのMTAA-9のもてなしは、並外れていたといえると思う。食事にせよ、バンケットにせよ、かなり力が入っていた。どちらが良いかはその人の好みによるが、筆者の好みは断然今回である。数年に1度行われる学会がお祭りの要素を持つことも理解できるが、もうそのようなことは必要ないのではないか。学会はあくまで学会のためで、それ以外は控えめな方が好ましいと感じた。

さて、学会の内容となると、正直なところ、密度の薄い学会であったとの印象を持った。その第一の原因は、講演中止が多かったことにあると思う。会の運営上、口頭発表に外国人を選択的に割り当ててあったのではないかと。一方、申し込む方は、口頭発表すれば何らかの援助が得られるかもしれないと考えたのではないかと。今回は(これまではどうか知らないし、今回も

正確に知っているわけではないが)形の上で招待講演になっても金銭的な援助は、たとえ旧共産圏の国の人に対してでも、なかったであろう。その為に講演をキャンセルした人が多かったのではないか。キャンセルするのは各人の事情があるので仕方がないにしても、問題はそれを知らせないことである。あるいは、知らせがあっても、一度組んだプログラムは変更しなかったのではあるか? 座長もその場にならないと発表者がいないことが分からないという場面に何度か出くわした。

講演内容は多種多様であり、一概に総括できない。そもそも会の名称である放射化分析における Modern trends とは何であろうか? 放射化分析が分析法として脚光を浴びていた頃ならいざ知らず、application に活路を見いだしている現在、何が modern なのか? また、それが何であれ、modern trends をいま標榜する会はいま、あるいはこれから何を目指そうとするのか? 講演を聴きながら、しかしその答えは筆者には少なくとも見いだせなかった。筆者は今回、光量子放射化分析法を隕石試料の分析に適用して、中性子放射化分析と比較してどのくらい役に立つ分析法たりうるかを議論した論文を発表した。発表後、高名なカナダの先生が、「自分はもうかなり昔、岩石試料を光量子放射化分析で分析してみたことがある。」とコメントされた。言外に「何を今更こんな発表をしているのか?」という意味が込められているように感じた(質問者の人柄から判断すると、考えすぎかも知れないが)。確かに今更新しいことでもあるまいとは思っていたが、隕石試料に適用してどのくらい有効かを議論した研究はなかりうと思う。原子炉がなくなっていく状況にある現在、いままで中性子放射化分析に最も恩恵を

受けてきた隕石試料の分析で、それに代われる分析法があるかどうかは我々宇宙化学を看板とする者にとっては非常に大きな関心事である。その意味で modern trends の一つと思って発表したつもりであるが、隕石に関心がなければ決して a modern trend とは認識されないであろう。

と、ここまで書いてふと閃いた。放射化分析の modern trends とは何なのか、などと今時一般論を考えるのはナンセンスで、放射化分析を行っている人、それが手段としてであれ、あるいは分析法の開発であれ、それぞれ一人一人の a modern trend があっても良いのではないかと。そうすれば modern trends はいつの時代でもあり得るわけで、放射化分析が今までに増して応用面で力を発揮していくとすれば、益々 modern trends が増えてくるのではないかと。問題は、それを一つの学会でくくれるかである。今後の MTAA を運営する時の大きな課題であるような気がする。

最後に一言。MTAA の国際的な運営委員会のような組織があるが、その中にもうとうと現役を退いている様な人の名前も挙がっている。会の opening ceremony でも感じたこととダブルが、MTAA の運営がかなり硬直化して、ある意味で権威主義的になっているのではないかと。ソウルの時も多少感じたが、今回その印象を非常に強く持った。現役でばりばり仕事をしている人が組織を運営するくらいでないと、会の活性化は図れないと思うが、どうだろうか。その意味で、今度委員長になったカナダ、Dalhousie 大学の Chatt は、体格は小柄であるが精力的な人で、これまでの流れを変えてくれそうな期待が寄せられる。

海外で行われる国際会議に参加したのは今回が初めてでした。期待と不安を感じながらANAでアメリカへと旅立ちました。編集者の趣旨とはずれる内容かもしれませんが、感想を少々。

1. 会期中日に NIST の研究炉 (NBSR, 研究炉の名前には NIST の旧名である NBS をそのまま残しているそうです) の見学会に参加しました (総勢 100 人ほど)。中性子ビーム実験ホール内の PGA 装置, 原子炉頂にある PGA 装置, 冷中性子源や, nuclear method group の γ 線測定室・放射化学分離室などを見学しました。施設上, 日本と決定的に違うのは明確に管理区域が設定されてなく (いいすぎかもしれませんが), 測定室・化学分離室が普通の実験室のように一般の居室・実験室と並んでいたことです。これは, ドイツ・重イオン科学研究所へ行ったときにすでに経験しており, アメリカでもそうなのか, と思った程度でしたが, 炉室内の制御室にキッチンが備わっているのにはびっくりしました。もちろん, 灰皿もありました。日本では管理区域内では, 飲食, 喫煙, さらに化粧も禁止となっているのに, この差は一体なんだ。アメリカ・ドイツがルーズなのか, 日本が必要以上にきびすぎるのか? 自分の行動に責任を取る自由の国アメリカと, 子供から大人まで何でも規制で縛ってしまう国日本の違いでしょうか。

2. 会期前日の welcoming reception, 初日の mixer, 最終日前日の conference banquet に参加しましたが, いずれも, アルコール類は飲み

たい人が別料金を払って購入することになっていました。アルコールを飲まない僕にとっては, とてもいいシステムです。日本でも, こういふ形の懇親会が増えるといいんですけどね。

3. 懇親会で, 大学院生時代に Xenology を研究していた方と偶然隣り合わせになり, おたがい P. K. Kuroda 先生の孫弟子ということがわかりびっくり。まだ若い彼は, 技術コンサルティング会社を経営しており, アメリカの企業家精神にちょっとふれた思いでした。

4. 世界各国には, 放射化分析を愛し(?), 単なる分析手段として放射化分析とかかかわっているのではなく放射化分析法そのものを研究対象としている研究者たちがまだまだ大勢いることがわかりました。では, 日本ではどうでしょうか? 特に, 研究炉を所有する機関でもっと放射化分析専門の部門・研究員が増えるといいですね。

初日から最終日の午前中まで会場にいて, とりあえず講演を聞いていましたが, 英語力不足もあり, 半分も理解できず (というわけで, 会議内容以外の感想を書かせていただきました)。かといって, いろいろ観光しまくったわけでもなく, 中途半端な初国際会議参加となりました。次回, どこかの国際会議に参加するときは, せめてどちらかは充実できるようにしたいものです。(後者の方がいいですけどね。...)

放射線医学総合研究所 河村日佐男

MTAA-10 には, IAEA 調整研究に関係して品質管理・標準試料のセッションを中心に参加しましたが, NIST の活発な活動と放射化分析最近の進歩に触れられました。春先の NIH 構内という良い環境の, これまた環境指向のナッチャー・ホールで, 内外の放射化学, 分析化学の専門家の集う会議は私の目には新鮮に映りまし

た。

日本にいながらおかしいことですが, ふだんはお目にかかれない我が国の核化学・放射化学の坂本先生, 中原先生をはじめ, 中堅の先生方のお話をうかがえたことに感謝しています。

NBS の分析化学部門を 1978 年に見学の機会があり, 天然組成の放射能標準試料 (革命的な)

として Human Liver、 Human Lung の Pu-239、 Am-241 を Dr. Ken Inn が値付け中でした。原子スペクトル分析では花村茂樹先生、Dr. Barnes が活躍していました。当時、同部門は外部評価を受けている最中で部長の Dr. LaFleur も多忙でした。今回の NIST 見学は原子炉建屋と付属の研究施設でしたが、冷中性子束の利用を中心に活発な雰囲気との印象でした。

中性子放射化分析は、研究炉の立地やマシンタイムという制限があり、また管理区域作業を要するため、手軽に行うというわけにはいかず、元素の定量感度や多元素同時分析の点で、有利であるにもかかわらず、1970 年代以来原子スペクトル分析、最近では ICP をイオン源とする質量分析と競合関係にあることは多分事実でしょう。私自身は安定同位体分析のため、AAS から入って ICP-MS の利用に手を染めています。

しかし、ヨウ素をはじめハロゲン元素では NAA が最も信頼できる方法で、希土類、Th、U の定量では標準的な分析法であると認識しています。膨大、深遠な放射化学の知識をバックにした、基準分析法としての道を歩むことを期待しています。このことは、標準試料の値付けにおいて重大な意味を持つので、21 世紀における NAA のさらなる発展を願うものです。

新設後間もなかった京大熊取原子炉実験所で岩田先生のお世話で、放医研の田中義一郎氏、大野茂氏とともに生体試料中ヨウ素のアルカリ溶融、溶媒抽出後の Ge(Li)測定に携わったことがあります。NAA の持続的発展のため、照射後の化学分離操作の自動化も大いに必要であろうと思います。

さいごに各大学、原研の研究炉利用の発展を祈ります。

MTAA - 10 に参加しての感想

金沢大・理 坂 本 浩

40 余年間放射化学を専攻してきたものの、放射化分析(AA)中心の original paper はまだ 10 余の私は、その道を専門とは自負できないが、アジアで初めての MTAA-9(Seoul)を楽しんだのが運の尽きで、MTAA-10 にも行ってしまった。昨年 4 月、Ra・Po 発見を記念した 13th Radiochemical Conference (Mariánské-Lázně, Jáchymov, Czech) の際に、旧知の Dr. G. V. Iyengar(当時 NIST, 現 IAEA at Vienna) に強く誘われたのが決定的であった。MTAA-10 の内容は別に紹介されると思うので個人的印象を少し述べておこう。

MTAA-9, -10 ともによく準備され、細かい処まで配慮の行き届いた運びであった。これは組織委員の方々の手馴れだけではない。多くの献身的な裏方とある程度の経済的裏付けが物を云う。各セッションの配置(AA は多方面にわ

たるのでアレンジは難しい)と流れ、特に近年の傾向とは云え posters を重視した時間配分はまざまざであった。これらは、会議を組織する際に当然と云えばそれまでであり、多くの場合、概ねそのようなレベル(例えば、APSORC)にある。しかし、屢々手ばかり(手抜きではない!)の目立つ場合(例えば上記 13th R.C.)もあるのであえて誉めている次第。後者では指揮者の思惑・熱意と現場担当の手練不足の乖離が現われる。因みに、エクスカージョンは Seoul では観光地(俗離山・豪華昼食付き)であったが、今回は Wash. D. C. に近いこともあり、観光は個人レベルで消化することとし(とは云っても、後半はユーゴを猛爆中の NATO の創立 50 周年記念で Wash D. C. は厳戒中であった)、そのプログラムとしては NIST の研究炉の見学が組まれていた。目玉は cold neutron facility

で、この方もよく手配された案内で、日本や欧州側にやっと追いついたことの苦労話と使い勝手の良さを感じた。いずれの学会でも小生が皆勤する banquet は Seoul が段突にすごかったが、今回も期待を越えた。ただ、長弁舌にわたる経済の話には少々驚いたし、alcohol が自前であったのは面倒であった。

さて、AA の現状や将来についての議論は毎回の MTAA でも取り上げられているし、当時者達の関心は深い。濃度に関してダイナミックレンジの広い多元素の同時分析として、あるいは単元素の多試料迅速分析として、さらに特に PGA を含めて非破壊法の特徴や進歩の度合、広い応用性についてはここで述べるまでもないだろう。核アレルギーの北風の煽りを受けて先進諸国での研究炉の閉鎖(研究炉は 1975 年 369 から 1997 年末で 265 とされる)、核・放射化学や原子核工学科の変名・変身(あるいは名実ともに消滅)とそれに伴う学生の減少、政府予算のカットが目立つ。一方、AA は他の非核的手法である高感度の多元素同時分析(ICP-AES, ICP-MS)との競争が議論されている。確かに核的手法は費用対効果の面で問題があるが、他の方法で以って代わり得ない特長がある。AA で云えば確度の点で他に譲れない(ICP 分析と AA は併用すべきと言うのが私の主張)。北風の強さに拘わらず、基礎・応用研究での必要性は高く、MTAA も我が放射化分析研究会も盛況であり、手法・技術の伝承は今の所心配ない感であるけれども楽観もできない。研究炉については発展途上国では、上記の期間で 72 から 87 に増えていて、しかも AA 利用が目立つ。ただ、この方は照射して Ge 測定で結果はこうでしたというのみで研究の目的設定や結果の吟味が十分でない場合も多い。然らばこれらに対してより高度化した技術の移転を急いで、AA に匹敵する手段が現われるまでの将来を負託するのも 1 つの方法かも知れない。

他方、AA は需要の広さに甘んじているだけでは将来がない。“分析”は地味であり、その重要性にも拘わらず一般の目を引かない。AA

は分析技術としての宣伝がもっと多面的であるべきと思われる。一般の分析化学者ですらよく御存知でないことが多い。生命科学、環境科学、法科学、高度工業技術における品質保証といった分野に AA でなくてはできない確度と精度の traceability をもった保証を現在以上に宣伝浸透する必要がある。それには、多分野の専門誌で論文の形で PR することもあれば、実際に不慣れな人達の needs に合うよう、また利用し易いような努力を一層意識的に拡大しなければならない。またそのような技術開発(Ko も 1 つであるが)を続けることはまだまだ必要である。AA は既に確立した分析法であると言われているが、問題なしとはまだまだ言えない所もある(特に traceability と uncertainty の吟味)。このような点は放射化分析者の生き残りの意味でなく、彼らが知っている AA を真の意味で科学・技術の多方面に役立てることが大切であるからである。他の核的技術と共に考えてよいのは、低コスト化であろう。この点では放射化線源として原子炉だけでなく、in-house 的利用のできる中性子源(^{252}Cf , 14MeV - 発生装置)や光子源(e-linac)あるいは小型サイクロのような荷電粒子源の利用拡大がある。既に開発済みの市販品の利用だけでなくビーム強度を大きくして十分な感度を達成する開発も必要であろう。さらにもっと画期的な線源が考えられるかもしれない?!

もう一言! MTAA に限らず、発表論文にかなり粗末な内容が混在している。今少し厳しい事前審査が欲しい。実際の発表では時間制約もあり、また多分野にわたることから議論の焦点が霞む。太陽政策かもしれないが、少なくとも“分析”の確度・精度に力点を置いた批判がないと AA の発展を阻害すること必定であろう。Proceedings 用論文審査でも同じ感想を持った。

さらに一言! Seoul で思ったけれども、何故この MTAA が日本で今まで開催されなかったか? 座長の 1 人も指名されないのは何故か? まだ新参者の私には理解できていないが、

ICAA(放射化分析国際委)には名誉(生涯)会員としての斎藤信房先生の御名前以外に日本人がいないのも問題かなと想像している。本研究

会と近々設立の日本放射化学会としても考える宿題のようだ。

放射化分析における日本の役割

都立大・理 中原弘道

MTAA-10に参加して感じたことを少し述べてみたい。

今回のMTAA国際会議は米国NISTのDr. R. M. LindstromやDr. R. R. Greenbergらによって、きめ細かく周到に準備された会議であった。NISTには放射化分析関係の研究者が多数いるので、さすがにNISTだと関心させられることが多かった。

私は、大型試料のPGA分析について話すようにお誘いを戴き、「Some Basic Studies on Non-Destructive Elemental Analysis of Bulky Samples by PGA」というタイトルで講演させて戴いた。NISTにおけるPGA研究は、私の恩師のProf. G. E. Gordon先生がメリーランド大学とNBSとの共同研究によって始めたのが最初で、当時まだ新進気鋭の若い研究者であったDr. D. L. AndersonやLindstromらが中心になって装置の開発を行い、分析方法の基礎を築かれた。私は、その当時、PGA分析について講演していただくために、Prof. GordonをJSPS Fellowとして日本に招聘しました。そして、そのことが一つの契機となって、東大原総研の伊藤先生と原研の星・立川部長らのご尽力により、JRR3MでのPGA研究が本格的にスタートしたという経緯があり、このことを密かに自負しています。JRR3Mに設置されているPGAの装置は、原研の米沢さんらが設計して完成させたものですが、中性子ガイドラインの優れた性能と相まって、現時点では、世界一の性能を誇る装置です。このことは、今回、会議会場でお話した多くの方々から賛辞を戴いたことで、さらに再認識した次第です。また、Dr. Lindstromは、現在、

JRR3MのPGA装置で行われている研究は、世界でもっとも優れたPGA研究であると賞賛していました。従って、今回、米沢さんが、PGA関係のKeynote Lectureをされたことは、当然のことと言えます。我々はこの優れた装置を今後も大切にして独創的な研究をさらに追求すべきでしょうし、また、このことを、原研の上層部の方々にもご理解戴いて、大切に管理・運営して戴きたいと願っています。

今回の国際会議で特に印象に残った発表は、NISTグループによる「Quantitative Prompt Gamma Analysis using a Focused Neutron Beam」とスイスのPSIにおけるspallation neutron sourceを用いたPGA装置に関する「First results from the prompt gamma-ray activation facility at PSI」でした。前者は中性子ビームを1mm以下のスポットに収束させて、局所放射化分析の可能性を調べる基礎研究であり、後者はこれからの中性子源と考えられている、加速器で作る中性子源を用いて、PGA分析を試みた実験報告であります。私は、最近の放射化分析には大きな進歩はないと決めつけていましたが、着実に科学技術が進歩していることを知り、とてもうれしく感じるとともに、わが身の不勉強に恥じ入りました。そして、人間の英知の限りない可能性に脱帽した次第です。その他、各国の科学研究予算の影響を反映しているのかもしれませんが、生体試料中の微量元素定量に関する報告が多かったように感じました。

今回の会期中に開催されたMTAAの国際委員会ICAAの会合において、カナダの

Prof. A. Chatt が委員長に選出されたそうです。彼は、Dalhousie 大学で頑張っている、とても精力的なインド人です。彼の話では、委員会で次回の MTAA-11 開催地について検討したが、英国の Surrey 大学とロシアの二箇所だけしか候補地として立候補しなかったそうで、皆の賛成が得られず、さらに立候補地があることを待ちたいとのことでした。そして、日本からの立候補を強く望みたいとのことでした。また、私は、MTAA の大御所である Prof. Jervis から同じような日本待望論をお聞きして、返事に窮してしまいました。確かに、日本における放射化分析研究者は、その質と数において世界有数であります。しかし、ICAA 委員会には日本の意見を代弁すべき人が一人もいないのが現状です。これまでの委員会名簿には斎藤信房先生の名前がありますが、今年から名誉会員になられたそうです。その後を誰が引き継ぐべきかについては、日本からの申し出が全くないのです。

この事実は、日本が世界の放射化分析に対して無関心であるためなのか、それとも日本人特有の謙譲の美德のためなのか、よく分かりません。研究の質と量及び、研究費の総額から考えると、日本もそろそろ世界に貢献しても良い時期なのではないでしょうか。確かに、学会開催を引き受けることは、マイナスが多くて必ずしもプラスにならないと思います。しかし、世界における放射化分析の動向は、わが国における放射化分析の動向に跳ね返ってきます。従って、世界の同業者、とくに、開発途上国や東欧諸国など経済的に困窮している国における同業者を手助けすることも必要です。世界の科学予算は米国の政策によってすぐに影響されます。米国では、NSF などの基礎科学研究費の大半は bioscience に向けられ、いくらかが material science に振り分けられているそうです。是非、MTAA-11 の開催について、関係者にご一考をお願いしたいと思います。

MTAA-10 に参加して

東京大学大学院農学生命科学研究科
古川 純 (大学院修士 2 年)

1999 年 4 月 19 日より 23 日にかけて、アメリカ・Washington DC において、The Tenth International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (MTAA-10) が開催されました。その印象記を書くということで、本格的なものとはとてもできませんので個人的な感想ということで少しだけ書かせていただきました。本国際会議は、ビーム利用から装置、ソフトウェア、環境、生物・医学の分野までを含んだ広範囲な学術領域における成果を報告できる場であり、参加者も同様に分析装置の開発・管理をされる側の方から私のようなユーザーまで幅の広いものでした。もちろん放射化学を専門にされている方が一番多かったと思うのですが、私たちと同様に植物や環境を対象にしている参加者も結構いらっしやって、放

射化分析の応用分野のひとつを形成していました、と言ったら言い過ぎでしょうか。

会議は、National Institute of Health (NIH) の構内にある Natcher Conference Center で開催されましたが、会場の周囲はきれいに手入れされた芝が広がり、リスも遊んでいるようなリラックスした雰囲気の中で会議を行える最適の場所でした。参加者は、アメリカを中心に、ヨーロッパやアジアの諸国から、総勢約 200 名で、それだけの人数がロビーで意見交換をする様子は大変活気にあふれたものでした。ロビーにはパンと飲み物が用意されており、実のところ私は毎日の朝食はここで済ましていましたが、手に手に自らの取り分を持ってトピックと相手とを変えながら議論をし、熱中するあまり次のセッションの座長が大声で部屋に入

るよう促すなどということも一度や二度では
ありませんでした。私自身はといえば主に日本
の方々とお話をするが多かったのですが、
一緒に会議に参加していた指導教官のあとを
ただただついて歩いた結果として、Dr. R. E.
Jervis 氏から研究に対する意見を頂いたり、
他にも今回自分が口頭発表したデータのコー
ピーを求められたりして国際会議の雰囲気を感じ
ることができました。

発表は Center ビル内の二会場に別れて行
われ、特に Auditorium は近代的な設備の整っ
た収容人員もかなり大きな会場ではなかつた
かと思います。発表時間も残り時間が PC のモ
ニターでわかりやすく表示され、演者に配慮さ
れた運営であったと感じました。また、発表に
対する質疑応答も比較的年齢の若い人が盛ん

に手を挙げていたのが印象的であり、まだまだ
時間はかかりそうですがぜひ見習いたい点の
一つになっています。

今回このように本格的な国際会議に参加
することができたことは、大変光栄なことであ
り、将来における MTAA-11 や MTAA-12 にも何と
かデータを出して続けて参加したいと思っ
ているところです。最後に会場でお世話にな
った皆様に感謝をしつつこの感想を終りにし
たいと思います。

(名前の五十音順に掲載しました。)



研究会報告：第1回放射化分析夏の学校

本会主催行事として、立教大学原子力研究所を会場に8月23日(月)から8月24日(火)の両日開催された(世話人：薬袋佳孝、担当幹事：片山幸士)。参加者は30名を越えるに至り、放射化分析の基礎と応用をテーマに先端的な研究の状況が紹介された(プログラムは下記の通り)。本会としては初めての試みであったが、小規模なインフォーマルミーティングの特質を生かして、研究者間の交流・情報交換の場としても活用された。MTAAの日本開催の可能性、立大炉の東大共同利用の終了、10月設立予定の日本放射化学会との関係などが話題となった。なお、次回は片山幸士先生(京大農)を世話人として関西地区にて開催されることとなった。若手中堅主体のインフォーマルミーティングとして継続発展していくことを期待したい。

会場設営・原子炉見学・宿舎利用など様々な面でご支援いただいた戸村健児先生はじめ立教大学原子力研究所の皆様には厚く謝意を表す。

[根津化学研究所・武蔵大学人文学部 薬袋佳孝]

記

プログラム

8/23 Mon

13:00-13:30 事務連絡など

13:30-14:30 依頼講演1「サーマルカラムを利用する放射化分析」(立大原研)戸村健児

14:30-15:30 原子炉見学(立大原研による特別運転)・ポスター設営

15:30-17:00 講演

「多重ガンマ線検出器の中性子放射化分析への応用」(原研)○初川雄一・早川岳人・篠原伸夫・大島真澄

「荷電粒子放射化分析を用いたシリコンウェハ表面の炭素量測定法の開発」(住重試験検査)永野章

「大型試料の即発 γ 線分析」(都立大理)大浦泰嗣

17:00-17:40 ビジネスアワー「MTAA関係報告」・「放射化分析研究会の活動」

(都立大理)大浦泰嗣・(高エ研)梶本和義・(東大原総セ)伊藤泰男

17:40-18:40 イブニングレクチャー(夕食付き)「植物中の微量元素」(京大農)片山幸士

18:40-20:00 ポスターセッション(with refreshment)

「微小宇宙物質試料のINAA」(立正大地球環境)福岡孝昭

「石灰岩及びドロマイト岩中の有害金属元素含量」(群馬大工)相沢省一

「日本近海の深海掘削で得られた堆積物試料の放射化分析」(武蔵大人文・根津化研)薬袋佳孝

「水月湖年縞堆積物の化学分析と晩氷期の高分解能な環境変動の復元」(北大地球環

境)○篠塚良嗣・豊田和弘

「未知環境汚染物質への挑戦-環境中に残留する有機ハロゲン化合物について、我々はどれだけ把握しているか?」(愛媛大農)河野公栄

「医療廃棄物焼却灰中有機態ヨウ素の化学特性」(横浜市大医)鹿島勇治

「放射化分析を用いた都市河川底質中の元素の垂直分布」(東大総合文化)○田中佑人・松尾基之

「中性子放射化分析による地衣類の研究」(筑波大理工)齋藤陽子

「無文銭の化学組成」(慶大文)富沢威

以上はポスターセッションのみの発表。講演発表についても出来るだけポスター掲示。

宿舎(アネックス洋室および和室)にて懇親と休養

8/24 Tue

8:00-9:00 朝食

8:30-9:00 放射化分析研究会幹事会

9:00-9:30 ビジネスアワー 放射化分析研究会拡大幹事会「研究会の活動の将来」

9:30-10:30 講演

「大学開放研での k_0 法の展開」(東大原総セ)澤幡浩之

「高分解能な環境変動と関連した堆積物の機器放射化分析」(北大地球環境)豊田和弘

10:30-11:30 依頼講演 2「分析値信頼性と放射化分析」(武蔵工大工)平井昭司

11:30-12:00 クロージングレクチャー

「環境中に存在する有機態ハロゲンと人工有機塩素化合物」(愛媛大農)河野公栄

12:00-13:00 総合討論+事務連絡(弁当)

「第一回放射化分析研究会・夏の学校に参加して」

愛媛大学農学部 河野公栄

私が初めて立教大学原子力研究所を訪れたのは、初めて放射化分析を行った 10 年ほど前のことで、その後、6 年ほど前に東京大学原子力研究総合センター(大学開放研)と立教大学原子力研究所等の共催による研究集会に参加し、今回が 3 回目の訪問でした。

四国・松山から参加する私にとって横須賀市長坂にある立教大学原子力研究所は大変遠く、一日近くかかる行程で、汗だくになりながら研究所の玄関に到着しましたが、親しく和やかな戸村先生のお出迎えを受け長旅の疲れが癒された思いがしました。

夏の学校の企画に関するメールを薬袋先生より受け、早々に参加申し込みを行ったのですが、そもそも私にとってこの種の集会(夏の学校)に参加するのは初めてで大きな期待をもって参加し、集われた研究者の方々とアットホームな雰囲気の中で最新の研究について講義・講演とポスター発表や歓談など有意義にまた楽しく過ごさせていただきま

した。特に第一日目のプログラム終了後、研究所附属の宿泊施設(アネックス)の2階ロビーに集い、酒を飲み交わしながら夜遅くまで歓談し、若手の研究者を含む多くの研究者を知る機会となりました。また旧知の研究者の方々のお人柄についても新しい発見をすることが出来ました。このように夏の学校参加の経験は、学会等の研究集会では得ることの出来ない貴重な体験でした。

今年度で立教炉は閉鎖される予定とのことで大変残念に思いますが、私にとって立教炉は初めて放射化分析を行った原子炉であり、奇しくも夏の学校のプログラムで原子炉見学が組まれていました。見学の最中、原子炉の階段を上り下りしながらまた神秘的なチェレンコフ光を見ながら、ひもづる式で初めて分析を行った当時を感慨深く思い出しました。

このような大変有意義な研究集会を企画・運営された薬袋・片山両先生をはじめ研究会幹事の諸先生方および戸村先生と立教大学原子力研究所の皆様は、この場をかりて厚くお礼申し上げます。

野崎 正

夏の学校に出席し、講演やポスターから受けた感想を、とくに放射化分析の時間的軌跡といった観点から書かせていただく。前掲のプログラムからも察せられるように、今回の発表内容では次の2点が明白に見られる。(1)当然の流れではあるが、新技法や新装置の開発研究より、応用の方が主となっている。応用対象としては自然試料がほとんどで、自然そのもの、または、自然の人工汚染についての研究を意図しており、工業利用や物性研究などは影が薄くなっている。(2) INAA がほとんどで、放射化学分離はあまり用いられていない。ただし、照射前の灰化や分離・濃縮は、植物試料の分析や有機ハロゲン環境汚染の測定に用いられている。

放射化分析は、かつて最高感度法として、半導体材質中の不純物分析に威力を発揮し、IC時代の出現に大変貢献した。現在では、今回のプログラムも示すように、INAAによる多元素同時定量が主で、堆積物のような溶解が容易でなかったり、宇宙塵のように極めて少量しかなかったり、植物のように主成分が放射化されにくい試料などに、特に有効に活用されている。この種の応用では、高度の放射化学技法は必要なく、広い分野の研究者によって適した対象に着実に用いられ、多くのデータが集積されていくという、望ましい方向に向かっている。

一方、わが国は優れた放射化学分離技術を有してきたが、この伝統は堅持すべきであろう。また今回も、分析対象、放射化法、測定法、などの新展開、信頼度検討、といった基礎的発表もあったが、これらも縦系一横系の関係をなす不可欠な要素といえよう。来年も多分野の人々が集まって、エクスカージョンの時間も交えて、より盛んな夏の学校をもちたいものだ。

齋藤陽子（筑波大学大学院修士課程理工学研究科2年）

今回記念すべき第一回放射化分析夏の学校に参加してきました。お盆が過ぎたというのに真夏の太陽が照りつける空の下、海への誘惑に負けそうになりながら講義また立教原子炉の見学など有意義な時間を過ごすことができました。

30名程度の参加人数の中、学生は7名と少し少なかったのが残念でしたが、夜に行われたポスターセッションでは特に学生の発表を優先し、多くの議論ができるようにと設置場所を一番よいところにしてくださいました。様々な分野の発表が行われる中、放射化分析をキーワードにいろいろな視点から議論が行われました。その中私も発表させていただいたのですが、いろいろの方とお話しているうちにまとめきれなかった考察の糸口が見え、これからの研究の重要な鍵になったような気がします。

放射化分析という共通点から集まった夏の学校でしたが、講義やポスターセッションなどから、考古学、化学、農学など改めて放射化分析が様々な分野で利用されていることを実感しました。これからも放射化分析という共通の手段による各分野の接点の場として、また学生から教員、一般の方と様々な人の交流の場としてこの夏の学校が続いていくことを希望します。



第3回分析化学東京シンポジウムと機器分析東京討論会

(武蔵工大・工) 岡田往子

9月1日から9月3日に幕張メッセ国際会議場と幕張プリンスホテルにおいて第3回分析化学東京シンポジウムと機器分析東京討論会が同時開催された。オープニングとして特別講演が3件、分析化学東京シンポジウムの「分析化学アップ・ツ・デート」という統一テーマの講演が7件、機器分析東京討論会では6テーマ別に特別講演が6件、一般講演が42件あった。また、機器分析展に隣接する会場で分析化学東京シンポジウム主催の8ポスター発表が8件行われた。放射化分析に関する発表はポスター発表の次の4件である。

A1P4 加速器による高純度材料中の軽元素の放射化分析

(高工加速器研・東北大・三菱マテリアル)

榎本和義・大槻 勤・櫻井宏行・伊藤 寛

A1P5 反跳法による放射性有機試薬の調製

(高工加速器研・東北大・NTT ホトニクス研)

榎本和義・大槻 勤・鹿野弘二・伊藤 寛

A1P6 中性子による高感度多元素非破壊分析—即発 γ 線分析と放射化分析

(原研東海) 米沢仲四郎・松江秀明・Alice Sirinuntavid

A1P7 高純度材料中の微量元素定量に関する研究

(武蔵工大工) 岡田往子・山口直樹・上原大助・平井昭司

施設便り

東北大学・核理研

東北大学核理研では平成11年度前期に採択された課題は順調に消化されました。
また、後期の課題申込の締め切りが終わり、以下の様な課題が申し込まれました。

前期

- ・ 山村朝雄 東北大金研 陰イオン交換クロマトグラフィーによるグラム規模のネプツニウム精製システムの開発
- ・ 三頭聡明 東北大金研 フッ化サマリウム共沈法による低レベルアクチノイド核種の測定法に関する研究
- ・ 榎本和義 KEK 田無 軽元素の光量子放射化分析のための迅速化学分離法の開発
- ・ 海老原充 都立大院理 光量子放射化分析法による隕石試料中のハロゲン元素の定量
- ・ 大槻 勤 東北大核理研 標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究
- ・ 鹿野弘二 NTT 通研 軽元素薄膜標準試料の光量子放射化分析
- ・ 輿水達司 山梨環研 中長寿命核種を利用する湖底堆積物の機器光量子放射化分析
- ・ 荘司 準 筑波大 水溶性大環状金属錯体固相系における光核反応に伴う反跳現象の解析とその応用 (続)
- ・ 藤川辰一郎 東北大院工 SiC 及び金属における拡散
- ・ 関根 勉 東北大院理 長寿命放射性核種の環境中移行における基礎化学反応研究
- ・ 福島美智子 石巻専大 水生無セキツイ動物中の金属元素の光量子放射化分析
- ・ 塩川佳伸 東北大金研 V系材料の残留放射能に関する研究

後期

- ・ 福島美智子 石巻専大 水生無セキツイ動物中の金属元素の光量子放射化分析
- ・ 坂本浩 金沢大 光核反応、光核破砕及び光核分裂の放射化学的研究
- ・ 関根勉 東北大院理 長寿命放射性核種の環境中移行における基礎化学反応研究
- ・ 海老原充 都立大院理 光量子放射化分析法による隕石試料中のハロゲン元素の定量
- ・ 鹿野弘二 NTT PH 研 軽元素薄膜標準試料の光量子放射化分析
- ・ 榎本和義 KEK 田無 軽元素の光量子放射化分析のための迅速化学分離法の開発
- ・ 三頭聡明 東北大金研 Th-229m の製造とその崩壊特性
- ・ 荘司 準 筑波大 水溶性大環状金属錯体固相系における光核反応に伴う反跳現象の解析とその応用 (続)
- ・ 大槻 勤 東北大核理研 標識化による金属内包フラーレン及びヘテロフラーレンの研究
- ・ 藤川辰一郎 東北大院工 先端材料における拡散
- ・ 山村朝雄 東北大金研 ネプツニウム精製システム開発を目的としたイオン交換クロマト

グラフィーの過負荷状態の解析

・秋葉健一 東北大素材研 バイオポリマーを用いた機能性材料の包括固定及び核種分離への応用

東北大核理研では学外の研究者にも広く利用して頂けるように配慮していますので、放射化分析のみならず、トレーサー製造、物性研究等に積極的な利用をお待ちしています。課題申込は年2回行っています（申し込み締め切り：2月末、8月末）。

連絡先：東北大核理研 大槻勤

Ohtsuki@LNS.tohoku.ac.jp

TEL: 022-743-3426

<http://www.lns.tohoku.ac.jp/>

原施設利用共同研究・立教炉利用共同研究（東京大学・原子力研究総合センター）

- ・既にご連絡しているように、立教大学・原子力研究所の共同利用は今年度を以て終了する予定です。研究課題を採択されている方は、今年度中に研究を終了するようにしてください。
- ・これまで立教炉を利用して行ってきた研究の内、可能なものについては原研炉の利用に円滑に移行できるように、利用移行のための説明会を下記の日程で行います。関心のある方は大学開放研究室（TEL 029-282-44-4 FAX 029-287-2464）にご連絡下さい。

立教炉から原研炉への利用移行説明会	
日時：	1999年 10月18日（月） 13:00-16:00
場所：	日本原子力研究所・東海研究所 研究炉利用棟 会議室
説明内容	
	1) 立教炉の共同利用停止について
	2) 原研炉について
	・ JRR-3M, JRR-4 の一般的なこと
	・ 照射装置等について
	3) 大学開放研究室の利用について
	・ 大学開放研究室の利用について
	・ k_0 標準化放射化分析
	・ 共同利用の申し込みについて
	4) JRR-3M, JRR-4, 大学開放研究室の見学
	5) 原研炉利用にあたっての要望等、意見交換

- ・立教炉利用共同研究は今年度25周年を迎えています、同時に最後の年になる見込みです。このため、立教炉共同利用25周年記念事業として、来春3月15日に講演会を行います。また記念冊子も刊行されるです。この記念冊子には、これまで原子力研究総合センターがお世話してきた立教炉利用共同研究の中で上げられてきた研究成果を、発表論文リストとして盛り込まれます。これまで立教炉を利用してこられた方々には関連して種々ご協力いただくことがありますので、その節はよろしくお願い申し上げます。

グラフィーの過負荷状態の解析

・秋葉健一 東北大素材研 バイオポリマーを用いた機能性材料の包括固定及び核種分離への応用

東北大核理研では学外の研究者にも広く利用して頂けるように配慮していますので、放射化分析のみならず、トレーサー製造、物性研究等に積極的な利用をお待ちしています。課題申込は年2回行っています（申し込み締め切り：2月末、8月末）。

連絡先：東北大核理研 大槻勤

Ohtsuki@LNS.tohoku.ac.jp

TEL: 022-743-3426

<http://www.lns.tohoku.ac.jp/>

原施設利用共同研究・立教炉利用共同研究（東京大学・原子力研究総合センター）

- ・既にご連絡しているように、立教大学・原子力研究所の共同利用は今年度を以て終了する予定です。研究課題を採択されている方は、今年度中に研究を終了するようにしてください。
- ・これまで立教炉を利用して行ってきた研究の内、可能なものについては原研炉の利用に円滑に移行できるように、利用移行のための説明会を下記の日程で行います。関心のある方は大学開放研究室（TEL 029-282-44-4 FAX 029-287-2464）にご連絡下さい。

立教炉から原研炉への利用移行説明会	
日時：	1999年 10月18日（月） 13:00-16:00
場所：	日本原子力研究所・東海研究所 研究炉利用棟 会議室
説明内容	
	1) 立教炉の共同利用停止について
	2) 原研炉について
	・ JRR-3M, JRR-4 の一般的なこと
	・ 照射装置等について
	3) 大学開放研究室の利用について
	・ 大学開放研究室の利用について
	・ k_0 標準化放射化分析
	・ 共同利用の申し込みについて
	4) JRR-3M, JRR-4, 大学開放研究室の見学
	5) 原研炉利用にあたっての要望等、意見交換

- ・立教炉利用共同研究は今年度25周年を迎えています、同時に最後の年になる見込みです。このため、立教炉共同利用25周年記念事業として、来春3月15日に講演会を行います。また記念冊子も刊行されるです。この記念冊子には、これまで原子力研究総合センターがお世話してきた立教炉利用共同研究の中で上げられてきた研究成果を、発表論文リストとして盛り込まれます。これまで立教炉を利用してこられた方々には関連して種々ご協力いただくことがありますので、その節はよろしくお願ひ申し上げます。

発表論文アブストラクト集

Environmental Radiochemical Analysis Ed. by G. W. A. Newton
The Royal Society of Chemistry (1999)

CONCENTRATION AND OXIDATION STATES OF IRON RELATED TO SEDIMENT-WATER INTERACTION IN LAKE BIWA, JAPAN

Sadao KOJIMA¹⁾, Michiaki FURUKAWA²⁾, Yoichi SAKAI³⁾, Kazumasa OHSHTA³⁾, Hirotaka ODA⁴⁾, Toshio NAKAMURA⁴⁾, Ki-ichiro YOKOTA⁵⁾, and Masayoshi YAMAMOTO⁶⁾

1. Aichi Medical University, Nagakute 480-1195, Japan
2. Yokkaichi University, Yokkaichi 512-8045, Japan
3. Daido Institute of Technology, Nagoya 457-8532, Japan
4. Dating and Materials Research Center, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan
5. Lake Biwa Research Institute, Ohtsu 520-0806, Japan
6. LLRL, Faculty of Science, Kanazawa University, Tatsunokuchi 923-1224, Japan

Lake Biwa is the widest lake in Japan, and is used by ten million people as a reservoir of drinking, agricultural and industrial water. We have studied concentration and oxidation states of iron at the sediment-water interface to reveal the relation of eutrophication of the lake to oxidation potential in the lake water.

We found that the Fe^{3+} fraction gave the high value, 64 %, at the surface of sediment 48 m deep in water in the northern part of Lake Biwa in spring, the lake water mixing period. The fraction decreased to 58 % during the long time of thermal stratification. The vertical profiles of iron content indicated that iron was enriched at the sediment surface. The results show that insoluble ferric hydroxide was deposited on the top of sediment under the oxic condition, and reduced ferrous iron was released into the pore water in the deeper sediment under the anoxic condition. The vertical profiles of iron in the pore water supports such conclusions. The highest Fe^{3+} , 75 %, was observed where the sediment was mixed by bioturbation.

The reduction reaction from Fe^{3+} to Fe^{2+} has lower reduction potential than that from MnO_2 to Mn^{2+} . By theoretical estimation, iron is reduced under more anoxic condition than Mn. We found the phenomenon that reduced soluble Mn^{2+} was already released from the pore water to the lake water, but $\text{Fe}(\text{OH})_3$ was being reduced, and Fe^{2+} was being released to the pore water in the northern part of Lake Biwa in autumn, 1997.

海洋化学研究, 8, 92-107 (1995).

湖成マンガン塊の生成機構とそれに付随する化学反応の一般的考察
川嶋宗継、高松武次郎

琵琶湖北湖の湖盆では、堆積物の表層に多量の Mn が蓄積していて、著しい場合には、堆積物表面にマンガン塊の生成が見られる。この現象は、堆積物表層に存在する酸化還元界面を介して、Mn の可溶化と沈殿が繰り返された結果である。酸化還元界面が湖水中に現れる南湖浚渫域では、Mn は湖水中に酸化物沈殿の懸濁層を形成して蓄積する。Mn の可溶化は化学あるいは微生物反応によるマンガン酸化物の Mn^{2+} への還元によって、他方、沈殿は微生物反応による Mn^{2+} のマンガン酸化物への酸化と、水域の pH が 7 以上の場合には、 Mn^{2+} の懸濁物質（既に生成したマンガン酸化物など）への吸着とによって

起こる。北湖湖盆の堆積物表層やマンガン塊はAsやPも多量に蓄積している。上記の機構で沈殿したマンガン酸化物は、堆積物の間隙水や湖水から先ず、 Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} などの二価陽イオンを多量に吸着して陰イオンの有効な担体に変態し、引き続いてヒ素やリン酸イオンを蓄積する。蓄積の程度はPに比べてAsで著しいが、これはAsが酸化還元界面を介してヒ酸(As^{5+})と亜ヒ酸(As^{3+})の間で酸化還元を繰り返すことに由来する。

(コメント) 総合論文形式で、既報 (T. Takamatsu, M. Kawashima, R. Matsushita, and M. Koyama: Jap. J. Limnol. 46, 115-127(1985); T. Takamatsu, M. Kawashima, J. Takada, and R. Matsushita: ibid. 54, 281-291 (1993)) の NAA データを再掲載している。

海洋化学研究, 9, 23-37 (1996). (Transactions of the Research institute of Oceanchemistry)
Effect of Acid Deposition on Ecosystem
-Potential Factors Responsible for the Decline of Japanese Cedar (*Cryptomeria japonica*) in Urban Areas-

酸性降下物の生態系への影響 -都市域におけるスギ衰退の潜在的要因-

高松武次郎、佐瀬裕之、高田実弥、松下録治 :

T. Takamatsu, H. Sase^{*1}, J. Takada^{*2} and R. Matsushita^{*2}

Soil Science Section, National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305, JAPAN

^{*1}Department of Production Science Technology, Graduate School of Science and Technology, Chiba University, 648 Matsudo, Chiba, 271, JAPAN

^{*2}Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

Amounts and elemental compositions of epicuticular wax were analyzed in Japanese cedars (*Cryptomeria japonica*) collected from Saitama Prefecture, where the trees are in significant decline, and compared to those in the samples from the plains and mountainous areas of other prefectures in the Kanto District around Tokyo. Although the wax amounts of current leaves in all samples showed a gradual decrease by erosion after the leaf expansion from May to August, the rates of decrease were clearly faster in Saitama Prefecture than the other areas. A decrease in C/O ratios of the wax, which may lower the hydrophobicity and consequently raise the wettability of the leaf surface, was also observed in the cedars from Saitama Prefecture. Such increased erosion and deterioration of the wax accelerates the transpiration and the leaching of nutrients from the leaf surface. In addition, a large quantity of aerosol was found to be deposited on the leaf surface in Saitama Prefecture, a part of which had invaded the stomata. This phenomenon may have further accelerated water and nutrients loss through incomplete closing of the stomata. Since aerosols on the leaf surface also hinder the transmission of solar light, a light-deficiency may have exerted another negative effect on the Saitama cedars. Japanese cedars are very sensitive to water stress, and control cuticular transpiration by increasing the wax under water-deficient conditions. Therefore, accelerated water loss due to wax deterioration and interference with stomatal functioning may have dealt the cedars a fatal blow under the higher temperature and lower rainfall conditions recently experienced in the Kanto Plain, especially in urban areas such as Saitama Prefecture. Deficiency of nutrients and light, and exposure to air pollutants may impart an additional stress to the cedars.

衰退の著しい埼玉県のスギについて、エピクチクラワックスの量と元素組成を分析し、埼玉県以外の関東平野部や山間部のスギの結果と比較した。ワックス量は当年葉の成長が完了する7-8月以降には

自然・人為環境因子の影響を受けて加齢とともに徐々に減少するが、埼玉県では、その速度が他の地域に比べて明らかに速かった。埼玉県のスギでは、ワックスの C/O 比の低下も起こっており、葉面は疎水性が低下して濡れ易くなっていると考えられた。この様なワックスの減量と変質は、クチクラ蒸散と葉面からの栄養元素の溶脱を促進させる原因にもなっていた。また、埼玉県のスギでは、葉面に多量のエアロゾルが付着していて、その一部は気孔内部にも侵入していたので、侵入した汚染物質が気孔の閉鎖を阻害し、蒸散や栄養塩の溶脱をさらに促進されていると推測された。葉面に付着したエアロゾルは太陽光の透過も阻害するため、光量不足を引き起こしている可能性もあった。スギは水ストレスに敏感であるので、水分が不足すると葉面のワックス量を増やしてクチクラ蒸散を制御する。従って、埼玉県などで見られるスギの衰退は、ワックスの量的・質的変化や気孔の閉鎖阻害などの植物側の障害に、都市化の影響などが加わって起こる水ストレスが主要因となり、これに栄養塩の欠乏、光量不足、大気汚染物質の直接影響などのストレスが補足的に影響した結果と考えられる。

(コメント) 葉面付着エアロゾルの Sb、As、Fe などを NAA で分析している。

Bull. Nagoya Univ. Furukawa Museum, 13, 11-22 (1997).

Paleomagnetic study with C-14 dating analysis on three short cores from Lake Baikal.

H. Sakai, T. Nakamura, M. Horii, K. Kashiwaya, S. Fujii, T. Takamatsu, and T. Kawai:

A paleomagnetic study with C-14 dating analysis was conducted on three short sediment cores obtained at Academician Ridge, Lake Baikal in eastern Siberia. Negative or shallow magnetic inclination was identified at around 7 to 9m depth from the lake bottom surface in the three cores. By correlating the variations of magnetic susceptibility with depth between these cores, the strata of negative/shallow inclination were identified as the same sedimentary age. Extrapolation of the time scale using C-14 ages suggests that the age for this characteristic inclination is around 100kyr ago. Comparison with the geomagnetic polarity time table shows that this characteristic inclination may be assigned to the geomagnetic reversal "Blake Event". The change of magnetic susceptibility in the core St.18 with depth shows an inverse relation with the content of diatom frustule and biogenic SiO₂ (Grachev et al., 1997). The neutron activation analysis indicates that the change of iron content in the sediment mainly controls the susceptibility. As the change of diatom frustule is an indicator of the paleoenvironment, the inverse trend shows that the susceptibility is also a useful physical property for paleoenvironmental change. That is, strata of low susceptibility correspond to interglacial periods (high content of diatom frustule), and strata of high susceptibility correspond to glacial periods (low content of diatom frustule) in Lake Baikal. The susceptibility study is relatively quick and nondestructive, making it valuable in paleoenvironmental study.

(コメント) バイカル湖堆積物コアで、Fe 含量 (NAA のデータを利用) と帯磁率との関係の予備的考察をしている。

J. Radioanal. Nucl. Chem., 239, 609-612 (1999)

Unusual Interrelationship between Rare Earth Element and Calcium Contents in Fern Leaves

J. Takada, T. Sumino, K. Nishimura*, Y. Tanaka, K. Kawamoto and M. Akaboshi

Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka, 590-0494, JAPAN

* University Forests, Kyoto University, Kitashirakawa-oiwake, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502, JAPAN

Since the rare earth elements (REE) are at their most informative as isomorphic replacements of Ca²⁺ in

organisms, we analyzed these elements in 142 fern leaves collected from several sampling sites in Japan by instrumental neutron activation analysis (INAA), and the correlation between the REE and Ca contents was examined. In most cases, between any particular REE and the Ca contents, the correlation in the logarithmic scattering diagram was expressed as a single line parallel to the vertical (Y) axis. However, the detailed analysis of the diagrams characterized with respect to the sampling site revealed that the 142 ferns could be separated into two or three groups on the basis of their different REE/Ca ratios. The sampling sites where the different REE/Ca ratios were observed completely agreed with those found in the preceding report, i.e., regarding the unusual correlation between Eu and the other REEs.

J. Radioanal. Nucl. Chem., 236, 35-38 (1998)

Correlation between Terbium and The Other Rare Earth Contents in Fern Leaves

J.Takada, T.Sumino, Y.Tanaka, K.Nishimura* and M.Akaboshi

Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

* Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kitashirakawa-oiwake, Sakyo-ku, Kyoto, 606-01, JAPAN

The lanthanides (REEs) in 142 fern leaves collected from 9 sampling sites in Japan were analyzed by instrumental neutron activation analysis. In most cases, between two REEs a strong positive correlation was found in the logarithmic scattering diagram with a correlation coefficient and regression coefficient close to unity, suggesting neither selective accumulation by plants nor different availability from soil take place between the two elements. However, between Tb and the other REEs the relationship showed two lines with the same correlation coefficient. This suggested that there must be a difference in the availability of REEs or in the absorption characteristics of plants. Further analysis revealed that the splitting was attributable to some difference in the environmental factors where the fern was grown. However, the REE contents in the soil collected together with the corresponding fern did not reflect the concentration on the REE in the fern leaves.

J. Radioanal. Nucl. Chem., 236, 119-122 (1998)

Determination of Rare Earth and Other Elements in Algae by ICP-MS and Neutron Activation Analysis

K.Kawamoto, T.Sumino, J.Takada, Y. Tanaka and M.Akaboshi

Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

Several rare earth elements (REEs) and other elements in algae were investigated by ICP-MS and INAA. Algae materials were supplied from an IAEA Intercomparison Study : *Chlorella vulg.* grown under reduced levels of toxic elements (IAEA-391) and IAEA-393 algae was grown in a medium to which certain toxic elements were added 34-691 mg of algae samples were dissolved in conc. nitric acid using a microwave sample-preparation system. REEs could be detected in the order of magnitude of 10^{-3} ng/g by ICP-MS. Activation analysis failed to detect any REEs because of a strong interference due mainly to ^{24}Na and ^{32}P . The distribution pattern was rather similar to that found in the North American shale composite. (NASC).

J. Radioanal. Nucl. Chem., 217, 65-70 (1997)

Element Content in A Number of Plant Leaves and Accumulation of Some Elements in Typical Plant Species : A Case of Okayama Prefecture

J.Takada, K.Nishimura*, M.Akaboshi, T.Matsubara, Y.Katayama* and (late) M.Koyama

Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

* Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kitashirakawa-oiwake, Sakyo-ku, Kyoto, 606-01, JAPAN

Content of 40 elements in plant leaves, soil and rocks collected from seven sampling sites in Okayama prefecture was detected quantitatively by instrumental neutron activation analysis using the Research Reactor of Kyoto

University. Of these 16 elements are discussed in this report, focusing mainly on essential elements of higher plants and related elements in the periodic table. Though most element contents in plant were different among species, median values of most non-essential elements in leaf were lower than contents in soil and rocks. However, essential elements showed significantly higher median values than those in soil and rocks. Most element contents in leaves showed logarithmic normal distribution. The normal distribution was observed in most essential elements except zinc. Non-essential elements did not show normal distribution. Results obtained by analysis of variance, showed that the plant species studied could be divided into 4 major groups, namely *Dicotyledoneae*, *Monocotyledoneae*, *Gymnospermeae* and *Pteridophyta*. In general, *Dicotyledoneae* and *Pteridophyta* had higher element contents than *Monocotyledoneae* and *Gymnospermae*.

Toxicological and Environmental Chem., 58, 133-141 (1997)

Correlation between Lanthanide Contents in Fern Leaves

J. Takada, K. Nishimura*, T. Sumino, Y. Tanaka and M. Akaboshi

Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

*Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kitashirakawa-oiwake, Sakyo-ku, Kyoto, 606-01, JAPAN

The lanthanides (REE) in 142 fern leaves collected from several sampling sites in JAPAN were analyzed by neutron activation analysis. In most cases, between two REE a strong positive correlation was seen in the logarithmic scattering diagram with a correlation coefficient and a regression coefficient close to unity, suggesting neither selective accumulation by plants nor different availability by soil take place between the two elements. However, between Eu or Tb and another REE the relationship showed two lines with the same correlation coefficient. This suggested that there must be a difference in the availability of REEs or in the absorption characteristics of plants. Further analysis revealed that the 142 ferns could be separated into three groups, and the splitting was attributable to some difference in the environmental factors where the fern was grown. However the REE contents in the soil collected together with the corresponding fern did not reflect the concentration of the REE in the fern leaves.

J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 214, 103-116 (1996)

Determination of Rare Earth Elements in Fern Leaves Using Instrumental Neutron Activation Analysis

J. Takada, T. Sumino, K. Nishimura*, Y. Tanaka and M. Akaboshi

Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

*Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kitashirakawa-oiwake, Sakyo-ku, Kyoto, 606-01, JAPAN

The lanthanides (REE) in 142 fern leaves collected from several sampling sites in Japan have been determined by neutron activation analysis, and the correlations between any two REEs in the logarithmic scattering diagram were examined. The relationship was expressed by the general formula, $Y=aX+b$ with a correlation coefficient R. A strong positive correlation was seen between any two REEs in the diagram with a regression coefficient and a correlation coefficient close to unity. However, between Eu or Tb and other REEs the relationship was split into two lines with the same correlation coefficient. From the intercept b, the relative abundance of the two elements was determined for each REE and compared with those in hickory and tobacco leaves. These findings indicated that the abundance pattern of fern leaves is quite different from those of hickory and tobacco leaves. Namely, the relative abundance of La and Ce was quite similar in the three plants, but the abundance of the other REEs (Nd, Sm, Gd, Dy and Lu) was considerably lower in fern than in hickory and tobacco leaves. For Eu and Tb the higher values obtained in fern leaves coincided with those of the two plants.

Viva Origino 24, 113-124 (1996)

Application of Neutron Activation Analysis to The Study of Origin of Life

M.akaboshi and J.Takada

Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

Instrumental neutron activation analysis is one of the most sensitive analytical method for various elements, and is widely used in the determination of trace elements in biological samples. We also have performed a variety of studies on the fields of biology and biochemistry using this method. At first we applied this method to examine the nucleic acid contents in several kinds of protozoa. Secondly, the enzymic activities of P-relating enzymes, such as alkaline phosphatase and ATPase in the cells or in the materials could be successfully determined by measuring β -rays from ^{32}P derived from the $^{31}\text{P}(\text{n}, \gamma)^{32}\text{P}$ reaction. Finally, our attention is being denoted to the determination of rare earth elements in the fern leaves and the cells treated with REEs under various experimental conditions. Both the studies are carried out from the stand point of the chemical evolution and origin of life. The former study revealed that ferns can be separated into several groups on the basis of their REE contents which are influenced by some environmental factors where the fern was grown. The later study indicated that cellular macromolecules can recognized REEs in different manner. The present paper is concerned first with the introduction to activation analysis and then, the brief history of our studies which have been carried out by applying this method.

Viva Origino 24, 171-178 (1996)

Uptake, Release and Binding of Rare Earth Elements in Cultured Mammalian Cells as Determined by Instrumental Neutron Activation Analysis

J. Takada, Y.Tanaka, T.Sumino, K.Kawamoto, K. Kawai and M.Akaboshi

Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

HeLa S-3 cells were treated with rare earth elements (REE, 1mM) under various conditions, and the amounts of the elements incorporated into the cells were examined using instrumental neutron activation analysis (INAA). The incorporation of all the REE used in the experiment (La, Sm, Eu and Ce) showed a similar pattern, namely, a quick incorporation until 3hr and a quick release with a slow component after 1 hr. The tendency was more marked in the hear-killed cells than in normal living cells, and in 0 °C treated cells than in 37 °C treated cells. Thus, it seemed that cells, as far as they are living, resist against the penetration of these elements within the cells. About several 1% of the total cellular REE of these elements was bound to cellular important molecules such as DNA, RNA and proteins. La, Sm and Eu were bound to RNA, while Ce bound to DNA preferentially.

Biomed. Res. Trace Elements 7, 25-33 (1996)

Aluminum Distribution in Organs of Animal treated with Aluminum Ion and Its Complex

T. Hino, A.Hatanaka, Y.Sano, S.Oka, R.Tawa, J.Takada*, R.Matsushita* and H. Sakurai

Department of Analytical and Bioinorganic Chemistry, Kyoto Pharmaceutical University, 5 Nakauchicho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto, 607, JAPAN

*Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

Aluminum (Al) is the third most abundant element in the earth's crust. However, the behavior of Al in humans and other animals is largely unknown. In the present study, we examined whether or not Al was given to animals in the form of (Al^{3+}) or its complex. We employed aluminum chloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in saline solution as Al ion, and administered it to rats at the ages of 5 and 13 weeks by intraperitoneal injection at a dose of 10mg Al/kg body weight for 5days. On the other hand, we selected aluminum maltolate (AIM) as the Al complex, and this was given to mice aged 6 weeks by oral administration for 90days. The origin distributions of both Al

compounds displayed broadly similar tendencies. Al was accumulated mainly in the liver and spleen. In particular, the Al levels in the spleen and liver of animals receiving $AlCl_3$ were significantly higher (approximately 15-40 times) than those of the control animals. Furthermore, in mice which were given oral AIM daily, significant increase of Al levels in the liver, spleen, kidney and brain were noted. In mice with free access to drinking water containing AIM, the levels of Al in these organs were higher than those in control mice, but no significant differences were observed. We also found that Al accumulated in the brain domain of young rats which received $AlCl_3$ injections and mice which were administered oral AIM daily for the long term. These data may be important for elucidating the physiological roles of Al, especially in relation to the development of neurological diseases such as Alzheimer's disease.

Biomed. Res. Trace Elements 6, 101-108 (1996)

Superoxide Anion Scavenging Activity and Metal Contents of Coffee

T.Tsuji, S.Oka, Y.Sano, R.Matsushita*, J.Takada* and H. Sakurai

Department of Analytical and Bioinorganic Chemistry, Kyoto Pharmaceutical University, 5 Nakauchicho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto, 607, JAPAN

*Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

Superoxide anion radical, which is an active form of molecular dioxygen, exerts both beneficial and harmful effects on organisms. In particular, superoxide anion radicals are thought to cause oxidative injury to cells and tissues due to the successive formation of more reactive oxygen species such as hydrogen peroxides and hydroxyl radicals. Coffee that contains both polyphenols such as tannins and metalloproteins like superoxide dismutases (SOD) is strongly suspected to scavenge reactive oxygen species including superoxide anion radicals. We investigated both the superoxide anion scavenging activity (SSA) and metal contents of coffee, by evaluation with ESR (electron spin resonance)-spin trapping and neutron activation analysis (NAA) together with flameless atomic absorption (FAA) methods, respectively. Coffees imported from different countries were found to have SSA values in the range of 470-1360 SOD units/ml of coffee extract, demonstrating that most kinds of coffee examined have a relatively good SSA. However, the SSA of Colombia coffee, which had the strongest SSA among the coffees tested, was inhibited by the addition of DTPA, which is a good chelating agent. The results indicated that the SSA of coffee may be due to the metal ions present in it. We then determined the metals in various coffees. Nineteen elements (Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Al, Cl, Br, Se, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, La and Ce) were detectable by both the NAA and FAA methods, depending on the kind of coffee. A correlation between the SSA and the metal ratio of Mn/Fe was obtained, suggesting that the occurrence of SSA activity in coffee may be related to the metal ions involved.

Biol. Pharm. Bull. 18, 719-725 (1995)

Mechanism on Insulin-Like Action of Vanadyl Sulfate : Studies on Interaction between Rat Adipocytes and Vanadium Compounds

M.Nakai, H.Watanabe, C.Fujiwara, H.Kakegawa*¹, T.Satoh*¹, J.Takada*², R.Matsushita*² and H.Sakurai

Department of Analytical and Bioinorganic Chemistry, Kyoto Pharmaceutical University, 5 Nakauchicho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto, 607, JAPAN

*¹Faculty of Pharmaceutical Science, Tokushima Bunri University, Tokushima, 770, JAPAN

*²Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Osaka, 590-04, JAPAN

When rats with streptozotocin (STZ)-induced diabetes were given a daily intraperitoneal (i.p.) injection of $VOSO_4$ (+4 oxidation state of vanadium), their serum glucose dropped from hyperglycemic level to normal level within 2d and serum free fatty acid (FFA) level also dropped to normal level. Vanadium was incorporated in

most organs as well as in the adipose tissues, as detected by neutron activation analysis (NAA). The mechanism for the insulin-like action of vanadium in terms of FFA release from isolated rat adipocytes was investigated : (1) Vanadyl (IV) and vanadic (III) ions normalize the FFA release in the adipocytes treated with epinephrine; (2) vanadate (V) ion treated with ascorbic acid, cysteine or glucose is effective in normalizing the FFA release but vanadate ion alone has no effect on FFA release; (3) vanadyl ion is incorporated into the adipocytes, while vanadate ion is not, as indicated by ESR spectroscopy; and (4) vanadyl ion can act on the glucose transporter, as indicated by experiments using cytochalasin B which is an inhibitor of this transporter. From these results, the normalization of both serum glucose and FFA levels by vanadyl ion was concluded to be due to the incorporation of vanadyl ion into the adipocytes, in which the metal ion acts on the glucose transporter and induces both the promotions of glucose uptake and the decrease of FFA release from peripheral adipocytes. The vanadyl state was suggested to be a possible pharmacologically active form of vanadium allowing the insulin-like action. We further propose that the monitoring of serum FFA level is another sensitive index in addition to serum glucose level by which to know the degree of the diabetes, and the FFA release from adipocytes is a good *in vitro* evaluation system to find a compound which shows an insulin-like action.

地質学論集, No. 44, 75-83. 1995
 北部フォッサマグナ地域, 中新統・内村累層中の高マグネシウム安山岩について
 三宅康幸・佐藤友紀・小坂共栄

The middle Miocene Uchimura formation is distributed in the northern Fossa Magna region, and close to the Median Tectonic Line. Volcanic rocks in this formation have been analyzed by XRF and INAA, and two groups of high-Mg andesites were found. One is dacite with FeO^*/MgO ratio lower than 1.0, (as this rock includes spherulites of silica, it is recalculated to be less silicic, that is andesite) and others are high Mg basalt and basaltic andesite. Owing to alteration, mafic minerals are mostly replaced by secondary minerals, but one of these rocks contains high Cr ($Cr_2O_3:0.8wt\%$) and high Mg ($Mg/(Mg+Fe) = 0.89$) clinopyroxene phenocrysts, indicating that the magma was primitive. Their REE patterns show that the high magnesian andesite magma never derived from the crystallization fractionation of the primitive mafic magma of this area.

The high Mg andesite are petrologically more similar to Sanukite of Setouchi area rather than Boninite of Izu-Mariana arc. The geotectonic setting of the Uchimura area is same as that of Setouchi area in the Southwest Japan because both occur along the Median Tectonic Line. On the other hand, the age of the Uchimura formation is older (15Ma) than the main period of Setouchi magmatism (12-14Ma). This time gap probably means that the tectonic movements accompanied with the opening of the Japan Sea was different in timing between the Southwest Japan arc and the Fossa Magna region.

地球科学, 50, 370-384. 1996
 兵庫県北部の更新世上佐野単成火山の地質
 野村亮太郎・古山勝彦・井上陽一・小滝篤夫・高須 晃・三宅康幸

Kamisano volcano is a Quaternary basaltic monogenic volcano dated at about 0.23Ma, located in the eastern part of the San'in district. It consists of lava flows and pyroclastic fall deposits. The pyroclastic cones are remarkable eroded, so that the internal structure of the cones can be well observed. Two vents (vent A,B) are recognized from which, ash, lapilli, and bombs were

ejected. The eruption history is divided into the four cycles, each of which consists of an earlier phreatomagmatic eruption of ash and lapilli, and a subsequent Strombolian eruption. One lava flow effused northeastward and ran down along a valley. Clastogenic lava, produced by the rapid accumulation of hot bombs erupted from the vent A, flowed several tens of meters southward. These lavas (Kamisano lava) have a basaltic andesite composition with SiO₂ = 51.8% to 53.6%. They are moderately enriched in K, Ba, and light REEs. The chemical variations among the lavas result from both contamination by the basement felsic rocks and crystallization differentiation. The relatively high concentrations of Hf, Th, Rb result from the contamination. The estimated chemical composition of the Kamisano lava prior to the contamination and the differentiation is lower in K₂O than the Quaternary basaltic lavas from other volcanoes, e.g. Kannabe volcano group, surrounding the Kamisano volcano.

Paul A. Morris, P.A., Miyake, Y., Furuyama, K. and Olarte, P.P., Chronology and Petrology of the Daikonjima Basalt, Nakaumi Lagoon, Eastern Shimane Prefecture, Japan. *Jour. Mineral. Petrol. Economic Geol.*, in prep.

Basaltic rocks from Daikonjima, a young shield volcano in Nakaumi Lagoon (eastern Shimane Prefecture), have been dated and analysed for a range of whole-rock major, trace element, and isotope data. K/Ar age data indicate a Quaternary eruption age of circa 200 000 years. Chemical data for a range of stratigraphically controlled samples show that they are all fractionated relative to basaltic primary liquids (100Mg/(Mg + Fe) ~ 56, Ni 101-160 ppm, Cr 110 – 226 ppm). Isotopically, they represent a homogenous reservoir close to bulk earth values. The earliest magma results from a lower degree of partial melting than later magma batches, and variations in chemistry between younger lava flows can be explained by different degrees of partial melting and some crustal contamination

信州大学大学院理学研究科修士論文. 1995

津金達郎

乗鞍火山後期更新世火山岩類の岩石化学的研究

Mt. Norikura is a Quaternary andesitic volcano in which an older stratovolcano is covered by younger effusives. Effusive rocks of younger stage consist of ten lava flows, and among them, Bandokoro lava flow which lies to the east flank of Mt. Norikura, is the most voluminous lava (total volume > 1 km³). The purpose of this study is to clarify the origin of such a large scale andesite magma, which, on the contrary, has a quite uniform chemistry, in relation to the supply system of magmas.

The author surveyed the occurrences of Bandokoro and the other lavas, collected 54 samples, and analyzed their bulk chemistry by XRF and INAA methods. Analytical procedures of XRF (PW2400) on glass bead pellets (sample : flux = 1 : 2) were established in this study. The younger stage volcanic rocks can be chemically classified into three groups (group I-III), by their trace element ratios, and each of these groups show a unique style of volcanic activity. Group I rocks are the most mafic and constitute flat lava flows. Group III rocks are the most felsic and constitute a stratovolcano, and Group II rocks show the intermediate composition between these two groups,

and constitute lava domes. The Bandokoro lava flow, which belongs to the group I, sometimes includes quartz restites, suggesting that the sedimentary rocks had affected the magma composition. Moreover, Bandokoro lava contains a little amount of hornblende phenocryst, the composition of which is similar to that in a mafic xenolith in Yotsudake lava dome. So, the Bandokoro lava probably evolved from the same magma as this xenolith and assimilated by sedimentary rocks. A banded bomb which consists of mafic and felsic rocks, was discovered, and its mafic and felsic composition corresponds to the chemistry of the group I and III rocks, respectively. Though the origin of the group III magma remains unexplained, the group II magma was probably formed by magma mixing of the group I and III magmas.

信州大学大学院理学研究科修士論文. 1997

金井哲男

美ヶ原深成岩体の垂直岩相変化_不完全マグマ混合と結晶分化

The Utsukushigahara pluton is one of six shallow granitic bodies intruding into Lower Miocene strata in the Utsukushigahara area of northern part of Fossa Magna, central Japan. Petrographic and petrochemical studies were carried out on the Utsukushigahara pluton. The pluton consists of granodiorites in the upper and lower part of the body, and heterogeneous tonalite intrusive. The heterogeneous tonalite is intruding into the lower part of the granodiorite in the steep northern flank of the body, and is composed of variable hybrid rocks, containing abundant enclaves and syntectonic intrusions (mixing zone). These field relations and petrographic evidence, as described below, suggest that a tonalitic magma injected after emplacement of the felsic (granodiorite) magma and was synplutonic with the granodiorite. Sporadic occurrence of small pieces of diverse enclaves and narrow range of the mixing zone suggest that the heterogeneous tonalite was resulted by incomplete magma mixing between granodiorite and a tonalitic magma. Mafic enclaves dispersed in the granodiorite are relatively smaller and less abundant than those in the heterogeneous tonalite, and decrease gradually in size and volume from the lower to the upper granodiorite. Modal analysis of mineral composition of the pluton shows that hornblende decreases and K-feldspar increases in amount from the heterogeneous tonalite to the granodiorites, although quartz and plagioclase is nearly constant. The granodiorites is vertically zoned in modal composition upward from the lower to the upper part. In the heterogeneous tonalite, plagioclase commonly has bimodal grain-size in the mixed zone and some enclaves. Short prismatic crystal is likely derived from granodiorite, and small slender plagioclase and amphibole crystals are characteristically the mafic tonalite origin. Reversal zoning of small slender plagioclase crystals with calcic rim provides an additional evidence of magma mingling for the granodiorite and heterogeneous tonalite. Felsic patches of large hornblende, plagioclase and quartz are contained in the mixing zone adjacent to the lower part of granodiorite. These relatively coarse-grained minerals had formed in the felsic magma prior to mixing. Bulk chemical compositions were analysed by XRF and INAA. Major and some minor element contents reveal linear variations with MgO content, for the mixed rocks and enclaves in the heterogeneous tonalite, and the lower and upper granodiorite. The heterogeneous tonalite locally varies in bulk composition, due to variable

mixing ratio between the mafic and felsic components. And, compositions of the heterogeneous tonalites are overlapped on those of the lower part of granodiorite. However, most of upper part of the granodiorite is lower in MgO content. From these chemical features and the petrographic observations, magma mixing is mostly responsible for development of these different rock-types and the vertical compositional variation, rather than fractional crystallization. Chondrite normalized REE pattern with nearly constant LREE/HREE ratio is in consistence with this interpretation.

信州大学大学院理学研究科修士論文. 1998
御岳火山中期更新世溶岩類の岩石学的研究
池本壮彦

Ontake volcano is situated at the southern end of the Norikura volcanic chain, central Japan. The volcanic strata are classified into the Tarusawa and Ohtaki formations, the former being Middle Pleistocene, and the later Upper Pleistocene in age. The Tarusawa Formation is further subdivided into the lower member and the upper member. The lower member is mainly composed of volcanoclastic rocks, which intercalate thin basaltic lavas and pumiceous beds. The upper member is mainly composed of thick andesite and dacite lavas. The volcanic rocks of the Tarusawa Formation range from basalt to dacite ($\text{SiO}_2=48\sim66\%$) in composition, and they belong to medium to high-K series of Gill(1981). The author will make clear the stratigraphy of the Tarusawa Formation, and describe the petrography of the volcanic rocks, and then discuss the origin of such wide chemical variations of the volcanic rocks.

The dacitic lavas mainly contain orthopyroxene + hornblende phenocrysts and are designated as the A group. On the other hand, basalts contain olivine + clinopyroxene phenocrysts assemblage and are grouped to be the B group. Most of the andesitic lavas contain both sets of phenocryst assemblage, these are $\pm\text{olivine}\pm\text{clinopyroxene}\pm\text{orthopyroxene}\pm\text{hornblende}$ and grouped to be C group, and most of them show petrographical evidences of magma mixing.

From the bulk rock chemical compositions of both major and trace elements, the A group magma is probably derived from the B group magma by crystallization differentiation, whereas most of the C group magma is formed by magma mixing between the A and B group magmas. Furthermore, the rocks of the A group can be divided into two subgroups, A1 and A2. The A1 group is mainly distributed from the southeastern to northern region of the Ontake volcano, and the A2 from the western to southern region. This suggests that at least more than two separated magma-supply systems existed beneath the Middle Pleistocene Ontake volcano.

信州大学大学院理学研究科修士論文. 1998
烏帽子火山群西部の地質と岩石
高橋 康

Mt. Eboshi is a Quaternary volcano, which is the oldest and the westmost situated member of the Eboshi volcano group. The eboshi volcano group contains active Asama volcano on the eastern extremity. The volcanic activity in the surveyed area can be divided into three stages as follows. Stage I (Lower Pleistocene): Effusion of two pyroxene andesitic lava and volcanoclastics, such as

Iwayakan'non volcanics and Kanahara volcanics, K- Ar age for the former being 0.97Ma, and 0.78Ma for the latter.

Stage II (Middle Pleistocene): Effusion of hornblende andesite, such as Gotomiki volcanics and Ofuji volcanics.

Stage III (Middle Pleistocene): Effusion of two pyroxene andesite of Eboshi volcanics, which intercalates the wide spread tephra "CrystalAsh". These effusive rocks constituted the original volcanic edifice of Mt. Eboshi.

The original shape of the stratovolcano can be reconstituted from the structure of the Eboshi lavas. The original height of Eboshi volcano was estimated to be 2300-2350m and the volume of stage III volcanics to be about 5km as a total. Its volume seems relatively smaller than Asama (15km) or Kurofu (41km) volcanoes, but the volume of the Eboshi volcano is much bigger if the volume of the stage I and II rocks are considered. Petrochemically, all the effusive rocks are characterized by low Na₂O+K₂O contents. On the SiO₂-FeO/MgO plots, the stage I and III rocks are tholeiitic, on the other hand, the stage II rocks are calc-alkaline. The stage II rocks show such an evidence of magma mixing origin, that they contain olivine and quartz phenocrysts, and their chemical characters are consistent with the magma mixing. The chemical characters of the stage I and rocks can not be explained by the crystallization fractionation process and these rocks are probably of magma mixing origin. The stage II rocks contain dark inclusions, which show igneous textures, and they are presumably the mafic members of the magma mixing. On the SiO₂-MgO plots, these dark inclusions in the stage II rocks are distinguished from the mafic rocks of the stage I and III, suggesting that the different mafic magmas were formed.

環境工学研究論文集・第34巻・1997・pp.9 - 16

製錬工場周辺環境における土壌-作物系での
アンチモンの動態と健康リスク

Study on Antimony Distribution in Soil-products System
and Related Health Risks around a Smelter

森田真史 (京都大学)、堀内将人 (京都大学)
颯田尚哉 (京大原子炉)、森澤眞輔 (京都大学)

Antimony concentrations in soils and products around a antimony smelter were determined. Using these data and metabolic model of antimony in human body, health risks of residents around the smelter were evaluated.

The results obtained in this study can be summarized as follows;

- 1) Farm soils around the smelter were highly contaminated by antimony.
- 2) Antimony concentrations in products were much lower than that in farm soils. It was considered that low concentration of soluble fraction in soil contributed to this result. Antimony fallout may contribute the high concentration observed in leaf.
- 3) Vegetable intake by adults and soil ingestion by children were considered for major passways of antimony intake.
- 4) For dietary intake of vegetables cultivated around the smelter, accumulation of antimony in human body was relatively small.

5) For soil ingestion by children, accumulation of antimony was also small, but it is possible that absorption amount of antimony excess the intake limit for children when pH of stomach solution is low (pH = 1.3).

環境工学研究論文集・第35巻・1998・pp. 161 - 170

製錬工場周辺環境でのアンチモンによる汚染と健康リスクの評価
Environmental Contamination by Antimony and Related Human Health Risks around a Smelter

堀内将人 (大同工大)、隅谷純子 (川崎重工)、森田真史 (京都大学)
颯田尚哉 (岩手大学)、森澤真輔 (京都大学)

The objectives of this study is to determine the level of environmental contamination by antimony around a smelter at the present time through a field survey, to discuss about dynamic behaviors of antimony in soil-plant system, and to evaluate the potential health risks of residents near the smelter which might be induced by antimony intake based on the field observations and reported data with metabolic model. Soils, farm products, groundwater, suspended particulate and urines, hairs and nails of residents were collected at several spots around the smelter, to determine antimony concentrations.

The results obtained in this study can be summarized as follows ;

1) Antimony concentrations in farm soils around the smelter were still considerably higher than the natural abundance.

2) Except for children, antimony concentrations in urine of residents around the smelter are larger than the references.

3) Antimony concentrations in a human body of the resident were estimated three to ten times larger than the reference Japanese.

4) The critical pathways of antimony exposure to residents around the smelter were identified to be a vegetable intake and inhalation. For the children, accidental soil ingestion must be taken into an account as a potentially high exposure pathway.

5) The critical group of the antimony dose might be children. Eventual Soil ingestions by children might cause larger dose over the limit.

京都大学原子炉実験所第30回学術講演会報文集、1996.1、pp. 347 - 358

有害物質の環境動態に関する研究
— 微量元素 (Zn, Se, ¹⁴C) 等の汚染源及び環境中分布に関する研究 —
Project Research on Distribution and Behavior of
Toxic Substances in the Environment

西牧研壮 (京大炉)・堀内将人・米田稔・森澤真輔 (京都大学工学部)・藤川陽子・颯田尚哉・福井正美 (京大炉)・渡辺信久 (大阪市立環科研)・田上恵子・保田浩志・内田滋夫 (放医研)・青山勲 (岡山大学資源生物科学研)

Distribution and migration of toxic heavy metals, which is emitted and widely deposited over the surface soil, is of great interest to assess its effect on the human health, agriculture, and ecosystems. Our study consists of two parts, both of which deal with vertical distribution of potentially hazardous element.

In part one of the study, authors concentrated on movement of the elements from anthropogenic sources. The vertical distributions of elements were measured in the soils sampled in the vicinity of municipal solid waste incinerators plants, in a city far from fixed point source of contaminant and in the suburbs of the city as control point. Elements concentrations in the soils were determined by INAA and ICP-AES. For ICP-AES analysis, soil samples were extracted by multi step sequential chemical extraction method. It was suggested that Zn, Sb, and Br are notable elements as chemical fallout derived from the municipal solid waste incinerators plant. The vertical distributions of total antimony concentrations in the urban surface soils were similar to that in the vicinity of municipal solid waste incinerators plants. Antimony contamination as chemical fallout has been widely spreading over the urban area. From multi step sequential chemical extraction method, it might be estimated that at least two physicochemical forms of antimony are added in surface soil, and its form depends on the type of contaminant sources. In the part-two of our study, long-term behavior of naturally existing trace elements in soils was of interests. The depth profile of elements in top 1m layer of soil which belongs to lowermost part of Plio-Pleistocene Osaka Group was examined. Amorphous iron oxide was shown to play a key role in migration of elements such as Cr, Ni, U, Th, Tl, Se, and As.

土木学会第33回環境工学研究フォーラム講演集、1996.12、pp.156 - 158

製錬工場周辺土壌におけるアンチモンの濃度分布と
その動態に関する実験的考察

隅谷純子 (京都大学)、堀内将人 (京都大学)
森澤真輔 (京都大学)、井上頼輝 (福井工大)

旧アンチモン製錬工場周辺土壌中に含まれるアンチモンの全量濃度を放射化分析で、保持形態別濃度を ICP 発光分析によって定量し、アンチモンの動態に関する考察を行った。その結果、製錬工場周辺土壌は今も高濃度で汚染していること、土壌中のアンチモンは不動態として存在している比率が非常に高いこと、製錬工場近傍の土壌ではアンチモンが直接的に投棄された可能性が高いこと、等を指摘した。

Contaminated Site Remediation Conference, 1999.3, pp. 815 - 822

Environmental Contamination and Related Human Health Risks by Antimony Discharged from
an Antimony Smelter in Japan

M. HORIUCHI¹, J. SUMIYA², S. MORITA³, N. SATTA⁴ and S. MORISAWA³

¹ Daido Institute of Technology, ² Kawasaki Heavy Industry,

³ Kyoto-University, ⁴ Research Reactor Institute, Kyoto University,

Soils, farm products and suspended particulate matter (SPM) were collected at several sites around a smelter to determine antimony concentrations. From these survey data, it was obvious that antimony concentrations in soils around the smelter were considerably higher than the natural abundance. Antimony concentrations in farm products were much lower than those in farm soils. This fact was probably ascribable to low concentrations of soluble antimony fraction in soils and a resulting low possibility of root uptake. The potential health risks of residents near the smelter were evaluated. Dietary and inhalation intake of antimony for the average resident were estimated to be three- to ten-fold higher than that for the average Japanese. For the children,

accidental soil ingestion must be taken into account as a potentially high exposure pathway, which might cause a larger dose over the limit.

<修士論文> 1999年3月

製錬工場周辺におけるアンチモンの動態と制御に関する研究

京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻 森田真史

本研究では、アンチモンによる汚染が顕著な地点としてアンチモン製錬工場周辺を対象地とし、この製錬工場周辺において、周辺住民の健康リスクを適切に評価し、この健康リスクを低減させるための方策を確立することを主目的とした。この主目的を達成するために、以下の流れで研究を展開した。

本研究ではまず、製錬工場周辺の各種環境試料についてアンチモン濃度を測定し、汚染状況の把握を行った。その結果、製錬工場周辺では自然界値を大きく超える濃度のアンチモンが土壌・大気・地下水から検出され、現在でも汚染が継続していることを指摘した。

環境試料の分析により得られた値から、周辺住民のアンチモンの経口摂取量・吸入摂取量についてのいくつかのシナリオを設定した。このシナリオに基づいてアンチモンの体内動態を評価する数学モデルを用いて周辺住民の健康リスクを評価した。この際、従来の代謝パラメータに改良を加えた他、リスク評価方法を限界曝露量との比較から各臓器中濃度に関する疫学データとの比較に改めることにより、より正確な健康リスクの評価を目指した。その結果、製錬工場周辺住民の各臓器・組織中アンチモン濃度は、各種健康影響が発現しうる濃度にまで高められる可能性があり、今後も健康リスクに注意する必要があることを指摘した。

製錬工場周辺土壌等を用いて、活性炭吸着実験・イオン交換樹脂を用いた収脱着実験等の各種実験を行い、溶液中・土壌中でのアンチモンの物理化学的存在形態について検討した。その結果、製錬工場周辺土壌中ではアンチモンは三酸化アンチモンとして存在している可能性が高いことを示唆した。また土壌から溶液相へのアンチモンの溶出実験を行った結果、水酸化カルシウムを土壌に添加すると溶液相へのアンチモンの溶出が大幅に減少することを確認した。土壌からのアンチモンの溶出と土壌溶液中での挙動に関しては、カルシウムと pH 値が大きな影響を与えている可能性が高い。また土壌抽出溶液について凝集実験を行った結果、塩化第二鉄を用いることにより最大 60% のアンチモンを凝集により除去できることを指摘した。今後凝集剤注入率・溶液 pH を段階的に変化させて最適の凝集条件を特定するとともに、凝集助剤を加えた実験等を行うことにより、アンチモン含有排水の処理法として実用的なレベルにまで除去率を上げることが可能であると考えられる。

これらの各種実験の結果をふまえて、アンチモン汚染土壌に関する健康リスク低減手法として、表層土壌に水酸化カルシウムを付加する手法を提案した。しかしこの方法を採用する際には、pH が上昇することなどによる作物への影響、地下水・河川水への影響を十分に考慮しなければならない。

製錬工場周辺において、アンチモン汚染土壌の浄化を求められた場合を想定し、現在他の有害物質について用いられている土壌処理法の製錬工場周辺土壌への適用可能性について検討した。その結果、現在一般的に用いられている土壌処理技術を製錬工場周辺土壌に安全に適用するためには、現時点ではまだクリアすべきいくつかの問題点があることを指摘した。

<修士論文> 1998年3月

製錬工場周辺におけるアンチモンの健康リスクに関する基礎的研究

京都大学大学院工学研究科環境地球工学専攻 隅谷純子

本研究では、これまでの研究をさらに発展させ、同一の製錬工場周辺における住民のアンチモンによ

る健康リスクをより適切に評価することを主な目的とした。具体的には以下の目的を設定した。

- ・アンチモン製錬工場周辺での各環境試料を採取し、アンチモン濃度を測定することにより、製錬工場周辺住民の曝露量を評価する。
- ・アンチモンの体内代謝を記述する数学モデルを構築し、その代謝モデルを用いて体内組織中濃度を推定することにより、製錬工場周辺住民のリスク評価を行う。
- ・リスクインベントリーシステムを構築し製錬工場周辺住民の個人の生活様式の違い等が健康リスクにどの程度の影響を及ぼすのかを評価する。

本研究によって得られた結論は以下の通りである。

- ・アンチモン製錬工場周辺で各環境試料を採取し測定した結果、製錬工場周辺からの距離が近づくほど土壤中アンチモン濃度が高くなる傾向がみられた。土壌から作物へのアンチモンの移行は少ないが、大気からの沈着影響が大きいと推定され、作物種別ではより大気に曝されている葉菜、実菜、根菜の順に作物中アンチモン濃度が高く検出された。環境水中アンチモン濃度については、地下水では環境水質基準の 7.5 倍もの濃度が検出され、飲用には適さないといえる。大気中アンチモン濃度については、屋外では製錬工場からの距離が 50[m] 地点と 100[m] 地点において比較的高い濃度を記録した。
- ・製錬工場周辺住民のアンチモンの摂取量は決して低くはなく、場合によっては許容摂取量を超えることもありうる。
- ・代謝モデルを構築し製錬工場周辺住民のアンチモンによる健康リスクを評価したところ、製錬としての操業を停止してから 16 年を経た現在においても、周辺住民の健康リスクは無視することのできないレベルであるといえる。また、特に子供の偶発的な土壌摂取による健康リスクは高く、子供の代謝特性なども含めてさらに調査を進めていく必要があるといえる。
- ・製錬工場周辺住民の生活様式などの違い等を考慮して総合的にリスクを評価するためのリスクインベントリーシステムを構築した。アンチモンの摂取経路として、製錬工場周辺の畑で栽培された野菜の摂取、地下水の飲用、作業時間における大気の吸入、作業時間以外の時間における大気の吸入の 4 つの経路を想定した。構築したリスクインベントリーシステムを製錬工場周辺住民に適用したところ、野菜の摂取による寄与の割合が最も大きくなった。製錬工場周辺の畑で栽培された野菜の摂取量や摂取方法については十分注意を払う必要があるといえる。

琉球大学理学部理学研究科修士論文 1996 年度-

熱蛍光年代測定法の基礎的研究とその応用

～炭酸塩試料への適用～

波平智成 (琉球大学理学部理学研究科)

Application of thermoluminescence dating to Ryukyu limestone:

Some basic constraints.

Trapping of electrons in dielectric solids in sites of crystal defects due to ionizing radiation and the subsequent release of the excess energy when heated in darkness emits thermoluminescence. Measurements of this luminescence as a function of temperature has been used to obtain the age of any geological samples. This physical method of dating is known as Thermoluminescence (TL) dating, and has been extensively used to date the quartz, pottery, carbonate, and fossil bone samples, etc.

The majority of Ryukyu islands are thought to have been originated from the limestone. The limestone observed in this island comprises two major types; the Quaternary and the Paleozoic types. To understand the geological history of the island, we therefore need to know much about the age of the limestone

and the paleo-environment at which they deposited.

In this study, I have attempted to date the Ryukyu limestone from the Yomitan area with the Thermoluminescence (TL) method. Some improvements in the basic experimental set up to make use of the TL method for the dating the limestone sample is studied, which includes:

1. The intensity of TL peak for the limestone samples depends on grain size. Grain size of about 100 mesh gives a better TL peak sensitivity,
2. It is possible to use TL dating method for a sample weighing in mg levels. This is an advantage of TL method.
3. For a different rate of additive doses, the TL peak intensity and the paleodoses (total additive doses) remains unchanged even for the irradiated same doses.
4. To obtain pure TL peak intensity for limestone sample measurement, the combustion of organic matter under nitrogen gases is essential around the heater.
5. Generally, the TL peak intensity is found to be bleached for the non limestone samples when exposed to sunlight. However, for the Ryukyu limestone samples, the peak intensity increases when exposed to sunlight. Though, this observation is found to be similar for the other limestone samples, however the TL peak intensity differs for samples given the similar irradiation time and the wavelength.

The limestone sample collected from the Yomitan area of the Okinawa Island is chosen for dating purpose. The age of the aragonite observed in the inner side of the fossil shell is estimated, using the Ionium method. The total additive doses for the calcite observed around the fossil shell is obtained with the use of TL method. The annual dose of the calcite fraction is then estimated by dividing the total additive doses obtained with TL method with the Io age.

In order to cross check the consistency of the TL method, the annual and the total doses are estimated for another sample of Yomitan limestone. The age thus obtained through the TL method is almost nearly in comparable with the Io age and also agrees well with the available literature. This suggests that our experiment with the TL method of determining the age of Ryukyu limestone is encouraging and promising.

琉球大学理学部理学研究科修士論文 1996 年度-

沖縄本島湧水中の天然放射性同位体について
～本部半島の高いウラン比を中心として～

友寄喜貴 (琉球大学理学部理学研究科)

A study on natural radioisotopes in the ground water on Okinawa Island:
Mainly on the high uranium activity ratio on Motobu area.

²²⁸Ra concentration levels are relatively higher in the Mudstone of Shimajiri group than that of in the Ryukyu Limestone. In contrast, the Ryukyu limestone is abundant with ²³⁸U, ²³⁴U, ²²⁸Ra and ²²²Rn nuclides. Broadly, the Ryukyu Limestone can be classified into two major types. One comprises the Quaternary Limestone observed in the Central-Southern part, and the other called as Palaeozoic Limestone identified at the Motobu area in the northern part of the Okinawa Island. Believably, the ground waters of Okinawa Island are passing through this Limestone and/or Mudstone and finally gushing out as spring water.

Generally, it is well known that the ²³⁴U/²³⁸U activity ratios for the ground waters are in the range of 1 to 1.3.

However, previous observations made at the Gushiken and Syoshi spring waters of the Motobu area (Toguchi, 1992; Suzuki, 1993; and Tomoyose, 1994) indicate anomalously high uranium activity ratios varying from 2.7 to 3.3.

In this thesis, the cause for the observed high uranium activity ratios at the Motobu area has been examined. For this the concentrations of ^{238}U , ^{234}U and Ca have been measured in the ground waters and the associated host Limestone. The ground water ^{238}U concentrations at the Motobu area are found to be in the range of 0.68 to 3.5 mBq/L, with the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios showing a wide fluctuation varying from 1 to 4.

The preference of U relative to Ca dissolution ($D_{U/Ca}$) from the Limestone to the ground water in the Motobu area is observed to be much smaller, when compared to the Central-Southern part of the Island. This observation suggests that the ^{238}U in the crystal lattice of the Palaeozoic Limestone is not susceptible to leach out to the ground water. One possible reason perhaps attributed to the alpha recoil tendency imparted during the decay of ^{238}U to ^{234}U , whereby the latter is likely to be present in the metasable lattice position, with a loosely held ^{234}U atoms on the surface of the crystal lattice. Owing to such transformation, it is believed that ^{234}U is more readily and preferentially leached from the crystal surface on comparison to ^{238}U .

^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{222}Rn activity levels have also been measured in the ground waters. ^{222}Rn concentrations (11-13 Bq/L) at the Motobu area are found to be higher than that at the Central-Southern part (5.4-28 Be/L). High $^{222}\text{Rn}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios ranged from 3000 to 29000. It is believed that the higher excess ^{222}Rn activity may be affected by the radium content in the aquifer, the contact period and the contact area between the ground water and the aquifer.

琉球大学理学部理学研究科修士論文 1999年度-

熱蛍光年代測定法の琉球石灰岩への応用
～発光中心と Aitken's factor について～
上間 篤 (琉球大学理学部理学研究科)

Application of thermoluminescence dating to Ryukyu limestone.

Ryukyu islands is mainly made of limestone distributing at the south of the Tokara channel. It is said that the limestone has been formed in Quaternary period mainly of Pleistocene ages. Fossil human bones are impregnated with being caught in it as traces of the Old Stone Age. Therefore, the study on the age of Ryukyu limestone may give some implications for anthropological considerations on the area from chronological stand point.

Major portion of the Ryukyu limestone has already been transformed to calcite from aragonite structure for weathering processes through high temperature and humidity on the area. This may cause that the system has become open giving unsuitable sample status for dating.

The thermoluminescence (TL) method is an alternative method for determining the age of limestones as well as other silicate samples. An advantage of the TL method is only needed a small amount of sample (5 mg) sizes with applicable ages being relatively wide (1-1000ka) ranges. The method is based on the measurement of trapped free electron in the vicinity of forbidden band excited by radiations. TL method of dating measures luminescence light evolved by heating.

The TL method always requires to know the annual in site dose rate that the specific samples have received. Aitken (1985) tried to report a formula to evaluate the annual dose rate in soil and quartz samples with some limitations and conditions stated. The application of the method on limestone samples, however, has not yet

well understood.

Ryukyu limestone contains many minor elements affecting TL intensity measurements. Further, "Aitken's factor" is also largely controlled by both U and Th series contents.

This study concerns with the basic considerations to apply the TL method to the Ryukyu limestone. Some of the results obtained in the study are summarized as follows:

- 1 Al and Mn could be considered to be one of main factors to control the TL intensities as so call "the color center" of BTL and RTL, respectively.
- 2 If U concentration is more than 1.5 ppm, the method shows that errors to the accurate age is very small (50-120ka) whereas the U concentration less than 1 ppm shows poor conditions perhaps due to unknown large influences from its surroundings.

It should be noted that the sample with low U contents should be studied for factors controlling the TL intensities to evaluate the "Aitken's factor" for annual dose rate estimations. However, the Ryukyu limestone with relatively high U concentration (more than 1.5 ppm) could be bound out for its ages of formations.

編集後記

会誌 No.9 も盛り沢山の内容になりました。

「堆積物中の砒素の定量について」は、前号の特集記事「ヒ素と放射化分析」に併載する予定だったのですが、編集の段階でうっかり取り落としてしまったものです(著者の豊田・篠塚氏には申し訳ありませんでした)。ですから、前号を思い出しながら読んで下さい。

本研究会の会誌創刊号が刊行されたのは1995年3月です。5年目に入ってようやく活動が軌道に乗ってきたように思います。8月23, 24日には第1回目の放射化分析夏の学校も開かれました(本誌に記事があります)が、いわゆる“偉い先生”が牛耳るようなところが無くて、若いも若きも(?) 同じ目線の高さで話が出るような良い雰囲気が感じられました。これを押し進めて、幹事会で若い人たちも活躍できるようにすると、もっと良い会になるでしょう。

折しも「日本放射化学会」(仮称)が10月に設立されようとしています。我々の放射化分析研究会と「日本放射化学会」の関係をどのようにするべきかについて、先にメール網などで検討が行われましたが、結局しばらく様子を見よう、ということになったわけです。しかし再び真剣に考える段階になりました。社会全体が流動的になっている今、放射化分析研究会は良い関係づくりに率先したいものです。

立教炉は、予定ではあと半年しか共同利用運転されません。数少ない使いやすい研究炉の運転を継続させようという努力はまだ続けられてはいるものの、社会的な動きを生み出すのに十分な力にはなっていないようです。なんだかんだと云っても、放射化分析は所詮その程度のもの、、、という評価になってしまわないように、発奮しようではありませんか。

、、、と書いてきて、「MTAA-10 概要、訪問記」の中で、何人かの方が日本の放射化分析のアクティビティは決して小さくないのに、世界で目立たないことに疑問を發していることに思い至ります。次回のMTAAを日本に招致しようという動きも出ています。困難がすくない中で、しかしながら元気を失ってはいないということなののでしょうか?

(I.Y.)

放射化分析研究会申し合わせ

第1章 総則

第1条 本会は放射化分析研究会（Japan Association of Activation Analysis, JA³）と称する。

第2条 会員相互の交流を行うことによって、放射化分析および関連分野の研究の進展を図り、放射化分析の発展、普及に寄与することを目的とする。

第3条 前条の目的を達成するために次の活動を行う。

- (1) 機関誌「放射化分析」およびニュースレター（不定期）の発行
- (2) 研究会、講習会等各種学術的行事の開催
- (3) 放射化分析施設の整備、将来計画及び国際交流等の放射化分析に関わる活動に対する会員の総意のまとめと提言
- (4) その他前条の目的を達成するために必要な事業

第2章 会員

第4条 会員は正会員および賛助会員とする。

- 1) 正会員は本会の趣旨に賛同しその活動に参加する一般個人および学生
- 2) 賛助会員は本会の主旨に賛同し、その事業を援助する組織又は団体

第5条 所定の入会申込書によって申し込みがあり、幹事会で入会が適当と認められたものを会員とする。また退会する場合には、本会事務局に届け出なければならない。

第3章 幹事及び幹事会

第6条 会の運営は、幹事若干名で構成される幹事会で行う。幹事は編集・行事・庶務・会計などの業務を行う。

第7条 幹事の任期は2年とし、毎年4月に半数を交替する。幹事の再任を妨げない。幹事は専門と地域の均衡を考慮して前任の幹事会で推薦して会員に周知し（会誌またはニュースによる）、特別の問題が指摘されないことをもって選出される。

第4章 会費および会計監査

第8条 会員は入会時および年度初頭に以下の会費を納入しなければならない。

正会員（一般）2、000円、（学生）1、000円

賛助会員 1口 25、000円

第9条 会計年度は4月1日から翌年3月31日とする。

第10条 会計監査は会員より選出される。会計監査は会の収入、支出が正しく運用されていることを監査する。

第5章 事務局

第11条 本会の事務一般業務を行うため事務局を置く。事務局担当幹事を幹事会代表とする。

第12条 事務局は適宜持ち回ることとし、幹事会の合議によって決める。

本会誌の内容および投稿募集

放射化分析研究会の情報媒体は、定期刊行機関紙「放射化分析」、不定期の「放射化分析研究会ニュース」、および電子メールです。
会誌「放射化分析」は下記の記事で構成されます。

講座・特集・解説

専門的な記事を毎号企画していきます。
記事の内容についてのご希望や提案をお寄せください。

研究紹介

放射化分析に関する研究、放射化分析を用いた研究を紹介していきます。研究の当事者にまとめた内容を執筆していただくものと、秀れた論文を紹介するものがあります。特に紹介したい研究についてご意見をお寄せください。

実験手引きQ&A

会員から質問を受けて、回答やアドバイスを掲載します。どのような質問でも結構です。回答者は幹事会が責任をもって会員の中から選定します。

施設・研究室紹介

放射化分析を行うことができる施設については、放射化分析関係の共同利用、共同研究が行われている施設で採択されている研究課題などを掲載します。また放射化分析を行っている研究室の紹介を適宜行います。

談話室

会員の気軽なおしゃべりの場です。要望、話題、新刊紹介、その他、どのような内容でも結構です。

若い声

学生や着手研究者およびこれから放射化分析を手がけようとする方々の新鮮な声を反映させる欄です。

研究会報告・最近の動向等

最近開催された研究会の報告です。放射化が取り扱われている研究は広範囲な分野に顔を出している筈です。放射化が関係している研究課題が1件でもあれば、この欄に取り上げたいと思います。会員の皆さんがらの情報提供をお待ちしています。

アナウンスメント

論文紹介（発表論文アブストラクト）

会員から届けられた論文別刷りを元に、発表された学術論文のタイトルとアブストラクトが随時掲載されます。博士・修論文の要約も掲載します。

会員名簿

原稿はA4横書き、40字×40行、上下マージン25mm、左右マージン20mmを標準として、そのままオフセット印刷又はコピーして使える形に清書して送付して下さい。編集の際にレイアウトを工夫させていただくこともありますので、念のためファイルをフロッピーディスク添付して下さい。

(ファイルはMS-DOSのテキスト又はMS WORDが最適ですが、Macintoshのファイルやワープロ専用機のファイルもかなりの程度処理できます)

電子メーリングシステム

会員及び幹事会の電子メールアドレスが、下記のエイリアスに登録されています。これを用いて会員相互の交流・意見交換を促進していきます。

会員 : JA3@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp

幹事会 : JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp

JA3@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp に発信すれば、（電子メールアドレスが登録されている）会員全体に配信されます。幹事会・事務局への連絡・要望等はJA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp に発信して下さい。

放射化分析研究会

事務局 319-1195 茨城県那珂郡東海村 日本原子力研究所内 大学開放研究室

TEL 029-282-5516 FAX 029-287-2464

E-mail : JA3-kanjikai@kaihoken.tokai.jaeri.go.jp

Home Page : <http://kaihoken.tokai.jaeri.go.jp/JA3.htm>

幹事

伊藤泰男	海老原充	岡田往子	大槻 勤	片山幸士	重松俊男	関 李紀
高田實彌	戸村健児	豊田和弘	福岡孝昭	榎本和義	松尾基之	薬袋佳孝
百島則幸	結田康一	米沢仲四郎				