

PIXE 法がもつ環境科学支援ツールとしての可能性について

世良耕一郎¹・村尾 智²

Koichiro SERA and Satoshi MURAO (2000) PIXE's progress as a tool for environmental sciences.
Bull. Geol. Surv. Japan, vol. 51 (7), p. 317-324, 3 figs, 1 table.

1. はじめに

近年, 地圏環境において汚染を引き起こしている物質は, 従来の地質学的, 鉱物学的手法によって記載可能な「鉱物」ではなく, 複雑な組成と構造を持つが, そのサイズは微細で, かつ, 存在度が微量な化合物であることが多い。これらを効率よく, かつ正確に記載することは対策立案のために不可欠な作業である。また, 汚染対策のように問題解決型の取り組みにおいては, 極端に低い検出限界は必要なく, むしろ, さまざまな種類の試料を, ほどほどの検出限界で, 正確かつ迅速に分析できる方が望ましい。通常の分析条件で数 ppm~数十 ppm の検出限界を持ち, 試料のサイズ, 状態に柔軟に対応できる PIXE 法は, すでにエアロゾルの分析で実績があるが(たとえば Kasahara *et al.*, 1993; Kemp and Waahlin, 1999を参照), 固体や液体試料を多数取り扱う必要がある場合も有力な支援ツールとなる可能性を秘めている。本稿では岩手医科大学サイクロトロンセンターの経験を中心に, この点について簡単に考察する。

2. PIXE とは

PIXE は Proton Induced X-ray Emission Analysis の略語である。この方法は, 加速器により加速された重荷電粒子(主に陽子)ビームで試料を照射し, 発生する特性 X 線を測定, 解析することにより, 微量元素を分析する。励起源として X 線や電子線を用いる方法と比べ, 連続 X 線によるバックグラウンドが 2 桁ほど低く, 従って感度が数桁高いのが特徴である。それ以外にも①全元素同時短時間分析, ②化学的処理不要, ③超微量(1mg 以下)で定量分析可能, ④非破壊分析や生命体を生かし

たままの分析が可能などの長所がある。さらにマイクロビームによるミクロンオーダーの元素マッピング(Teesdale *et al.*, 1993; Campbell *et al.*, 1995), 結晶軸に沿ってビームを入射させるチャンネルング PIXE (Birjukov *et al.*, 1997) 等, ユニークな応用の世界が展開されており, 近年広い分野で利用されるようになってきた。

PIXE 分析の過程は①試料調製, ②測定, ③解析の 3 つに大きく分かれる。PIXE は上記のような長所を持つために自然科学の広い分野で利用されており, 従って分析担当者は生体試料(軟組織, 硬組織, 体液, 毛髪等)から液体, 粉塵, 岩石, 金属材料といった千差万別の試料を扱わなければならない。また, 個々の試料に最適な(高精度・再現性, 高感度)手法を, ①から③の過程に対しそれぞれ開発する必要がある。定量方法自体も各試料に対し最適なものを選択せねばならず, 必要に応じてその開発も行わなければならない。

3. 岩手医科大学の PIXE

岩手医大サイクロトロンセンター(日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターと装置を共有)においては, 平成 5 年 4 月より PIXE の全国共同利用が行われ, 多分野にまたがる 50 を超えるグループにより研究が行われてきた(世良ほか, 1998)。そのために必要であった方法論開発の中で, 環境科学研究に関係の深いものをここに紹介する。

岩手医科大学サイクロトロンセンターの PIXE 分析システムが開発にあたってめざした要点は, ①従来定量不可能であった試料の定量分析を可能にすることにより PIXE の応用範囲をいっそう広めること, ②試料調製の手間を軽減し, かつ試料調製者の熟練度に関わらず同一の安定した結果が得られるようにすること, にある。この結果, 同大学の PIXE は, 純粋学術研究のみならず, 生活密着型, 問題解決型の研究に幅広く用いられ, 環境調査や産業界での問題解決に応用されてきた。1990年の

¹ 岩手医科大学サイクロトロンセンター (Cyclotron Research Center, Iwate Medical University, Takizawa Tomegamori 348, Takizawa village, Iwate-gun, 020-0173)

² 資源エネルギー地質部 (Mineral and Fuel Resources Department, GSJ)

Keywords: environmental sample, geologic sample, cyclotron, PIXE method

設置以来、すでに100編をこえる学術的論文が各種専門誌に掲載されている。システム構築に際して実践された重要な作業は以下の3点である。

3.1 超微量試料の定量分析法の確立

ここでいう超微量試料とは1 mg 以下(液体試料においては1 μ l 以下)の試料を指す。例えばマウス等の小動物から連続採血し血清を分離する場合、せいぜい数 mg 程度の試料しか得られない場合が多いが、その程度の量であると、医学・生物学試料に通常適用される内部標準法が使えない。何故なら内部標準元素の濃度は他の元素の分析に影響を与えない程度にとどめる必要があり、それは多い場合でも1 mg/g 程度の濃度であるが、数 mg に対する1mg/g 以下の量、すなわち数 μ g の量を正確に測定することが困難であるためである。また1 mg 以下の試料であれば、臨床研究への応用の自由度が著しく増大する。この程度の量であれば、生検や内視鏡により多くの生体試料が患者から採取可能であるからである。

3.2 粉末試料の定量分析法確立

地質学、鉱物学、考古学などの試料はもともと粉末状のものが多く、それらの定量のためには特殊な方法(Futatsugawa *et al.*, 1995)が必要であった。また一般の生物試料も、凍結乾燥、熱処理等により容易に粉末化でき、それらの再現性の良い定量分析のために、Matsuda (1995)は試料に蒸留水を加えスラリー化した試料を均一にバックリング膜に塗布する“paste spreading”法を開発した。しかしいったんスラリー状にした試料内の元素の均一性を保つには、高度の熟練度が要求される。それに対し、粒度の揃った粉末状試料は容易に均一化が可能であることが、現在までの複数のターゲットの分析

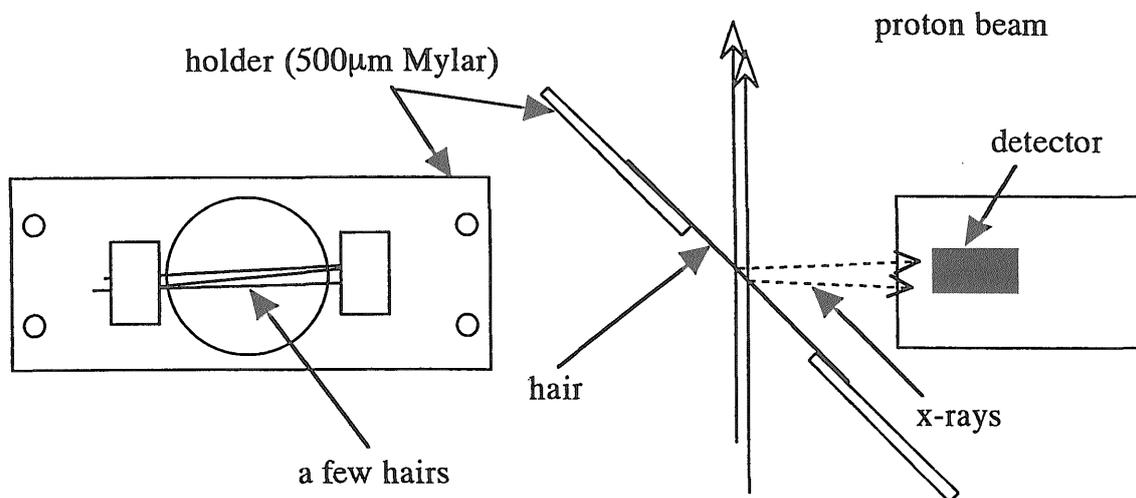
結果により確認されていた。従って粉末試料中の一元素の絶対濃度が分かれば、それを内部標準とみなすことにより全元素の定量分析が可能となり、それは他の試料調製法よりも精度、再現性の良い定量分析方法となる。

3.3 全く手を加えない無調整試料の定量分析法の開発

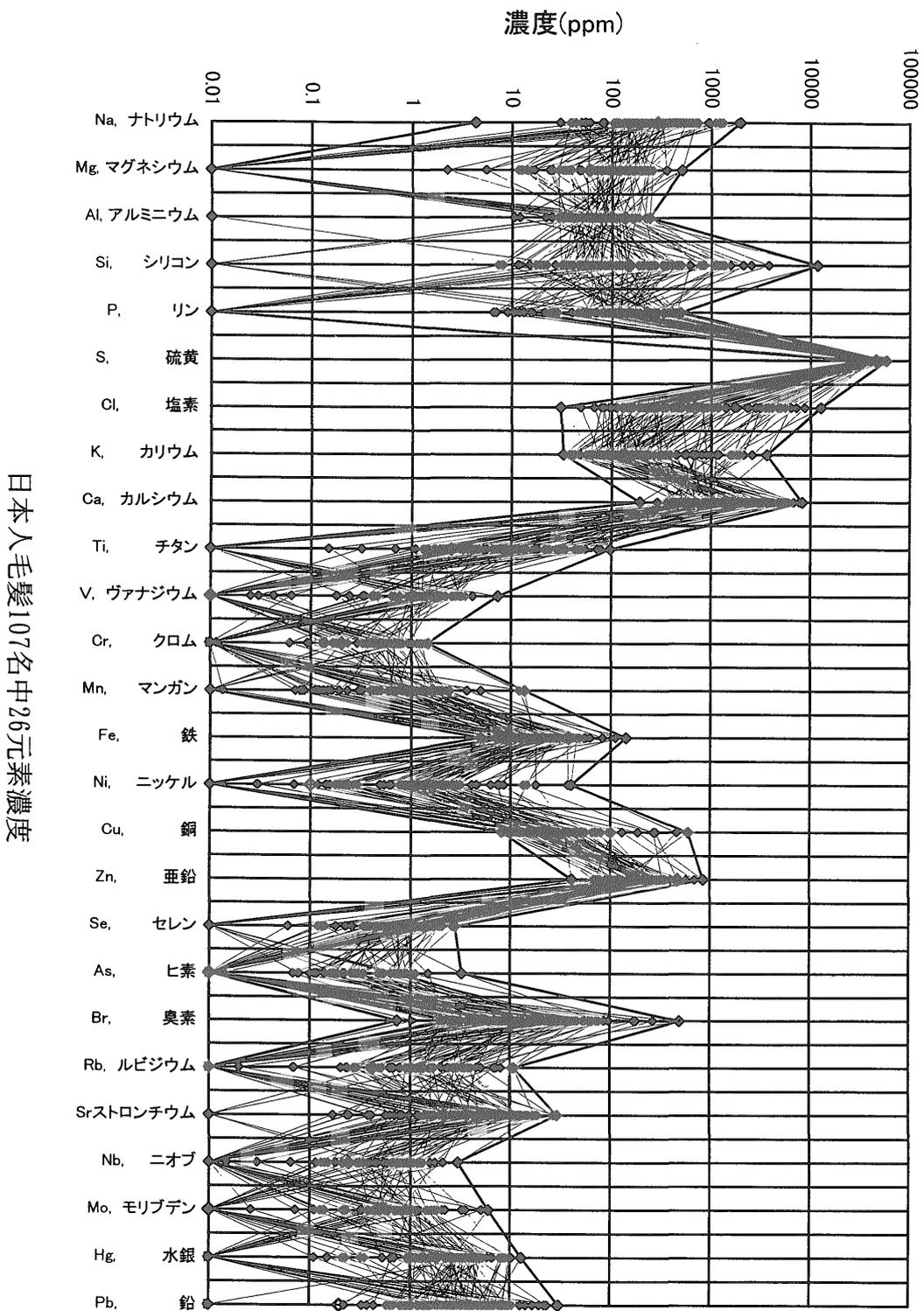
試料に手を加えないためユーザーの手間が大きく軽減され、また試料調製時の汚染、重量測定の見誤差等の不確定要因からも解放される。岩手医科大学では毛髪試料に本法を適用し、大きな成果をあげている。毛髪には体内の元素濃度調節器官としての役割があり、必須元素濃度の調整や水銀など腎臓による処理の困難な有害元素の除去を担っている。従って、毛髪中の全元素濃度を調べれば体内での元素濃度バランスを推定することができる。また毛髪中には成長過程の記録が封じ込められているため、付け根から距離別に測定する事により、個々人の食物摂取履歴や有害元素に対する暴露履歴を明らかにする事ができる(高久ほか, 1995)。因みに水俣病などで問題となる水銀に関しては、現在までに分析した500人程の日本人の毛髪中、最大濃度は13ppm(10^{-6} g/g)ほどである。

4. 無調整無標準定量法

汚染物質の人体への暴露について監視を要する時、毛髪は大きな情報源となる。そこで、岩手医科大学における無調整かつ無標準分析法について一言ふれる。無標準法は、連続 X 線の収量に対する特性 X 線の収量の比をパラメータとし、あらかじめ他の試料で決定した変換係数を用い、同一マトリクス組成の試料に対する絶対定量値を求めるというものである(Sera *et al.*, 1996)。毛髪試料に対しては連続 X 線収量に対する Zn K α 線の収量の比が求められ、それに対する変換係数が内部標準法に



第1図 岩手医科大学で行う PIXE 分析における毛髪サンプルの処理法。ホルダーにテープではりつけ、陽子線(白矢印)を透過させる。毛髪から出る特性 X 線は右側の検出器で測定する。



日本人毛髪107名中26元素濃度
第2図 107人分の毛髪測定結果

よる試料との比較により決定されている。これは亜鉛が硫黄と並んで個人差が小さく安定な元素であるからである。

無調整無標準定量法 (Sera *et al.*, 1999a) では無調整試料を無標準法によって分析する。毛髪は数本を重なり合わないようホルダーに張り付け (第1図) そのまま照射する。吸収体には300 μ m Mylar を用いる。この方法が確立されるまでは、PIXEによる毛髪分析では、濃硝酸による分析試料の灰化と内部標準の添加が前処理として必要であった。この作業は熟練を要し、かつ分析結果の精度、再現性を悪化させる要因ともなっていた。無調整無標準定量法は、作業手順が簡単であるのみならず、精度、再現性も従来の方法よりはるかに優れている。第2図に107人分の結果を例として示す。無標準法により亜鉛の濃度を求め、それを基準に全元素の定量値を導出しているが、前で述べたように亜鉛と並んで個人差の少ない硫黄の値がほぼ一点に集まり、分析精度の良いことが確認できる。本法開発の背景には、膨大な時間を必要とする試料調整、測定、解析、結果のまとめ、各自へのコメント、結果郵送等の作業を短縮し、分析者の負担を軽減すると共に、データ提供サービスの向上を図りたいという測定現場の要求がある。

5. 環境問題に対する応用

ゴールドラッシュ：地質調査所は発展途上国における個人的あるいは小規模集団による鉱物資源採掘、いわゆるスモールスケールマイニング、が引き起こす問題について、地質学的な立場から研究を行ってきた(村尾, 1999; 村尾, 2000; Murao, 2000)。平成12年度からはそれまで

の成果に基づいて、金の違法採掘とそれに起因する水銀の汚染を総合的に取り扱う「ゴールドラッシュ地域における環境管理、環境計画及びリスクコミュニケーションに関する学際的研究」を実行中である。この研究では鉱夫が金アマルガム法を用いて鉱石を精練する時に使用する水銀が人体への程度蓄積するか、実態を調査する事が重要な作業のひとつであるが、PIXEは極めて有効であると期待される。また、毛髪以外の環境試料分析にも一役買うであろう。そこで、平成11年度にフィリピンの産金地帯を地質調査所、フィリピン大学、神戸市看護大学で共同調査した際、調査目的を説明し同意を得られた関係者から採集した毛髪、金の仲買人から入手した金、水銀を使用している精練場の床につもった灰および天井に付着したタールを岩手医科大学で予察的に分析した。その結果、毛髪からは6-16ppm、灰は110ppm、タールからは7,002ppmの水銀を検出した。毛髪の実測値については第3図のようなフォームを作成し、フィリピン鉱山地球科学局のスモールスケールマイニング担当官に郵送したところである。なお、PIXEを用いると土壌の分析も行える (Cruvinel and Flocchini, 1993) ので、データを蓄積することで汚染問題に悩む現地の担当官には今後よりよい助言を行うことができるであろう。

水：周知のように地下水、河川水の汚染は深刻な地球規模の問題である。鉛、亜鉛、銅、ニッケル、砒素、水銀、フッ素 (The Guardian Weekly, 1998) など、問題を起こす元素は種類が多く、地下水の水質監視は重要な環境学的課題である。PIXE分析の場合、水試料に対する試料調整は数分程度で済み、濃縮は不要である。測定時間も短く数分で ppb (10^{-9} g/g) オーダーの全元素同時分析が可能である (Futatsugawa *et al.*, 1994)。岩手医大の分

Analytical Report of Total Mercury Concentration in Human Hair

Date of Issue: January 20, 2000

Sample #1

Name:

Age:

Sex:

Date of Sampling: Oct. 6, 1999

Hg concentration: 16 μ g/g

The concentration of total mercury in the hair sample #1 was 16 μ g/g (16ppm).

The sample was analyzed with a PIXE (Particle/Proton Induced X-ray Emission) method.

A range of total mercury in Japanese normal hairs is indicated on the next page.

第3図 平成11年度の研究の一環として準備した毛髪分析値通知用フォーム。この時点では岩手医科大学の分析がボランティアベースであったため、フォームに同大学の名称は記されていない。数値、人名が記入された原本はフィリピン鉱山地球科学局が保管。

析例を第1表に示す。東北大学でも同様の分析が始まっている (Yamazaki *et al.*, 1999)。揮発性のある水銀の濃度を正確に測定するには真空系から大気中に陽子線を導いて水面に直接照射する「外部 PIXE」法が期待されており、広島大学工学部が構築を検討中である (西山文隆談話)。

地下水に加えて熱水は最も一般的な地球科学の研究対象である。特に鉱物中にみられる流体包有物や一部の固相包有物は熱水の化石として重要な存在だが、PIXEを用いるとこれを非破壊定量分析する事が可能である。すでに海外の装置による分析例が報告されており (Anderson *et al.*, 1989; Heinrich *et al.*, 1992; Murao *et al.*, 1996; Volfinger *et al.*, 1997), また、我が国では筑波大学、地質調査所、核燃料サイクル開発機構の共同研究チームが開発に乗り出している (黒澤・村尾, 2000)。筑波大学はすでに地球科学用試料室の作成を終えており (Kurosawa *et al.*, 1998), 定量分析のためのシステム構築に着手している (Kurosawa *et al.*, 1999)。

岩手大学工学部では岩手山の周囲12地点の温泉水及び湧水を定期的 (2週毎) に採水し、ラドン濃度と共に微量元素濃度の変動を継続調査しようとしている (斎藤ほか, 1998)。微量元素濃度の変動から地底でのマグマの動きを推定するのが目的で、噴火予知の新しい試みとして注目されている。

なお、液体の分析という点では一部の研究室で石油に応用する動きがある事を (Garwan *et al.*, 1997) 付け加えておく。

沈殿物、堆積物：岩手医大サイクロロンセンターでは、岩石、泥土、湖沼の堆積物等の試料についても、すでに数千におよぶ分析が行われている。特に土、灰、ダスト、エアロゾルなどの高Z元素マトリクス粉末試料に対しては従来の内部標準法や無標準法の適用が難しいため粉末内部標準法 (Sera and Futatsugawa, 1998) の開発が行われ、これらの試料の定量精度が飛躍的に向上した。さらに粒子内 X 線自己吸収補正法を組み合わせた高精度粉末内部標準法の開発 (Sera *et al.*, 1999b) を行い、低Z元素に対する精度を向上させることができた。本法の精度、再現性は地質調査所の標準岩石試料を用いて確認されている。沈殿物、堆積物に対する定量分析法は以下のように確立されている。①試料を110°Cで長時間乾燥させ、乾燥粉末とする。②瑪瑙乳鉢内で10μm以下の均一な微粒子に磨り潰す。③その粉末を秤量し、Pd濃度で2mg/g程度の割合でパラジウムカーボンの粉末を添加し、乳鉢内で均一に混ぜ合わせる。④その粉末試料を数mgほど取り、バッキング膜上に乗せ、エタノールで10%ほどに薄めたコロジオン液で固定する。⑤300~500μmのMylar吸収体を用いて測定を行い、粒子内 X 線自己吸収補正法により低Z元素に対する補正を行う。

金属や鉱物の分析：前述のように PIXE 分析ではさま

第1表 岩手医科大学サイクロロンセンター (日本アイソトープ協会仁科記念サイクロロンセンター) の行う水質分析の例。

採取年月日:平成 12年 3月 1日	採取場所	水温(°C)	pH	真電率(mS/m)	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Mo	Hg	Pb
	1 マツの温泉水	35.5	7.47	64.60	66.89	4.14	42.63	9.53	22.20	10.58	24.56	0.02	0.02	0.061	0.149	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.002	0.057	0.011	0.074	0.005	0.005	0.078
	2 盆花湧水	6.9	7.48	7.28	3.38	1.62	14.22	1.86	1.96	2.26	8.35			0.003	0.008	0.010			0.002	0.004	0.001	0.010	0.004	0.002	0.026	0.003	0.004	0.004
	4 柳沢湧水	8.3	7.37	8.97	2.24	1.93	19.20	0.90	1.61	1.88	10.86		0.02	0.00	0.006	0.004			0.002	0.004	0.001	0.004	0.461	0.004	0.177	0.010	0.021	0.018
	5 岩手山温泉湧水	39.4	7.59	234.00	238.37	1.75	60.69	113.66	182.78	13.27	44.63	0.03		0.237	0.270	0.003			0.002	0.003	0.002	0.006	0.006	0.031	0.175	0.002	0.005	0.004
	6 角掛薬師湯湧水	8.8	7.17	9.98	2.78	2.78	24.51	1.08	1.70	2.12	14.05		0.01	0.00	0.005	0.001			0.001	0.002	0.010	0.032	0.005	0.031	0.056	0.002	0.004	0.027
	7 生出薬師湯湧水	15.2	6.57	71.90	30.41	30.50	39.52	37.45	28.50	6.37	64.36		0.04	0.01	0.007	0.008			0.003	0.003	0.004	0.023	0.004	0.005	0.176	0.016	0.009	0.003
	8 松川薬師湯湧水	11.0	7.26	19.45	2.70	5.80	22.66	2.90	2.54	2.63	26.89		0.01	0.01	0.023	0.009	0.009		0.004	0.004	0.004	0.377	0.004	0.003	0.176	0.016	0.001	0.006
	9 旭日之湯温泉湧水	44.8	7.48	169.20	178.10	5.86	30.37	37.95	153.10	6.71	21.69		0.01	0.03	0.010	0.010			0.006	0.006	0.006	0.004	0.004	0.003	0.020	0.001	0.001	0.007
	10 旭日之湯湧水	9.6	7.37	12.10	3.25	2.68	22.13	5.82	1.35	2.11	13.20		0.03	0.00	0.003	0.015			0.005	0.005	0.015	0.004	0.004	0.003	0.050	0.002	0.002	0.006
	11 目鼻湧水西湧水	10.2	7.17	17.55	7.19	2.59	16.06	5.98	2.52	2.43	19.97		0.01	0.00	0.003	0.015			0.005	0.005	0.015	0.004	0.004	0.003	0.029	0.002	0.002	0.006
	12 目鼻湧水東湧水	8.9	7.00	12.82	3.09	2.00	20.24	6.47	1.82	2.39	15.20		0.01	0.01	0.005	0.010			0.001	0.004	0.010	0.010	0.010	0.003	0.029	0.002	0.002	0.006

Values in ppm

さまざまな吸収体を用いるが、岩手医大、日本アイソトープ協会、秋田大学の共同研究グループでは「特殊吸収体 (Sera and Futatsugawa, 1995; Sera and Futatsugawa, 1996)」、及びその透過曲線の導出法 (Sera *et al.*, 1994) により閃亜鉛鉱中の微量元素の感度を約100倍改善している。また、食品工場の製品に混入した金属片分析にも成功している。PIXE では虫眼鏡でしか見えないほどの微小金属片が混入しているケースでも試料調整無用で迅速かつ正確な分析が可能である。この調査では異物が製造のどの工程で混入したのか特定するヒントを与える事ができた。

分析を必要とする試料のサイズが大きく真空槽に収納できない場合は試料を試料室外にセットし、外部 PIXE 法で分析する事が可能である。環境試料ではないが Tokimitsu *et al.* (1998) は明治時代の金属製品鑑定に理化学研究所の PIXE (Maeda *et al.*, 1998) を適用し、組成決定に成功している。

地質学の世界では顕微鏡下で観察した鉱物の組成を、マイクロビームを用いて、粒子ごとに細かく決定したいという要望が強い (村尾, 1997)。オーストラリアの CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) やカナダのゲルフ大学ではマイクロビームの採用、地球科学用試料室の構築および特殊な解析ソフトウェア開発 (Ryan *et al.*, 1990; Maxwell *et al.*, 1989) により、微細鉱物を粒子ごとに分析するシステムを構築している (Sie, 1997)。いずれの研究室でも 1 ポイントあたりの分析時間は 5 分程度で ppm オーダーの検出限界を達成しており (Murao and Sie, 1997; Murao *et al.*, 1999)、金属化合物や鉱物の分析手法として PIXE は市民権を獲得しつつある (Campbell *et al.*, 1990; Potts, 1993)。

6. ま と め

岩手医科大学サイクロトロンセンターでは、組成、形状の異なる試料に対し同一の方法で定量分析を行うために不可欠な、種々の物理量の正確な決定方法の開発、さらに高 Z 元素マトリクス試料等の特殊試料を高感度、高精度、高能率で測定するための専用特殊吸収体の開発、さらにそれらを含めたデータ解析のためのコンピューターソフトの開発 (世良, 1997) を行った。そのことにより、広い分野の研究者に信頼性の高いデータを供給するための基礎を築くことができた。また、よりユーザーの負担を軽減し、かつ不確定要素を減少させる目的で、試料調製の過程を大幅に簡略化し定量分析を行う無標準定量法を開発した。さらに、こうした方法論を生体試料、環境試料等へ応用し、本法がユーザーの手間を軽減するとともに試料調製の熟練度に依存しない信頼性の高い結果を与えるものであることを実証してきた。この経験を

延長することで従来の方法では定量分析が不可能であった種類の試料も新たに定量可能になると考えられる。

7. お わ り に

環境汚染の研究には、多角的な分析が要求される。有害元素による体内汚染測定のための毛髪や血液、体内侵入経路を同定するための作業環境試料、汚染拡大様式を知るための汚泥、土壌、雨水、河川水、広域的な汚染拡散を予想するための農作物や魚類など、十指に余る種類の試料を分析しなければならない。これを一定の時間と予算内で実施するためには、少数の分析手段で多種類の試料を分析することが必要となる。本レビューで明らかのように PIXE はこのような要求に答えることができる数少ない方法であり、環境科学にとって不可欠な支援ツールである。

謝辞 本稿は環境研究総合推進費による「ゴールドラッシュ地域における環境管理、環境計画およびリスクコミュニケーションに関する学際的研究」の成果である。本研究を承認、支援された環境庁および研究立上げに際して助言を賜った工業技術院に御礼申し上げる。

文 献

- Anderson, A. J., Clark, A. H., Ma, X-P, Palmer, G. R., MacArthur, J. D. and Roedder, E. (1989) Proton-induced X-ray and gamma-ray emission analysis of unopened fluid inclusions, *Econ. Geol.* **84**, 924-939.
- Biryukov, V. M., Chesnokov, Y. A. and Kotov, V. I. (1997) *Crystal Channeling and Its Application at High-Energy Accelerators*, Springer, Berlin, 219pp.
- Campbell, J. L., Maxwell, J. A., Teesdale, W. J., Wang, J.-X. and Cabri, L. J. (1990) Micro-PIXE as a compliment to electron microanalysis in mineralogy, *Nucl. Instr. Meth.* **B44**, 347-356.
- Campbell, J. L., Teesdale, W. J. and Halden, N. M. (1995) Theory, practice and application of micro-PIXE analysis and element-distribution maps, *Can. Mineral.* **33**, 279-292.
- Cruvinel, P. E. and Flocchini, G. (1993) Determination of Se in soil samples using the proton induced X-ray emission technique, *Nucl. Instr. Meth.* **B75**, 415-419.
- Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitou, Y. and Sera, K. (1995) PIXE analysis of mineral

- water, *Intern. J. PIXE* **4**, 107-116.
- Garwan, M. A., Musazay, M. S. and Grime, G. W. (1997) μ -PIXE trace element analysis of crude oil, *Nucl. Instr. Meth.* **B130**, 649-653.
- Heinrich, C. A., Ryan, C. G., Mernagh, T. P. and Eadington, P. J. (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis, *Econ. Geol.* **87**, 1566-1583.
- Kasahara, M., Yoshida, K. and Takahashi, K. (1993) Sampling and measurement conditions for PIXE analysis of atmospheric aerosols, *Nucl. Instr. Meth.* **B75**, 240-244.
- Kemp, K. and Waahlin, P. (1999) The new dedicated PIXE set-up at the National Environmental Research Institute, Denmark, In: *Application of Accelerators in Research and Industry* (Duggan, J. L. and Morgan, I. L. eds.), 472-479, American Institute of Physics.
- 黒澤正紀・村尾 智 (2000) 地球化学用マイクロPIXE測定システムの高度化研究 地質調査月報, **51**, 325-328.
- Kurosawa, M., Sueno, S., Shima, K., Oshima, H., Ishii, S., Kamiya, H., Kimoto, S., Ohyi, H. and Hayashi, K. (1998) Development of a new sample chamber for proton microprobe analysis of mineral samples, *Nucl. Instr. Meth.* **B142**, 599-605.
- Kurosawa, M., Campbell, J. L., Teesdale, W. J., Ohyi, H., Deguchi, Y. and Murao, S. (1999) Quantitative trace element analyses of silicate reference materials and a stainless steel using the proton microprobe, *Chem. Geol.* **160**, 241-250.
- Maeda, K., Hasegawa, K., Hamanaka, H. and Ogiwara, K. (1998) Development of an in-air high resolution PIXE system, *Nucl. Instr. Meth.* **B134**, 418-426.
- Matsuda, K. (1995) Target preparation for biological material by paste spreading method for PIXE analysis with a small cyclotron, *Intern. J. PIXE*, **5**, 105-121.
- Maxwell, J. A., Campbell, J. L. and Teesdale, W. J. (1989) The Guelph PIXE software package, *Nucl. Instr. Meth.* **B43**, 218-230.
- 村尾 智 (1997) マイクロPIXEによる珪酸塩および硫化鉱物の定量分析 放射線 **23**, 77-85.
- 村尾 智 (1999) スモールスケールマイニングに関する予備的研究 地質調査所月報 **50**, 611-612.
- 村尾 智 (2000) 有効なスモールスケールマイニングの管理をめざして—世界銀行における議論の概要— 地質ニュース **546**, 63-66.
- Murao, S., Sie, S. H. and Suter, G. F. (1996) Distribution of rare metals in kuroko-type ore: a PIXEPROBE study, *Nucl. Instr. Meth.* **B109/110**, 627-632.
- Murao, S. and Sie, S. H. (1997) PIXE (Particle/Proton Induced X-ray Emission): a powerful quantitative tool for mineral exploration, *Resource Geology* **47**, 21-28.
- Murao, S., Sie, S. H., Hu, X. and Suter, G. F. (1999) Contrasting distribution of trace elements between representative antimony deposits in southern China, *Nucl. Instr. Meth.* **B150**, 502-509.
- Murao, S. (2000) Geology as a tool to predict the level of mercury contamination and poisoning in artisanal gold mining areas, *Fact Sheet, Geological Survey of Japan, Tsukuba, Japan.*
- Potts, P. J. (1993) Laboratory methods of analysis, In: *Analysis of Geological Materials* (Riddle, ed.), 123-220, Marcel Dekker, Inc, NY.
- Ryan, C. G., Cousens, D. R., Sie, S. H., Griffin, W. L., Suter, G. F. and Clayton, E. (1990) Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe, *Nucl. Instr. Meth.* **B47**, 55-71.
- 齋藤義弘・土井幸一・畠山 智・二ツ川章二・世良耕一郎・齋藤徳美・土井宣夫 (1998) 岩手山麓の湧水および温泉水中に含まれる微量元素のPIXE分析. NMCC共同利用研究成果報文集 第6巻, 191-196.
- 世良耕一郎 (1997) 解析ソフト 放射線 **23**, 47-56.
- 世良耕一郎・二ツ川章二・畠山 智・齋藤義弘・松田和弘 (1998) NMCCにおけるPIXE多目的共同利用, 6年間の実績 NMCC共同利用研究成果報文集 第6巻 159-173.
- Sera, K., Futatsugawa, S., Hatakeyama, S. and Saitou, Y. (1994) Determination of physical quantities for PIXE by means of PIXE 1. -Absorption Curve-, *Intern. J. PIXE* **4**, 165-179.
- Sera, K. and Futatsugawa, S. (1995) Effects of X-ray absorbers designed for some samples in PIXE analysis, *Intern. J. PIXE* **5**, 181-193.
- Sera, K. and Futatsugawa, S. (1996) Design of absorbers for metal-rich samples in PIXE analysis, *Intern. J. PIXE* **6**, 71-88.

- Sera, K., Futatsugawa, S., Matsuda, K. and Miura, Y. (1996) Standard-free method of quantitative analysis for bio-samples, *Intern. J. PIXE* **6**, 467-481.
- Sera, K. and Futatsugawa, S. (1998) Quantitative analysis of powdered samples composed of high-Z elements, *Intern. J. PIXE* **8**, 185-202.
- Sera, K., Futatsugawa, S. and Matsuda, K. (1999a) Quantitative analysis of untreated bio-samples, *Nucl. Instr. Meth.* **B150**, 226-233.
- Sera, K., Futatsugawa, S. and Ishiyama, D. (1999b) Application of a Powdered-Internal-Standard Method combined with correction for self-absorption of X-rays to geological, environmental and biological samples, *Intern. J. PIXE* **9**, 63-81.
- Sie, S. H. (1997) Nuclear microprobe in geological applications: where do we go from here? *Nucl. Instr. Meth.* **B130**, 592-607.
- 高久祐治・小林恒夫・世良耕一郎・二ツ川章二・柳澤融 (1995) PIXEによる頭髪中微量元素の定量—男性10年間の場合—NMCC 共同利用研究成果報文集 第3巻, 130-138.
- Teesdale, W. J., Campbell, J. L. and Halden, N. M. (1993) Two-dimensional mapping of element variation in minerals using the Guelph proton microprobe, *Nucl. Instr. Meth.* **B77**, 405-409.
- The Guardian Weekly* (1998) Wells that bring nothing but ills, August 2, 1998.
- Tokimitsu, Y., Maeda, K., Murao, S. and Henseler, E. (1998) External PIXE identification of material for popular music pipes during the late Meiji era, Japan, *Intern. J. PIXE* **8**, 155-166.
- Volfinger, M., Choi, C. G., Ramboz, C., Aïssa, M. and Edon, M. (1997) Tracing fossil and present day fluids in rocks: application of the nuclear microprobe, *Nucl. Instr. Meth.* **B130**, 692-669.
- Yamazaki, H., Takahashi, Y., Ishii, K., Matsuyama, S., Sato, T., Yamamoto, K., Tokai, Y., Sera, K., Futatsugawa, S. and Orihara, H. (1999) The potential of PIXE for analytical work in water pollution, *Proc. The Third Intern. Bio-PIXE Symp.* (Uji City), 4P05.

(受付：2000年4月20日；受理：2000年5月29日)