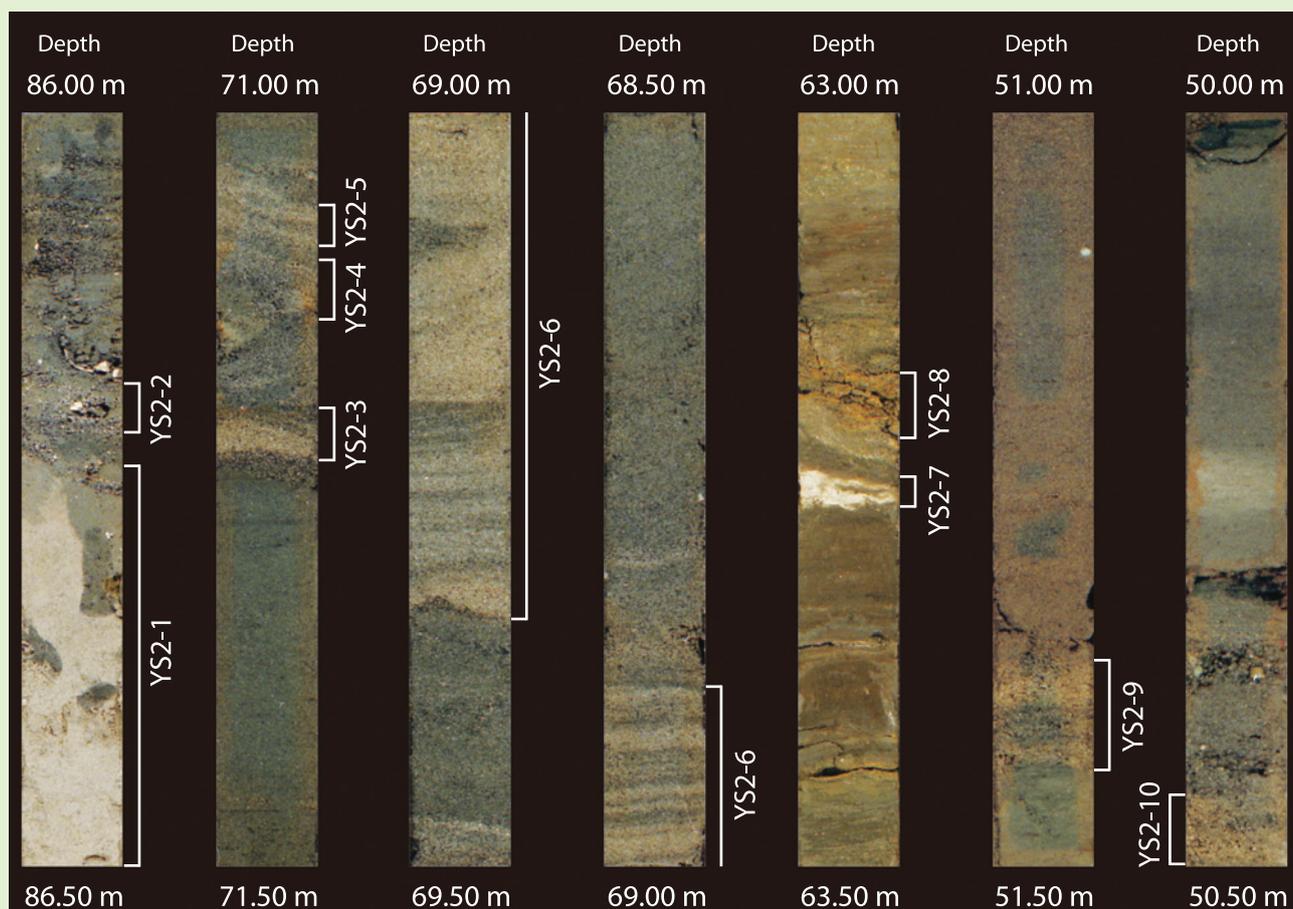


地質調査研究報告

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 62 No. 9/10 2011



論文

八潮 GS-YS-2 コアに見られる更新統下総層群の堆積サイクルとテフロクロロジー
坂田健太郎・中澤 努・中里裕臣 329

IR and XANES spectroscopic studies of humic acids reacting with Cr(III) and Cr(VI)
Atsuyuki Ohta, Hiroyuki Kagi, Hiroshi Tsuno, Masaharu Nomura, Takashi Okai and Norio Yanagisawa
..... 347

環境ガンマ放射線測定用井戸型ゲルマニウム検出器の特性と原発事故によるバックグラウンド汚染
—地質調査総合センターに設置されたシステムを例に—
金井 豊・齋藤文紀 357

概報

限外ろ過法によるコロイドの分析に関する検討 (コロイド特性把握の研究—その 3)
金井 豊 371

表紙の写真

八潮 GS-YS-2 コアに挟在するテフラ

関東平野中央部には、地下浅部に広く更新統下総層群が分布することが知られている。写真は関東平野中央部の埼玉県八潮市において掘削された掘削長約 94 m のボーリングコア (GS-YS-2 コア) にみられる下総層群のテフラである。写真のテフラのうち YS2-1, YS2-2 はそれぞれ TE-5a, TE-5b に対比された。また YS2-3, YS2-4 及び YS2-6 は大町 APm テフラ群の A₂Pm あるいは A₃Pm, YS2-7 は BT72 に対比される可能性がある。これらのうち海洋酸素同位体ステージ 11 に降灰した広域テフラ TE-5a は関東平野中央部に広く分布し、関東平野の地下構造を知るうえで極めて重要である。内容の詳細は本号の坂田ほか (2011) を参照。

(写真・文：坂田健太郎)

Cover page

Tephra layers intercalated in the Yashio GS-YS-2 core

The Kanto Plain of central Japan is widely underlain by the Pleistocene Shimosa Group. The photograph shows the Middle Pleistocene tephra layers intercalated in the 94-m-long GS-YS-2 core recovered from Yashio, Saitama Prefecture, central Kanto Plain. YS2-1 and YS2-2 tephra are correlated with TE-5a and TE-5b, respectively. YS2-3, YS2-4, and YS2-6 tephra can be identified as A₂Pm or A₃Pm of the Omachi APm series. YS2-7 is possibly correlated with BT72. Of them, TE-5a, known as a widespread tephra indicating MIS 11, is useful as a marker tephra to understand basin morphology beneath the Kanto Plain. See Sakata *et al.* (2011) in this issue for details.

(Photograph and Caption by Kentaro Sakata)

八潮 GS-YS-2 コアに見られる更新統下総層群の堆積サイクルとテフロクロノロジー

坂田健太郎^{1,*}・中澤 努¹・中里裕臣²

Kentaro Sakata, Tsutomu Nakazawa and Hiroomi Nakazato (2011) Depositional cycles and tephrochronology of the Pleistocene Shimosa Group in the GS-YS-2 core, Yashio, Saitama Prefecture, central Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 62 (9/10), p. 329-345, 8 figs, 4 tables.

Abstract: Sedimentary facies and tephrochronology of the Pleistocene Shimosa Group in the GS-YS-2 core recovered from Yashio, Saitama Prefecture, central Japan are examined. Our detailed examination reveals that the depth range of 37.02-94.40 m which corresponds to the Shimosa Group is divided into 10 lithofacies units, A to J. Of them, Units G and J are composed mainly of humic mud interpreted as marsh facies. Units A, D, E, and H are characterized by bioturbated sandy mud and/or muddy sands indicating bay facies, and Units B, F, and I consist of well-sorted sands interpreted as shoreface to beach facies. We recognize four depositional cycles corresponding to the formations in the standard division of the Shimosa Group. Each of them comprises the marsh, bay, and shoreface to beach facies in ascending order. Consequently, the examined interval in the core section is divided into four formations; they are Formation I (Units A and B), Formation II (Units C, D, E, and F), Formation III (Units G, H, and I), and Formation IV (Unit J).

The core section intercalates some tephra layers. The lowermost tephra layer in the core section is A₁Pm (TE-5a) of the Omachi APm series, known as a marker tephra indicating MIS 11. It is intercalated in Formation II. A tephra layer which is similar to BT-72 considered to have fallen at MIS 10, is recognized in the lowermost part of Formation III. Therefore, Formations I to IV are correlative with the Kasamori Formation of the Kazusa Group, the Jizodo Formation, the Yabu Formation, and the Kamiizumi Formation of the Shimosa Group, respectively.

The correlation between the GS-YS-2 and the other cores in the central Kanto Plain makes it clear that each formation of the Shimosa Group becomes thicker and represents deeper distribution northeastward from the GS-YS-2 drill site. These characteristics are distinctive particularly in the lower formations. These indicate that the area northeast of the GS-YS-2 drill site was continuously subsiding during the deposition of the Shimosa Group.

Keywords: Yashio, central Kanto Plain, Middle Pleistocene, Shimosa Group, sedimentary facies, tephrochronology.

1. はじめに

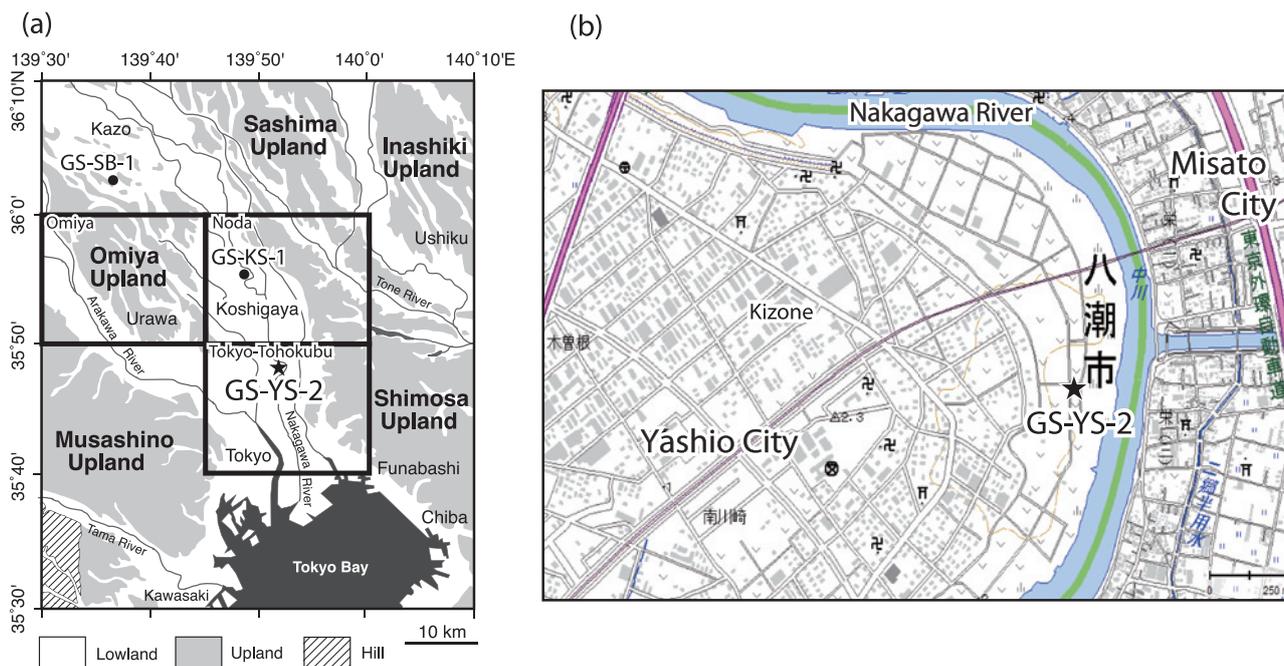
関東平野中央部の地下浅部に分布する下総層群は、古くからボーリング調査に基づく層序、地質構造の研究が行われている(森川, 1962; 新堀ほか, 1970; 菊地・貝塚, 1972; 高原, 1984; 関東平野中央部地質研究会, 1994; 埼玉県環境部防災局地震対策課, 1996; 中澤・遠藤, 2000; 中澤・中里, 2005; 中澤ほか, 2009 など)。しかし、ボーリングコアの詳細な観察例は少なく、層相や挟在するテフラに関する情報は十分とは言えない。最近、「大宮」「野田」地域においては堆積サイクルとテフロクロノロジーの詳細な検討に基づく下総層群の層序研究

が行われるようになったが(中澤・中里, 2005; 中里ほか, 2005; 中澤ほか, 2009; 中澤・田辺, 2011 など)、その南の「東京東北部」地域については未だ層序に関する情報がほとんどないのが現状である。今回、筆者らは「東京東北部」地域に相当する埼玉県南東部の八潮市木曾根において掘削されたGS-YS-2 コア(第1図)の詳細な検討を行った。本稿ではGS-YS-2 コアに見られる層相の記載を行い、その堆積環境と堆積サイクルについて考察する。また、挟在するテフラの特徴を記載し、既知のテフラとの対比を試みる。

¹ 地質標本館 (AIST, Geological Survey of Japan, Geological Museum)

² 独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 農村工学研究所
(National Institute for Rural Engineering, NARO, 2-1-6 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8609, Japan)

* Corresponding author: K. SAKATA, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. E-mail: sakata-ke@aist.go.jp



第1図 コア掘削位置図 (a) GS-YS-2 コアの掘削地点及び比較した近隣のコアの位置 (b) GS-YS-2 コアの掘削地点の詳細図 (国土地理院電子国土 Web システムの電子国土基本図を使用)

Fig.1 Maps showing drilling sites. (a) : Drilling site of GS-YS-2 core examined in this study and those of reference sediment cores. (b) : Detailed map around drilling site of GS-YS-2 core. Base map from Digital Japan Web System by Geospatial Information Authority of Japan.

2. 地質概説と GS-YS-2 コアの掘削地点

関東平野は新第三紀以降沈降を続ける堆積盆地として発達してきた。この堆積盆地は、時代とともに沈降の中心が房総半島から北へと移動したとされ(菊地, 1980), 現在の沈降の中心は埼玉県北東部付近と考えられている(堀口, 1997 など)。今回調査を行った八潮市(第1図)は埼玉県の南東部に位置し、沈降を続ける盆地中心部の南東に位置する。

八潮地域を含む関東平野中央部には、地下浅部に広く更新統下総層群が分布することが知られている(中澤・中里, 2005; 中澤・田辺, 2011 など)。下総層群は房総半島北部を模式地とし、下位より地蔵堂層、藪層、上泉層、清川層、横田層、木下層、姉崎層の7累層とそれを覆う常総粘土に区別されている(第2図; 徳橋・遠藤, 1984)。このうち最上部の累層である姉崎層は淡水成(一部汽水成)の泥層及び砂・砂礫層のみからなるが、そのほかの累層はそれぞれが淡水～汽水成層(主に泥層や砂・砂礫層)とその上位の浅海成層(主に砂層)で構成される堆積サイクルからなり、それぞれが1回の海水準変動に対応すると考えられている(徳橋・遠藤, 1984; 徳橋・近藤, 1989)。一方、関東平野中央部の地下浅部には以前から模式地の下総層群によく似た堆積サイクルが知られていたが(関東平野中央部地質研究会, 1994), 模式地の下総層群との対比については詳細な議論はされてい

Age	Stratigraphic Division		Tephra		
	Boso Peninsula Tokuhashi and Endo (1984)	Central Kanto Plain Nakazawa and Nakazato (2005)			
Pleistocene	Late	Joso Clay	Joso Clay	SIP (KIP)	
		Anesaki Fm.	Omiya Fm.		
		Kioroshi Fm.	Kioroshi Fm.		
	Middle	Shimosa Group	Yokota Fm.	—	Ky3 (TB-8) Km4 Km2 (TCu-1)
		Kiyokawa Fm.	Kiyokawa Fm.		
		Kamiizumi Fm.	Kamiizumi Fm.		
		Yabu Fm.	Yabu Fm.		
Jizodo Fm.	Jizodo Fm.	—	JA (TE-5)		

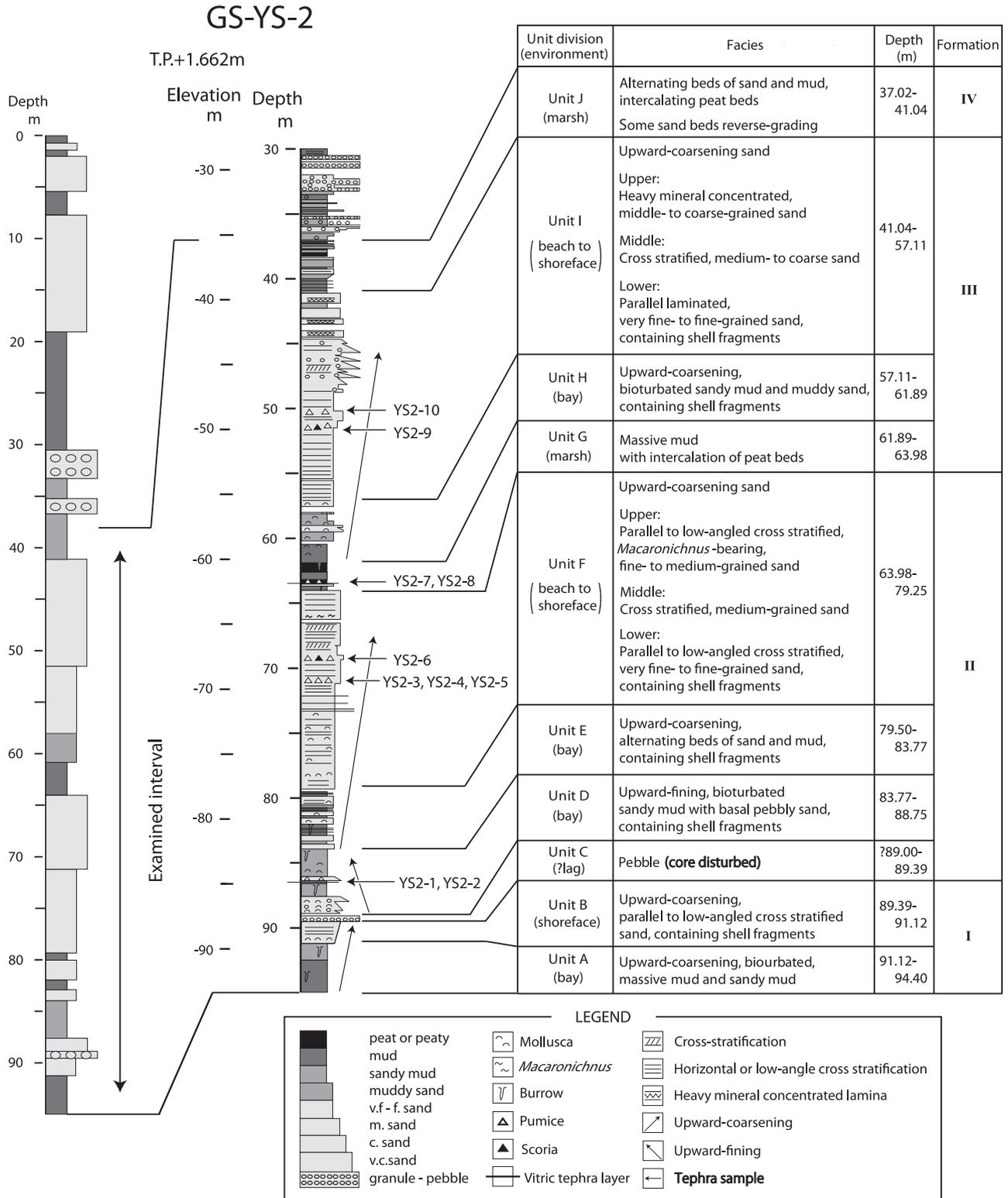
第2図 関東平野中央部の下総層群層序と模式地との比較
Fig.2 Correlation between stratotype of Shimosa Group in Boso Peninsula and correspondence beneath central Kanto Plain.

なかった。最近、「大宮」「野田」地域においては堆積サイクルとテフロクロロジーの詳細な検討により模式地とほぼ同様の下総層群の層序が確認されるようになったが(第2図; 中澤・中里, 2005; 中里ほか, 2005; 中澤ほか, 2009; 中澤・田辺, 2011), 八潮を含む「東京東北部」地域の下総層群相当層については未だ詳細な検討はされていない。

今回検討した GS-YS-2 コアの掘削地点は、「東京東

北部」地域の埼玉県八潮市木曾根 (第 1 図; 北緯 35°48' 59.0", 東経 139°52'00.6", 孔口標高 1.662 m) で, 中川低地に位置する. 掘進長は 94.40 m (掘止標高 -92.74 m)

である (第 3 図). このうち深度 37.02–30.50 m は礫層, 深度 30.32–0 m は泥層を主体とした軟らかい地層からなり (第 3 図), 遠藤ほか (1983) や中澤・田辺 (2011)



第 3 図 GS-YS-2 コアの柱状図

Fig.3 Columnar section of GS-YS-2 core.

の沖積層基底深度図、地質断面図を参照すると、これらの地層はそれぞれ埋没段丘堆積物、沖積層に相当すると考えられるため、本研究ではそれより下位の、下総層群に相当すると考えられる深度 37.02 m 以深を対象とした。

3. 研究方法

今回検討した GS-YS-2 コアは、1994-1995 年にかけて掘削された。掘削採取にはロータリー式オイルフィールド型試錐機及び 86 mm 径のコアパックサンプラーを使用した。ボーリングコアは、コアチューブから乱さない状態で取り出した後、50 cm 毎にコアの外径 (70 mm) とほぼ同じ内径のあらかじめ二つ割りにした塩化ビニル管に挿入した。採取したコアは岩石カッターで半割し、層相の記載及び柱状図の作成を行った。

テフラについてはコア観察時に肉眼的に観察される特徴 (構成粒子、粒径、層厚など) を詳細に記載した後、分析用の試料採取を行った。採取した試料は室内において、篩目 0.063 mm のメッシュクロス上で水洗し泥分を除去した後、乾燥させ、鏡下の観察により、重鉍物組成を定性的に把握した。火山ガラス、角閃石、斜方輝石が含まれる場合はそれらの屈折率を測定した。更に火山ガラスについては形状を吉川 (1976) に基づいて、平板状で突起が少なく平滑な扁平型、気泡を多く含み非常に密に曲線状・直線状突起が存在する多孔質型、扁平型と多孔質型の中間的性質を持つ中間型の 3 タイプに区分した。

屈折率の測定は、株式会社古澤地質製の温度変化型屈折率測定装置 MAIOT (古澤, 1995) を使用し、それぞ

れ 30 点以上の測定を行い、屈折率のレンジとモード値を把握した。角閃石、斜方輝石の屈折率を測定する際は、粒子をスライドガラスで挟んで潰し、浸液に浸して劈開面を出した状態で測定した。

火山ガラスの EPMA による主成分化学組成分析は株式会社古澤地質に依頼した。分析条件は 2 通りあり、表 1 の条件①では、EDS 分析装置 EMAX ENERGY EX-250 (HORIBA 製) と SEM 装置 S3000H (HITACHI 製) により、加速電圧 15 kV、試料電流 0.3 nA で 4 μm 四方の範囲を約 150 nm のビーム径で 150 秒間走査して測定した。条件②では、EDS 分析装置 EMAX-5770 (HORIBA 製) と SEM 装置 S-2150 (HITACHI 製) により、加速電圧 15 kV、試料電流 3.0 nA で 4 μm 四方の範囲を約 150 nm のビーム型で 200 秒走査して測定した。両者の比較のため、2 つの条件で測定した 7 つのテフラの分析値から各成分毎の補正係数を直線回帰により求め、条件②の分析値を条件①相当に補正した (第 1 表)。

4. 層相の記載

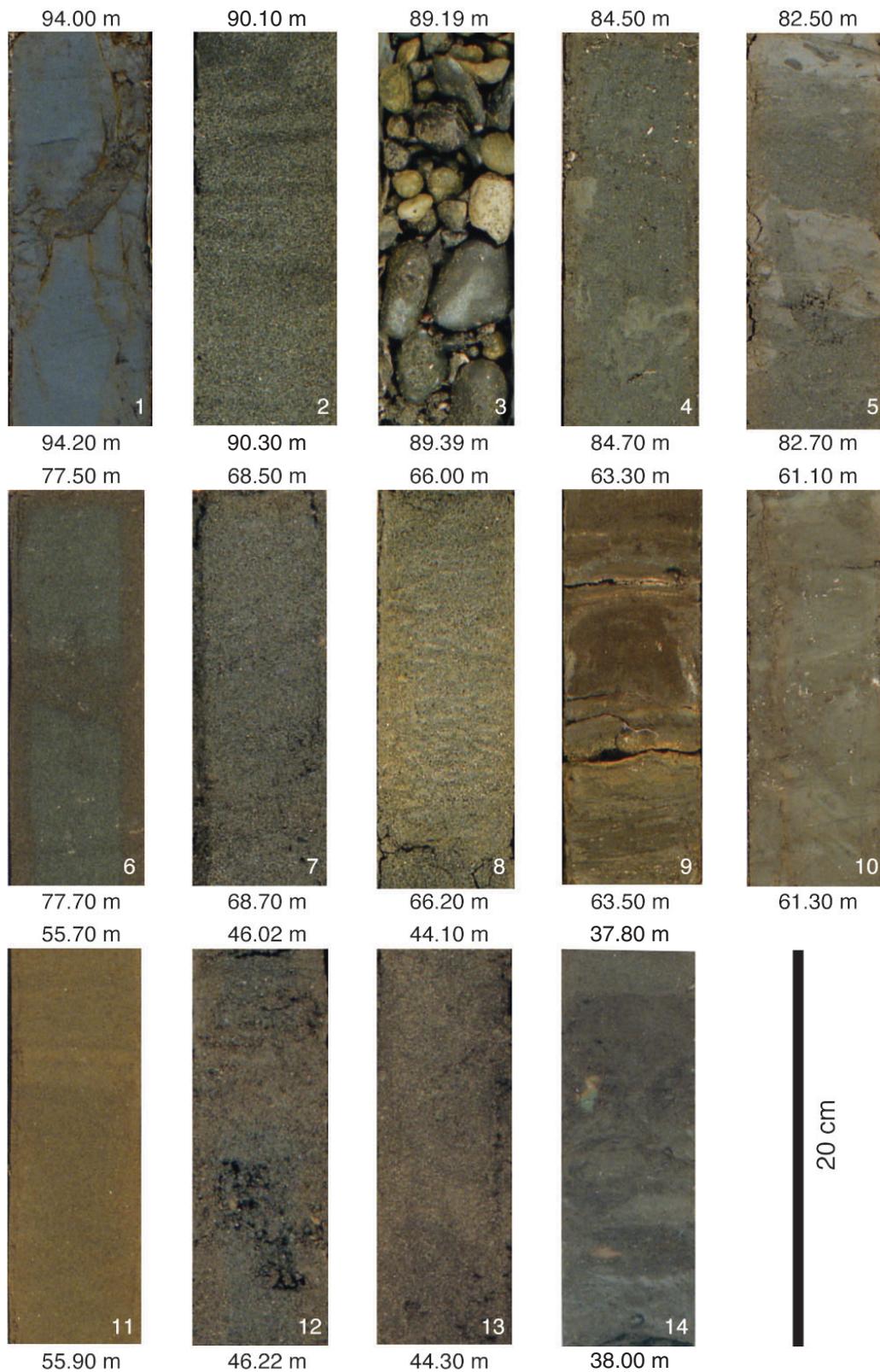
GS-YS-2 コアは掘進長 94.40 m であるが、前述のように 37.02 m 以浅は埋没段丘堆積物及び沖積層と考えられるため、ここでは深度 94.40-37.02 m について記載を行うものとする。今回、堆積物の粒径、堆積構造などに基づき、深度 94.40-37.02 m の層序範囲を 10 のユニット (下位よりユニット A~J) に区分した。以下に各ユニットの層相を記載する。また GS-YS-2 コアの柱状図を第 3 図に、各ユニットの代表的な層相の写真を第 4 図に示す。

第 1 表 主要テフラの EPMA 主成分化学組成分析における条件①、②での測定結果

Table 1 Difference of measurement result for some standard tephtras between measuring method 1 and 2.

Tephra	Oxide composition of glass shards (wt%)										Measuring method
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	
AT	78.25	0.12	12.35	1.23	0.05	0.21	1.13	3.35	3.32	100.00	②
	78.26	0.15	12.22	1.25	0.06	0.13	1.13	3.40	3.41	100.00	①
Ha-4(1)	76.92	0.25	12.94	1.47	0.06	0.35	1.61	3.80	2.60	100.00	②
	76.82	0.40	12.80	1.54	0.10	0.31	1.62	3.72	2.69	100.00	①
Ha-4(2)	78.13	0.30	12.46	1.34	0.06	0.30	1.33	3.40	2.69	100.00	②
	77.92	0.34	12.20	1.37	0.05	0.27	1.39	3.62	2.84	100.00	①
Yb1	77.82	0.05	12.43	0.82	0.02	0.18	0.79	3.07	4.84	100.00	②
	78.09	0.11	11.87	0.92	0.06	0.06	0.83	2.79	5.26	100.00	①
Ch2	77.37	0.16	13.04	0.88	0.05	0.20	0.95	3.52	3.84	100.00	②
	76.58	0.22	13.05	0.88	0.07	0.16	0.97	3.92	4.15	100.00	①
Kh8b	77.86	0.26	11.98	1.23	0.02	0.27	1.31	2.90	4.17	100.00	②
	77.82	0.29	11.74	1.31	0.03	0.19	1.25	2.94	4.43	100.00	①
Ks7.03	71.62	0.28	15.64	2.81	0.11	0.95	3.91	4.05	0.63	100.00	②
	70.90	0.42	15.63	3.04	0.17	0.84	4.25	4.14	0.62	100.00	①
a	0.895	0.728	0.910	0.912	0.529	1.023	0.897	0.734	0.909	②=a×①+b	
b	8.292	0.001	1.340	0.056	0.010	0.064	0.109	0.868	0.115		

FeO*: total Fe as FeO



第4図 各ユニットの層相写真

Fig.4 Core photographs of sedimentary facies of each unit. 1: Unit A. 2: Unit B. 3: Unit C. 4: Unit D. 5: Unit E. 6: Lower part of Unit F. 7: Middle part of Unit F. 8: Upper part of Unit F. 9: Unit G. 10: Unit H. 11: Lower part of Unit I. 12: Middle part of Unit I. 13: Upper part of Unit I. 14: Unit J.

4.1 ユニット A (深度 94.40–91.12 m) 第4図 写真1

泥層あるいは砂質泥層よりなり、全体として上方へ粗粒化する。全体的に生物擾乱を強く受けており、塊状を呈する。巣穴化石が見られ、その内部は極細粒砂～細粒砂で埋められている。

4.2 ユニット B (深度 91.12–89.39 m) 第4図 写真2

比較的分級の良い極細粒砂～中粒砂よりなる。下位のユニットとは明瞭な層相境界をもって接する。深度 91.12–90.76 m は極細粒砂～細粒砂、90.76–89.39 m は細粒砂～中粒砂からなり、上方に向かい粗粒化する。全体的に貝化石の小片が散在し、深度 91.00–90.95 m には貝化石が密集する。平行葉理、低角の斜交層理が見られる。

4.3 ユニット C (深度 89.39–89.00 ?m) 第4図 写真3

最大粒径 50 mm, 平均粒径 30 mm 程度の礫層からなる。マトリックスはコアの回収時に流失しているため不明である。

4.4 ユニット D (深度 88.75–83.77 m) 第4図 写真4

本ユニットは礫の混じる細粒砂～極粗粒砂層から泥層へと上方に細粒化することで特徴付けられる。下位のユニットとの境界はコアが流失しているため不明である。本ユニットの基底部(深度 88.75–87.41 m)は 40–50 cm 毎に上方細粒化を繰り返す細粒砂～極粗粒砂からなり、一部には細礫～中礫が散在する。全体的に貝片を含む。礫及び貝片は特に上方細粒化層の基底部に多く集まる。一方、本ユニットの主部(深度 87.41–83.77 m)に相当する泥質層は著しく生物擾乱を受けた分級の悪い砂質泥あるいは泥質砂からなり、全体として上方に細粒化することを特徴とする。全体的に貝片を含む。深度 86.50–86.24 m に細粒ガラス質火山灰層を挟在する。この細粒ガラス質火山灰層中には巣穴化石も見られる。深度 86.20–86.18 m には中粒砂～粗粒砂サイズの軽石層が挟まれる。

4.5 ユニット E (深度 83.77–79.50 m) 第4図 写真5

泥層と極細粒砂～細粒砂層の 20–90 cm 毎の互層からなり、一部は層厚 1–3 cm 毎の泥・砂質泥層と泥質砂・極細粒砂～細粒砂層の細互層からなる。全体として上方に粗粒化(砂層の層厚化)する。下位のユニットとの境界は漸移的である。泥質層には巣穴の生痕化石が見られる。砂層には弱い平行葉理が見られ、貝化石の小片が散在する。まれに長さ 1–5 cm 程度の泥質の偽礫を含む。

4.6 ユニット F (深度 79.25–63.98 m) 第4図 写真6, 7, 8

全体的に上方へ粗粒化する砂層よりなる。下位のユニットとの境界はコアが流失しているため詳細は不明で

ある。本ユニットのうち下部(深度 79.25–71.25 m)は分級の良い極細粒砂～細粒砂からなる。全体的に弱い平行葉理が見られる(第4図 写真6)。また、貝化石の小片が散在し、一部はラミナを形成する。深度 71.25–71.05 m には細粒砂～粗粒砂サイズの軽石を含む層準が見られた。この層準には雲母が多く散在する。一方、本ユニットの中部(深度 71.05–66.50 m)は分級の良い中粒砂からなる。砂層には平行葉理、低角の斜交層理が見られ、一部には高角斜交層理が観察される(第4図 写真7)。深度 69.33–68.79 m に中粒砂～粗粒砂サイズの軽石を多く含む層準がある。本ユニットの上部(深度 66.30–63.98 m)は分級の良い細粒砂～中粒砂よりなり、一部には粗粒砂が混じる。平行葉理、低角の斜交層理が見られ、深度 66.15–66.05 m には生痕化石 *Macaronichnus segregatis* が観察される(第4図 写真8)。

4.7 ユニット G (深度 63.98–61.89 m) 第4図 写真9

主に泥層からなり、一部に砂層が見られる。層相は下位のユニットから漸移的に変化する。本ユニットの深度 63.48–63.07 m, 62.60–61.89 m にかけて泥炭質の泥層が挟まれる。基底部(深度 63.98–63.80 m)の泥層には巣穴化石が見られ、内部は極細粒砂で埋まる。深度 63.69–63.55 m には極細粒砂～細粒砂層が見られる。深度 63.26–63.24 m には細粒ガラス質火山灰層、深度 63.21–63.16 m には中粒砂～粗粒砂サイズの軽石層が挟まれる。

4.8 ユニット H (深度 61.89–57.11 m) 第4図 写真10

砂質泥層または泥質砂層からなり、一部に泥層及び極細粒砂～細粒砂が見られる。全体に上方へ粗粒化する。下位ユニットとの境界は明瞭で、本ユニット基底面から下位のユニットに向かって穿孔する巣穴化石が見られる。深度 61.89–60.85 m は生物擾乱を受け塊状を呈する泥層からなる。深度 60.85–57.11 m は分級の悪い砂質泥、泥質砂、あるいは極細粒砂～細粒砂からなる。全体的に貝片が見られ、40–100 cm 毎に、基底部に貝片が密集し上方へ向かって減少する。

4.9 ユニット I (深度 57.11–41.04 m)

第4図 写真11, 12, 13

本ユニットは全体として上方に粗粒化する砂層よりなる。下位のユニットとの境界は明瞭である。本ユニットは下部、中部、上部に分けられる。このうち下部(深度 57.11–48.75 m)は分級の良い極細粒砂～細粒砂よりなり、弱い平行葉理が見られる(第4図 写真11)。深度 51.43–51.36 m には粗粒砂～極粗粒砂サイズの軽石層、深度 50.50–50.44 m には極粗粒砂～細礫サイズの軽石層が挟まる。一方、本ユニットの中部(深度 48.75–44.50 m)は中粒砂～粗粒砂よりなる。平行葉理、低

角斜交層理, 一部に高角斜交層理が見られる. また, 深度 48.10–44.81 m にかけて 10–60 cm 毎に, 基底部に粗粒砂～中礫を含み, 上方に向かって細粒化する構造を繰り返す (第 4 図 写真 12). 本ユニットの上部 (深度 44.50–41.04 m) は主に中粒砂～粗粒砂よりなり, 一部に砂質泥層, 泥質砂層が挟まる. 平行葉理が観察され, 深度 44.44–44.00 m では強い重鉱物の濃集が見られる (第 4 図 写真 13). 深度 43.00–42.20 m は生物擾乱を受けた分級の悪い泥質砂層が観察される.

4.10 ユニット J (深度 41.04–37.02 m) 第 4 図 写真 14

主に泥・砂質泥層と泥質砂・極細粒砂～細粒砂層との互層からなる. 層相は下位のユニットから漸移的に変化する. 砂層には平行葉理が見られる. 深度 39.96–39.83 m には泥層が上方に向かい泥質砂層に漸移する逆グレーディング構造が観察される. また深度 38.17–37.19 m に挟まる泥層, 砂質泥層の一部は泥炭質である. 本ユニットの上位には埋没段丘堆積物と考えられる礫層が累重する.

5. テフラの記載

本研究では GS-YS-2 コアから 10 層のテフラを見出すことができた. 以下に下位より順に, 挟在深度, 層厚, 粒径, 構成粒子, 屈折率などの記載岩石学的特徴を記述する. 屈折率の記載は角閃石の場合は n_2 , 斜方輝石の場合は γ , 火山ガラスの場合は n の値として示す. なお各テフラの角閃石及び斜方輝石の屈折率のヒストグラムは第 5 図に, 火山ガラスの屈折率のヒストグラムは第 6 図に, 各テフラのコア写真は第 7 図に示す. またテフラの記載岩石学的特徴を第 2 表にまとめた. なお YS2-1, YS2-7 以外のテフラについては, 火山ガラスは変質しているため屈折率の測定はできなかった.

5.1 YS2-1 テフラ

深度 86.50–86.24 m に挟在する層厚 26 cm の灰白色の細粒ガラス質テフラである. 層中にはいくつかの巣穴状の生痕化石が見られる. 本層準の基底に近い深度 86.49–86.46 m から 1 試料 (YS2-S1) を採取した.

YS2-S1 試料: 細粒の火山ガラスと黒雲母からなる. 火山ガラスの形状は中間型が多く, 次いで扁平型が見られ, 多孔質型は少ない. 屈折率 (n) は 1.499–1.501 (1.499, 括弧内はモード値, 以下同じ).

5.2 YS2-2 テフラ

深度 86.20–86.18 m に挟在する層厚 2 cm の灰白色の軽石質テフラである. 粒径は中粒砂～粗粒砂サイズ. ほぼ中央の層準から 1 試料 (YS2-S2) を採取した.

YS2-S2 試料: 重鉱物は角閃石が多く, 他に微量の斜方輝石, 磁鉄鉱を含む. 角閃石の屈折率 (n_2) は 1.666–1.672

(1.668). 斜方輝石の屈折率 (γ) は 1.703–1.708 (1.704–1.706).

5.3 YS2-3 テフラ

深度 71.225–71.215 m に挟在する層厚 1 cm の淡黄色の軽石質テフラである. 粒径は中粒砂～粗粒砂サイズ. ほぼ中央の層準から 1 試料 (YS2-S3) を採取した.

YS2-S3 試料: 全体的に重鉱物の量は少ないものの角閃石, 斜方輝石, 黒雲母を含む. また, 破片状の石英が顕著に見られた. 角閃石の屈折率 (n_2) は 1.686–1.698 (1.694). 斜方輝石の屈折率 (γ) では殆どが 1.707–1.715 (1.712) の範囲に収まるものの, 少数だが 1.729–1.733 と高い値を示すものが見られる.

5.4 YS2-4 テフラ

深度 71.14–71.12 m に挟在する層厚 2 cm の淡黄色の軽石質テフラ. 粒径は中粒砂サイズ. ほぼ中央の層準から 1 試料 (YS2-S4) を採取した.

YS2-S4 試料: 全体的に重鉱物の量は少ないものの角閃石, 斜方輝石, 黒雲母が観察される. また, 破片状の石英が顕著に見られる. 角閃石の屈折率 (n_2) は 1.690–1.698 (1.693–1.695). 斜方輝石の屈折率 (γ) は 1.733–1.737 (1.735).

5.5 YS2-5 テフラ

深度 71.09–71.04 m に挟在する層厚 5 cm の淡黄色の軽石質テフラ. 粒径は中粒砂サイズ. 堆積構造として低角の斜交層理が見られる. 下部 (深度 71.09–71.07 m) から 1 試料 (YS2-S5) を採取した.

YS2-S5 試料: 全体的に重鉱物は少ないが角閃石, 斜方輝石, 黒雲母が含まれる. また, 破片状の石英が顕著に見られた. 角閃石の屈折率 (n_2) は 1.669–1.676. 斜方輝石は極微量のため測定できなかった.

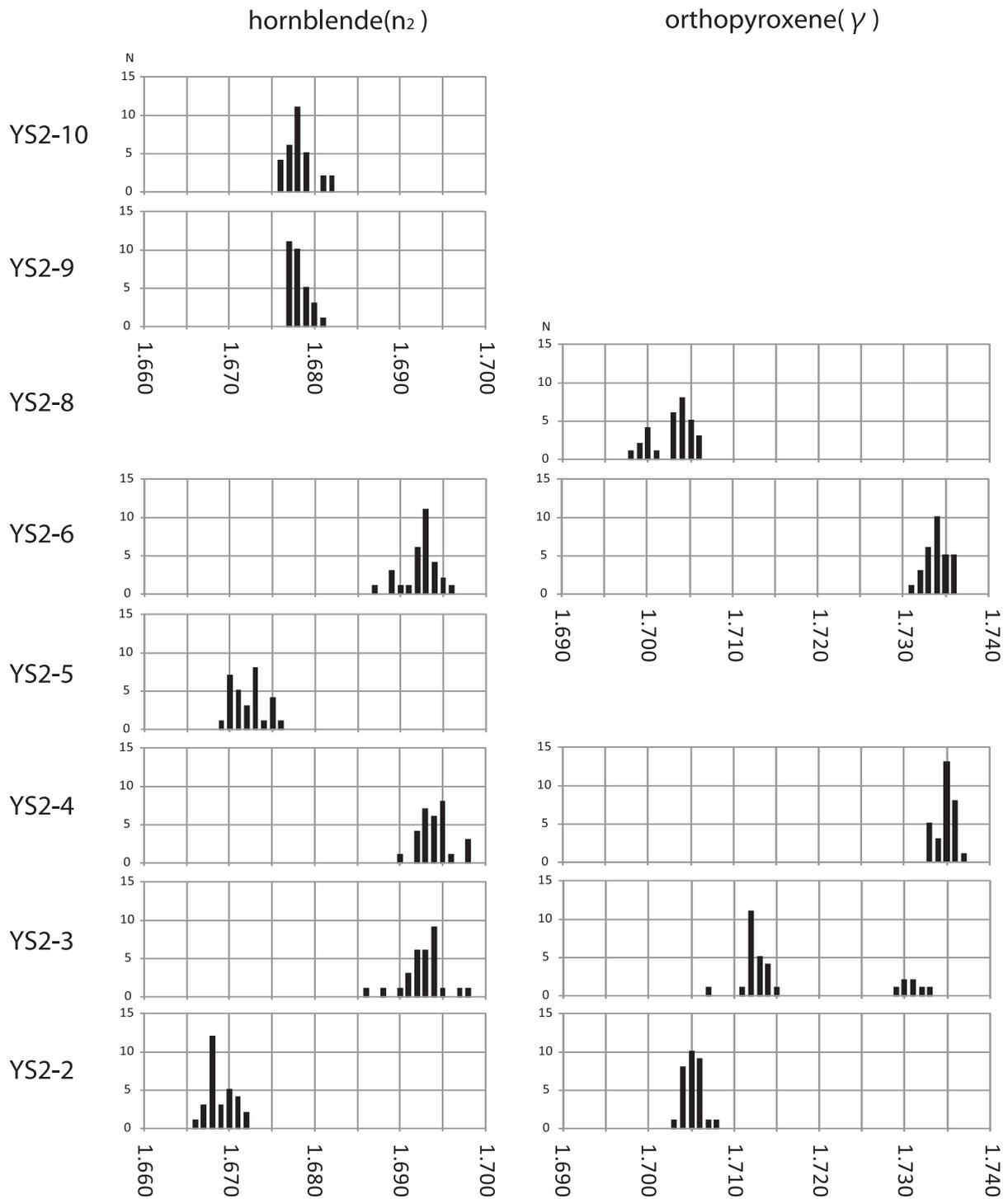
5.6 YS2-6 テフラ

深度 69.33–68.79 m に挟在する層厚 54 cm の淡黄色の軽石質テフラ. 粒径は中粒砂サイズ. 深度 69.33–69.20 m と深度 68.97–68.79 m には平行葉理が見られる. 下部 (深度 69.25–69.20 m) から 1 試料 (YS2-S6) を採取した.

YS2-S6 試料: 全体的に重鉱物は少ないが角閃石, 斜方輝石, 黒雲母が見られた. 破片状の石英が顕著に含まれる. 角閃石の屈折率 (n_2) は 1.687–1.696 (1.693). 斜方輝石の屈折率 (γ) は 1.731–1.736 (1.734).

5.7 YS2-7 テフラ

深度 63.26–63.24 m に挟在する層厚 2 cm の灰黄色の細粒ガラス質テフラである. ほぼ中央の層準から 1 試料 (YS2-S7) を採取した.



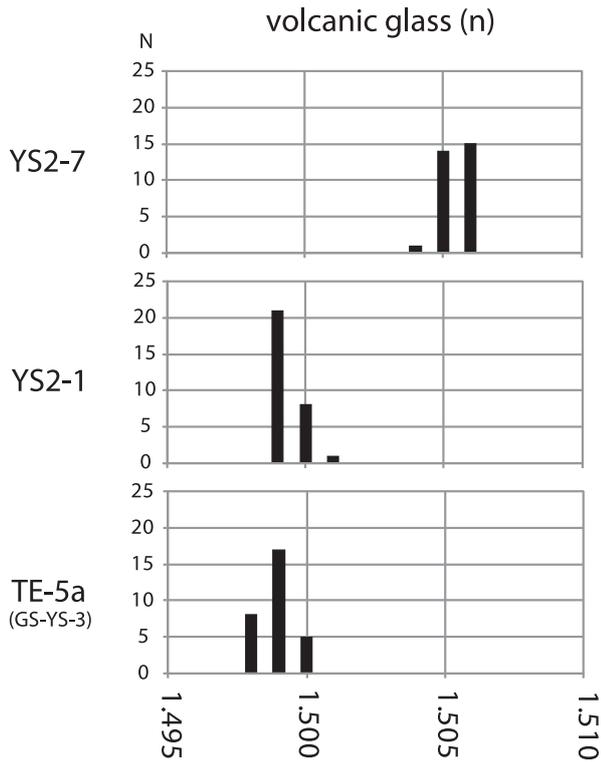
第5図 各テフラに含まれる角閃石及び斜方輝石の屈折率のヒストグラム

Fig.5 Histograms of refractive indices of hornblende and orthopyroxene crystal grains contained in tephra layers.

YS2-S7 試料：細粒の火山ガラスからなる。重鉱物は観察されなかった。火山ガラスの形状は扁平型，中間型が多く，次いで多孔質型が見られる。屈折率 (n) は1.504-1.506 (1.505-1.506)。

5.8 YS2-8 テフラ

深度 63.21-63.16 m に挟む層厚 5 cm の灰黄色の軽石質テフラ。粒径は中粒砂～粗粒砂サイズ。下部（深度 63.21-63.19 m）から 1 試料 (YS2-S8) を採取した。



第6図 テフラに含まれる火山ガラスの屈折率のヒストグラム

Fig.6 Histograms of refractive indices of volcanic glass shards contained in tephra layers.

YS2-S8 試料：重鉱物は斜方輝石，単斜輝石を含む。斜方輝石の屈折率 (γ) は 1.698–1.706 (1.704)。

5.9 YS2-9 テフラ

深度 51.43–51.36 m に挟在する層厚 7 cm の灰白色の軽石質テフラ。粒径は粗粒砂～極粗粒砂サイズ。上部(深度 51.38–51.36 m) から 1 試料 (YS2-S9) を採取した。

YS2-S9 試料：全体的に重鉱物の量は少ないが，角閃石と極微量の斜方輝石が観察された。また，破片状の石英が顕著に含まれる。角閃石の屈折率 (n_2) は 1.677–1.681 (1.677–1.678)。斜方輝石は極微量のため測定できなかった。

5.10 YS2-10 テフラ

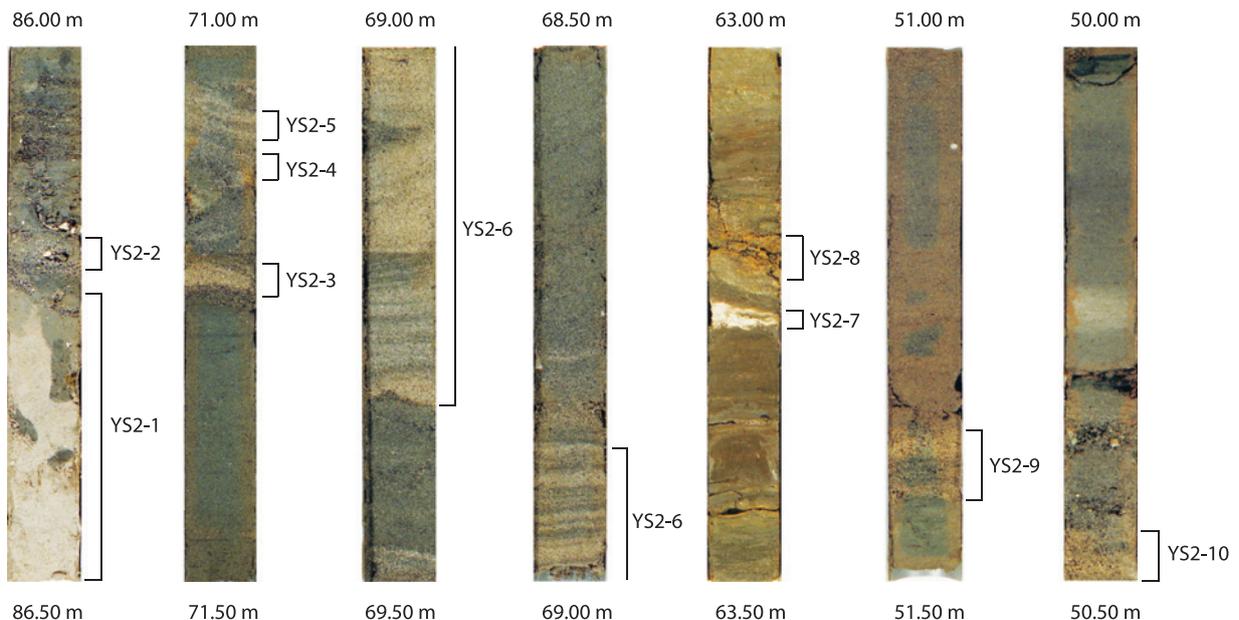
深度 50.50–50.44 m に挟在する層厚 6 cm の灰白色の軽石質テフラ。粒径は極粗粒砂～細礫サイズで上方に細粒化する。下部 (深度 50.50–50.48 m) から 1 試料 (YS2-S10) を採取した。

YS2-S10 試料：重鉱物は角閃石と極微量の斜方輝石，磁鉄鉱を含む。角閃石の屈折率 (n_2) は 1.676–1.682 (1.678)。斜方輝石は極微量のため測定していない。

6. 考察

6.1 堆積環境と堆積サイクル

ユニット A は泥層あるいは砂質泥層からなり，生物擾乱を強く受けていることから海成層である可能性が高く，泥質層であることから，波浪や水流の影響が穏やかな環境で形成されたことが推定される。よってユニット



第7図 各テフラの写真

Fig.7 Core photographs of examined tephra layers.

第2表 検討したテフラの記載岩石学的特徴

Table 2 Petrographic properties of examined tephra layers.

Pumiceous tephra layers

Tephra	Depth (m)	Thickness (cm)	Color	Grain size	Heavy mineral composition	Remarkable component	Refractive index of hornblende (n_2)	Refractive index of orthopyroxene (γ)
YS2-10	50.50-50.44	6	gy-wh	v.c - gr	ho > (opx, mg)	-	1.676-1.682 (1.678)	-
YS2-9	51.43-51.36	7	gy-wh	c - v.c	(ho > opx)	qz	1.677-1.681 (1.677-1.678)	-
YS2-8	63.21-63.16	5	gy-yw	m - c	opx, cpx	-	-	1.698-1.706 (1.704)
YS2-6	69.33-68.79	54	lt-yw	m	(ho, opx, bi)	qz	1.687-1.696 (1.693)	1.731-1.736 (1.734)
YS2-5	71.09-71.04	5	lt-yw	m	(ho, opx, bi)	qz	1.669-1.676	-
YS2-4	71.14-71.12	2	lt-yw	m	(ho, opx, bi)	qz	1.690-1.698 (1.693-1.695)	1.733-1.737 (1.735)
YS2-3	71.225-71.215	1	lt-yw	m - c	(ho, opx, bi)	qz	1.686-1.698 (1.694)	1.707-1.715 (1.712), 1.729-1.733
YS2-2	86.20-86.18	2	gy-wh	m - c	ho > (opx, mg)	-	1.666-1.672 (1.668)	1.703-1.708 (1.704-1.706)

Vitric tephra layers

Tephra	Depth (m)	Thickness (cm)	Color	Shape of glass shards	Heavy mineral composition	Remarkable component	Refractive index of volcanic glass (n)
YS2-7	63.26-63.24	2	gy-yw	H, C > T	-	-	1.504-1.506 (1.505-1.506)
YS2-1	86.50-86.24	26	gy-wh	C > H > T	bi	-	1.499-1.501 (1.499)
TE-5a (GS-YS-3)	86.77-86.53	24	gy-wh	C > H > T	bi	-	1.498-1.500 (1.499)

Grain size m: medium sand, c: coarse sand, v.c: very coarse sand, gr: granule

Color gy-wh: grayish white, gy-yw: grayish yellow, lt-yw: light-yellow

Shape of glass shards H: flat type, C: medium type, T: porous type (Yoshikawa, 1976)

Heavy mineral composition bi: biotite, ho: hornblende, opx: orthopyroxene, mg: magnetite, cpx: clinopyroxene, (): small quantity

Remarkable component qz: quartz

A は内湾環境で堆積したと考えられる。

ユニット B は細粒～中粒砂層からなり、全体に貝化石を含むことから海成層と推定できる。砂質の沿岸環境は深部より、内側陸棚、外浜-陸棚遷移帯、下部外浜、上部外浜、海浜(前浜、後浜)に区分できる(Walker and Plint, 1992; Galloway and Hobday, 1996 など)。ユニット B の深度 91.12–90.76 m は粒径としては極細粒砂～細粒砂サイズであり、下部外浜の特徴(Clifton, 2006)と一致する。砂層に認められる平行葉理、低角斜交層理はハンモック状あるいはスウェール状斜交層理(Walker and Plint, 1992)の可能性ある。以上のことからユニット B は下部外浜で堆積した可能性が高いと考えられる。また一般的には下部外浜堆積物の上位には上部外浜堆積物、前浜堆積物が累重することが多いことから(Walker and Plint, 1992; Galloway and Hobday, 1996 など)、本ユニットにおいては、本来下部外浜堆積物の上位に累重していた上部外浜堆積物、前浜堆積物などが後の浸食により欠如している可能性が高い。

ユニット C は礫質堆積物からなるため、エネルギーレベルの高い環境での堆積が考えられるが、コアの流失が著しいため詳細は不明である。本ユニットは上部が浸食により欠如していると考えられるユニット B と後述する内湾堆積物のユニット D との間に位置することから、おそらく海進時に形成されたラグ堆積物であろう。

ユニット D は全体に貝化石を含み生物擾乱を受けていることから海成層と考えられる。上部は泥分を含むことから波浪などの影響の少ない環境で形成されたことがうかがえる。よって本ユニットは内湾環境で堆積したと推定される。下部に含まれる粗粒の堆積物は下位のユニット C からの漸移部分に相当する可能性がある。

ユニット E は全体に貝化石を含むことから海成層と考えられる。泥層を含むことから波浪などの影響の少ない内湾環境での堆積が推定できるが、全体として上方に粗粒化することから浅海化している可能性がある。

砂層からなるユニット F も貝片を含むことから海成層と推定される。ユニット下部は弱く平行葉理が発達する主に分級の良い極細粒砂～細粒砂からなる。ユニット B と同様に、これらは下部外浜の特徴と一致する(Clifton, 2006)。またユニット中部に見られる高角斜交層理は上部外浜の特徴である(Clifton, 1981)。また、深度 66.15–66.05 m において観察できる生痕化石 *Macaronichnus segregatis* は前浜の堆積物に特徴的に見られる(菊地, 1972; 奈良, 1994 など)。以上のことから本ユニットは下部外浜～海浜への上方浅海化を示す堆積物と考えられる。ただし掘削地点の八潮は関東平野の内陸部に位置することから、層相から解釈された砂質沿岸環境は外洋に面した波浪卓越型ではなく、むしろ現在の関東平野の内陸部にまで海が侵入することで形成された広大な内湾環境の縁辺の砂浜の可能性が高い。

ユニット G は泥層が卓越すること、一部に泥炭層が挟まることから河川の氾濫原で堆積したと推定できる。深度 63.69–63.55 m に見られる極細粒砂～細粒砂層は小規模な流路の堆積物の可能性がある。

ユニット H は貝化石を含み、生物擾乱を受けていることから海成層と考えられる。泥層、砂質泥層あるいは泥質砂層が見られることより、波浪や水流の影響が穏やかな環境で形成されたことが推定できる。よって本ユニットは内湾環境で堆積したと考えられる。

ユニット I は分級の良い砂層からなる。深度 57.11–48.75 m は極細粒砂～細粒砂よりなり、下部外浜の特徴と一致する(Clifton, 2006)。ユニット下部に見られる平行葉理は下部外浜の特徴であるハンモック状もしくはスウェール状斜交層理(Walker and Plint, 1992)の可能性ある。深度 48.10–44.81 m に見られる 10–60 cm 毎に基底部に粗粒砂～中礫を含み上方細粒化を繰り返すような構造は上部外浜の特徴である(Clifton, 1981)。また、深度 44.44–44.00 m では海浜の特徴である強い重鉱物の濃集が見られる(Harms *et al.*, 1975)。以上のことから本ユニットは下部外浜～海浜への上方浅海化を示す堆積物と考えられる。ユニット F のように内湾縁辺の砂質沿岸域で形成された可能性が高い。

ユニット J は砂泥互層からなり、一部に泥炭層や逆グレイディング構造(伊勢屋, 1982)が観察できることから河川の氾濫原の堆積物と考えられる。

以上をまとめると、記載した 10 のユニットのうち、ユニット A は内湾相、ユニット B は下部外浜、ユニット C はラグ堆積物、ユニット D 及び E は内湾相、ユニット F は下部外浜～海浜相、ユニット G は氾濫原相、ユニット H は内湾相、ユニット I は下部外浜～海浜相、ユニット J は氾濫原相と解釈することができる。

6.2 堆積サイクルと累層区分

上述の堆積相解析から GS-YS-2 コアの深度 94.40–37.02 m の区間には、下位より河川成の泥層、内湾成の泥質層、浅海成の砂層からなる堆積サイクルが認められる。このような堆積サイクルは模式地である房総半島の下総層群にも認められ、それぞれが 1 回の海水準変動に対応して形成されたと考えられている(徳橋・近藤, 1989)。また下総層群は、このような堆積サイクルを 1 累層として層序区分されている(徳橋・遠藤, 1984)。そこで GS-YS-2 コアにおいても房総半島の下総層群と同様に 1 回の堆積サイクルを 1 累層と捉え、累層区分を試みた。その結果、ユニット A～B、ユニット C～F、ユニット G～I、ユニット J の 4 つの堆積サイクルを認めた。このうちユニット A～B、ユニット J は堆積サイクルとしては不完全であるが、堆積サイクルの一部が浸食により欠如したものと考えた。このような堆積サイクルの一部欠如は模式地の下総層群でも普通に認められる(徳橋・

遠藤, 1984; 徳橋・近藤, 1989). そしてこれらの堆積サイクルを下位よりⅠ層, Ⅱ層, Ⅲ層, Ⅳ層とした.

6.3 テフラの同定と対比

6.3.1 TE-5とYS2-1及びYS2-2

中期更新世に噴出したTE-5テフラは中部地方から関東平野にかけて広く分布する(町田・新井, 2003). このテフラは細粒の火山灰層とその上部または上位にある粗粒の軽石からなり, 両者は特性と給源火山が異なることが分かっている(吉川ほか, 1991; 斉藤, 2000). 細粒火山灰層はTE-5a, 軽石層はTE-5bと呼ばれており, TE-5aは飛騨山脈を給源とする大町A₁Pmと対比される(町田・新井, 2003). また, TE-5は下総層群では地藏堂層に挟在するJ4テフラ(徳橋・遠藤, 1984)に対比されている(杉原ほか, 1978; 町田・新井, 2003). 今回検討した八潮GS-YS-2コアに挟在するYS2-1は黒雲母片を含む細粒ガラス質のテフラで, 火山ガラスの屈折率(n)は1.499-1.501(1.499)の範囲を示す. 町田・新井, (2003)はTE-5aの火山ガラスの屈折率(n)を1.498-1.500としており, YS2-1の値とほぼ一致する. 更に大町A₁Pmを含む大町APmテフラ群は黒雲母片に富むことが知られており(町田・新井, 2003), YS2-1の特徴と一致する. このことからYS2-1はTE-5aに対比される. また, YS2-1の4cm上位に挟まれるYS2-2は中粒砂~粗粒砂サイズの軽石質テフラであり, 角閃石の屈折率(n₂)は1.666-1.672(1.668), 斜方輝石の屈折率(γ)は1.703-1.708(1.704-1.706)である. 町田・新井, (2003)はTE-5bの角閃石の屈折率(n₂)を

1.667-1.672, 斜方輝石の屈折率(γ)を1.703-1.708としており, YS2-2の値とほぼ一致している. また本テフラがTE-5aに対比されたYS2-1の直上にあることから, YS2-2はTE-5bに対比される可能性が高い.

また, GS-YS-2コアと同一地点で掘削されたGS-YS-3コアでは, 深度86.77-86.53mに黒雲母に富む灰白色ガラス質細粒テフラが挟在し, YS2-1と同様にTE-5aに対比されている(中澤・中里, 2007). このテフラの火山ガラスの屈折率(n)は1.498-1.500(1.499)であり(第6図, 第2表), 主成分化学組成はFeOが0.8%, SiO₂が77.9%, K₂Oが4.9%を示す(第3表). 珪長質でアルカリに富む特徴を持つことや, 中澤ほか(2009)によりTE-5aに対比されたGS-KS-1コアに挟在するKS-T1aテフラの主成分化学組成ともおおむね一致することからもTE-5aとの対比が支持される.

なおTE-5aの降灰層準については, 町田・新井(2003)はMIS 11後期あるいはMIS 11-10移行期に相当する海水準低下期としたが, 中澤ほか(2009)はKameo *et al.* (2006)の酸素同位体比曲線との対比に基づき, 降灰層準をMIS 11のピーク付近とした.

6.3.2 大町A₂Pm, A₃PmとYS2-3, YS2-4, YS2-6

飛騨山脈を給源とする大町APmテフラ群は中部~北関東にかけて分布しており(鈴木・早川, 1990), 共通する特徴として黒雲母斑晶に富む珪長質のものが多いことなどが挙げられる(町田・新井, 2003). また大町APmテフラ群は下位からA₁Pm~A₅Pmと呼ばれており, 特にA₁Pm(TE-5a)は関東平野での広い分布が知られている(町田・新井, 2003). 本コアから採取した

第3表 検討したガラス質テフラの主成分化学組成
Table 3 Chemical composition of glass shards in examined tephra layers.

Tephra	Oxide composition of glass shards (wt%)										Measuring method	Reference
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total		
TE-5a (GS-YS-3)	77.91 0.23	0.03 0.04	12.32 0.12	0.81 0.09	0.02 0.03	0.13 0.06	0.83 0.05	3.04 0.12	4.92 0.21	100.00 n=20	②	-
KS-T1a	77.84 0.23	0.04 0.04	12.28 0.10	0.82 0.07	0.03 0.06	0.13 0.05	0.85 0.04	2.87 0.20	5.13 0.37	100.00 n=15	②	Nakazawa <i>et al.</i> (2009)
YS2-7	76.86 0.20	0.35 0.07	12.40 0.09	1.56 0.09	0.05 0.05	0.31 0.04	1.69 0.07	3.59 0.16	3.18 0.17	100.00 n=19	①	-
YS2-7 (correction value)	77.08 0.17	0.26 0.05	12.63 0.09	1.47 0.08	0.04 0.02	0.38 0.05	1.63 0.06	3.51 0.12	3.01 0.16	100.00 n=19	② (equivalent)	-
BT72	77.28 0.27	0.25 0.06	12.70 0.09	1.31 0.07	0.02 0.03	0.34 0.05	1.44 0.07	3.54 0.09	3.12 0.08	100.00 n=20	②	-
OgA	77.26 0.29	0.24 0.06	12.68 0.07	1.33 0.06	0.02 0.03	0.37 0.06	1.36 0.05	3.79 0.16	2.94 0.07	100.00 n=20	②	Nakazato <i>et al.</i> (2005)

upper row: average, lower row: standard deviation, FeO*: total Fe as FeO

YS2-3 は粒径が中粒砂～粗粒砂サイズ, YS2-4, YS2-6 は中粒砂サイズの軽石質テフラである. 3つのテフラ全てで角閃石, 斜方輝石, 黒雲母及び石英が見られる. YS2-3の角閃石の屈折率 (n_2) は 1.686–1.698 (1.694), 斜方輝石の屈折率 (γ) は 1.707–1.715 (1.712) 及び 1.729–1.733 である. YS2-4の角閃石の屈折率 (n_2) は 1.690–1.698 (1.693–1.695), 斜方輝石の屈折率 (γ) は 1.733–1.737 (1.735) である. 一方, YS2-6の角閃石の屈折率 (n_2) は 1.687–1.696 (1.693), 斜方輝石の屈折率 (γ) は 1.731–1.736 (1.734) である. 町田・新井 (2003) の示す A₁Pm～A₅Pm の角閃石及び斜方輝石の屈折率は, それぞれ 1.687–1.695, 1.729–1.736 の範囲に収まり, YS2-3の斜方輝石を除いて, 3つのテフラの値におおむね一致する. YS2-3の斜方輝石の屈折率 (γ) も少数ではあるが, 1.729–1.733 という値が見られる. これらのことから, 筆者らは YS2-3, YS2-4, YS2-6 の各テフラが A₁Pm～A₅Pm のいずれかに対比できると考えた. 町田・新井 (2003) は TE-5a を A₁Pm に, 鈴木 (2003) は地蔵堂層の上位にある藪層の Yb1 を A₄Pm に対比した. この対比に基づくと TE-5a に対比される YS2-1 と同じ堆積サイクルに属し, かつ, YS2-1 の上位に挟在する YS2-3, YS2-4 及び YS2-6 は A₂Pm あるいは A₃Pm に対比される可能性が考えられる. YS2-3, YS2-4 及び YS2-6 は砂層中に挟まれ, 一部テフラに斜交層理も認められることから, 少なからず再移動したことが考えられる. よってこれらのテフラは A₂Pm あるいは A₃Pm のどちらかひとつを起源とする同一のテフラの可能性もある.

6.3.3 BT72 と YS2-7

YS2-7 は扁平型～中間型の火山ガラスに富む特徴から, 広域テフラとの対比が期待される. TE-5 の上位で火山ガラスの屈折率 (n) が 1.504–1.506 付近を示す広域テフラとしては, 琵琶湖高島沖コアの BT72 (吉川・井内, 1991) があげられる. BT72 は大阪湾岸コアの K1-175 (吉川ほか, 2000), 古琵琶湖層群山下テフラ (里口・服部, 2008) などに対比され, その年代は 349 ka (MIS 10) とされている (長橋ほか, 2004).

BT72 の火山ガラスは吉川・井内 (1991) により 1.498–1.504 (1.502–1.504), Satoguchi *et al.* (2008) により 1.498–1.505 (1.502–1.505) と報告されており, BT72 に対比される茨城県友部町の大古山火山灰 OgA の火山ガラスは 1.502–1.505 (1.503–1.504) であり (中里ほか, 2005), YS2-7 はこれらよりやや高い屈折率を示す. 火山ガラスの主成分化学組成についてみると, 第 1 表の補正係数により条件②相当に補正した YS2-7 の分析値は, BT72 及び OgA に対し, FeO と CaO で 1 σ 以上高い値を示すもののよく似た組成を示す (第 3 表). このように, BT72 と YS2-7 はよく似た特徴を示すが, 屈折率および主成分化学組成に一致しない部分もあるため, ここでは対比の可能性を指摘するにとどめる.

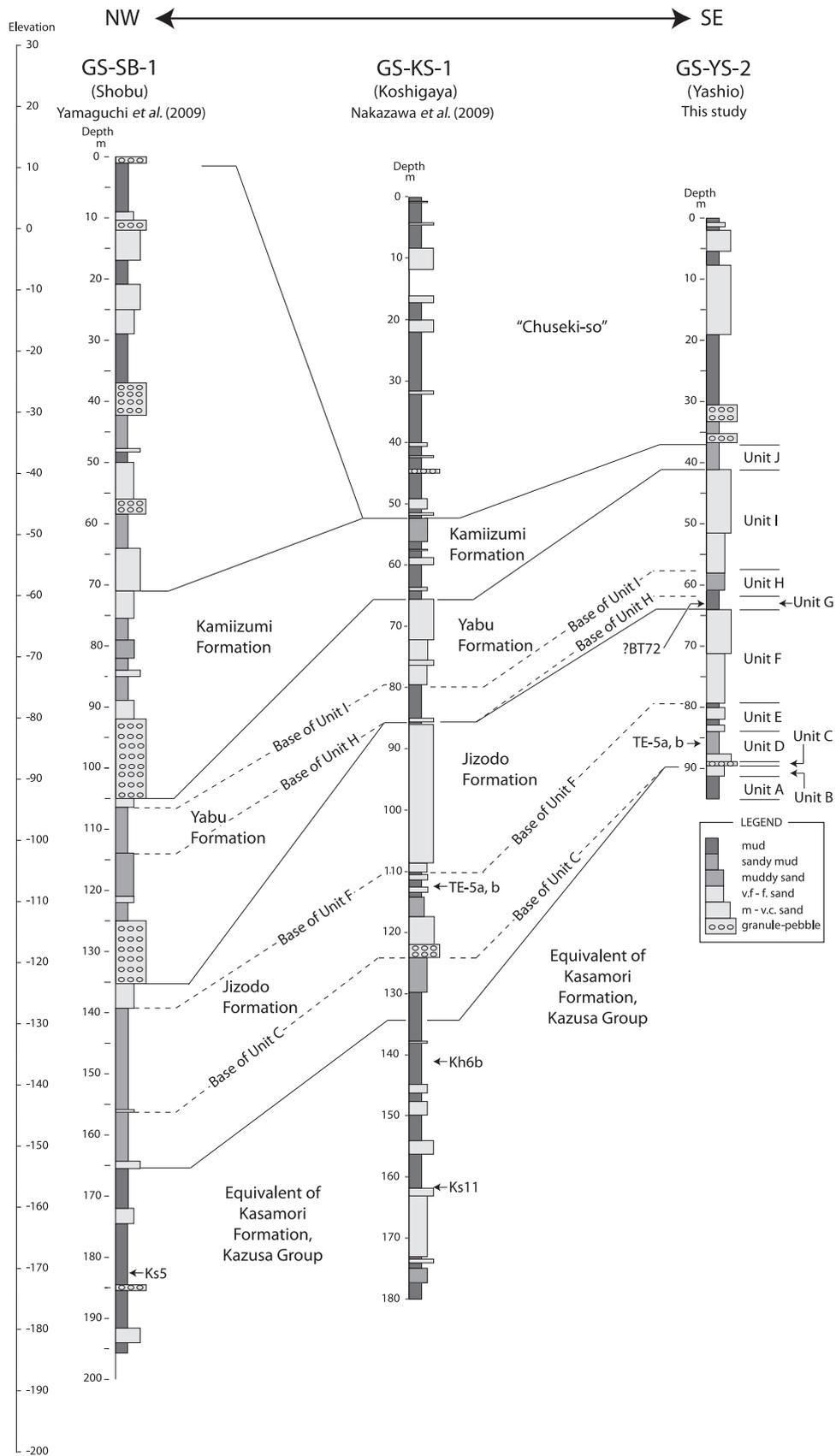
6.4 模式地の下総層群との対比

II 層のユニット D に挟在する YS2-1, YS2-2 は下総層群地蔵堂層の J4 (TE-5) テフラに対比される. よって, II 層は下総層群の最下部に相当する地蔵堂層に対比される. 更に, III 層は II 層の上位の堆積サイクルであることから下総層群藪層に対比できる. その際ユニット G に挟在する YS2-7 を MIS10 の指標テフラである BT72 に対比したとしても矛盾はない. I 層や IV 層には指標テフラは挟在しないが, I 層は II 層の下位に相当することから上総層群最上部の笠森層相当層と考えられる. すなわち GS-YS-2 コアではユニット B-C 境界が房総半島の上総-下総層群境界に相当すると考えられる. また IV 層は III 層の上位に位置することから下総層群上泉層に対比される.

6.5 近隣のコアとの対比及びそれらから推定される構造運動

次に GS-YS-2 コアと近隣のコアとの対比を行う. 本研究では埼玉県久喜市菖蒲町上大崎にて掘削採取した GS-SB-1 コア (第 1 図; 山口ほか, 2009) 及び埼玉県越谷市大杉にて掘削採取した GS-KS-1 コア (第 1 図; 中澤ほか, 2009; 中澤・田辺, 2011) との対比を行った (第 8 図). GS-YS-2 コアでは, 地蔵堂層 (II 層) は深度 89.39–63.98 m (標高 -87.73–-62.32 m), 藪層 (III 層) は深度 63.98–41.04 m (標高 -62.32–-39.38 m), 上泉層 (IV 層) は深度 41.04–37.02 m (標高 -39.38–-35.36 m) に分布する. GS-KS-1 では地蔵堂層は深度 134.12–85.60 m (標高 -128.79–-80.3 m) に分布する (中澤ほか, 2009). また藪層は深度約 85.6–65.6 m (標高約 -80.3–-60.2 m), 上泉層は深度約 65.6–52.6 m (標高約 -60.2–-47.3 m) に分布する (中澤・田辺, 2011). 一方, GS-SB-1 コアは累層区分は行われていないものの, 深度 164.875–135.33 m (標高 -153.139–-123.59 m) に見られる海成層を地蔵堂層の海成層に対比し, 更に深度 118.375–105.60 m (標高 -106.639–-93.86 m) の海成層は藪層の海成層, 深度 75.45–72.00 m (標高 -63.71–-60.26 m) の海成層は上泉層の海成層に対比される可能性が示唆されている (山口ほか, 2009). 以上のことから GS-KS-1 コア及び GS-SB-1 コアの下総層群の各累層は GS-YS-2 コアのそれよりも明らかに分布深度が深いことが分かる.

また八潮, 越谷, 菖蒲で更に詳細な構造運動を検討するため 3 本のコアの柱状図を並べ, GS-YS-2 コアのユニット C 基底 (地蔵堂層内湾成層基底), ユニット F 基底 (地蔵堂層海成砂層基底), ユニット H 基底 (藪層内湾成層基底), ユニット I 基底 (藪層海成砂層基底) に相当する面を基準面とし, 各コアにおける分布標高を比較した (第 8 図, 第 4 表). その結果, 各基準面の標高差は, 八潮から越谷, 菖蒲に向け, 下位層準ほど累積し



第8図 GS-YS-2とGS-KS-1(越谷),GS-SB-1(菟蒲)との対比

Fig.8 Correlation between GS-YS-2, GS-KS-1 (Koshigaya), and GS-SB-1 (Shobu) cores.

第4表 GS-YS-2,GS-KS-1 及び GS-SB-1 の各基準面の標高 (T. P. +)
Table 4 Elevation (T. P. +) of major unit boundaries in each core.

		GS-SB-1	Difference of elevation	GS-KS-1	Difference of elevation	GS-YS-2
Yabu Fm	Base of Unit I	-94.86m	19.86m	-75.00m	19.55m	-55.45m
	Base of Unit H	-102.76m	22.46m	-80.30m	20.07m	-60.23m
Jizodo Fm	Base of Unit F	-126.96m	22.14m	-104.82m	27.23m	-77.59m
	Base of Unit C	-144.96m	26.29m	-118.67m	30.94m	-87.73m

て大きくなることが明らかになった。このことは少なくとも地蔵堂層及び藪層堆積期には北西に継続的に傾動していたことを示す。また隣り合った2地点間を比較した場合、もし八潮-菖蒲間で傾動量が一律ならば八潮-越谷間(約14.0 km)よりも越谷-菖蒲間(約22.6 km)の方が各基準面の標高差は大きいことが予想される。しかし、実際には越谷-菖蒲間の各基準面の標高差は八潮-越谷間のそれと同等かむしろ小さく、越谷-菖蒲間よりも八潮-越谷間の方が傾動量が大きいことが推定される。

ところで、堀口(1997)は、考古遺跡の埋没などから現在の関東造盆地運動の中心が埼玉県北東部にあるとしている。また、平社(2008)も埼玉県北東部において下総層群相当層の分布形態から同様の地質構造を明らかにしている。今回の八潮GS-YS-2コアの結果は堀口(1997)や平社(2008)らが示した沈降域の南東延長の構造として彼らの解釈と調和的である。すなわち八潮を含む東京北東部地域は、埼玉県北東部や房総半島と比べると下総層群各累層の層厚が小さく、沈降量の少ない地域として位置づけられ、埼玉県北東部と房総半島の両沈降域に挟まれた構造的な高まりに相当すると考えられる。

7. まとめ

埼玉県南東部の八潮市木曾根において実施したボーリングのGS-YS-2コアについて詳細な観察を行い、堆積環境と堆積サイクルについて考察した。また、コアに挟在するテフラについて記載を行い、既知のテフラとの対比を試みた。更に近隣のコアとの対比を検討した。結果は以下のようにまとめられる。

- 1) GS-YS-2を層相により下位からA~Jの10のユニットに分け、堆積環境を考察した。ユニットAは内湾相、ユニットBは下部外浜、ユニットCはラグ堆積物、ユニットD及びEは内湾相、ユニットFは下部外浜~海浜相、ユニットGは氾濫原相、ユニットHは内

湾相、ユニットIは下部外浜~海浜相、ユニットJは氾濫原相と解釈された。

- 2) 1回の海水準変動によって形成された堆積サイクルをI累層として本コアをI層(ユニットA, B)、II層(ユニットC, D, E, F)、III層(ユニットG, H, I)、IV層(ユニットJ)の4つの累層に区分した。
- 3) GS-YS-2コアにはYS2-1~10の10層のテフラが挟在する。このうちYS2-1はTE-5a、YS2-2はTE-5bに対比される。また、YS2-3、YS2-4、YS2-6は大町APmテフラ群のA₂PmあるいはA₃Pm、YS2-7はBT72である可能性がある。
- 4) 上記テフラに基づけば、II層は下総層群地蔵堂層に対比される。また地蔵堂層の下位のI層は上総層群笠森層相当層、地蔵堂層の上位のIII層は藪層、III層の上位のIV層は上泉層に対比される。
- 5) GS-YS-2コアを近隣のコア(菖蒲GS-SB-1コア及び越谷GS-KS-1コア)と比較した結果、下総層群の各累層の分布深度は北西に向かい累積的に深くなることが分かった。八潮-菖蒲間では少なくとも地蔵堂層及び藪層堆積期には北西方向へ継続的に傾動していたと考えられる。また標高差の累積性を2地点間で比較した結果、八潮-越谷間は越谷-菖蒲間よりも傾動量が大きいことが分かった。

謝辞: 福島大学長橋良隆准教授にはBT72の試料をご提供いただいた。コア掘削・処理の初期の作業は、産総研評価部 遠藤秀典氏及び新潟大学 卜部厚志氏(両名、当時地質調査所環境地質部)により行われた。テフラの化学分析は株式会社古澤地質によって行われた。ボーリング工事は中央開発株式会社により実施された。担当編集委員の片山 肇氏(地質情報研究部門)及び査読者の水野清秀氏(地質情報研究部門)からは査読を通じてたいへん有益なコメントを頂いた。以上の方々に厚く御礼申し上げます。

文献

- Clifton, H. E. (1981) Progradational sequences in Miocene shoreline deposits, southeastern Caliente Range, California. *Journal of Sedimentary Petrology*, **51**, 165-184.
- Clifton, H. E. (2006) A reexamination of facies models for clastic shorelines. *SEPM Special Publication*, **84**, 293-337.
- 遠藤邦彦・関本勝久・高野 司・鈴木正章・平井幸弘(1983) 関東平野の“沖積層”. *アーバンクボタ*, **21**, 26-43.
- 古澤 明 (1995) 火山ガラスの屈折率測定および形態分類とその統計的な解析に基づくテフラの識別. *地質学雑誌*, **101**, 123-133.
- Galloway, W. E. and Hobday, D. K. (1996) *Terrigenous clastic depositional systems; Applications to fossil fuel and groundwater resources, second edition*. New York, Springer, 489 p.
- Harms, J. C., Southard, J. B., Spearing, D. R. and Walker, R. G. (1975) Depositional environments as interpreted from primary sedimentary structures and stratification sequences. *SEPM Short Course*, **2**, 161 p.
- 平社定夫 (2008) 関東平野中央部における中-上部更新統の層序および構造運動. *地球科学*, **62**, 43-55.
- 堀口萬吉 (1997) 利根川中流低地の変動と古代地震. *地球科学*, **51**, 40-50.
- 伊勢屋ふじこ (1982) 茨城県, 桜川における逆グレンジングをした洪水堆積物の成因. *地理評*, **55**, 597-613.
- Kameo, K., OKada, M., El-Masry, M., Hisamitsu, T., Saito, S., Nakazato, H., Ohkouchi, N., Ikehara, M., Yasuda, H., Kitazato, H. and Taira, A. (2006) Age model, physical properties and paleoceanographic implications of the middle Pleistocene core sediments in the Choshi area, central Japan. *Island Arc*, **15**, 366-377.
- 関東平野中央部地質研究会 (1994) 関東平野中央部の地下地質-ボーリングコアによる解析-. *地団研専報*, no. **42**, 180 p.
- 菊地隆男 (1972) 成田層産白斑状化石生痕とその古地理学的意義. *地質学雑誌*, **78**, 137-144.
- 菊地隆男 (1980) 古東京湾. *アーバンクボタ*, **18**, 16-21.
- 菊地隆男・貝塚爽平 (1972) 関東平野地下の成田層群. *日本地質学会第79年学術大会「地盤と地下水に関する公害」検討会資料*, 99-110.
- 吉川清志・水野清秀・杉山雄一 (1991) 関東～九州における前～中期更新世テフラの広域対比. *月刊地球*, **13**, 228-234.
- 町田 洋・新井房夫 (2003) 新編 - 火山灰アトラス - 日本列島とその周辺. 東京大学出版会, 336 p.
- 森川六郎 (1962) 埼玉県南平野の地盤地質. *応用地質*, **3**, 11-19.
- 長橋良隆・吉川周作・宮川ちひろ・内山 高・井内美郎 (2004) 近畿地方及び八ヶ岳山麓における過去43万年間の広域テフラの層序と編年-EDS分析による火山ガラス片の主要成分化学組成-. *第四紀研究*, **43**, 15-35.
- 中里裕臣・鈴木毅彦・水野清秀・大井信三・横山芳春 (2005) 茨城県中部の下総層群から検出されたBT72テフラ. *第四紀学会講演要旨集*, **35**, 4-5.
- 中澤 努・遠藤秀典 (2000) 関東平野中央部大宮・野田地域地下浅部の更新統堆積シーケンスと構造運動. *堆積学研究*, **51**, 23-38.
- 中澤 努・中里裕臣 (2005) 関東平野中央部に分布する更新統下総層群の堆積サイクルとテフロクロロジー. *地質学雑誌*, **111**, 87-93.
- 中澤 努・中里裕臣 (2007) 関東平野中央部の下総層群: 研究の進展と課題. *地質ニュース*, no. **634**, 50-59.
- 中澤 努・中里裕臣・大嶋秀明・堀内誠示 (2009) 関東平野中央部における上総-下総層群境界: 越谷GS-KS-1コアでのMIS12層準の特定. *地質学雑誌*, **115**, 49-63.
- 中澤 努・田辺 晋 (2011) 野田地域の地質. *地域地質研究報告 (5万分の1図幅)*, 産業技術総合研究所地質調査総合センター, 72 p.
- 奈良正和 (1994) “ヒメスナホリムシの生痕化石”の形成者は何か? -生痕化石 *Macaronichnus segregatis* の形成メカニズム-. *化石*, **56**, 9-20.
- 埼玉県環境部防災局地震対策課 (1996) 埼玉県活断層調査報告書. 200 p.
- 齊藤尚人 (2000) 八ヶ岳東麓と関東平野の中期更新世テフラの対比とその編年. *第四紀研究*, **39**, 15-23.
- 里口保文・服部 昇 (2008) 中部更新統古琵琶湖層群上部と上総層群上部の火山灰層の対比. *第四紀研究*, **47**, 15-27.
- Satoguchi, Y., Nagahashi, Y., Furusawa, A., Yoshikawa, S. and Inouchi, Y. (2008) The Middle Pleistocene to Holocene tephrostratigraphy of the Takashima-oki core from Lake Biwa, central Japan. *Journal of Geosciences, Osaka City Univ.*, **51**, 47-58.
- 新堀友行・羽鳥謙三・成瀬 洋 (1970) 関東平野の地下地質 第2報 関東平野中央部の洪積層. *資源科学研究所果報*, **73**, 30-36.
- 杉原重夫・新井房夫・町田 洋 (1978) 房総半島北部の中・上部更新統のテフロクロロジー. *地質学雑誌*

- 誌, **84**, 583-600.
- 鈴木毅彦 (2003) テフラ研究からみた中部山岳域周辺における中・後期更新世編年の諸問題. 第四紀研究, **42**, 157-163.
- 鈴木毅彦・早川由紀夫 (1990) 中期更新世に噴出した大町 APm テフラ群の層位と年代. 第四紀研究, **29**, 105-120.
- 高原勇夫 (1984) 大宮台地南部及び荒川低地における第四系の地層区分と堆積環境. 埼玉地理, **8**, 1-12.
- 徳橋秀一・遠藤秀典 (1984) 姉崎地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 図幅), 地質調査所, 136 p.
- 徳橋秀一・近藤康生 (1989) 下総層群の堆積サイクルと堆積環境に関する一考察. 地質学雑誌, **95**, 933-951.
- Walker, R. G. and Plint, A. G. (1992) Wave-and storm-dominated shallow marine systems. In Walker, R. G. and James, N. P. eds., *Facies models - Response to Sea Level Change*, Geological Association of Canada, p. 219-238.
- 山口正秋・水野清秀・納谷友規・本郷美佐緒・中里裕臣・中澤 努 (2009) 関東平野中央部, 埼玉県菖蒲町で掘削された 350 m ボーリングコア (GS-SB-1) の層相と堆積物物性. 地質調査研究報告, **60**, 147-197.
- 吉川周作 (1976) 大阪層群の火山灰層について. 地質学雑誌, **82**, 497-515.
- 吉川周作・井内美郎 (1991) 琵琶湖高島沖ボーリングコアの火山灰層序. 地球科学, **45**, 81-100.
- 吉川周作・水野清秀・加藤茂弘・里口保文・宮川ちひろ・衣笠善博・三田村宗樹・中川康一 (2000) 神戸市東灘 1,700 m ボーリングコアの火山灰層序. 第四紀研究, **39**, 505-520.

(受付: 2011 年 7 月 21 日; 受理 2011 年 10 月 26 日)

IR and XANES spectroscopic studies of humic acids reacting with Cr(III) and Cr(VI)

Atsuyuki Ohta^{1,*}, Hiroyuki Kagi², Hiroshi Tsuno³, Masaharu Nomura⁴,
Takashi Okai¹ and Norio Yanagisawa⁵

Atsuyuki Ohta, Hiroyuki Kagi, Hiroshi Tsuno, Masaharu Nomura, Takashi Okai and Norio Yanagisawa (2011) IR and XANES spectroscopic studies of humic acids reacting with Cr(III) and Cr(VI) *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 62 (9/10), p. 347-355, 6 figs, 1 table.

Abstract: To elucidate processes of Cr(VI) reduction by humic acids in soils, humic acids reacting with Cr(VI) were characterized using IR and X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy. It is expected that oxidation of humic acid by Cr(VI) gives rise to the formation of aldehyde, ketone, and carboxyl species. However, no significant increase of IR-bands assignable to these functional groups has been reported. Instead, IR absorption spectra of humic acid oxidized by Cr(VI) show similar features to those of humic acid reacting with Cr(III). Consequently, the types and proportions of functional groups of HA substances did not differ significantly among experimental conditions. The IR spectra of humic acid reacting with Cr(III) and Cr(VI) show increased intensity of IR bands at 3400 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} , and 1384 cm^{-1} , with decreased intensity of peaks at 1707 cm^{-1} and $1236\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$. Those changes suggest the existence of bonding structures of two kinds: hydrated Cr forming an outer-sphere complex with humic acid, and Cr forming an inner-sphere complex with the carboxylate ligand of humic acid.

The Cr-K edge XANES spectra of humic acid reacting with Cr(VI) suggest that Cr(III), reduced from Cr(VI), binds with humic acid. No systematic difference of XANES spectra was found with increased amounts of Cr(VI) in experimental solutions. These features are consistent with IR absorption spectra. The fractions of two kinds of binding forms suggested by IR spectra were determined from linear combination fitting using XANES spectra of reference compounds: 50% hydrated Cr(III) adsorbed onto HA electrostatically and the remainder of Cr(III) binding to carboxylic acid of HA. However, with increasing pH of experimental solutions, some Cr precipitates as $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in the solid phase. The pH level or Cr concentration must be reduced to prevent production of a $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ precipitate.

Keywords: hexavalent chrome, humic acid, FT-IR, XANES, oxidation state, speciation analysis

1. Introduction

Cr(VI), with high oxidizing capability, causes skin inflammation and tumors in humans and is linked with carcinogenesis. In stark contrast, Cr(III) is an essential element for living organisms and is both less toxic and less soluble than Cr(VI). The reduction–oxidation process of Cr in natural water and soil environments has therefore been of great scientific interest. Especially, the reduction of Cr(VI) by organic materials in soil environments, such as humic acid (HA) and fulvic

acid (FA), is important for alleviating environmental problems because the pollutant Cr(VI) can be readily reduced to Cr(III) in field systems (Kožuh *et al.*, 2000; Wittbrodt and Palmer, 1996). Studies of reduction of Cr(VI) in soils have mainly targeted their reduction kinetics and have particularly addressed the presence of Cr(VI) (Kožuh *et al.*, 2000; Wittbrodt and Palmer, 1995, 1997). However, little information is available in relation to the chemical state of Cr after Cr(VI) is reacted with soil. Fukushima *et al.* (1995) compared IR spectra of the HA and Cr(III)-HA complex. They con-

¹AIST, Geological Survey of Japan, Institute of Geology and Geoinformation

²Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-0033, Japan

³Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University, Kanagawa, 240-8501, Japan

⁴Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, Ibaraki 305-0801, Japan

⁵AIST, Geological Survey of Japan, Institute for Geo-Resources and Environment

* Corresponding author: A. OHTA, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. E-mail: a.ohta@aist.go.jp

cluded that Cr(III) binds with carboxyl groups of HA. Nevertheless, it remains unclear how Cr(VI) influences the complex formation of Cr(III/VI) and HA. Tokunaga *et al.* (2003), Tsuno *et al.* (2006) and Kappen *et al.* (2008) applied X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy to observe differences of Cr speciation in Cr(VI)-contaminated soils. They also specifically examined detection of the presence or absence of Cr(VI) because soil systems are too complex for speciation studies of Cr. The complex formation of HA oxidized by Cr(VI) and Cr(III) might differ from that of undamaged HA and Cr(III). In addition, Cr(III) that is reduced from Cr(VI) might form oxide and hydroxide precipitates without complexation with HA. To provide answers to these questions, we examine the changes of functional group of HA oxidized by Cr(VI) using IR absorption spectroscopy and elucidate the speciation of Cr(VI) reduced by HA using XANES spectroscopy.

2. Materials and experimental methods

2.1 Experiments

Two kinds of HA, purchased respectively from Wako Pure Chemical Industries Ltd. and Aldrich Chemical Co. Inc., were selected for use as reducing agents. The Wako HA had been extracted from peat soils in Hokkaido (Fukushima *et al.*, 1995), but the place of extraction of Aldrich HA, originally in Na-salt form, was unknown.

Humic acid reactants with Cr(VI) and Cr(III) were examined using FT-IR spectroscopy. First, 250 mg of Wako HA was dissolved in 500 ml MilliQ (MQ) water for measuring IR absorption spectra. An aliquot of 50 ml of Wako HA stock solution (0.5 mg/ml) was placed in a 200 ml glass conical flask. The $K_2Cr_2O_7$ and $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ were used, respectively, as reactants for Cr(VI) and Cr(III). Solutions of 2.5 ml and 25 ml of 0.5 mg/ml Cr(VI), 120 mg of $K_2Cr_2O_7$ reagent, and 10 ml of 1 mg/ml Cr(III) nitrate solution were also placed in the vessels. A 0.17 mg/ml HA solution without Cr(III/VI) was also prepared as a blank. After the pH in experimental solution was adjusted at pH=2 using H_2SO_4 and NaOH, solutions were diluted to 150 ml using MQ water.

For the measurement of XANES spectra, 50 mg of Wako HA and Aldrich HA were dissolved respectively in 500 ml MQ water with 5 ml of 1 mol/l NaOH. Then 50 ml of HA stock solutions (0.1 mg/ml) was placed in a 60 ml PFA vessel; 2.5 ml of 0.5 mg/ml, 5 mg/ml and 50 mg/ml Cr(VI) solutions and 2.5 ml of 10 mg/ml of Cr(III) solution were also added to the PFA vessels. The pH in the experimental solution was adjusted to pH=2 for Cr(VI) experimental systems to accelerate Cr(VI) reduction using H_2SO_4 and NaOH. The pH of Cr(III) experimental systems was adjusted to 4, 6, and 8 to achieve adsorption efficiency. Solutions were di-

luted to 55 ml using MQ water. The 0.1 mg/ml humic acid solutions without Cr(III/VI) were also prepared as a blank.

Reactant vessels were covered with aluminum foil to shield light-transmittance. The reactant vessels were shaken at 40 rpm using a turn-overturn mechanical shaker during 15 days for measurement of IR spectra and during 7 days for XANES analysis. After the reaction, a few drops of 2 mol/l H_2SO_4 were added to the experimental solution to precipitate HA. Cr(III) was not dissolved from HA in this process because Cr-HA bonding is expected to exhibit substitution inertness (Ohashi *et al.*, 2005). A few minutes later, the solution was centrifuged at 3,000 rpm for 15 min. The precipitate was filtered using a 0.1 μm PTFE membrane filter and dried under vacuum at room temperature. The sample materials were placed on a filter and were kept in a refrigerator before IR and XANES measurements.

2.2 Determination of Cr(VI) concentration in solution

A spectrophotometer (Model 6C; HIRAMA Rika Kenkyujo Ltd.) with 1 cm glass-flowing-cell was used for determining Cr(VI) concentration in solution. The Cr(VI) concentration was determined from absorbance at 540 nm derived from Cr(VI)-diphenylcarbazide complex. Table 1 shows the Cr(VI) concentrations remaining in solution and the respective initial concentrations. We confirmed that the Cr(III) was not oxidized to Cr(VI) by humic acids in the experimental condition at pH=2–8.

2.3 IR absorption spectra of Wako HA reacted with chromium

A Fourier transform infrared spectrometer (Magna 550; Nicolet Biomedical Inc.) with a DTGS detector was used for the measurement of IR absorption spectra. The resolution was 4 cm^{-1} ; the scan number was 64. The KBr pellet method was adopted for spectral measurements. Pellets were prepared from approximately 1 mg of HA scratched from a membrane filter and 200 mg KBr.

2.4 XANES spectra of K-edge chromium reacted with Wako HA and Aldrich HA

The Cr K-edge XANES spectra were recorded in fluorescence mode at the BL-12C of the Photon Factory in the Institute of Material Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization. A Si(111) double-crystal monochromator was used to produce a monochromatic X-ray beam. The monochromator was calibrated at the sharp pre-edge peak of Cr(VI) at 5,989 eV using $K_2Cr_2O_7$ powder in the transmission mode. Fluorescence X-rays (Cr $K\alpha$: 5.4 keV) were measured using a 19 element pure-Ge solid-state detector (No-

Table 1 Reduction rate of Cr(VI) with Humic substances

Humic substances for FT-IR analysis				
Sample no.	Wako HA	Cr concentration	pH	Cr(VI) reduction rate
1	0.17 mg/ml	-	2.0	n.d.*
2	0.17 mg/ml	Cr(III): 67 µg/ml	2.0	n.d.*
3	0.17 mg/ml	Cr(VI): 8.3 µg/ml	2.0	21%
4	0.17 mg/ml	Cr(VI): 83 µg/ml	2.0	8%
5	0.17 mg/ml	Cr(VI): 800 µg/ml	2.0	7%
Humic substances for XANES analysis				
Sample no.	Wako HA	Cr concentration	pH	Cr(VI) reduction rate
1	0.09 mg/ml	Cr(VI): 2.3 µg/ml	2.0	100%
2	0.09 mg/ml	Cr(VI): 23 µg/ml	2.0	30%
3	0.09 mg/ml	Cr(VI): 230 µg/ml	2.0	15%
4	0.09 mg/ml	Cr(III): 45 µg/ml	4.0	n.d.*
5	0.09 mg/ml	Cr(III): 45 µg/ml	6.0	n.d.*
6	0.09 mg/ml	Cr(III): 45 µg/ml	8.0	n.d.*
Humic substances for XANES analysis (Aldrich HA)				
Sample no.	Aldrich HA	Cr concentration	pH	Cr(VI) reduction rate
1	0.09 mg/ml	Cr(VI): 2.3 µg/ml	2.0	100%
2	0.09 mg/ml	Cr(VI): 23 µg/ml	2.0	100%
3	0.09 mg/ml	Cr(VI): 230 µg/ml	2.0	31%
4	0.09 mg/ml	Cr(III): 45 µg/ml	4.0	n.d.*
5	0.09 mg/ml	Cr(III): 45 µg/ml	6.0	n.d.*
6	0.09 mg/ml	Cr(III): 45 µg/ml	8.0	n.d.*

n.d.* : not determined

mura, 1998). Detuning was performed by reducing the incident flux to 70 %. The XANES spectra of all samples were measured under atmospheric pressure and at room temperature. Interference in Cr K-edge XANES spectra resulting from the blank in a PTFE membrane filter and HA not reacting with Cr(III) and Cr(VI) was negligible. For comparison, chromium compounds of several kinds ($K_2Cr_2O_7$, Cr_2O_3 , $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$, and $Cr(CH_3COO)_3$) were also measured in fluorescence mode.

3. Results and Discussion

3.1 FT-IR spectra of Wako HA reacted with Cr(III/VI)

Figure 1 presents IR absorption spectra of Wako HA reacted with and without Cr(III/VI) in the region of 4000–400 cm^{-1} . The broad peak at 3400 cm^{-1} and the band at 2920 cm^{-1} are assigned respectively to H-bonded O–H stretch and aliphatic C–H stretching (Senesi *et al.*, 1986; Stevenson, 1994). Four prominent IR bands

are found in Wako HA in the 1800–1200 cm^{-1} region, where COOH stretch, COO^- asymmetric, and symmetric stretch bands are clearly visible. The absorption at 1707 cm^{-1} is caused by C=O stretching of COOH groups; the peak at 1608 cm^{-1} is attributed to C=C vibrations of aromatic rings and/or carboxylate COO^- asymmetric stretching; 1384 cm^{-1} is explained by OH deformation, C–O stretching of phenolic OH, CH deformation of CH_2 and CH_3 groups and carboxylate COO^- symmetric stretching); the band at 1236–1250 cm^{-1} is assigned for carboxylic –C–O stretching or –C–O–H deformation (Fukushima *et al.*, 1995; Stevenson, 1994). Absorption at 1107 cm^{-1} is attributable to OH deformation or C–O stretching of phenolic and alcoholic OH groups (Senesi *et al.*, 1986). The band at 1035 cm^{-1} is attributed to C–O stretching of polysaccharides (Senesi *et al.*, 1986).

Matsubara and Nakayama (1992) and Shinozuka *et al.* (2002) reported that HA oxidation by permanganic acid potassium ($KMnO_4$), ozone, and hydrogen perox-

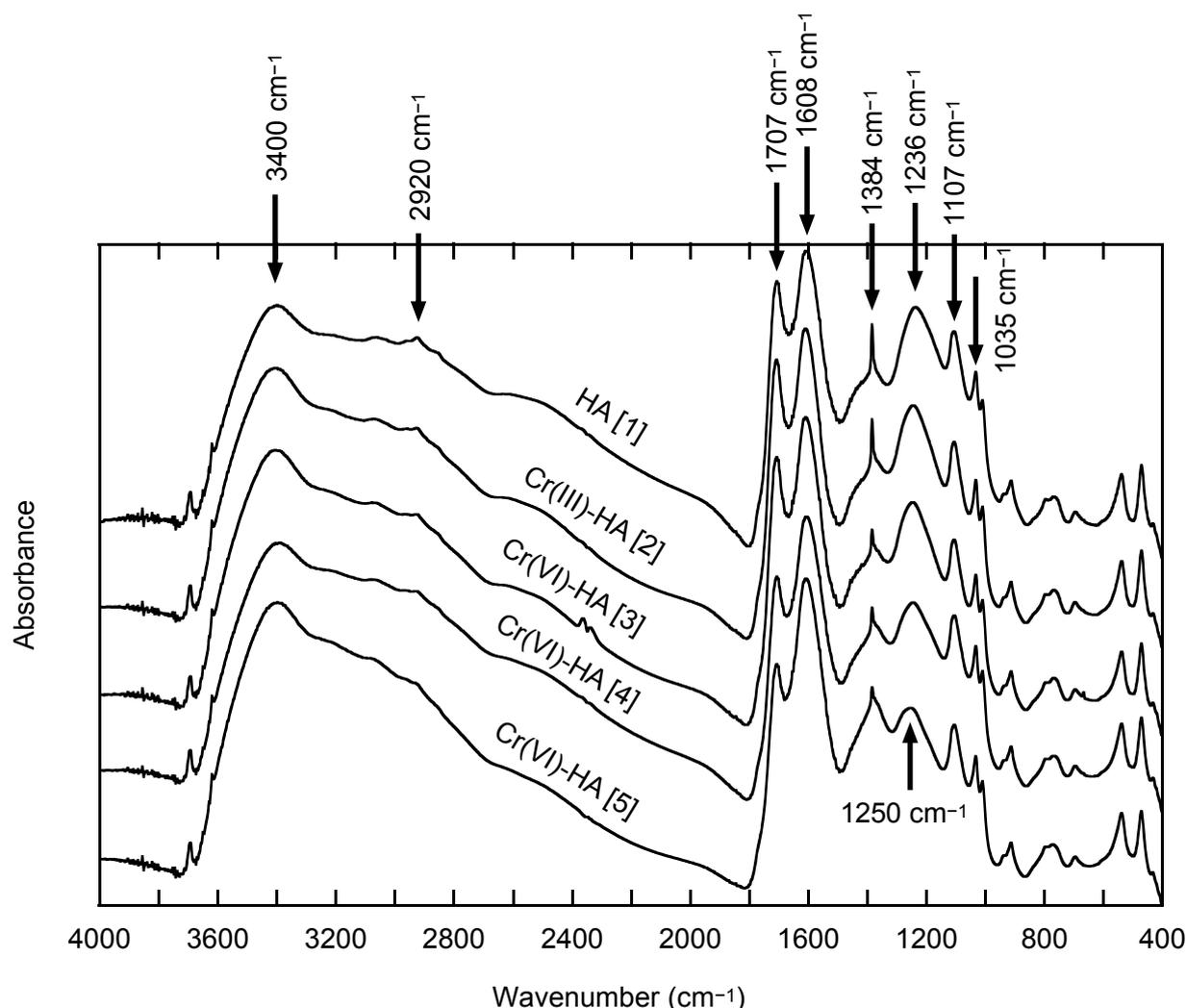


Fig. 1 IR absorption spectra of Wako HA reacted with and without Cr(III/VI). For all spectra, the relative percentage of transmittance is shown against the wavenumber (reciprocal centimeters). Numbers in brackets are sample numbers presented in Table 1. Spectra are shifted upward and downward for clarity.

ide (H_2O_2) gives rise to formation of aldehyde, ketone, and carboxyl species and to dissociations of aliphatic species and C=C bonding of aromatic species. These reactions strengthen the IR bands at 2920 cm^{-1} (aliphatic C–H stretching), 1720 cm^{-1} (ketone and carboxyl species), and 1400 cm^{-1} (OH deformation of phenolic OH) and weaken the IR band at 1600 cm^{-1} (C=C vibrations of aromatic rings) (Shinozuka *et al.*, 2002). Figure 2 portrays the relation of absorption ratios of $1707\text{ cm}^{-1}/1608\text{ cm}^{-1}$, and $1707\text{ cm}^{-1}/3400\text{ cm}^{-1}$ and $1608\text{ cm}^{-1}/3400\text{ cm}^{-1}$ to concentrations of Cr(IV) reduced by HA in experimental solutions. The $1707\text{ cm}^{-1}/1608\text{ cm}^{-1}$ and $1707\text{ cm}^{-1}/3400\text{ cm}^{-1}$ ratios should increase and the $1608\text{ cm}^{-1}/3400\text{ cm}^{-1}$ ratio should decrease concomitantly with increasingly reduced Cr(IV) because the IR band at 3400 cm^{-1} is irrelevant to a reduction–oxidation reaction. Actually, all ratios decrease concomitantly with increasingly reduced Cr(IV) (Fig. 2). The result

is inconsistent with the fact that a considerable amount of Cr(VI) was reduced (Table 1). A likely explanation is that the Cr(VI) oxidized low-molecular-weight HAs thoroughly to H_2O and CO_2 because Cr(VI) ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) is highly oxidative. Alternatively, Cr(VI) concentration might be too low to produce notable changes in the IR spectra of HA.

Figure 1 shows that the IR bands of 3400 cm^{-1} and 1608 cm^{-1} became slightly intense and that the band at 1384 cm^{-1} broadened and increased its intensity with increasing initial Cr(VI) concentrations in experimental solutions. The peak at 1707 cm^{-1} became weak and the band at 1236 cm^{-1} shifted to 1250 cm^{-1} . Its intensity became weaker with increased Cr(VI) concentration. These changes of IR spectra are consistent with the changes caused by HA–Cr(III) complex formation (Fukushima *et al.*, 1995). Fukushima *et al.* (1995) explained that the inner-sphere complex formation of

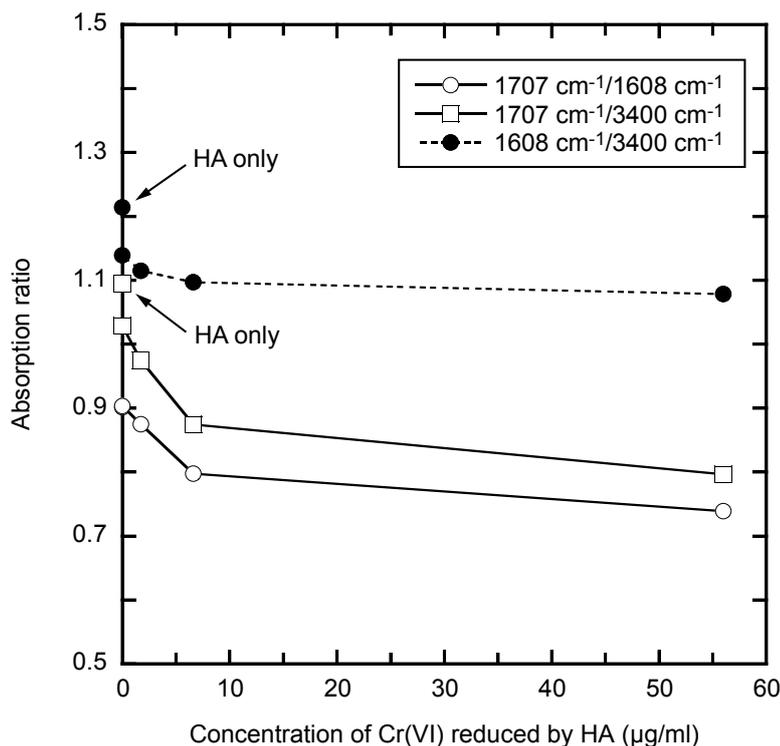


Fig. 2 Relation of IR absorption ratios of $1707\text{ cm}^{-1}/1608\text{ cm}^{-1}$, and $1707\text{ cm}^{-1}/3400\text{ cm}^{-1}$ and $1608\text{ cm}^{-1}/3400\text{ cm}^{-1}$ to concentrations of Cr(IV) reduced by HA in experimental solutions.

Cr(III) and -COO^- strengthens the band at 1608 cm^{-1} and broadens the band at 1384 cm^{-1} ; weakened two peaks at 1707 cm^{-1} and 1230 cm^{-1} are explained by the dissociation of -COOH , resulting in the increase of -COO^- species. In contrast, the increased intensity of IR band at 3400 cm^{-1} might result from precipitation of Cr hydroxide. However, the experimental pH (2.0) was too low for the formation of Cr hydroxide (e.g., Richard and Bourg, 1991). Moreover, Figure 1 shows no intense IR band at 540 cm^{-1} that results from the Cr-O lattice vibration of Cr hydroxide (Amonette and Rai, 1990). Senesi *et al.* (1986) assigned the strong absorption at 3410 cm^{-1} for Cu absorbed on HA samples as outer-sphere complex formation. That inference was supported also by their ESR data. Therefore, the increased intensity of IR band at 3400 cm^{-1} is explained by the presence of hydrated Cr forming an outer-sphere complex with HA. Nevertheless, it is difficult to determine the fraction of two kinds of binding forms using the IR spectra. The problem is discussed in the following section.

3.2 XANES spectra of K-edge Cr(III/VI) reacted with humic acid

Figure 3 portrays Cr K-edge XANES spectra of several chromium compounds, HA reacting with Cr(VI) and Cr(III). The XANES spectra of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ have

a sharp pre-edge peak at 5988 eV and a broad peak around 6030 eV. The main peaks of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were assigned at 6003 eV. The Cr_2O_3 and $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$ are also trivalent Cr compounds. The former has duplicate peaks at 6002 eV and 6006 eV. The latter has a broad peak at 6007 eV, which features differ from those of XANES spectra of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Because XANES spectra are sensitive not only to valence states but also to chemical species, they are useful for fingerprint analysis.

Figure 3 also presents Cr XANES spectra of reactant HA. No sharp pre-edge peak characteristic of Cr(VI) (5988 eV) was found in any HA sample. Moreover, the Cr XANES spectra show no considerable differences with increased amounts of initial Cr(VI) in the experimental solutions. Instead, they resemble XANES spectra of HA reacting with Cr(III). Results suggest that only Cr(III) that had been reduced from Cr(VI) by HA is bound to HA, although unreacted Cr(VI) apparently remained in some experimental solutions after the experiment (Table 1). Moreover, no evidence indicates that Cr XANES spectra differ between the reactant HA of two kinds. Results suggest that types and proportions of functional groups that bind Cr(III) might be similar.

IR spectra suggest that Cr forms the inner-sphere complex with a carboxylate ligand of HA and the

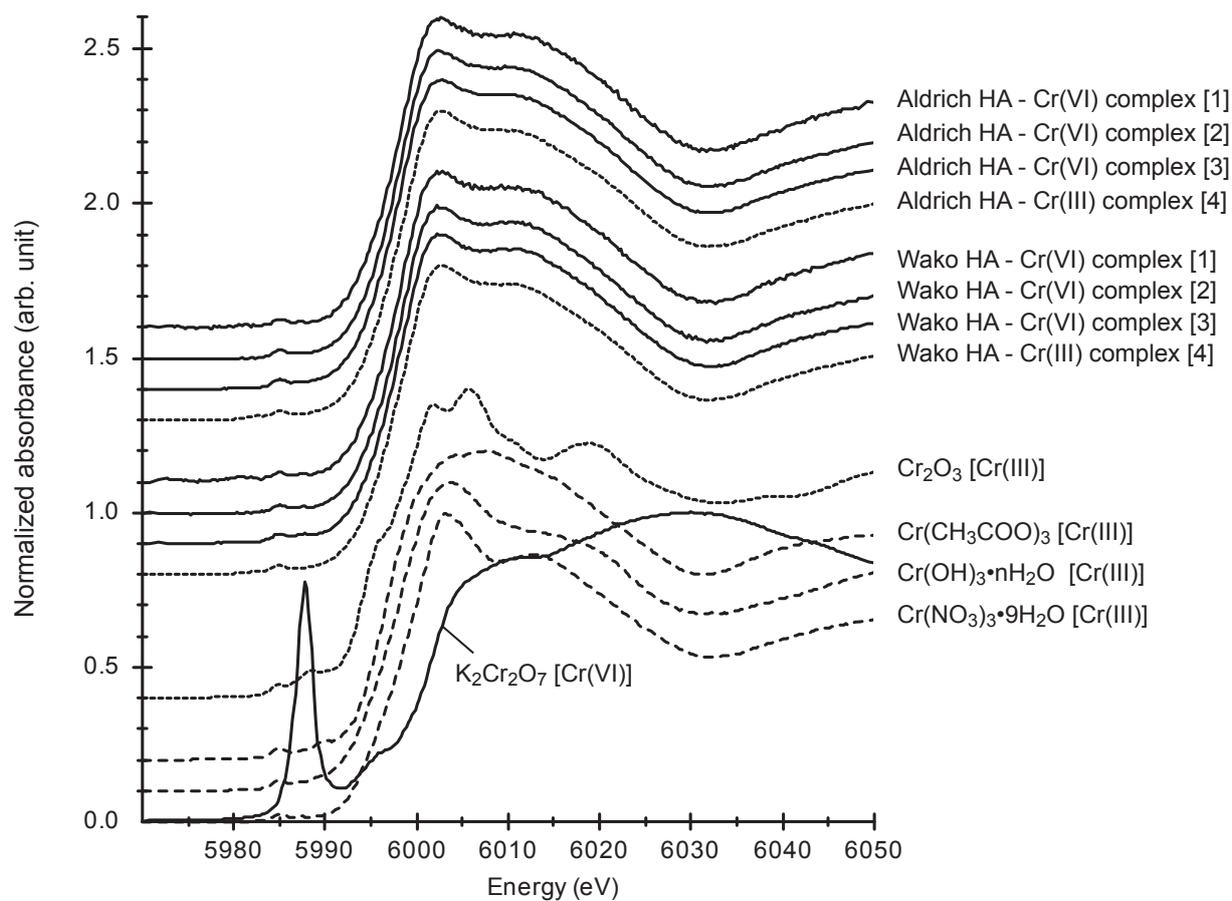


Fig. 3 Cr K-edge XANES spectra of several reference materials, Wako HA and Aldrich HA reacting with Cr(III/VI). Numbers in brackets correspond to the sample numbers presented in Table 1. Spectra are shifted upward and downward for clarity.

outer-sphere complex with HA. The fraction of two kinds binding forms is determined from the linear combination fits using $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ as end members. A standard material, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ has high ion binding property and its XANES spectra is useful as a model of pseudo-outer-sphere complexes of Cr(III) and HA. Chromium acetate is substituted for Cr-carboxylate binding, although HA contains both aromatic and aliphatic carboxylic acids. Figure 4 shows the linear combination fitting results of 0.09 mg/ml Wako and Aldrich HA reacting with 23 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cr(VI), which suggests that the contribution of outer-sphere and inner-sphere complexes is about half-and-half for each HA sample. Similar fitting results were obtained for Wako and Aldrich HA reacting with 2.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cr(VI) and 230 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cr(VI).

Figure 5 shows XANES spectra of Wako HA reacted with Cr(III) at pH = 4, 6, and 8 and $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The main peak shifts slightly to the higher energy side (see small allows in Fig. 5) and the absorbance in the region of 6008–6018 eV becomes weak with the increase of pH. The XANES features of HA reacted with Cr(III) at pH= 8 and $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ resemble one

another. The same result was found in the Aldrich HA experimental system. It is possible that a part of Cr in solid phase exists as $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ because trivalent chromium ion is hydrolyzed even in low pH conditions and precipitates as Cr hydroxide (e.g., Richard and Bourg, 1991). Actually, Kappen *et al.* (2008) reported that $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitates in the reduction process of Cr(VI) in soils at experimental pH of 4–6, although they were not formed in our Cr(VI) reduction experiments at low pH.

The fraction of $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in HA substances can be determined from linear combination fits using HA reacted with 23 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cr(VI) at pH=2 (sample no. 2 in Table 1) and $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as end members. Figure 6 suggests that the concentration of $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in the solid phase increases with increased pH values: 12 % at pH=4, 30 % at pH=6 and 50 % at pH=8. Similar fitting results were obtained for Aldrich HA experimental systems: the percentages of $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in the solid phase were, respectively, 7 % at pH=4, 31% at pH=6 and 46 % at pH=8. These observations are consistent with values reported by Kappen *et al.* (2008). The experimental method we used here should be improved

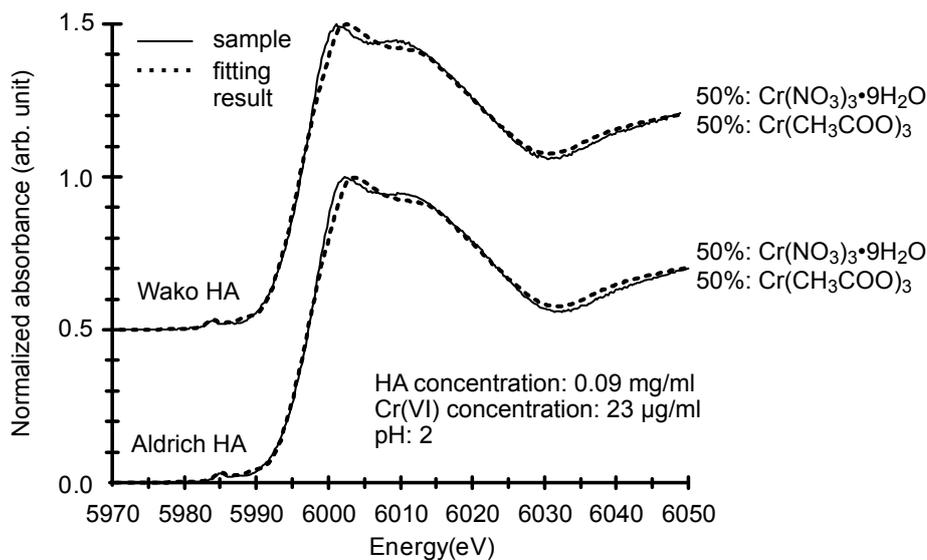


Fig. 4 Linear combination fitting results (dotted lines) of XANES spectra of Wako HA and Aldrich HA reacted with 23 $\mu\text{g/ml}$ Cr(VI) (solid lines) using $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ as endmembers. Proportions of the endmember spectra to the linear combination fit are indicated for each sample. Spectra are shifted upward and downward for clarity.

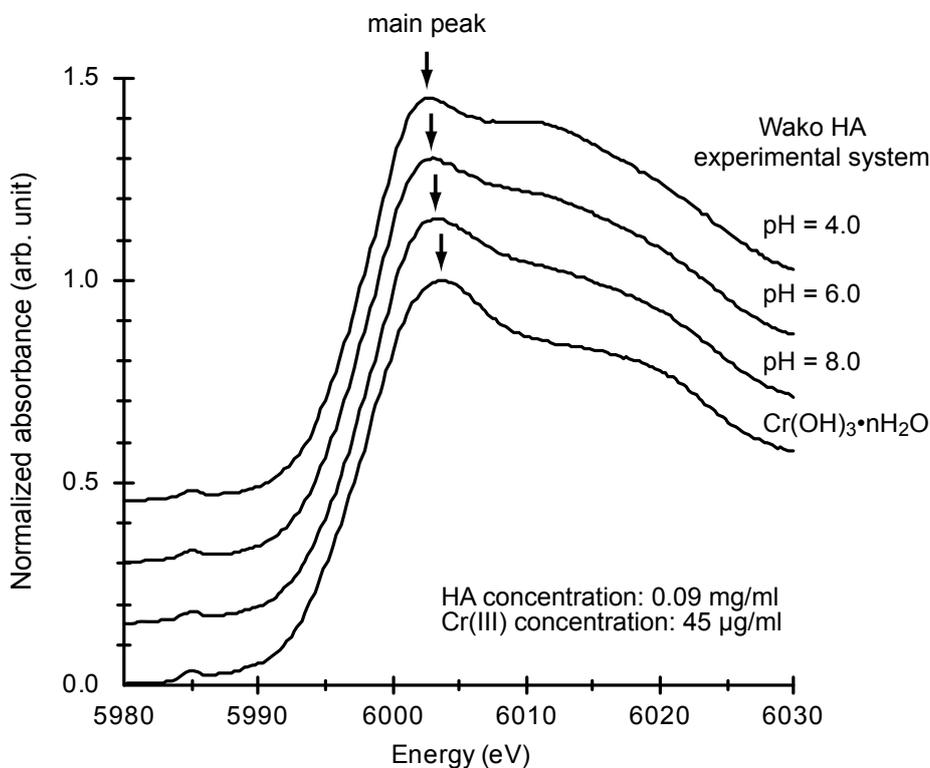


Fig. 5 Comparison of the Cr K-edge XANES spectra of Wako HA reacted with Cr(III) in various pH conditions; the spectra of $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ are included for reference. Spectra are shifted upward and downward for clarity.

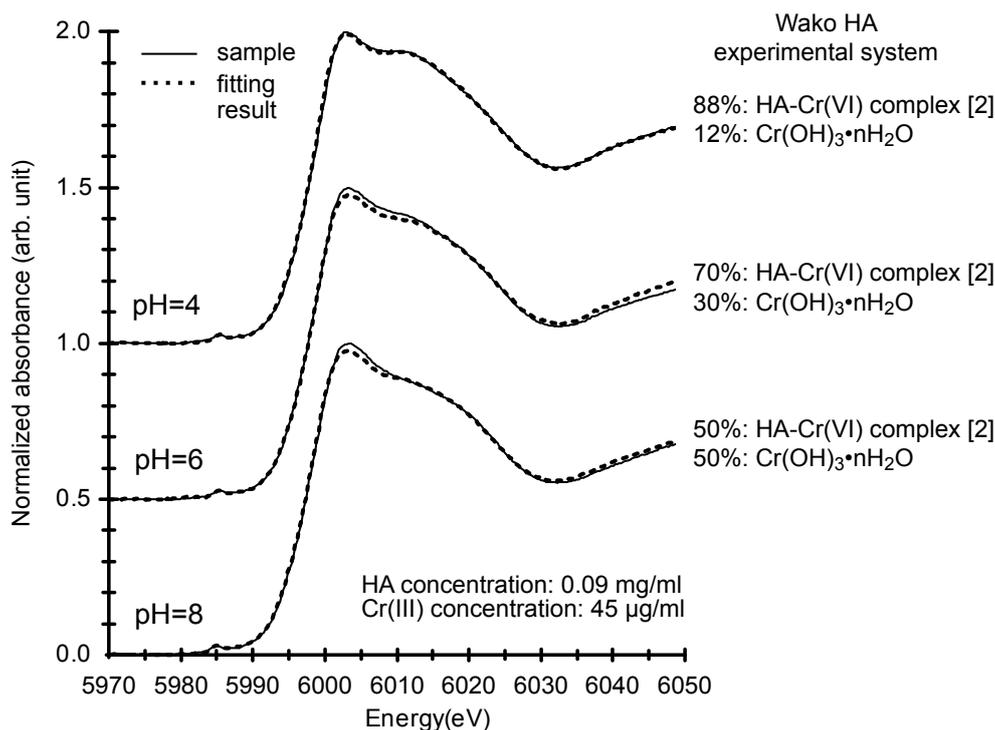


Fig. 6 Linear combination fitting results (dotted lines) of XANES spectra of Wako HA reacted with Cr(III) in various pH conditions (solid lines) using Wako HA reacting with 23 $\mu\text{g/ml}$ Cr(VI) at pH=2 (sample no. 3 in Table 1) and $\text{Cr(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as endmembers. Proportions of the endmember spectra to the linear combination fit are indicated for each sample. Spectra are shifted upward and downward for clarity.

to obtain Cr(III)-HA complex without the associated Cr(OH)_3 precipitate. The reducing pH level (about pH=2) or dilution of Cr concentration is expected to be effective for the purpose.

4. Summary

Properties of humic acid substances and speciation of Cr in the reduction process of Cr(VI) by humic acids were examined, respectively, using IR and XANES spectroscopic methods. Although it was expected that the oxidation process of humic acid by Cr(VI) produce aldehyde, ketone, and carboxyl species, no significant difference was found in IR spectra. XANES spectra revealed that Cr(III) reduced from Cr(VI) binds with HA. The IR spectra of HA reacting with Cr(VI) and Cr(III) suggest the presence of an inner-sphere complex and outer-sphere complex of Cr(III) and HA. The proportions of binding forms of the two types are estimated as one-to-one from XANES spectra. However, with increasing pH, $\text{Cr(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ precipitation associated with HA-Cr complexes is not negligible.

Acknowledgment – The XANES experiments were performed under approval of the Photon Factory Program Advisory Committee (2004G122 and 2006G107).

References

- Amonette, J. E. and Rai D. (1990) Identification of noncrystalline $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3$ by infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 129-136.
- Fukushima, M., Nakayasu, K., Tanaka, S. and Nakamura, H. (1995) Chromium(III) binding abilities of humic acids. *Anal. Chim. Acta* **317**, 195-206.
- Kappen, P., Welter, E., Beck, P. H., McNamara, J. M., Moroney, K. A., Roe, G. M., Read, A. and Pigram, P. J. (2008) Time-resolved XANES speciation studies of chromium on soils during simulated contamination. *Talanta* **75**, 1284-1292.
- Kožuh, N., Štupar, J. and Gorenc, B. (2000) Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 112-119.
- Matsubara, H. and Nakayama, S. (1992) Stability of premethylated aromatic model compounds of constituents of humic substances toward KMnO_4 oxidation. *Water Res.* **26**, 1471-1478.
- Nomura, M. (1998) Design and performance of a multi-element SSD for fluorescent XAFS. *KEK Report* **98**, 1-28.
- Ohashi, K., Hada, T., Ohashi, A. and Imura, H. (2005)

- Direct determination of chromium (III) complexed with humic acid by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Bunseki Kagaku* **54**, 387-390. (in Japanese)
- Richard, F. C. and Bourg, A. C. M. (1991) Aqueous geochemistry of chromium - A review. *Water Res.* **25**, 807-816.
- Senesi, N., Sposito, G. and Martin, J. P. (1986) Copper (II) and iron (III) complexation by soil humic acids: An IR and ESR study. *Sci. Total Environ.* **55**, 351-362.
- Shinozuka, T., Ito, A., Sasaki, O., Yazawa, Y. and Yamaguchi, T. (2002) Preparation of fulvic acid and low-molecular organic acids by oxidation of weathered coal humic acid. *Nippon Kagaku Kaishi* **2002**, 345-350. (in Japanese)
- Stevenson, F. J. (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons Inc, New York, 496 pp.
- Tokunaga, T. K., Wan, J. M., Firestone, M. K., Hazen, T. C., Olson, K. R., Herman, D. J., Sutton, S. R. and Lanzirrotti, A. (2003) In situ reduction of chromium(VI) in heavily contaminated soils through organic carbon amendment. *J. Environ. Qual.* **32**, 1641-1649.
- Tsuno, H., Ohta, A., Kagi, H., Imai, N., Tao, H. and Nomura, M. (2006) Speciation of chromium in artificially contaminated soil reference material GSJ JSO-2 using XANES and chemical extraction methods. *Geostand. Geoanal. Res.* **30**, 55-62.
- Wittbrodt, P. R. and Palmer, C. D. (1995) Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 255-263.
- Wittbrodt, P. R. and Palmer, C. D. (1996) Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2470-2477.
- Wittbrodt, P. R. and Palmer, C. D. (1997) Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. *Eur. J. Soil Sci.* **48**, 151-162.

Received May 19, 2011

Accepted October 26, 2011

六価クロムおよび三価クロムと反応したフミン酸に対する IR および XANES 分光学的研究

太田充恒・鍵 裕之・津野 宏・野村昌治・岡井貴司・柳澤教雄

要 旨

土壌中の腐植物質による六価クロムの還元反応をよりよく理解するために、フミン酸を六価及び三価クロムと反応させ、それらを赤外分光法および X 線吸収端近傍構造 (XANES) を用いて特性解析を行った。六価クロムによって酸化されることで、腐植酸中のアルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基が増加することが期待される。しかし、これらの官能基に該当する赤外吸収スペクトルバンドに有意な強度の増加は認められなかった。六価クロムによって酸化された腐植酸の赤外吸収スペクトルは、三価クロムと反応させた腐植酸のスペクトルに類似していた。つまり、今回の実験条件下では、酸化還元反応の前でクロムの結合に関与する官能基の種類または量に大きな変化がない事を示している。六価・三価クロムと反応させた腐植酸の赤外吸収スペクトルには、 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,608\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,384\text{ cm}^{-1}$ の吸収強度が増加し、 $1,707\text{ cm}^{-1}$ や $1,236\text{--}1,250\text{ cm}^{-1}$ の吸収強度が減少する傾向が認められた。これらの特徴から、クロムは2つの異なる結合形態を持っていると考えられる。すなわち、水和したクロムが腐植酸に外圏錯体として結合しているものと、腐植酸のカルボキシル基と内圏錯体として存在しているものである。

次に、クロムの K 吸収端 XANES スペクトルを測定したところ、六価から三価に還元されたクロムが腐植酸と結合することが明らかになった。実験溶液中の六価クロム濃度の変化の違いによる XANES スペクトルの変化は認められなかった。これらの結果は赤外スペクトルの特徴と一致する。赤外スペクトルによって示唆された2種類の結合形態の割合は、XANES スペクトルを用いることで定量的に見積もることができ、水和したクロムイオンが静電的に腐植酸に吸着した割合が50%、腐植酸中のカルボキシル基と結合したクロムの割合が50%であった。しかし、実験溶液中の pH が高くなるにつれ、一部のクロムが水酸化物として沈殿することも明らかになった。そのため、水酸化クロムの沈殿を避けるためには、pH をより低くする、クロムの濃度を下げるなど注意が必要である。

環境ガンマ放射線測定用井戸型ゲルマニウム検出器の特性と 原発事故によるバックグラウンド汚染 —地質調査総合センターに設置されたシステムを例に—

金井 豊^{1,*}・齋藤文紀¹

Yutaka Kanai and Yoshiki Saito (2011) Characterization of environmental gamma-ray measurement system with a well-type Ge detector and the contamination in background spectra by nuclear power plant accident – a case study in the Geological Survey of Japan –. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 62 (9/10), p. 357-369, 14 figs, 1 table.

Abstract: A renewed low-level gamma-ray measurement system was developed and its characterization was studied. The cryostat of J-type that means the Ge detector is sideways arranged in parallel with the liquid nitrogen Dewar bottle, was effective for the decrease of the background counts. Moreover, the oxygen-free copper with few impurities contributes to the decrease in continuous and peak background counts. It is also effective for removing interference of the indoor radon and thoron to reduce the space of the Pb shield room.

The influence of the geometry of the detector and the sample is estimated to be about 1% change of peak strength with 1mm change of height in the sample container. Therefore, it is necessary to correct the peak intensity by the height in the unit of mm or to prepare the samples with the same height accurately.

Although the experiment using a point source and the model calculation considering the geometry of the well-type detector showed a similar tendency in relation to the detection efficiency, they didn't show the actual change in counting rate. It turned out that the influence factor of the self-absorption caused by the sample thickness on the detection efficiency is much larger.

In this system, the detection limit of Pb-210 is low because it is not detected on the background, and an excellent measurement is possible in Pb-210 measurements of the sediments. However, a little contamination of Cs-137 remains after the nuclear power plant accident, and it is important to check it in the calculation of the sedimentation age by Cs-137.

Keywords: environmental gamma-ray measurement system, well-type Ge detector, detection efficiency, contamination of detector, nuclear power plant accident, Geological Survey of Japan

要 旨

地質調査総合センターにおいて低レベル測定を目指した新たなガンマ線測定システムを立ち上げ、更新機器と従来の機器の特性の違いを種々検討し、以下のことを明らかにした。

デュワー瓶と検出器との配置はJ型のクライオスタットとし、不純物の少ない無酸素銅などを検出器素材に使用し、さらに測定室空間を小さくすることなどは、バックグラウンドの低減に有効であった。

検出器と試料とのジオメトリーの関係は、試料容器において1 mmの高さ変化に伴い、最大でも約1%程度のピーク強度の変動が見られ、試料高さ補正をmm単位で行うか、高さをそろえる必要がある。点線源を用いた実

験や井戸内の点線源位置だけを考慮したモデル計算では、実際の計数率の変化を表すことはできず、試料自体が厚みを持つことによって生じる自己吸収による検出効率の影響因子の方がはるかに大きいことが判明した。

本システムにおいては、バックグラウンドにPb-210が検出されないため定量下限が低く、低濃度の堆積物中のPb-210測定において良好な測定が可能である。しかし、原発事故によって生じた検出器汚染は、繰り返し洗浄によって低減したものの、Cs-137の汚染に関しては堆積年代算出の利用において注意が必要である。

1. はじめに

岩石や堆積物中のウランやトリウム等、環境中の極微

¹ 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Institute of Geology and Geoinformation)

* Corresponding author: Y.KANAI, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. E-mail: y.kanai@aist.go.jp

量の放射性核種から放出される極低レベルの放射線を計測するためには、宇宙線や大地・建造物・測定機材などからのバックグラウンド放射線が相対的に大きいために、そのままではこれらのバックグラウンドに隠れてしまい、本来の情報が得られない。このため、低レベルの放射線計測においては、バックグラウンド低減化のための特別な工夫と対処がなされている。一般に低レベル放射線測定の際として FOM (Figure of Merit) というものがあり、それは信号 (S) とバックグラウンド (B) との関係式

$$FOM = S^2 / B$$

で与えられる (小村, 2006a)。すなわち、信号が大きくバックグラウンドが低いことが重要で、このため試料量を大きくしたり成分を濃縮したものを高検出効率の検出器で計測して信号強度を高め、また遮蔽体を利用してバックグラウンド低減化を図るなど、様々な工夫がなされている。測定条件の最適化においては、これらが常に検討項目の一つとなっている。しかし、FOM を大きくするために測定器周辺の構造材質を選択し、測定環境を整えることは必要であるが、それらの設定条件を十分に満たすということは極めて困難で、通常は標準的な装置に対して設置場所や予算等の関係で限定された中で検討せざるを得ない。

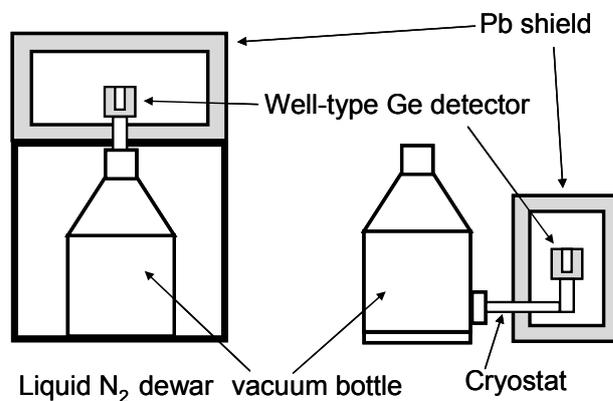
放射線には、アルファ線 (α 線)、ベータ線 (β 線)、ガンマ線 (γ 線)、中性子線等があるが、本研究においては環境中のガンマ線に焦点を当てる。その理由は、地質調査総合センターにおいては、湖沼・海洋などの堆積環境解明の一環としてこれまで底質の堆積速度を鉛-210 法によって算出してきており、それには井戸型ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ放射線測定システムを用いてきたからである (例えば、金井・池原, 1995; 金井ほか, 1995; 1997; 1998a, b; 2000; 2002; 金井・井内, 2004)。今回、ガンマ線計測のための放射線検出器を更新して、低レベル測定を目指した新たな測定システムを立ち上げた。測定においては検出器の特性が重要であるが、本研究で使用されている井戸型検出器の特性に関する研究は僅かしか無く (静間ほか, 1989; 1991; 金井, 1993)、詳細な報告がほとんどなされていない。そこで、本報では地質調査総合センターにおける更新機器を一例にして、その特性ならびに従来の機器との違いを検討した結果について報告する。

また、折しも 2011 年 3 月 11 日の東日本大震災及び直後の津波による東京電力 (株) 福島第一原子力発電所の原子炉事故によって、大量の人工放射性物質が環境中に放出された (例えば、TEPCO, 2011; 原子力災害対策本部, 2011; IAEA, 2011)。その総放出量は莫大で、ヨウ素-131 (I-131) が約 1.6×10^{17} Bq、セシウム-137 (Cs-137) が約 1.5×10^{16} Bq と推定されている (内閣官房内閣広報室, 2011)。その結果、本システムにおいて

もそれによる検出器の汚染が観測されたので、その結果についても報告する。

2. 実験装置

従来のガンマ線検出システムは、(1) 米国 ORTEC 社製井戸型半導体検出器 (GLW-140230-S) と鉛直型のクライオスタットで、遮蔽体 (鉛 100 mm・カドミウム 1.5 mm・無酸素銅 6 mm・アクリル 5 mm・鉛 50 mm・無酸素銅 5 mm) を縦型に配置をしたシステム、(2) 米国 ORTEC 社製井戸型半導体検出器 (GWL-120230-S) と J 型のクライオスタットで、遮蔽体 (鉛 115 mm・鉄 48 mm・カドミウム 2 mm・無酸素銅 20 mm・アクリル 5 mm) をデュアー瓶の横に並列に配置したシステムであった (金井ほか, 1995; 1997)。検出器と遮蔽体の配置の概要を第 1 図に示した。システム (1) は、建屋の 3 階にある 24 時間空調のある電磁シールドされた部屋に設置され、システム (2) は建屋の 1 階にある通常の昼間のみ空調される部屋 (現在は連続空調中) に設置されていた。本研究では (2) のシステムを更新しており、それは (3) 米国 ORTEC 社製井戸型半導体検出器 (GWL-120-16-LB-AWT-HJ-S) と J 型のクライオスタットの組み合わせで、遮蔽体とその配置はシステム (2) と同じである。両者の違いの一つは、信号を処理するプリアンプをクライオスタットの検出器部分から離して外付けとした (-HJ のオプション) ことにある。当然のことながら、検出器のあるエンドキャップとクライオスタット部分に使用されるアルミニウム、ステンレス、無酸素銅などは、可能な範囲でウラン・トリウム・RI などの混入の少ない極低バックグラウンド仕様の材質を使用するようにしている (-LB-AWT のオプション)。また、検出器の井戸の大きさは、これまでの試料容器 (ナルゲン社製 10 ml 遠沈管 3119-0010, PPCO) を考慮して内径 16 mm、深さ 40 mm としている。



第 1 図 井戸型検出器と遮蔽体との関係を示す概念図。

Fig.1 Outline of cryostat of well-type Ge detector and lead shield.

検出器の検出効率は主に Ge 結晶の大きさに依存するが、今回のシステムの検出器は前回と同様で、結晶の大きさは 120 ml, 相対効率が 20 % 以上の特性を有している。

3. 測定試料

実試料の定量測定においては、濃度既知の標準物質との比較で定量を行っており、標準物質が重要である。ウラン系列核種の定量用には NBL (New Brunswick Laboratory) の counter calibration sample を珪砂で希釈し、あわせて地質試料における自己吸収を想定して酸化第二鉄試薬 (和光純薬特級) を 5 %Fe₂O₃ になるように混合し、0.005 %U (50 ppmU), 0.05 %U (500 ppmU) などの濃度に調製した。トリウム系列核種の定量用には、NBL analyzed sample No.82 Th ore (Th 0.02 %, U 0.0008 %) を使用した。堆積速度算出用にはセシウム-137 (Cs-137) も使用するので、NBS (National Bureau of Standards) 製の湖底堆積物 4354 (使用時の Cs-137 濃度: 3.35x10⁻² Bq/g) 及び河川堆積物 4350B (使用時の Cs-137 濃度: 1.48x10⁻² Bq/g) を使用した。同時測定するカリウムには、塩化カリウム試薬 (和光純薬特級) を用いた。これらは、試料測定に使用する 10 ml 容量のナルゲン社製遠沈管 (3119-0010, PPCO) に一定量 (例えば、1 g, 3 g, 5 g, 7 g, 9 g, 12 g, 15 g など) 採取し、キャップで封入して、ウラン系列核種では約 1 ヶ月かけて放射平衡に達してから放射線測定を行った。

点線源を用いた実験では、Na-22 (Amersham International Ltd. 社 プラスチック密閉線源: 使用時は約 318 Bq) を試験管状の遠沈管につるし、点線源の高さを変えながら放射線の測定を行った。

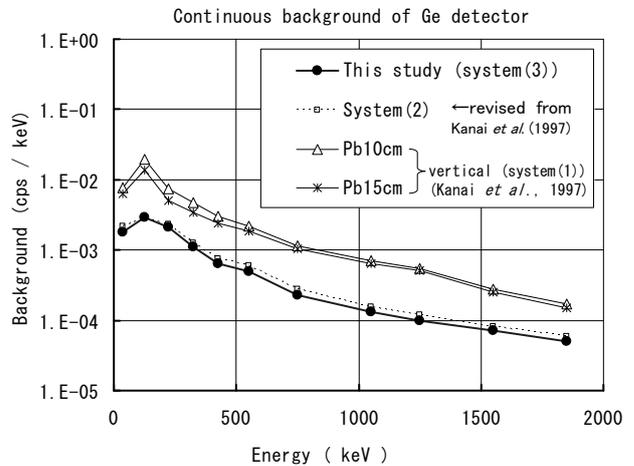
4. 結果と考察

4.1 バックグラウンドの変化

今回のシステムでは、遮蔽体そのものは更新前の (2) のシステムと同じなので、バックグラウンドの変化は、更新した検出器固有のバックグラウンド特性そのものである。第 2 図に、これまでのシステム (1) 及び (2) と本研究のシステム (3) での、ガンマ線スペクトルの連続部分における 25-50 keV, 100-150 keV, 200-250 keV, 300-350 keV, 400-450 keV, 500-600 keV, 700-800 keV, 1000-1100 keV, 1200-1300 keV, 1500-1600 keV, 1800-1900 keV の平均バックグラウンド計数率の変化を示した。連続部分は、入射ガンマ線による結晶内のコンプトン散乱によって生じており、バックグラウンドのガンマ線量の他にも検出器の結晶の有感部容積にも依存している。金井ほか (1997) でも報告しているが、(1) の鉛直型で遮蔽鉛の厚を 10 cm, 15 cm としたものと比べ、J 型に配置したもの (システム (2) 及び (3)) では、連続バックグラウンドの大幅な低下が認められている。

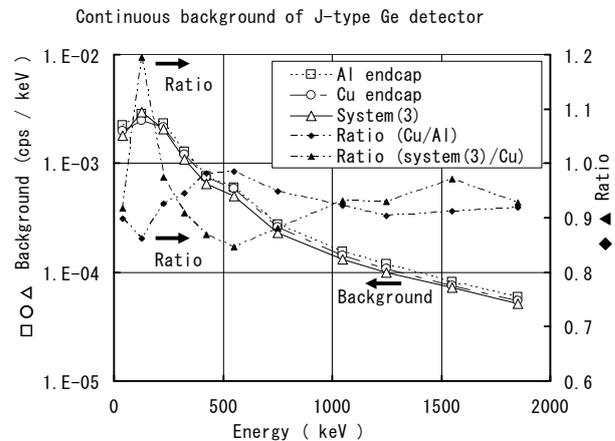
金井ほか (1997) の第 4 図で示したシステム (2) のバックグラウンド値は、計算ミスにより 1/2 の大きさとなっていたのをここに訂正し、再度第 2 図に掲載する。更新システム (3) では、遮蔽体がシステム (2) と同じなので、バックグラウンドもシステム (2) とほぼ同じであるが、詳細に見ると幾分低い傾向にある。この僅かな変化は、更新した検出器固有の特性と推定される。

また、システム (2) においては、検出器のエンドキャップの材質をアルミニウムから無酸素銅に交換した時期があったが、その詳細結果はこれまで報告がなかった。そこで、エンドキャップの材質によるバックグラウンドの比較を第 3 図に示したが、無酸素銅への交換で連続バックグラウンド値はアルミニウムの時の比で 0.86-0.99



第 2 図 各種放射線測定システムにおける連続バックグラウンド計数率の変化。

Fig.2 Continuous background count rate of various radiation measuring systems.



第 3 図 Ge 検出器エンドキャップの材質 (Al, Cu) の違いによるバックグラウンド計数率。

Fig.3 Background count rate of Ge detectors using Al and Cu endcaps.

に低下した。また、バックグラウンドピークもかなり減少して検出限界以下となったものも多く、第1表に示されるようにアルミニウムの時に有意のピークを示したウラン系列のPb-210, Pb-214, Bi-214, トリウム系列のPb-212, 及びK-40は、無酸素銅の使用によりPb-214とK-40のみに減少し、強度も低下した。この結果から、

不純物の少ない無酸素銅を材質とすることで、バックグラウンドが低減できることが判明した。

システム(3)の更新したGe検出器のエンドキャップでは、井戸の部分は高純度アルミニウムで、外壁も高純度アルミニウムを使用している。このため、ウラン系列のPb-214, Bi-214のピークは検出されたが、K-40のピークは検出されなかった。また、システム(2)と比べ幾分バックグラウンドが低下傾向にあるが、詳細に見ると、無酸素銅の連続バックグラウンドと比べ、100 keVあたりでは良くなかった。しかし、他のエネルギー領域では0.85-0.97と良好な低下を示した。これは検出器素材の違いや電気ノイズの相違などによるものと考えられる。

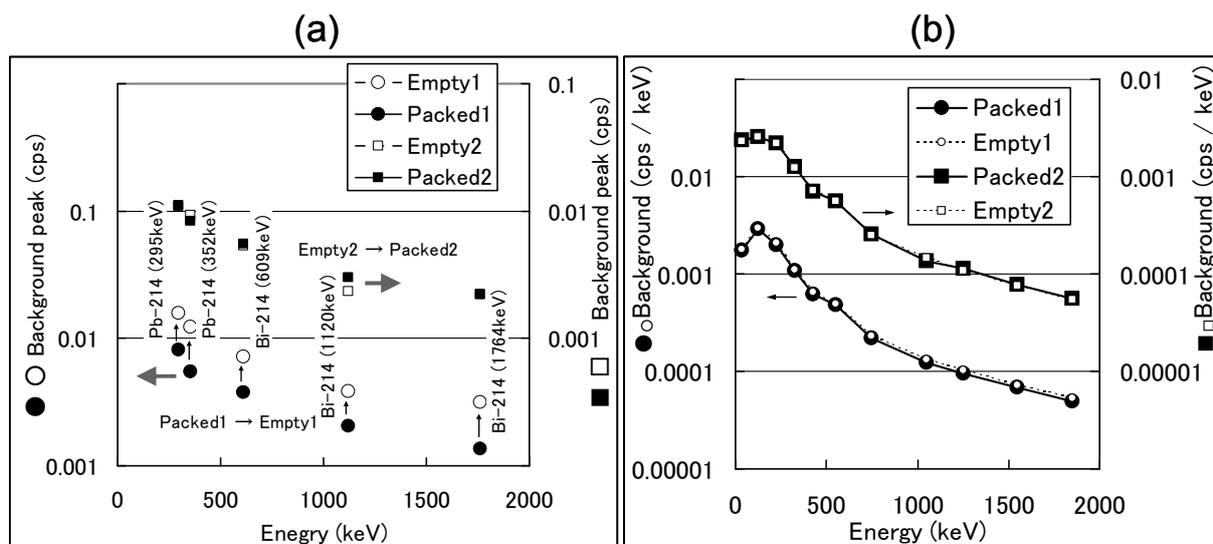
また、空気中のラドン・トリウム起源のバックグラウンドもあるので、これを低減するために、遮蔽体内の空間を小さくする工夫や測定室内を窒素ガス置換する工夫(左合・五十棲, 1987; 高橋ほか, 1989; 静間ほか, 1989)がある。今回のシステム(3)では、遮蔽体内に発泡スチロールを充填材として詰めて検討を行い、その結果を第4図に示した。図の(a)はバックグラウンドピークの変化であり、(b)は連続部分の変化である。

何も入れずに密閉した状態での測定時(empty2)と、その後に充填材を入れて測定した状態(packed2)とでは、大きな相違は認められなかったが、充填材を入れて測定した(packed1)後に充填材を取り出して測定した場合(empty1)には、明らかな増加が認められた。これは、ラドンの半減期が3.8日であることから、数日密閉しておくことで遮蔽体内で減衰してしまうため、長らく密閉した後の影響は小さいが、ドアを開閉することによって外気

第1表 各種エンドキャップにおけるバックグラウンドピーク (GWL-120230-S).

Table 1 Background peaks in various endcaps (GWL-120230-S).

nuclides		endcap :		Al	Cu	Al (this study)
		measurement time(s) :		767666	500738	597033
				BG940527	BG990127	BG091225
energy (keV)						
Pb-210	U	46.5		1.8E-02	< 1.4E-02	< 1.4E-02
Th-234	U	63.29		< 1.6E-02	< 1.4E-02	< 1.3E-02
Ra-226	U	186.18		< 1.9E-02	< 2.2E-02	< 2.0E-02
Pb-212	Th	238.63		2.8E-03	< 1.5E-03	< 1.2E-03
Pb-214	U	295.22		5.2E-03	4.7E-03	1.1E-02
Ac-228	Th	338.7		< 3.5E-03	< 4.2E-03	< 3.6E-03
Pb-214	U	351.99		6.4E-03	2.8E-03	9.3E-03
Tl-208	Th	583.14		< 1.1E-03	< 9.5E-04	< 8.0E-04
Bi-214	U	609.31		4.0E-03	< 9.9E-04	5.3E-03
Cs-137	Cs	661.64		< 2.6E-04	< 3.4E-04	< 2.4E-04
Bi-212	Th	727.27		< 3.2E-03	< 3.9E-03	< 3.3E-03
Tl-208	Th	860.37		< 4.2E-03	< 4.8E-03	< 4.2E-03
Ac-228	Th	911.2		< 6.4E-04	< 7.5E-04	< 6.7E-04
Ac-228	Th	968.8		< 1.0E-03	< 1.3E-03	< 1.0E-03
Bi-214	U	1120.29		2.1E-03	< 1.8E-03	2.4E-03
K-40	K	1460.75		3.7E-03	1.7E-03	< 1.3E-03
Bi-214	U	1764.5		2.1E-03	< 1.4E-03	2.2E-03



第4図 充填材の有無によるバックグラウンド計数率の変化。

(a) ピーク部分 (b) 連続部分

Fig.4 Change of background count rate by packing materials in a shield.

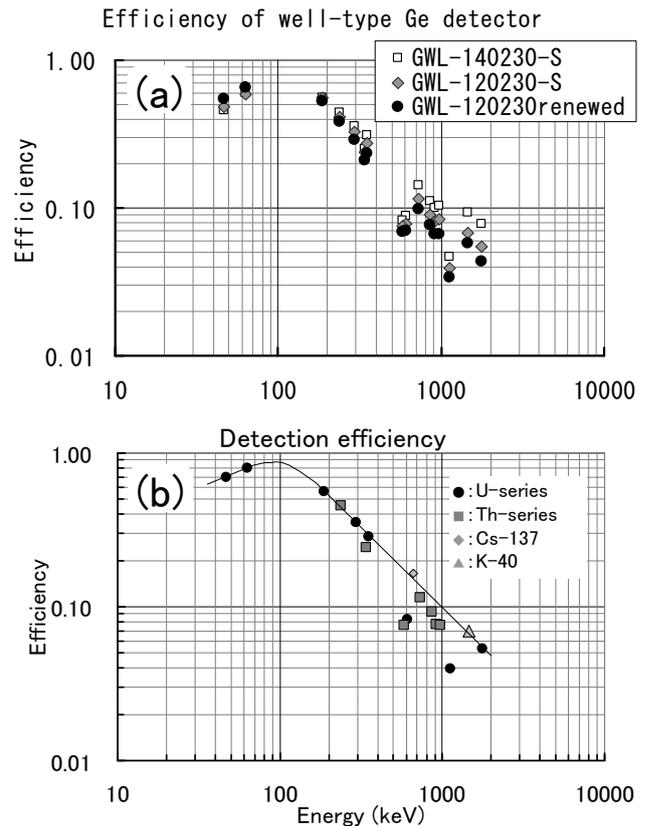
(a) peak counts (b) continuous counts

が遮蔽体内に入り、ラドンの影響が出たものと考えられる。図の(b)で示したピークを含んで計算される連続バックグラウンド部分でも packed1 と empty1 とで差が認められた。これらのことから、空気中でのラドン及びその娘核種などが遮蔽体内に入り込み、バックグラウンドを高めている可能性が示された。後で記述するように、遮蔽体の壁面や発泡スチロールにラドンなどからの娘核種が吸着している可能性もあるので最善とは一概には言えないが、試料の出し入れに伴う遮蔽体内の空気の入れ換え量を減らしてバックグラウンドを低減化、かつ、測定開始までの待ち時間を減らして測定の迅速化をするためには、遮蔽体内を非放射性物質等を用いて不要な空間を減容することは、有効策の一つと考えられる。

4.2 検出効率

放射線の絶対測定においては、検出器のピーク効率が不可欠であり、同軸型検出器などではピーク効率を求める種々の方法が検討され、求められている(武田ほか, 1979; 中村ほか, 1983; 水本ほか, 1987; 高野, 1987; 文科省, 1992; セイコー・イーザーアンドジー, 2009)。金井ほか(1995; 1997)では、井戸型 Ge 半導体検出器の効率の比較にウランの標準試料 5g を測定したスペクトルを使用し、本来の 500 ppmU=6.22 Bq/g との比較で検出効率を算出していた。すなわち、この場合には、試料厚みの効果を含んだ検出効率であり、5 g の試料高さ 24 mm における検出効率として報告した。今回は、新システムの検出効率のエネルギー依存性を第 5 図 (a) にまとめて比較すると同時に、試料量を 0 g に外挿して井戸の底に面線源を置いたと仮定した絶対検出効率を第 5 図 (b) に示した。Bi-214 の 609 keV や 1,120 keV の検出効率が効率曲線から外れて低い値となっているが、これはガンマ線のサム効果によるものである(小村, 2006b)。サムピークというのは、検出器に同時に入射するために合算したエネルギーの放射線が検出されるピークを言い、井戸型のように検出効率が高いとサムピークが生じやすい(文科省, 1992)。

高エネルギー領域(例えば, 1.33 MeV)では、検出器の結晶が大きく相対効率の高い GWL-140230 (結晶容量: 140 cc) が最も検出効率が高く、今回更新した結晶の大きさ 120 cc の GWL-120230 が一番低かった。しかし、低エネルギー側領域では逆に一番高くなっていた。Ge 検出器の相対効率は、Co-60 の 1.33 MeV における 3 インチφ×3 インチ NaI 検出器と比較した相対的な効率を言い、検出器の有感部容積が大きいほど多重相互作用による光電ピーク検出に有利となるため、高効率で、かつ高エネルギー領域における効率のエネルギー依存性の傾きが小さいことが示されている。更新検出器が低エネルギー領域で幾分効率が高くなっている理由としては、エンドキャップの材質が銅に比べて透過性の良



第 5 図 各種井戸型 Ge 検出器の検出効率。
(a) システム(1)-(3)における検出効率 (24 mm の試料高を想定)
(b) 更新したシステム(3)で、面線源を仮定した絶対検出効率

Fig.5 Detection efficiencies of well-type Ge Detectors.
(a) system (1)-(3) (assuming sample height as 24 mm)
(b) system (3) (absolute efficiency assuming a plane source)

いアルミニウムを使用しているためと考えられるが、プリアンプが外付けで検出器から離れているために低エネルギーノイズや電子回路のノイズを拾う割合が減ることも関係するかも知れない。堆積物からの放射線測定により堆積速度を算出する場合には、主として Pb-210 (46.5 keV), Pb-214 (352 keV), Cs-137 (661.6 keV) からのガンマ線を利用するが、本放射線測定システムで低エネルギーの Pb-210 (46.5 keV) の検出効率が高いことは、測定に有利である。

4.3 試料高さの効果

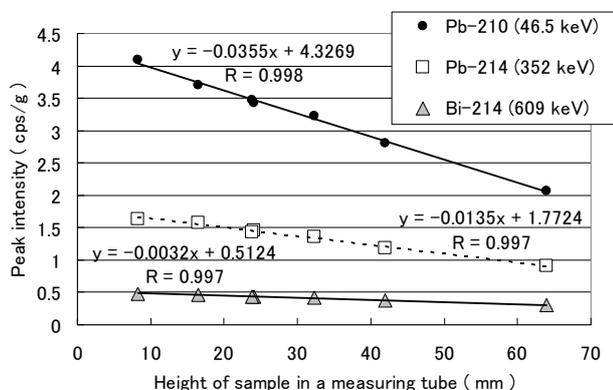
実試料では試料量変動することもあり、測定容器内の試料高さが異なると幾何学的な配置や試料厚みの効果などが働いて検出効率に変化するため、定量するためにはその補正を必要とする。これらの補正法は多種多様であり、確かさ、容易さ、汎用性などに関して課題も多く、

井戸型でなく同軸型の検出器に関してさまざまな検討がなされている(例えば, 文科省, 1992; Noguchi and Sato, 1999; 野口ほか, 2000; 2001). そこで, 本研究で使用する井戸型検出器において, 比較的簡便でかつ実用的な方法として, 実際の容器における試料高ささと計数率の変化を検討し, その関係式から補正することを試みた.

同一ウラン濃度であれば放射線強度は一定 (500 ppmU=6.22 Bq/g) であるが, 同一ウラン濃度でも測定容器に封入する試料量を変化させると単位重量あたりの計数率 (cps/g) は変化するので, 試料量を 1 g から 15 g まで変化させて計測し, 試料 1 g あたりの計数率を求めた. 試料容器の底からの試料上面までの高ささと各ピークの計数率 (cps/g) の関係を, ウラン系列の Pb-210 (46.5 keV), Pb-214 (352 keV), Bi-214 (609 keV) を例にして第 6 図に示した. 相関係数はいずれも 0.997 以上であり, 一次関数近似が可能である. また, この傾きはピークに依存し, かつ, 濃度にも依存して変化するが, ある高さを基準とした相対的な傾きは, 濃度に依存しない値となる. そこで, 約 5 g の試料を想定してその試料高さ 24 mm を基準として, それが 1 mm 増えたときの試料 1 g あたりの相対的な強度変化の割合を求め, 第 7 図に核種毎に示した. 核種によって変化の程度は異なるが 1 mm の高さ変化に伴い, 最大でも約 1 % 程度のピーク強度の変動が見られることが分かる. このため, 実試料の測定においては, 試料高さの補正を mm 単位で行うか, 高さを正確に揃える必要がある (金井, 1993).

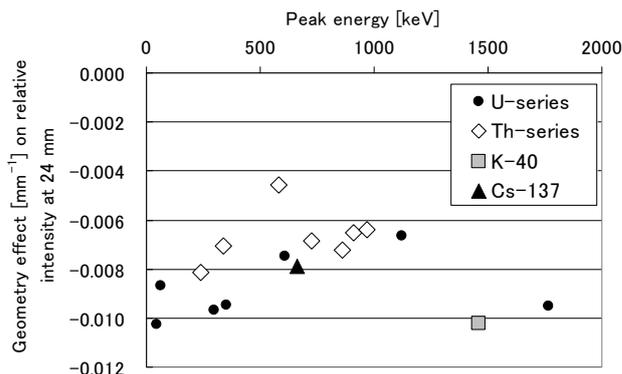
4.4 点線源における試料位置と効率の関係

ガンマ線検出器の中でも, 同軸型の Ge 検出器については検出効率を求める手法がいくつか報告があり定式化もされているが (例えば, 文科省マニュアル (文科省, 1992) やメーカーによる解析ソフト (セイコー・イーザー



第 6 図 試料高さによる単位重量あたりの計数率の変化 (500 ppm U).

Fig.6 Changes of counting rate per unit weight with sample height using standard samples (500 ppm U).



第 7 図 試料高さによる計数率の相対変化率. 24 mm を基準として, それから 1mm 高さが変化したとき, 単位重量あたりの計数率の相対的な変化率を示す.

Fig.7 Relative change of counting rate per unit weight with sample height (normalized at 24 mm height).

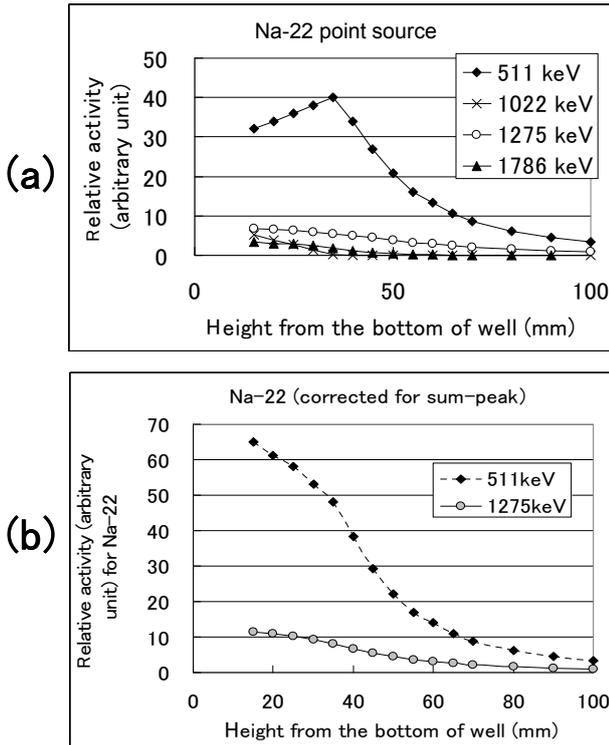
アンドジー, 2009)), 井戸型 Ge 検出器の検出効率に関する詳細な検討はほとんどなく (静間ほか, 1991), 試料の形状に関する検討はなされていない. そこで, 点線源 (Na-22) を用いて井戸内の高さ位置と検出効率との関係を検討し, その結果を第 8 図 (a) に示した.

Na-22 は陽電子壊変 (β^+ 壊変) する核種で, 放出する γ 線は 1,275 keV と β^+ 壊変に伴う 511 keV の消滅 γ 線である. しかし, 実際に観測される γ 線には, これら他に 1,022 keV と 1,786 keV のエネルギーの γ 線がある. これらはそれぞれ 511+511, 1,275+511 のサムピークである. サムピークを補正して効率を求める方法には複雑な計算がありプログラム化もされているが (文科省, 1992; セイコー・イーザーアンドジー, 2009), 井戸型検出器に適用できるものはない (小村, 2006b). ここでは簡単のため, サムピークを元の γ 線に分割して考え, 511 keV, 1,022 keV, 1,275 keV, 1,786 keV でのそれぞれの検出効率を第 5 図の関係から補正して, 元の γ 線強度 total の変化を計算した. すなわち, γ 線の強度を [] で, 検出効率補正を行ったものを []* で表すと, 以下のようになる.

$$\text{Total [511]} = [\text{511}] + [\text{1022}]^* \times 2 + [\text{1,786}]^*$$

$$\text{Total [1,275]} = [\text{1,275}] + [\text{1,786}]^*$$

このようにして, 井戸の中に点線源を置いたときの本来の γ 線強度推定値の変化を第 8 図 (b) に示した. この結果から, 井戸の深さの半ば過ぎの 30 mm あたりから急激な低下が観察されることがわかった. 井戸型 Ge 検出器においても線源と検出器との立体配置関係が重要であり, 井戸型では線源をすっぽりと囲むために検出効率が高いとはいえ, 井戸の上部が開いているためにその影響が出ているものと考えられる. また, 点線源が井戸を出てより高い位置になると, 下に凸となる変化を示す.



第8図 Na-22点線源のピーク強度とGe検出器の井戸内の位置の関係。

- (a) 測定されたピーク強度
- (b) サムピークの補正を行ったピーク強度

Fig.8 Relationship between the peak intensity of Na-22 point source and its position in a well.

- (a) observed peak intensity
- (b) peak intensity corrected for sum-peaks

4.5 井戸型検出器のモデル計算

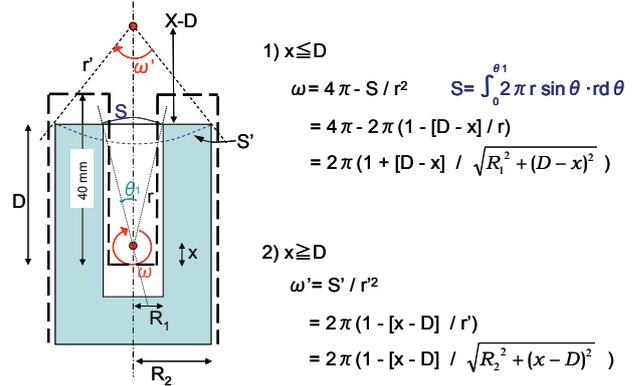
そこで、井戸の上部の立体角の影響を精査するために、第9図に示した井戸型検出器のモデルを考え、井戸の中心軸上に置かれた点線源を検出器の結晶が覆う立体角の変化を計算した。井戸の上部の穴を覆う部分球面積 S をその球の半径 r の二乗で除したものがその穴の立体角になるので、結晶の半径を R_2 、穴の半径を R_1 、井戸の底からの高さを x 、結晶上面までの高さを D とすると、井戸の中に点線源がある場合のGe結晶側の立体角 ω は、

$$\begin{aligned} \omega &= 4\pi - S / r^2 \\ &= 4\pi - 2\pi(1 - [D - x] / r) \\ &= 2\pi(1 + [D - x] / \sqrt{R_1^2 + (D - x)^2}) \end{aligned}$$

同様に、井戸の外ではGe結晶の上面を覆う部分球面積 S' をその球の半径 r' の二乗で除したものが立体角 ω' となるので、

$$\begin{aligned} \omega' &= S' / r'^2 \\ &= 2\pi(1 - [x - D] / r') \\ &= 2\pi(1 - [x - D] / \sqrt{R_2^2 + (x - D)^2}) \end{aligned}$$

となる。検出効率が立体角に比例すると考えると、検出



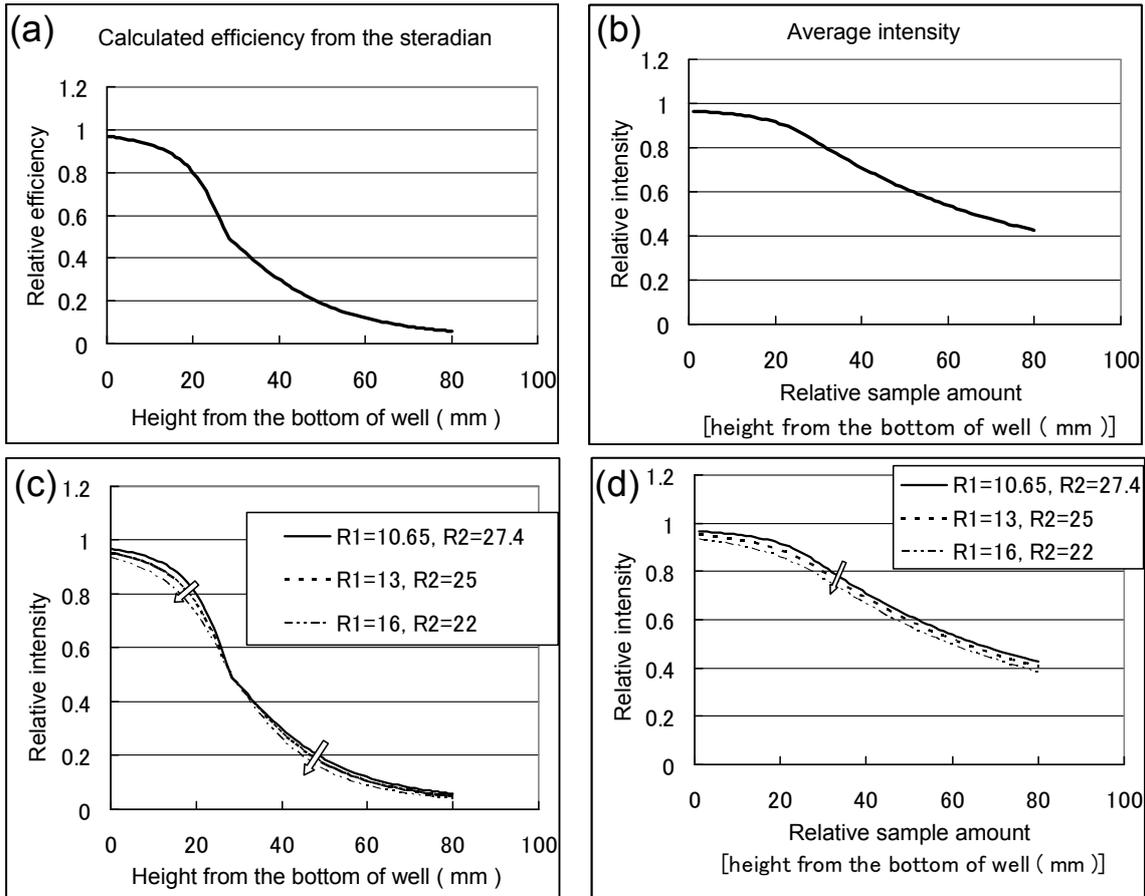
第9図 井戸型検出器における点線源からの放射線検出のモデル。

Fig.9 A model for the detection of radiation from a point source by a well-type Ge detector.

効率は $(\omega / 4\pi)$ となるので、それを実際の検出器の結晶サイズ ($R_1=10.65$ mm, $R_2=27.4$ mm, $D=28$ mm) を用いて計算し、井戸の深さ x に対する変化を示したものが第10図 (a) である。外見上の井戸の深さが40 mmだが、結晶の井戸の深さがその7割であることに注意しなければならない。点線源位置が井戸の底から15 mm前後から急激な低下となっている。第10図 (b) は、実試料の場合を想定して、深さ x まで点線源の積み重ねと考えると積算し、その数で割って全体の効率を平均化したもので、効率の補正係数のようなものである。これは、点線源の場合よりも幾分遅れて、20 mm前後からより大きな減少傾向を示している。

このようにして得られたモデル計算の第10図 (a) と実際の点線源を用いた実験の第8図 (b) とを比べると、その変化の方向は概ね類似している。実際は、有限な大きさの検出器では端の部分放射線が通過してしまうために有感容量が減少し検出割合が低下するので、第10図 (a) の変化はより緩やかな方向になると考えられる (第10図 (c) 参照)。データが異なるので両者の直接比較は困難であるが、結晶の井戸の深さ28 mm位置での値で規格化して比較すると、第11図に示したように井戸の外では両者は近似的に良い一致を見せているが、井戸の中では点線源の検出効率はモデルよりもかなり低下している。これについては、ここで検討したサムピーク以外にも他のサムピークが有るのか、それともここで用いたサムピーク補正法の不具合からか再検討する必要がある、それについては今後の課題である。

実試料に類似させたモデル計算の第10図 (b) 及び有感容量を考慮した第10図 (d) は、標準試料で求められた第6図と比べると、試料の高さに対して直線的な減少とはなっていない。その変化率は14 mmあたりまではその高さ位置で1 mmあたり0.3%以下となっており、



第10図 モデル計算結果.

- (a) 点線源の試料位置とピーク強度の関係
- (b) 点線源を積算して試料高さで平均化したピーク強度の関係
- (c) Ge 結晶の実効部分の大きさを変えた時の、点線源の試料位置とピーク強度の関係
- (d) Ge 結晶の実効部分の大きさを変えた時の、試料高さで平均化したピーク強度の関係

Fig.10 Results of model calculations.

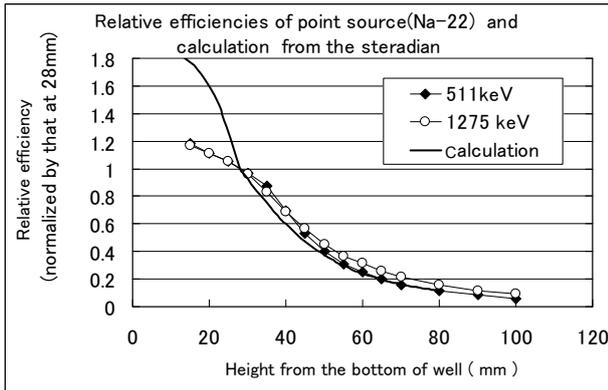
- (a) relationship between the position of point source and peak intensity
- (b) relationship between the height of accumulated point sources and the average of accumulated peak intensities
- (c) relationship between the effective size of Ge crystal and the peak intensity
- (d) relationship between the effective size of Ge crystal and the average of accumulated peak intensities

実試料の1 mmあたりどの高さでも約1%と比べるとかなり小さい。25 mmから40 mmにかけてその高さ位置で1 mmあたり約1%の変化率になるが、その後は1%弱~0.6%に低下している。

更に、40 mm高さの試料での検出効率は、井戸の底の点線源(高さ=0)での値と比べモデルでは30%程度の低下、実試料の効率変化(第6図参照)では約33%の低下と比較的近似しているが、よく利用される24 mm位置での検出効率は実試料では20%の低下であるがモデルでは8%前後の低下に過ぎない。このため、井戸の立体角のみに注目したモデルでは検出効率の高さ依存性の十分な説明が困難である。

以上のことから、井戸の内部に置かれた実試料では、

全体の検出効率が自己吸収と立体角の影響の積となっていくことから、立体角の影響因子よりは試料の厚みによる自己吸収に起因する検出効率の影響因子の方が大きく作用していると考えられる。ガンマ線の自己吸収は、試料の組成やエネルギーの大きさなどで決まる減衰係数に依存するが、その定性的傾向は試料の密度が厚くなるほど、低エネルギーであるほど自己吸収が大きくなり見かけの効率は低下する。試料高さによる検出効率の変化とその変化率は、第7図で示したように見かけ上エネルギー依存性がみられ、低エネルギーのガンマ線で大きいことと矛盾しない。しかし、K-40やBi-214(1,765 keV)でも大きな変化率となっており、この原因については今後の課題である。



第 11 図 点線源 (Na-22) の結果とモデル計算との比較 (28mm 位置での値で規格化)。

Fig.11 Comparison of the experimental data using point source (Na-22) and the model calculation (normalized at 28 mm height).

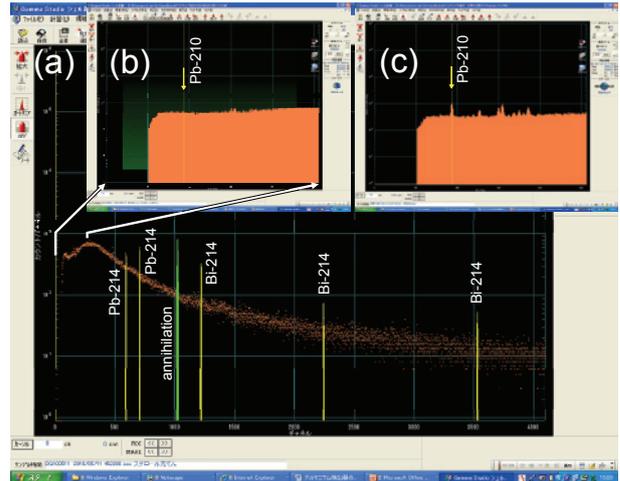
4.6 実試料への適用

以上のような検討結果から、本研究でのシステム (3) におけるバックグラウンドや検出器の特性がほぼ把握された。試料の測定においては、試料量をできるだけそろえるか、試料量の変化を補正するために試料高さを 1 mm 単位で正確に計測することと、試料の組成にできるだけ近い標準試料を用いて自己吸収の影響を近似することが重要である。これらの要件を踏まえて放射線測定を行えば、環境中のウラン・トリウム等の放射性核種の測定や堆積物の堆積速度の算出が可能となる。

本システムのバックグラウンドスペクトルを第 12 図 (a) に示したが、Pb-210 のピークが確認されていない (第 12 図 (b))。バックグラウンドスペクトルに Pb-210 のピークが計測されたために検出限界が 0.12–0.18 Bq/g と算出された測定装置では、ピーク値がそれ以下の実試料に対して定量困難である。本システムで Pb-210 放射能濃度が 0.07 Bq/g 程度の実試料を計測したところ、ピークの検出と共に定量も行うことができた (第 12 図 (c))。この際の検出限界は 0.01 Bq/g と 1 桁以上検出限界が低く、本システムのようにバックグラウンドピークを抑えることによって低濃度の堆積物中の Pb-210 測定が可能であることが判明した。

4.7 原発事故による検出器の汚染

2011 年 3 月 11 日の東日本大震災に続く東京電力 (株) 福島第一原子力発電所の原子炉事故において、その後 3 月 16 日にかけて起こったペントや建屋の水素爆発などに伴って大量の放射性物質が環境中に放出された。これらは通常的环境中には存在しない I-131 や Cs-137 などの人工放射性核種で、その総放出量は I-131 が約 1.6×10^{17} Bq, Cs-137 が約 1.5×10^{16} Bq と推定されている (内閣官房内閣広報室, 2011)。つくばにも風に乗って拡散



第 12 図 新システムにおける γ 線スペクトル。

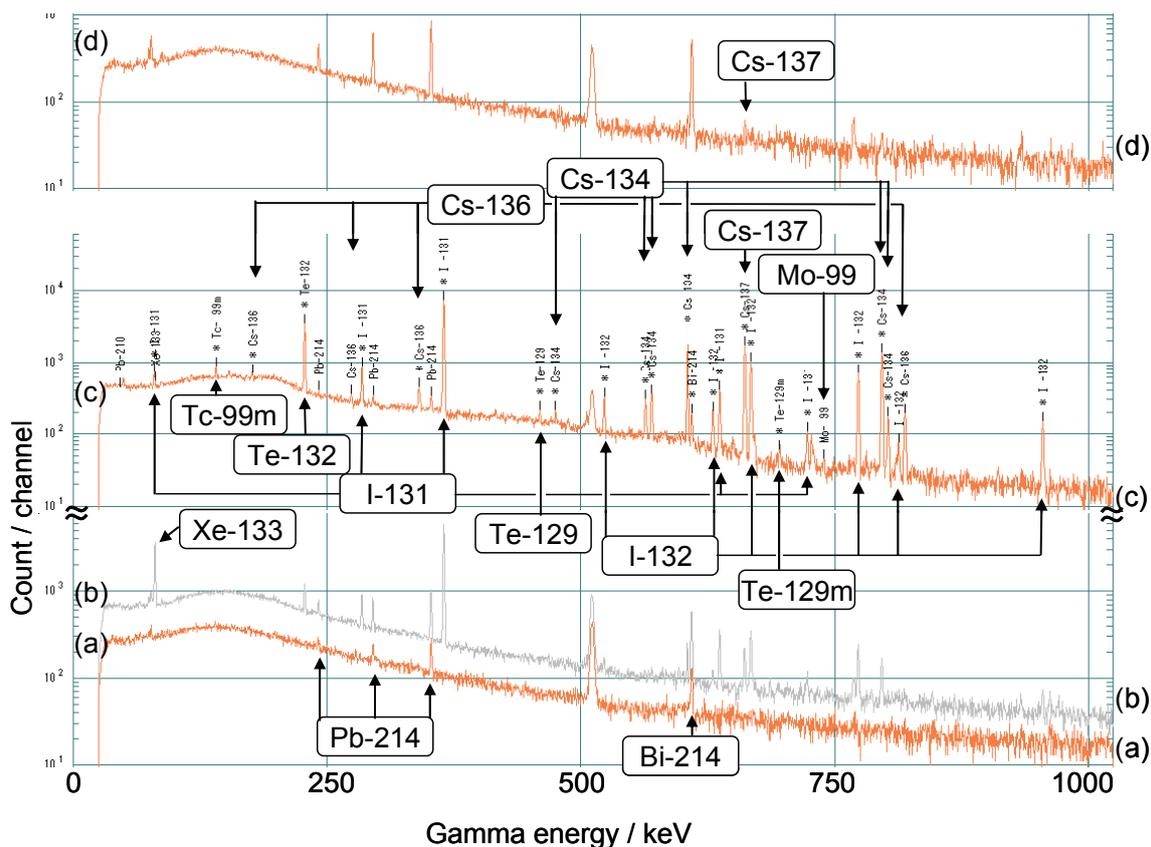
- (a) 本システムのバックグラウンドスペクトル (測定時間 (T) : 約 45 万秒)
- (b) 低エネルギー領域の拡大図
- (c) 実試料における測定スペクトルの一例 (T : 25.5 万秒)

Fig.12 Gamma-ray spectra by a new measurement system. (a) background spectrum (measurement time (T) : about 4.5×10^5 sec) (b) expanded spectrum of lower energy region. (c) an example of sample spectrum (T : about 2.55×10^5 sec)

してきており (AIST, 2011)、本システムのバックグラウンド計測においても幾つかの人工放射性核種が検出された。大気中での放射性核種についての分析結果は別途報告することにして、ここでは検出器の汚染状況と今後の現状について報告する。

3 月 11 日の 14 時 46 分の大地震の際には、本システムではバックグラウンド計測を行っていたが、電源遮断により計測は中止された。その後の電源復旧と機器の損壊状況確認で再度バックグラウンドを計測したところ、人工放射性核種のピークが認められた。この間、機器・装置の破損状況把握のために遮蔽体のドアを開閉している。更に続けて計測をしたところ、検出器の汚染状況が明らかとなった。これらのスペクトルの変化を第 13 図 (a)~(c) に示す。

事故前においては、ウラン系列から生じる Pb-214 及び Bi-214 の放射線がバックグラウンドの主体であったが (第 13 図 (a))、事故後においては早期に Xe-133 (半減期 : 5.25 日), I-131 (8.04 日), I-132 (2.28 時間), Te-132 (78 時間), Cs-137 (30.17 年) などが検出された (第 13 図 (b))。その後 Xe-133 は検出限界以下となったが、代わりに Tc-99m (6.02 時間), Cs-134 (2.062 年), Cs-136 (13.16 日), Te-129m (33.5 日), Te-129 (69 分) などが現れ、Cs-137, Te-132, I-131, I-132 など



第13図 検出器のバックグラウンド汚染の例。
 (a) 2011/03/08-11 (T: 246422 sec), (b) 2011/03/17-23 (T: 516500 sec),
 (c) 2011/03/23-25 (T: 174399sec), (d) 2011/06/10-13 (T: 238300 sec)

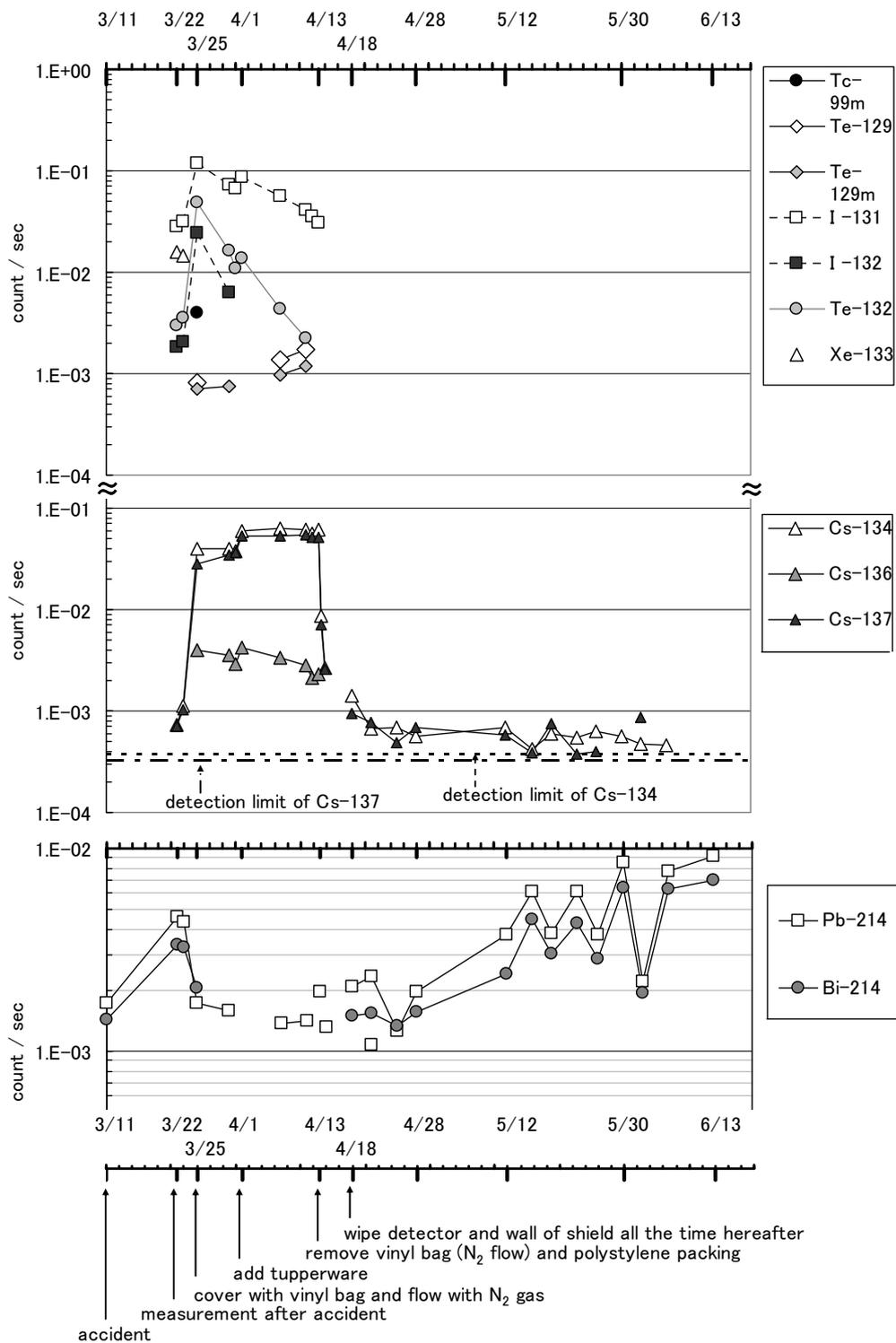
Fig.13 Examples of background contamination.
 (a) 2011/03/08-11 (T: 246422 sec), (b) 2011/03/17-23 (T: 516500 sec),
 (c) 2011/03/23-25 (T: 174399sec), (d) 2011/06/10-13 (T: 238300 sec)

が高計数率で現れるようになった(第13図(c))。この間、実験室にあったビニール袋でGe検出器のエンドキャップを覆ったり、気化した窒素ガスをビニールチューブで遮蔽体内に流すことなどを試みたが、逆にバックグラウンドを高める結果となってしまった。そこで、ビニール類の除去、ならびにラドンの影響を低減化するために遮蔽体内に入れていた発泡スチロール等を除去して、さらに、検出器はエンドキャップがアルミニウム製のため濡れペーパータオルにて、遮蔽体内壁面はアクリル製のためコンタミノンL(和光純薬工業、アルカリ性洗剤)を含む濡れペーパータオルを用いて拭き掃除を繰り返し行った。核種の半減期や大気中放出物の変化もあるかも知れないが、これらの操作によりバックグラウンドピークは大きく低減化され、Te-129m, Te-129, Te-132, I-131, I-132, Cs-136はピークとして検出されないレベルになった。その後は、Cs-134とCs-137とが残ったが、最終的にピークとして検出されないレベルにまでなった。その間の計数率の変化を、第14図に示した。

なお、本研究で汚染として計測された原子炉由来の主な人工放射性核種(下線で表示)に関するデータを以下に列記しておく。核燃料のウラン-235の核分裂生成物としては、100種類もの核種が知られているが、質量数90~100と135~145の核種の収率が高い。

- U (n, f) Xe-133 (5.25 d)
- U (n, f) Mo-99 (66.02 h)
 → Te-99m (6.02 h); U (n, f) Tc-99m (6.02 h)
- U (n, f) Te-129m (33.5 d) → Te-129 (69 m)
- U (n, f) Te-131 (25 m) → I-131 (8.04 d)
- U (n, f) Te-132 (78 h) → I-132 (2.28 h)
- U (n, f) Cs-137 (30.17 y)

実験室に置かれたビニール袋や発泡スチロールは静電気を生じて空気中の浮遊塵を吸着しやすく、そのために一つの汚染源になっていたものと考えられ、内容物を除去することでかなりの低減化がなされた。汚染物質の除去が一番良いが、内壁のように交換が困難な場合は洗浄操作によって人工放射性核種の低減化が可能であった。



第14図 除染操作によるバックグラウンドピークの変化。
 Fig.14 Change of background peaks by de-contamination treatment.

一方、発泡スチロールの除去後はラドンの娘核種の Pb-214 や Bi-214 のピークが以前よりも幾分増大しており (第14図参照)、4.1章で検討したように、空気中のラド

ン娘核種の影響が出ているものと考えられる。

最新の状態を第13図 (d) に示したが、半減期の長い Cs-134 (2.062 y) や Cs-137 (30.17 y) はピークとして

検出されないレベルにまでなったものの、完全に除去されずに幾分残っていることが確認される。また、今後の環境中への放出状況によっては再汚染が発生する可能性もあるので、モニタリングを継続して必要に応じて再度拭き取り清掃をすべきである。特に Cs-137 については、堆積物中の濃度プロファイルから時間の目盛を入れており、このバックグラウンドカウントから誤差を生じる可能性があるため、堆積速度を算出するには注意しなければならない。

5. まとめ

ガンマ線計測のための放射線検出器を更新して、低レベル測定を目指した新たな測定システムを立ち上げた。本システムの更新機器の特性と従来の機器の特性の違いを種々検討して最適な測定条件を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

デュワー瓶と検出器との配列に関しては、横に並列に配置した J 型のクライオスタットが、バックグラウンドの低減に有効であった。また、検出器の素材に不純物の少ない無酸素銅は連続バックグラウンドならびにバックグラウンドピークの低下に貢献している。測定室内の空間を小さくすることも、室内のラドン・トロンからのバックグラウンドを低減することに有効であった。

検出器と試料とのジオメトリーの影響では、核種によって変化の程度は異なるが試料容器において 1 mm の高さ変化に伴い、最大でも約 1 % 程度のピーク強度の変動が見られることが分かった。このため、充填した試料の高さ補正を mm 単位で行うか、全ての試料の高さを正確に揃える必要がある。

点線源を用いた井戸内のジオメトリーと検出効率との関係では、点線源位置だけを考慮したモデル計算では、同様な傾向はつかめたが、実際の計数率の変化を表すことはできなかった。試料自体が厚みを持つことによって生じる自己吸収による検出効率の影響因子の方がはるかに大きいことが判明した。

本システムにおいては、バックグラウンドに鉛-210 が検出されないため、鉛-210 の定量下限が低く、低濃度の堆積物中の鉛-210 測定において良好な測定が可能である。しかし、原発事故によって生じた検出器汚染は、繰り返し洗浄によって低減したものの、Cs-137 の汚染に関しては堆積年代算出の利用において注意が必要である。

謝辞：本研究を行うにあたり、地質情報研究部門天野敦子氏から測定装置に関する貴重な情報を頂いた。また、セイコー・イーゲーアンドジー（株）藤岡倫久氏から検出器の詳細情報を取り寄せて頂いた。更に、地質標本館上岡晃氏からは貴重なご意見・コメントを頂いた。ここに記して深く感謝申し上げる。

文献

- AIST (2011) つくばセンター放射線測定結果. 産総研, <http://www.aist.go.jp/taisaku/ja/measurement/index.html> (2011/10/26 確認)
- 原子力災害対策本部 (2011) 原子力安全に関する IAEA 閣僚会議に対する日本国政府の報告書—東京電力福島原子力発電所の事故について—. 平成 23 年 6 月 原子力災害対策本部, http://www.kantei.go.jp/jp/topics/2011/iaea_houkokusho.html (2011/10/26 確認)
- IAEA (2011) Fukushima Nuclear Accident. International Atomic Energy Agency, <http://www.iaea.org/newscenter/focus/fukushima/> (2011/10/26 確認)
- 金井 豊 (1993) 微量環境試料用井戸型 Ge 検出器の効率特性. *Radioisotopes*, **42**, 169-172.
- 金井 豊・池原 研 (1995) 新潟沖大陸棚の Pb-210 及び Cs-137 法による堆積速度. *地調月報*, **46**, 269-282.
- 金井 豊・井内美郎 (2004) 愛媛県西部佐多岬半島の阿弥陀池及び亀ヶ池の堆積速度と堆積環境の変遷. *堆積学研究*, **58**, 93-103.
- 金井 豊・井内美郎・片山 肇・斎藤文紀 (1995) ^{210}Pb , ^{137}Cs 法による長野県諏訪湖底質の堆積速度の見積り. *地調月報*, **46**, 225-238.
- 金井 豊・井内美郎・片山 肇・斎藤文紀 (1997) 低バックグラウンド放射能測定システムによる長野県諏訪湖底質の放射能測定と堆積速度の見積り. *地調月報*, **48**, 277-295.
- 金井 豊・井内美郎・徳岡隆夫 (1998a) 放射性核種を用いた中国 Daihai 湖及び Blackspring 湖の堆積速度測定と堆積環境. *堆積学研究会報*, **47**, 55-70.
- 金井 豊・井内美郎・山室真澄・徳岡隆夫 (1998b) 島根県宍道湖の底質における堆積速度と堆積環境. *地球化学*, **32**, 71-85.
- 金井 豊・井内美郎・徳岡隆夫 (2000) ネパールにおける山岳湖の堆積速度と堆積環境. *地調月報*, **51**, 175-187.
- 金井 豊・山室 真澄・井内美郎・徳岡隆夫 (2002) 島根・鳥取県中海における堆積速度と堆積環境. *地球化学*, **36**, 161-178.
- 小村和久 (2006a) 低レベル・超低レベル放射能測定の基礎. *Radioisotopes*, **55**, 233-243.
- 小村和久 (2006b) 「超低レベル放射能測定の現状と展望」まとめ. *Radioisotopes*, **55**, 691-697.
- 水本良彦・日下部俊男・岩田志郎 (1987) ゲルマニウム検出器のピーク対トータル効率比. *Radioisotopes*, **36**, 20-23.

- 文科省 (1992) 放射能測定法シリーズ 7 ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー, 文部科学省科学技術・学術政策局 原子力安全課防災環境対策室, 平成 4 年改訂 (1992).
- 内閣官房内閣広報室 (2011) VI. 放射性物質の環境への放出. 内閣官房内閣広報室, <http://www.kantei.go.jp/jp/topics/2011/pdf/06-kankyo.pdf> (2011/10/26 確認)
- 中村尚司・大久保徹・林 剛 (1983) 容積試料に対する高純度ゲルマニウム検出器のピーク検出効率の評価. *Radioisotopes*, **32**, 595-601.
- NOGUCHI, M. and SATO, K. (1999) Calculated Peak Efficiency of Ge Detector for Volume Source. *Radioisotopes*, **48**, 617-625.
- 野口正安・小峰隆志・秋山正和 (2000) 容積試料における γ 線自己吸収の補正法. *Radioisotopes*, **49**, 189-198.
- 野口正安・小峰隆志・上沖 寛・松本幹雄 (2001) 面線源効率積分法による容積線源ピーク効率の校正. *Radioisotopes*, **50**, 301-307.
- 左合 勉・五十棲泰人 (1987) ゲルマニウム半導体スペクトロメータの γ 線バックグラウンドスペクトルに対する空气中ラドンの影響とその低減方法. *Radioisotopes*, **36**, 70-73.
- セイコー・イージーアンドジー (2009) Gamma Studio. DS-P240/W32.
- 静間 清・深見健司・手島和範・岩谷和夫・葉佐井博巳 (1989) 低バックグラウンド井戸型 Ge 検出器の遮蔽とバックグラウンド特性. *Radioisotopes*, **38**, 516-519.
- 静間 清・深見健司・岩谷和夫・葉佐井博巳 (1991) 井戸型ゲルマニウム検出器のガンマ線検出効率の測定と環境試料中の放射能測定への応用. 広島大学工学部研究報告, **40**, 1-8.
- 高橋春男・小泉好延・佐藤和郎・佐藤 純 (1989) 低レベル γ 線スペクトロメータのバックグラウンドにおよぼす空气中の ^{220}Rn 及び ^{222}Rn の影響. *Radioisotopes*, **38**, 144-147.
- 高野直人 (1987) ゲルマニウム半導体検出器の半実験的な効率計算. *Radioisotopes*, **36**, 379-383.
- 武田健治・本多哲太郎・野口正安 (1979) 自己吸収の補正を含む γ 線ピーク効率の決定. *Radioisotopes*, **28**, 24-26.
- TEPCO (2011) プレスリリース 2011 年, 東京電力, <http://www.tepco.co.jp/cc/press/index-j.html> (2011/10/26 確認)

(受付: 2011 年 6 月 22 日; 受理: 2011 年 10 月 26 日)

限外ろ過法によるコロイドの分析に関する検討 (コロイド特性把握の研究-その3)

金井 豊^{1,*}

Yutaka Kanai (2011) Study on the analysis of colloidal materials by ultrafiltration method (Study on elucidation and characterization of colloid (part 3)). *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 62 (9/10), p. 371-388, 14 figs, 1 table.

Abstract: As a part of the studies on elucidation and characterization of colloid, a study on the concentration / separation technique by use of ultrafiltration is conducted and its applicability / validity is discussed using the model experiment – simulations. Although the cross-flow-filtration (CFF) method can concentrate the particles in water, the quantification using only concentration factor is not enough. The time-series sampling and analysis are required for the particles ($0 < \text{retention coefficient } (R_c) < 1$) whose diameter are near the pore size of the filter, because their separation is inadequate. The model experiment – numerical simulation results suggest that the quality of particle separation depends on the ratio of particles with $0 < R_c < 1$ in case of the mixture of various sizes. For the critical quantification of colloidal materials, the time-series analysis is necessary. However from the view point of simple and rapid technique, the separation at appropriate concentration factor provides a safer evaluation for the geological disposal of radioactive waste although it gives an overestimation of larger particles.

Keywords: ultrafiltration, cross flow filtration, colloid, simulation

要 旨

環境中におけるコロイドの特性把握の研究の一環として、限外ろ過法による試料の濃縮・分離に関してモデル実験—シミュレーション計算によりその手法の適用性・妥当性を検討した。クロスフローろ過法 (CFF) では、溶存粒子の濃縮が可能であるが、粒子濃度の定量においては、濃縮係数の補正だけでは不十分であり、フィルターの孔径に近い粒子 (保持係数 R_c が $0 < R_c < 1$ のもの) では十分な分離が困難であるため、時系列に沿った濃度変化から粒子濃度が求められる。モデル実験計算の結果では、ある成分のいろいろな粒径の混合した試料を分離する際には、 $0 < R_c < 1$ に該当する粒子の割合によって粒径分離の良否が決まることが明らかとなった。厳密な定量には時系列解析が必要であるが、簡便・迅速さから見た場合には適度な濃縮係数での分離でも粒径の大きなコロイド粒子の過大評価とはなるものの、地層処分においてより安全側に評価できる。

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における安全性の評価は、人工バリアから溶出した放射性核種が地下水に

伴って移行するという地下水シナリオや、人間の侵入や地殻変動等によって廃棄物と人間との物理的距離が接近するという接近シナリオ等の評価シナリオによって検討されている (核燃料サイクル開発機構, 1999)。この地下水シナリオでは、近年環境汚染や土壌・農学関係での研究 (McCarthy and Zachara, 1989; Mills *et al.*, 1991; Ryan and Elimelech, 1996; 足立・岩田, 2003 など) でも重要視されているコロイド粒子に注目が集まっており、物質移行作用に与える影響がこれまで考えられていた以上に大きいことが指摘され (Buddermeier and Hunt, 1988; Penrose *et al.*, 1990; Grindrod, 1993; Kersting *et al.*, 1999)、コロイド粒子の核種移行に及ぼす影響が検討課題となっている (例えば, Miller *et al.*, 2000)。このため、著者らは環境水等におけるコロイド研究に関するレビューを行い、天然のコロイドを検討することの重要性を唱えてきた (金井・鈴木, 2007; 金井ほか, 2007)。また、著者らの研究グループでは実際の野外におけるコロイドの種々の検討結果を報告してきた (上岡, 2006; 須甲, 2007; 金井・上岡, 2007; 尾山ほか, 2009)。

¹ 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Institute of Geology and Geoinformation)

* Corresponding author: Y.KANAI, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. E-mail: y.kanai@aist.go.jp

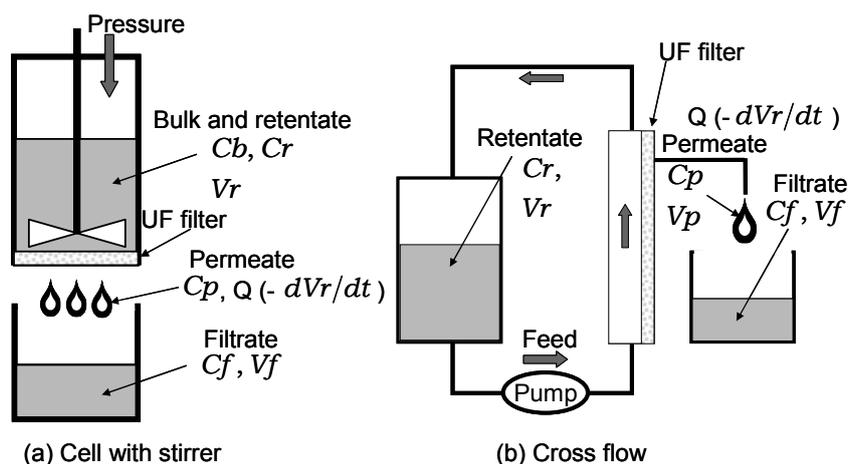
これまでに報告されてきたコロイド粒子の濃度に関しては、海外ではカナダの湧泉における粘土および有機物あるいは炭酸塩を含む鉄酸化物のコロイド粒子（コロイド分画サイズは10–450 nm）の濃度が0.34 $\mu\text{g/ml}$ (Vilks *et al.*, 1991), またスウェーデンの花崗岩地域のボーリング孔から得た粘土と石英から構成されるコロイド粒子（50–450 nm）が0.35 $\mu\text{g/ml}$ の濃度であったという報告 (Laaksoharji, 1990) がある一方で、フランスの花崗岩地域における地下水中のシリカあるいは有機物から構成されるコロイド粒子濃度（100–1,000 nm）は100 ng/ml (0.1 $\mu\text{g/ml}$) 以下 (Billon *et al.*, 1991), 同様にスペインにおける花崗岩サイトでも、100 ng/ml 以下 (Dearlove *et al.*, 1990; Gomez *et al.*, 1992) と報告されており、天然でのコロイド粒子の濃度幅は広い。国内では東濃地域の堆積岩中の地下水について1–1.5 $\mu\text{g/ml}$ の報告 (核燃料サイクル開発機構, 1999) があるのみで、我が国での現状はほとんど把握されていない。このため、コロイド粒子濃度に関する現状把握が必須であるが、これまでの報告例からコロイド粒子は低濃度であることも推定され、その影響評価が定まっていなかった現在においては、低濃度でも正確に把握することが必要である。

環境中の低濃度コロイド粒子の採取・定量分析においては、その目的によって種々の観察法・分離法等があり (金井ほか, 2007), コロイドの特性把握のためにはその総量, 粒径分布, 化学・鉱物組成, などが重要な検討項目になると考えられる。これらの項目に適度に適合しかつ簡便な分析手法として、分離を伴うろ過法は有効な手法である。しかし、コロイドを溶液として分析するか、

分離した固体粒子として分析するかで、分析手法の重点の置きどころが異なってくる。コロイド粒子に対するろ過法には、精密ろ過 (Microfiltration; MF) と限外ろ過 (Ultrafiltration; UF) とを組み合わせて利用することが多い。精密ろ過 (MF) と限外ろ過 (UF) との違いは、主にそのフィルターの目の大きさの大小にある。前者は比較的大きな粒子をフィルター上に捕捉するが、更に小さな粒子を捕捉するには後者による。また、後者の限外ろ過装置には、バッチ式攪拌型装置と、更に大量の試料 (例えば、10–1,000 l) の濃縮処理を兼ねて行えるクロスフローろ過 (CFF: cross-flow-filtration), 別名タンジェンシャルフローろ過 (TFF: tangential-flow-filtration) 装置がある (第1図)。これは試料水を分離膜と平行に循環させ、フィルター孔径よりも小さな粒径フラクションを透過させて分離し、粒径の大きな粒子を残液に濃縮するものである。

著者らは、放射性廃棄物の地層処分に絡んで環境水中におけるコロイド粒子の挙動に関心を持って研究を進めており、無機物・有機物など多様に存在するコロイドの特性把握のためにはその分析法の検討と確立が急務と考え、コロイド粒子のろ過分離操作に用いるフィルターにおける吸着性を検討・報告してきた (金井・上岡, 2007; 金井・立花, 2008)。更に金井ほか (2010) では、フィールドにおける地層水中のウランとコロイドに関する検討結果を報告したが、少量試料の分析のために正確な見積もりが困難であった。このため、大量試料を用いたCFF限外ろ過法による濃縮処理を一つの課題として提案した (金井ほか, 2010)。

CFF限外ろ過においては幾つか問題点や注意点が指



第1図 限外ろ過手法の模式図。

図中で C_b , C_r , C_p , C_f はバルク, 保持溶液, 透過水, ろ液における濃度を, V_r , V_p , V_f は保持溶液, 透過水, ろ液の容量を, Q はろ過流速を表す。

Fig.1 Two schemes of ultrafiltration technique.

Abbreviations in the figure mean the concentrations in bulk (C_b), retentate (C_r), permeate (C_p), filtrate (C_f), the volumes of retantate (V_r), permeate (V_p), filtrate (V_f) and the filtration velocity (Q).

摘されており（例えば、Buessler *et al.*, 1995）、実際の使用においては検討が必要である。本報告では、同じくコロイド特性把握の研究の一環として、環境水中におけるコロイド粒子の存在量を把握するために必要な限外ろ過による濃縮法・分析法について、これらの諸問題点をモデル実験計算により検討・議論した結果を報告する。

2. ろ過法によるコロイド分析

2.1 コロイドろ過法

コロイドとは溶液中における物質の存在形態の1つを意味し、真溶液ではない。コロイド粒子の分類定義に従えば、粒子1個に含まれる原子の数が 10^3 – 10^9 個の物質がコロイドと定義され、 10^9 個以上が粗大粒子、 1 – 10^3 個が分子やイオンと分類される（日本化学会, 2002）。しかし、原子の数を数えることは現実的ではなく、コロイドを扱う実際の現場ではコロイドの定義としては粒子の大きさなどの操作に基づいた定義が便利である。通常は下限として約1 nmか分子量1 kDa（Da：ダルトン、分子の質量の単位）とし、最大で1 μm が用いられている。例えば、0.2–1 μm の孔径フィルターで予備的なろ過を行った後に、攪拌式やクロスフローろ過等の限外ろ過を行って水中のコロイド粒子を捕捉する。環境水におけるコロイド粒子の分離には、キレート樹脂を使用した研究例（Batley and Florence, 1976）もあるが、現在ではフィルターを活用（例えば、Sholkovitz *et al.*, 1978；Laxen and Harrison, 1981）するのが主流である。

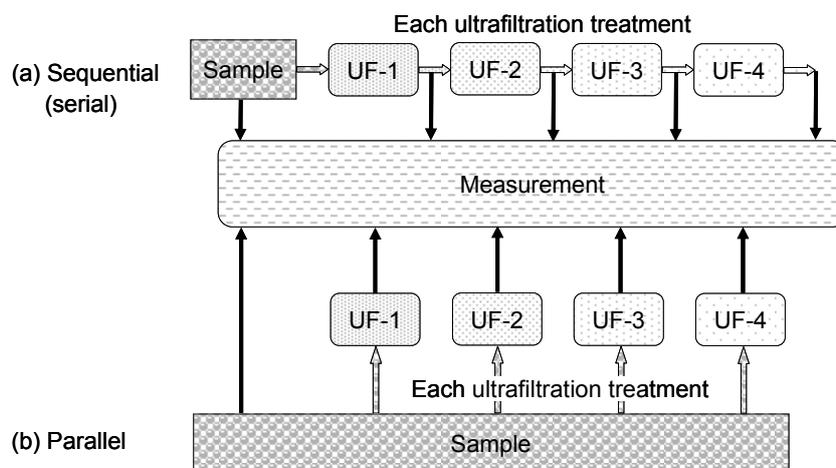
初めにも述べたように、限外ろ過を行う際の装置には、攪拌型とクロスフロー型がある（第1図）。それぞれの主たる目的は、前者はMFろ過と同様にフィルターの孔径よりも大きな粒子を加圧して除くことであり、一方、後者では孔径よりも小さな粒子をろ過して大きな粒

子を濃縮していくことである。これらの操作で粒径別に分ける方法には、シーケンシャル（カスケード、シリアル）方式とパラレル方式がある（第2図）。コロイドの凝集は数時間の保存で起こることがあるので、それを減らすためにはシーケンシャル方式が好ましい（Buffle *et al.*, 1992）一方で、ろ液の連続的操作の不要な同時並行のパラレル方式が好ましい（Logan and Jiang, 1990）と、一長一短がある。どちらもろ液の濃度差からフラクション量を計算するが、ろ過の再現性はせいぜい5–10%であるために、操作の連続で誤差が蓄積されて増える前者の場合には、あまり多くの多段操作は避けるべきである。従って、実際のろ過操作においてどちらの方式を用いるかの選択には、分析に使用できる試料の液量、フラクション分けする段数などの条件が、手順を決める一つの要因になると考えられる。

一方、ろ過すべきコロイド粒子が低濃度であったり、組成把握のために固体としてコロイド粒子を得たい場合には、濃縮操作と分離操作を必要とする。この際に使用されるのが、主としてクロスフローろ過である（第1図）。これらMF、UFフィルター分離操作の利点・欠点について、第1表にまとめて示した。

2.2 フィルター

分離する際に使用するフィルターも重要なので、ここで簡単に触れておく。フィルターの種類には、表面に粒子を捕捉する「スクリーンフィルター」とフィルターの厚みでろ過することでその内部でも捕捉させる「デプスフィルター」があるが、コロイドに対応する物としては、スクリーンフィルターが主流である。サブミクロンサイズでは篩タイプのポリカーボネートフィルターがスクリーンフィルターの代表的な形状をしている（Buffle *et*



第2図 ろ過法における粒径別定量法の概念図。各測定データの差が、その間の粒径粒子濃度となる。

Fig.2 Concept of quantification of size-segregated particles in filtration schemes. Difference of concentrations between adjacent measurements is estimated to be particle concentration between them.

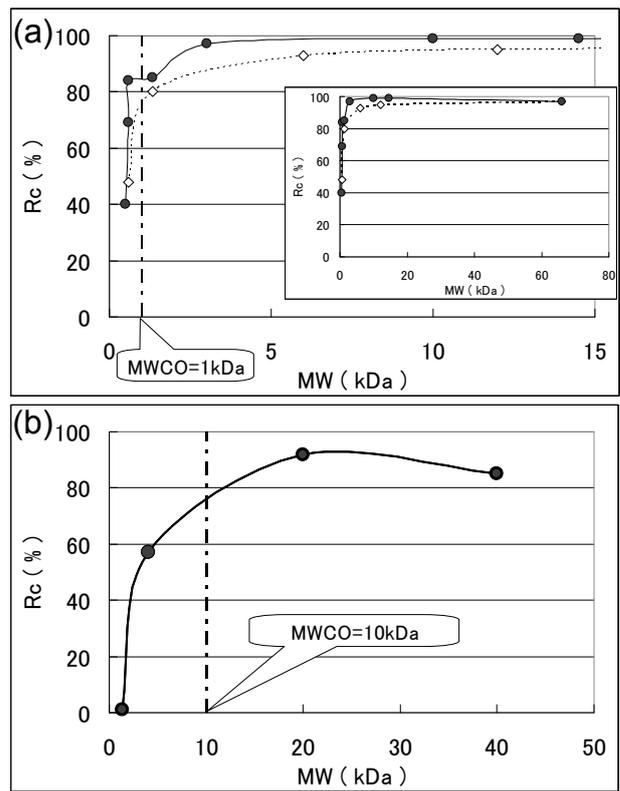
第1表 様々なろ過法の利点と欠点.

Table 1 Advantage and disadvantage of various filtration methods.

	Microfiltration	Ultrafiltration (cell type)	Ultrafiltration (CFF type)
advantage	capture on the filter	capture on the filter	treatment of large volume
	large flow rate		concentration of particles
disadvantage	adsorption on filter		not simple separation
	concentration polarization at the surface of filter	concentration change of the permeate solution	
	surface coagulation	use with large pressure	
	clogging	small flow rate	
	decrease of flow rate and increase of pressure with time	interaction with electric charge	
		hydration effect	
adsorption on pores			

al., 1992; 日本ミリポア, 1996). しかし, 厳密に両者を区別できる物ではなく, 更に細粒では別のタイプのデプスフィルター的なフィルターが適用されることもある. ポリサルフォンフィルターは表面 1-10 μm 程度の厚みのポリカーボネートメンブラン類似構造を有し, 内部はデプスフィルターに類似する構造をしている. 良く使用されるメンブランフィルターはスクリーンフィルターであるが(日本ミリポア, 1996), ある種のデプスフィルターでもありメンブランの中にも粒子を捉えるという (Buffle et al., 1992). 一方, ヌクレオポアフィルターはスクリーンフィルターに近く, ミリポアフィルターに比べると吸着の表面積が小さいが目詰まりしやすいという欠点を有している (Laxen and Harrison, 1981).

フィルターの理想としては, 平均孔径が明らかでその分布の幅が狭いこと, 個体差の少ないこと, 汚染・吸着等で溶液の組成を変えないこと, 酸化還元の変化がないこと, 等が要求される. しかし, 実際にこれらの条件を全て満たすような物はないのが実情である. 例えば, 分離膜の分画分子量 (分子量カットオフ) MWCO は, 球形分子の約 90 % を除去する孔径サイズとしてメーカーから提供されており, 実際には約 20 % 程度の小さいサイズ及び大きいサイズの孔径が分布している (Guo and Santschi, 2007). このため, 公称分画分子量よりもわずかに大きい分子量の分子の一部はフィルターを通過し, また, わずかに小さい分子量の分子の一部はフィルターを通過しないで, 保持水に残っている場合がある. 分画分子量が 1 kDa および 10 kDa のフィルターにおける, 様々な大きさの粒子の保持係数 R_c (詳細は後述) の関係を第3図に示した. このような曖昧さがフィルターにあることを理解しておかなければならない. この図で, MWCO よりもはるかに大きな粒子で保持係数が 100 %

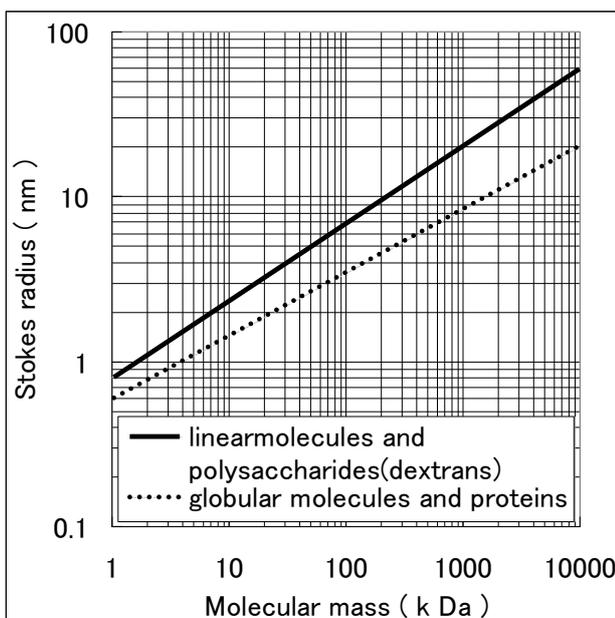


第3図 分画分子量が (a) 1 kDa (●: Guo and Santschi (2007), ○: Guo and Santschi (1996)) と (b) 10 kDa (●: Guo and Santschi (2007)) のフィルターにおける様々な粒径粒子の保持係数 (R_c).

Fig.3 Retention coefficient (R_c) of various size of particles for filters of molecular weight cut off (a) 1 kDa (●: Guo and Santschi (2007), ○: Guo and Santschi (1996)) and (b) 10 kDa (●: Guo and Santschi (2007)).

になっていないのは、吸着による損失のためと考えられる。

粒子の大きさを把握するためには、分子の形状や分子量と孔径との関係が重要となる。公称分画分子量 1 kDa は約 1.3 nm の孔径に、10 kDa は 2.9 nm の孔径に該当するという (Guo and Santschi, 2007)。製造業者によって対応する孔径は異なり、10 kDa, 20 kDa, 50 kDa, 200 kDa はおよそ 6.3 nm, 10 nm, 50 nm, 100 nm にそれぞれ対応するともいう (アドバンテック, 私信)。デキストラン (Dextran) の様な長い分子やタンパク質のような球形に近い分子とではストークス半径が異なるため (第 4 図)、分子の大きさの扱い方やろ過サイズ概念が異なることに注意をする必要がある。製造業者が提供する新品のカートリッジでも個体毎に異なる平均孔径分布をしていたり、繰り返し使用によって平均孔径が変化する可能性がある。このため、コロイド粒子のサンプリングの前に限外ろ過膜の孔径の較正は不可欠と考えられている。この較正には、0.49 kDa のローダミン (Rhodamine), 0.595 kDa のラフィノーゼ (Raffinose), 1.33 kDa のビタミン B₁₂ (Vitamin B₁₂), 6 kDa のインシュリン (Insulin), 3, 4, 10, 20, 40 kDa 等の各種デキストラン等が良く使用される (Kilduff and Weber, 1992; Guo *et al.*, 2000; Dai *et al.*, 1998; Larsson *et al.*, 2002; Liu and Lead, 2006; Wilding *et al.*, 2004)。また、3 nm から 100 μm のラテックスビーズも標準ビーズとして使用されている (Barth *et al.*, 1987)。



第 4 図 分子量とストークス半径の関係 (日本ミリポア, 1996)。

Fig.4 Relationship between molecular mass and Stokes radius (Nihon Millipore, 1996).

2.3 ろ過による定量法

コロイド粒子の総量把握のためには、ろ過操作でどのように粒子状物質を定量するかである。通常のマクロなろ過の場合には、ろ液の組成は最初と最後では変化なく一定と考えられ、シークエンシャル方式、パラレル方式のどちらでも、そのろ液の一部を分析して、その差からフィルターの分画サイズの間にある粒子量ということで評価できる (第 2 図)。しかし、限外ろ過法の場合には CFF 限外ろ過法のように粒子の大きさがコロイド程度に小さくなってくると、フィルター表面近くでは分極作用によってバルクよりも濃縮され、また保持水での濃度が高まってくるために、透過水の濃度もろ過の進行と共に増加していくことが報告されている。従って、限外ろ過の場合には従来とは異なる定量法をとらなければならない。

ここで、ろ過のプロセスを検討するために使用される用語についてまとめておく。注目する化学種の保持水 (retentate: 容量 V_r , 初期容量 V_{r0}) 中の濃度 C_r (初期濃度 C_{r0})、透過水 (permeate: 容量 V_p) 中の濃度 C_p 、ろ液 (filtrate: 容量 V_f) 中の濃度を C_f とすると、関係するパラメータは以下のように定義される。なお、濃縮係数 (concentration factor; CF) は定数ではなく、ろ過の進行に伴って増加する値であり、保持係数 (retention coefficient; R_c ; 捕捉係数, 阻止 (除去) 係数 (rejection coefficient) ともいう) と透過係数 (permeation coefficient; P_c) は対象とする粒子とフィルターによって決まる定数である。

$$\text{濃縮係数 } CF = V_{r0}/V_r = V_{r0}/(V_{r0}-V_f) \quad \text{——式(1)}$$

$$\text{保持係数 } R_c = 1-(C_p/C_r) = 1-P_c \quad \text{——式(2)}$$

$$\text{透過係数 } P_c = C_p/C_r = 1-R_c \quad \text{——式(3)}$$

さて、CFF システムで分離された注目するコロイド粒子の原溶液における濃度 ($[X]_{\text{coll}}$) は、

$$[X]_{\text{coll}} = (C_r - C_p) / CF \quad \text{——式(4)}$$

で計算されることがあるが (Busseler *et al.*, 1996)、これは保持水と透過水にコロイド粒子が完全に分離・ろ過されたと仮定して、濃縮の補正を行っているのみである。

しかし、粒子の大きさがコロイド程度に小さくなってくると、フィルター表面近くでの分極作用による濃縮や保持水の濃縮のために、透過水の濃度もろ過の進行と共に増加していくことが報告されている。従って、式 (4) では実際のフィルター表面近くで濃度勾配ができる分極作用による濃縮・濃度変化を十分に補正していないため、正確な濃度とはいえず、正しい評価法が必須である。

再現性のある分離を行うためには、分離膜を介しての溶質のフラックスが一定に保たれることが重要で、定量的な解析のためには濃度分極の補正が必要である (Nakano and Kimura, 1981)。これまで数学的なモデル

が幾つか検討された。保持係数 R_c を式 (2) で示したが、実際の膜の表面濃度 (C_m) は濃度分極のためにバルクの濃度 (C_b) よりも常に高く、真の保持係数 R_c は

$$R_c = (C_m - C_p) / C_m \quad \text{---式(5)}$$

であるが、 C_m は測定不可能なため、見かけの保持係数 R_{obs} が、

$$R_{obs} = (C_b - C_p) / C_b = 1 - C_p / C_b \quad \text{---式(6)}$$

として便宜上定義されている (Nakano and Kimura, 1981)。更に、溶質の濃度やイオン強度などの影響による濃度分極によって、ろ過解析におけるコロイドの挙動が変わることとなり、保持係数に関する統一的な理解が必要である。バルク濃度 (C_b) を保持溶液濃度 (C_r) と同じとすれば、式 (6) と式 (3) とは同一となる。

バッチ式ろ過においても C_r と C_p はろ過の進行と共に変化していく。操作の最初と最終段階での保持溶液の体積を V_{r0} , V_r とし、始めのバルクの濃度を C_{r0} とすると、保持係数 (R_c) は

$$R_c = \ln(C_r / C_{r0}) / \ln(V_{r0} / V_r) \quad \text{---式(7)}$$

として求められる (Logan and Jiang, 1990)。しかし、任意のコロイド粒子の C_{r0} をこの式 (7) から求めるためには、 V_{r0} と V_r , C_r は実験で分かっても R_c が分からなければならない、実試料においては別の解析が必要である。

2.4 透過係数モデル

そこで、限外ろ過システムにおける透過係数 (permeation coefficient) P_c が一定と仮定する透過係数モデル (Logan and Jiang, 1990; Kilduff and Weber, 1992) をここで紹介する。このモデルでは、 Q を透過水の流速 ($-\frac{d(V_r)}{dt}$) とすると、ろ過システムの質量保存の一般微分方程式は次の式で表される。

$$\frac{d(V_r \cdot C_r)}{dt} = -Q \cdot C_p = -P_c \cdot C_r \cdot Q = P_c \cdot C_r \cdot \frac{d(V_r)}{dt} \quad \text{---式(8)}$$

この微分方程式を初期条件 $C_r = C_{r0}$ ($t=0$) を用いて解くと (詳細は Appendix A),

$$C_r = C_{r0} \cdot [V_{r0} / V_r]^{(1-P_c)} = C_{r0} \cdot [V_{r0} / (V_{r0} - V_f)]^{(1-P_c)} = C_{r0} \cdot [CF]^{(1-P_c)} \quad \text{---式(9)}$$

を得る。式 (9) に示した最初の等式の関係は、自然対数をとって式 (2) を考慮すると、先の式 (7) と同等である。

$$C_p = P_c \cdot C_r = P_c \cdot C_{r0} \cdot [CF]^{(1-P_c)} \quad \text{---式(10)}$$

$\ln(C_p) = \ln(P_c \cdot C_{r0}) + (1-P_c) \cdot \ln(CF)$ ---式 (11) の関係式が導かれる。この式 (11) では、注目する化学種の透過水中の濃度 C_p の自然対数が濃縮係数 CF の自然対数に対して傾き $(1-P_c)$, 切片 $\ln(P_c \cdot C_{r0})$ を持つ直線関係であることを示している。

このように、時系列に沿った実験を行ってその時々濃縮係数 CF における C_p の濃度を調べ、式 (11) による両者のプロットの傾きから透過係数 P_c を、更に切片から C_{r0} を求めることができる (Wilding et al., 2004)。この操作結果は、「ある分画分子量サイズを有するフィルターに対する透過係数が P_c である粒子が、最初の試料中に C_{r0} の濃度で存在していた」ということを意味しており、そのフィルターでの透過係数が 0 でない大きさの粒子に対しては、その初期濃度の算出は可能である。この場合、使用されたフィルターの MWCO のサイズは保持係数 $R_c (=1-P_c)$ が 0.9 である粒径サイズとされるが (Guo and Santschi, 2007)、実際に分離される粒径サイズの一つの目安に過ぎないと考えられる。保持係数 $R_c (=1-P_c)$ が 1 でない成分はフィルターを透過するので、この場合の C_{r0} もいずれ透過する大きさの粒子成分である。従って、ある成分の全溶液中初期濃度 C_{total} から C_{r0} を差し引くことで、最初に存在したフィルターを透過できない粒径の (フィルターの孔径よりも大きい) コロイド粒子濃度が計算される (Guo et al., 2000)。

ろ過の保持溶液においては、高分子量分子の損失は小さいが、低分子量分子の透過はゆっくりと進むため、低分子量分子の残存の方が大きな問題とされる。液量の変化等のみから求めた保持コロイド濃度 (分画分子量よりも大きなコロイド粒子濃度) は、式 (4) から求めると低分子量分子が保持溶液中に残存しているために過大評価、低分子量の微細コロイド粒子 (透過水側のサイズの小さいコロイド粒子) は過小評価となる恐れがあるが (Guo et al., 2000)、時系列に沿った実験から式 (11) で算出する方法ではその危険性が少ない。実際、Logan and Jiang (1990) は、Biscayne Aquifer の地下水における分画分子量 5 kDa 以上の溶存有機物は、保持係数を考慮しないと 41% であるが、透過係数モデルでは 16% にすぎないことを報告している。

また、注目する化学種の最初と最後における質量保存の式は、

$$C_{r0} \cdot V_{r0} = C_r \cdot V_r + C_f \cdot V_f \quad \text{---式(12)}$$

であることから、ろ過された透過水の集まったろ液の最終濃度 C_f は、式 (12) に式 (9)・式 (1) の関係を利用すると、

$$C_f = C_{r0} \cdot ([CF] - [CF]^{1-P_c}) / ([CF] - 1) = C_{r0} \cdot ([CF] - [CF]^{R_c}) / ([CF] - 1) \quad \text{---式(13)}$$

と表され、透過水中濃度 C_p と同様、濃縮係数 CF と透過係数 P_c の関数となっていることが分かる。

2.5 最適分析条件

ここでは、分離分析を行う際に注意すべき点を検討する。まず、微量の物質を扱う際に留意すべき点として、汚染・損失の問題がある。このため、これらの実験においては、容器、チューブや接合部には元素の溶出の

少ないテフロン製の実験器具を使用するのが望ましいとされる。金井・立花 (2008) で指摘したように、フィルターとして使用する分離膜には様々な吸着特性や反応性を有しているため、目的に応じた選択と試験をすることが必要である (Buffle *et al.*, 1992)。また、ガラス製のフィルターアセンブリーではポリカーボネート製に比べ銅の損失がかなりある (Truitt and Weber, 1979)。カドミウムや鉛などの重金属イオンでも、ガラス製ではポリエチレンやポリプロピレン製よりもより多くの吸着が起こることが指摘されているので、重金属イオンが対象となる分析ではガラスの材質を避けた方が良い。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属元素が他の重金属イオンの吸着を抑制したり (Nurnberg *et al.*, 1976; Salim and Cooksey, 1980)、ガラス器具を 0.1 M 硝酸カルシウム溶液で洗浄するという報告もあるが (Laxen and Harrison, 1981)、実際に即してガラス器具とフィルターを用いて実験を行ったところ未だ良い結果は得られておらず (金井, 未公表資料)、その点に関しては今後再検討を要する。

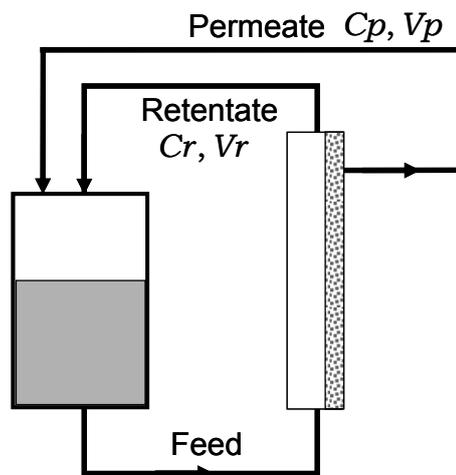
次に CFF 限外ろ過システムで分析を行う際に一番重要なことは、最適分析条件を見出すことである。これは個々の試料によって異なるであろうが、その指針を挙げてみる。Guo and Santschi (2007) は、(1) UF 膜の性能、(2) 濃縮係数 (CF)、クロスフロー比 (循環流速と透過流速との比) などの操作条件、(3) 化学種のマスバランス、回収率、が重要な基準として、以下の項目を提案している。

- (1) UF 膜の性能は、標準試料を用いて検査する。例えば、1 kDa のメンブランフィルターならば、分子量 MW=1.3 kDa のビタミン B₁₂ でチェックでき、浸透液のピンク色で容易に確認される。先にも記述したが、較正に良く使用されるのは、ローダミン (0.49 kDa)、ラフィノーゼ (0.595 kDa)、ビタミン B₁₂ (1.33 kDa)、インシュリン (6 kDa)、各種デキストラン、種々のサイズのラテックスビーズなどがある。ラテックス標準ビーズは、球形であるので粒径を考えるとイメージしやすいと思われる。
- (2) 濃縮係数 (CF)、クロスフロー比などの操作条件のうち、濃縮係数 CF は高い方がコロイド粒子の分離度がより高くなる。2.4 で式 (11) に示したように、濃縮係数 CF を関数とした時間連続な透過水のサンプリングは、コロイド分析に必須である。大量の試料を扱い低分子量分子の汚染を減らし時間短縮のためには濃縮係数 CF の高い方が良く、逆に小さいと低分子量分子の除去が不十分なため保持されるコロイド粒子濃度を過大評価してしまう。CF については 40 以上を推奨する例 (Guo and Santschi, 1996; Benner *et al.*, 1997) や、逆に 5-10 の例もあり、これまでの例ではどの程度が好ましいか不明瞭である (Wilding *et al.*, 2004)。低分子量物質の残存を減ら

すには、濃縮係数 CF を高くするか (Liu and Lead, 2006)、もしくは長時間の作動が必要であるが、高分子量物質のブレイクスルーも起こるため、濃縮係数 CF=10-15 当たりが両者の分離に最適とする報告もある (Wilding *et al.*, 2004)。少量試料への適用では未知の効果があるかも知れないので、他との比較のためには同じ濃縮係数 CF や条件で操作し対比することが必要と考えられる。

- クロスフロー比は、膜に対する沈澱を少なくするために大きい方が有利と考えられており、15 以上を必要とする報告 (Larsson *et al.*, 2002) もあり、50 程度の研究例も多い。例えば循環速度: 1.5-2 l/min、透過速度 30-40 ml/min など (Wilding, *et al.*, 2004)。
- (3) 化学種のマスバランス・回収率に関しては、それぞれの化学種について、初期原水・保持水・透過水等の全フラクションのモニタリングで決めることができる。クロスフローろ過におけるマスバランスは、透過水を供給液槽に戻す循環型のフローで検査する (第 5 図参照)。注目する成分の操作前の物質質量 ($Cr_0 \cdot Vr_0$) と操作後の分画した保持水の物質質量と透過水の物質質量の和 ($Cr \cdot Vr + Cp \cdot Vp$) を比較して、マスバランスを検討する (Benner *et al.*, 1997; Liu and Lead, 2006; Eyrolle and Charmasson, 2001)。

循環試験での回収率 (recovery) は標準物質や天然溶存有機物などでは 92-96 % であったが、グルタチオンやビタミン B₁₂ では損失が大きくなった (Guo *et al.*, 2000)。損失は分子量の大小ではなく、吸着などの分子の物理化学特性に大きく依存している。このために、フィルター類の吸着特性を把握しておくことも必要であり (金井・立花, 2008)、システムのコンディショニングも不可欠である。コンディショ



第 5 図 CFF 限外ろ過法におけるマスバランスの実験図。
Fig.5 Diagram of mass balance recovery for cross-flow ultrafiltration circulation process.

ニングに要する液量は、試料特性やフィルターの特性に依存する(金井・立花, 2008)ため一概には言えないが、海水分析では10 l/ft² (10.8 ml/cm²)以上のフラッシュが必要とされる(Buesseler *et al.*, 1996). Eyrolle and Charmasson (2000)は、試料水を2 l毎に採取してマスバランスをチェックし、ポリサルフォンのフィルターで18 l/m² (1.8 ml/cm²)以上を必要としたとしており、場合によってはかなりの量を必要とすることが推定される。

その他の注意点としては、各種イオンの内、Na⁺, K⁺, F⁻, Cl⁻等はほとんど自由イオンとして透過膜を通過するが、Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻等は膜の表面との静電的・界面動電効果による相互作用によって、選択的な保持が起こる場合がある。従って、UFろ過を用いてサイズ分画する場合においては、そのことに注意を払う必要がある。

Buesseler *et al.* (1995)は海水中の有機炭素の濃縮を目的として14の異なるCFFシステムを用いて比較検討し、メンブランフィルターへの吸着や装置からの汚染を考慮して装置の洗浄を十分に行うこと、プレコンディショニングが終わったら直ちに始めることなどの注意点を指摘している。さらに、上記でも述べたように汚染や最適実験条件、マスバランス等のチェックを行うためには時系列に沿った試料採取は必須であり、いつの時点でどのように採取したかを記録しておかなければならないと主張している。また、フィルターのcut-offを標準試料で確認し、分離される粒径について確認する必要があることは、前述の通りである。

2.6 分析結果の評価

このように限外ろ過はこれまで考えられていたよりも遙かに多くの手間と時間、並びに多くの注意を必要とする。また、サンプリングにおける保存や処理時間の違い、酸化還元状態の保持等、試料段階における取り扱いの相違からのみならず、製造業者・公称分画分子量・保持特性の異なるUF膜の選択の相違、プレフィルター技術の相違、カートリッジの洗浄等のコンディショニング、濃縮係数(CF)、クロスフロー比、マスバランスの厳密さ、などの分析条件の相違が、結果として環境水のコロイドの分子量分布や化学組成の分析結果に大きく影響を与えていることが判明した。

このような点に関する分析上の合意がなければ、今後サイト特性調査やベースライン調査によってコロイドに関するデータが得られたとしても、正当な評価が難しいと考えられる。また、これまでに報告された初期のデータでは、分離条件の相違や多様性が溶存態とコロイドとの分析結果を偏らせていた可能性がある。従って、再現性が有り、他と対比可能なコロイドのデータを得ることが必要となった場合には、保持水・透過水等の全フラクションのサンプリング法、カートリッジの洗浄法などに

関する適切な同一の取り決めが必要と考えられる。

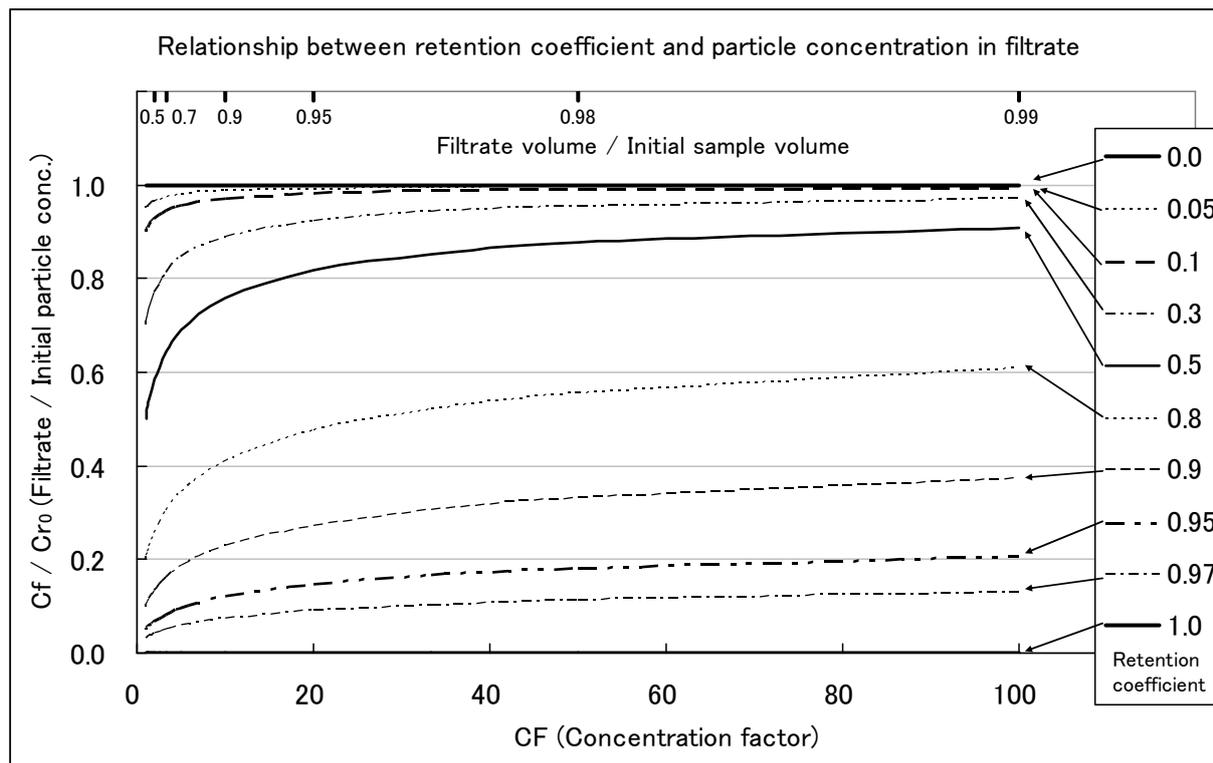
3. モデル実験—シミュレーション

ある粒径範囲にあるコロイド粒子のフラクション量は、シーケンシャル(カスケード, シリアル)方式と平行方式のどちらの限外ろ過法を用いたとしても、ろ液や保持水中に存在する成分の濃度差から算出するので(第2図)、ろ液もしくは保持水中の濃度が実際に粒径によって分離された状況になっているかが重要な問題である。そこで、粒径分布をモデル化し、フィルターによる分離の度合いをシミュレーション計算して、限外ろ過法による粒径分けの定量に関する評価・検討を行った。

3.1 攪拌型限外ろ過

透過係数モデルの式(13)によると、ろ液の濃度 C_f は濃縮係数CFの関数となっており、CFが100までの変化の様子を第6図に示した。攪拌型のセルを使用した限外ろ過法では、ガスで加圧してろ過を進めているので、試料液全てをろ過することが可能である。全ての試料溶液をろ過した場合(濃縮係数 $CF = \infty$)、モデルではフィルターの保持係数が1でない粒子は仮想的にほとんど透過してしまい、式(13)によるろ液濃度はろ過前と同等になってしまう。その場合には保持係数が<1の粒子と1の粒子とできっちりと分離できるはずである。しかし、実際には保持溶液の残量が僅かになると濃縮された粒子の相互作用で透過係数が一定ではなくなり想定外のメカニズムが作用してこのモデルが成立しない可能性や、僅かな残液に濃集した粒子が凝集してフィルター上に集まったり、飽和してフィルター上に残ってしまう状況も推定されるが、現実的にそのようになるかは不明である。

実際の分離膜の公称分画分子量は、その分子量サイズ以上を厳密に保持・除去するという物ではなく、球形分子の約90%を除去するレベルで、約20%程度の小さいサイズ及び大きいサイズの孔径が分布している(Guo and Santschi, 2007)ことは先に述べた。このため、モデル実験計算として、試料溶液中に注目する成分を有するコロイド粒子が分散しており、コロイド粒子に対する保持係数がある粒径のところから立ち上がり1になるような孔径分布特性のフィルターを考え(第7図(a)参照)、ろ過プロセスが10%, 30%, 50%, 70%, 90%, 95%, 99%と進んだところで、ろ液中の注目成分の粒径分布を計算した結果を第7図(b)に示した。ろ過プロセスの進んだ状況の方が、原液に対する濃度比の変化曲線が直角に変形していくことから(第7図(b)中の矢印方向)、粒径の分画が明瞭となっていくことがわかる。保持溶液の無くなった無限の操作(ろ過プロセスが100%)を想定すると、それも先の議論と同じで、フィルターの保持係数が1でない粒子の場合には、ろ過が最後まで進むとその粒子は全て透過してしまうことと同等である。



第6図 保持係数とろ液における粒子濃度との関係.

Fig.6 Relationship between retention coefficient and particle concentration in filtrate.

しかし、残液が出ることを想定すると、例えば、保持係数が0.9の粒子はろ過プロセスが99%進んで保持溶液が1%程度残った段階（第6図におけるCFが100の時の値に相当）では、その時のろ液濃度は原液の37%、99.9%進んで保持溶液が0.1%程度残った段階では50%、残液が0.01%程度でも60%程度であるのに対し、保持係数が0.95の粒子ではそれぞれ21%、29%、37%、保持係数が0.98の粒子ではそれぞれ8.9%、13%、17%、保持係数が0.99の粒子ではそれぞれ4.6%、6.7%、8.8%となる。

これらのことから、フィルターを湿らす程度に少量の保持溶液が残された場合、保持係数が完全に1でなくても0.9-0.95程度の粒子まではおおよそ半分以上残液側に残っており、ろ液側に透過してくる粒子は保持係数が0.9-0.95程度より小さい粒子までと見なすことができると考えられる。

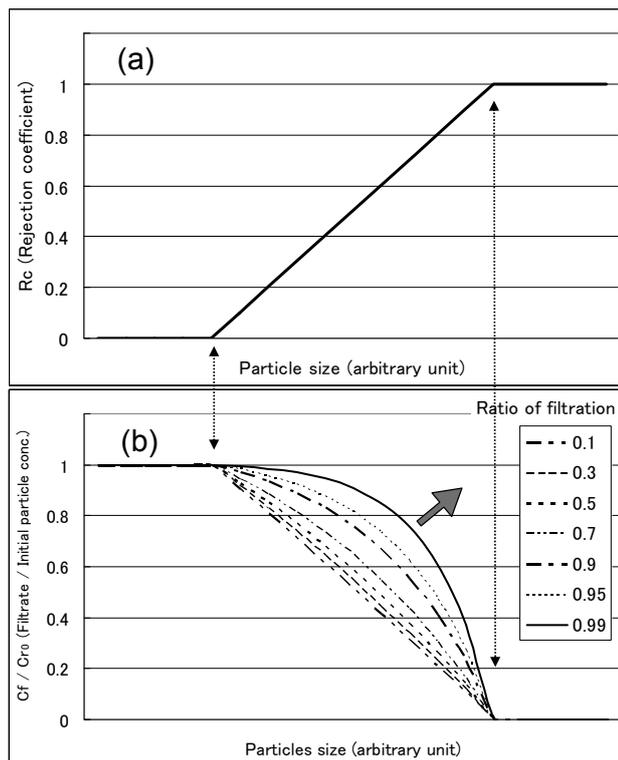
注目する粒子の粒径が十分に大きければ保持係数は完璧に1とみなせるため、粒子を除くという意味では、そのまま分離操作をして差し支えない。しかし、粒子が分画分子量の大きさに近く保持係数が $0 < Re < 1$ であるような粒子までを考慮するとしたら、保持溶液が無くなるまでろ過することで操作はろ過分離が可能であろうが、過大なろ過速度や目詰まり等の不都合によって、保持粒子が過大評価、ろ過粒子が過小評価される可能性を残し

ていると考えられる。従って、粒径分布が未知の試料において、粒径が十分に大きくて保持係数が1と推定される粒子を除くために操作する場合には、過大評価の可能性を理解した上で使用するのが妥当と考えられる。

3.2 CFF 限外ろ過

攪拌型のセルではなくCFFを使用した場合には、濃縮が主目的ということもあり、保持溶液が無くなることはなく濃縮係数CFは有限の値である。この場合コロイド粒子の量は、ろ液の濃度差から算出されるのは攪拌型セルの場合と同じであるが、粒子が分画分子量の大きさに近く保持係数が $0 < Re < 1$ であるような粒子におけるろ液の濃度Cfは第6図に示したように濃縮係数CFの関数となっており、濃縮係数CFがどの時点でのCfを用いるかでコロイド濃度の算出値が変わるため注意が必要である。従って、①濃縮係数CFを固定して操作するか、もしくは②時系列に沿ったサンプリング毎に濃縮係数CFとCpを求め、その両者の関係から式(11)を用いてCr0を求め、保持溶液に残るべき大きさのコロイド量を算出する、ということが必要と考えられる。

ここで問題となることは、注目する成分のコロイド粒子が幅広い粒径分布を持つ場合に、使用するフィルターに対して1つの保持係数Reを有するとは限らないことである。例えば、保持係数があるところから立ち上がり



第7図 (a) フィルターが直線的な保持係数の変化と仮定。
 (b) 一様な粒径分布を有する試料をろ過した際の進行度とろ液中の粒径分布との関係。

Fig.7 (a) Retention coefficient is estimated to be linear.
 (b) Relationship between degree of filtration process for uniform particle size distribution sample and determined particle size distribution in filtrate.

1 になるような特性のフィルターでは(第7図(a)), 様々な保持係数を持つ粒子フラクションを合算した結果となる。このような具体例として、注目する成分のコロイド粒子がある固有の粒径分布パターンを持つとした場合に、そのろ過前とろ過後の粒径分布パターンを模式的に第8図に示した。

第8図の(a)は、粒径が分画サイズよりも遙かに小さい($R_c=0$), もしくは大きい($R_c=1$) 場合で、小さいフラクションのみがろ過されて、大きいフラクションはろ過されない。当たり前の結果ではあるが、この場合には大きなコロイド粒子の分離はしっかりとされる。(b)のように公称分画分子量サイズに近い粒子はそれぞれの R_c ($0 < R_c < 1$) で透過し、それは濃縮係数 CF に依存して変化する。さらに、一般の未知試料のように幅広い分布(c)や(d)をしている場合には(a)と(b)の組み合わせとなる。このような場合、保持係数 $R_{ci} (=1 - P_{ci})$ を持つある粒径 i のある時点での透過水濃度 C_{pi} は、式(10)から、

$$C_{pi} = P_{ci} \cdot C_{r0} \cdot i \cdot [CF]^{(1-P_{ci})} \quad \text{---式(14)}$$

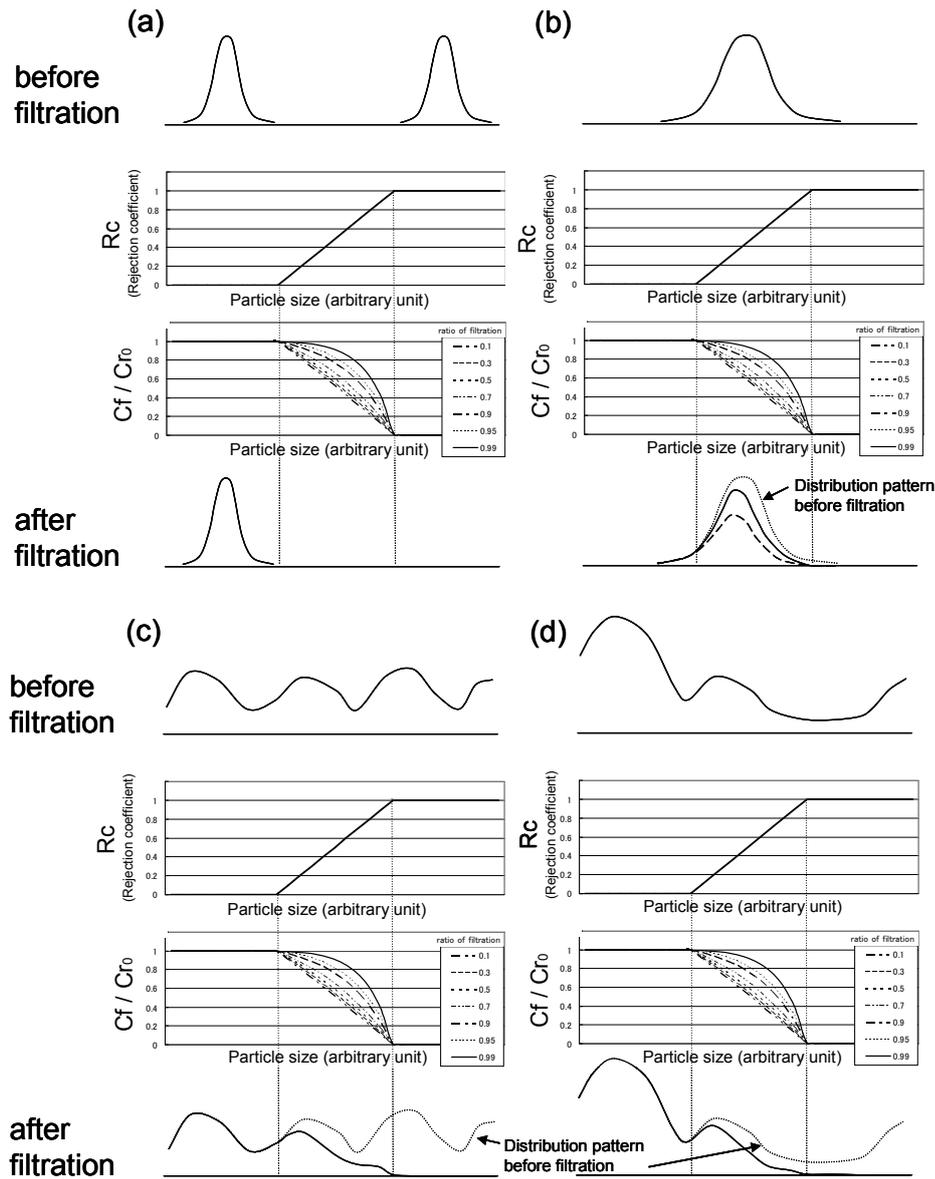
となり、全透過水濃度 C_p は

$$C_p = \sum_i C_{pi} = \sum_i P_{ci} \cdot C_{r0} \cdot i \cdot [CF]^{(1-P_{ci})} \quad \text{---式(15)}$$

というように粒径 i について積算したものとなる。この場合、式(11)の関係式からは平均化された P_c と C_{r0} を与える。粒径の小さな($R_c=0$)コロイド粒子では問題ないが、粒径が分画分子量サイズに近い場合には、ろ過操作に伴う濃縮係数 CF の増加に伴う C_p の変化が出てくるので、大きい粒径のコロイド粒子と粒径の小さな透過コロイド粒子との分離計算には注意が必要である。

そこで、様々な粒径の粒子の混合を仮定して(フィルターを透過すべき $R_c < 1$ となるコロイド粒子濃度の合計が100となるように仮定した。これらの粒子は全て透過すべきコロイド粒子であることに注意)、濃縮係数 CF の変化に伴う C_p の変化をシミュレーション計算し、その結果の例を第9図に示した。これによると、単一の R_c を有するコロイド粒子のケース(i)以外は式(11)で示した C_p の自然対数と濃縮係数 CF の自然対数が直線関係になるという関係はみられず、いずれも下に凸の曲線となった(例えば、(v)~(vii)等)。コロイドが $0 < R_c < 1$ の範囲の粒度でのみ分布する場合(例えば、(i)~(iv), (vi)等)には、式(11)の相関係数は比較的良好いが、ろ液濃度(C_f)はろ液に透過してくる低分子量分子の割合が、 R_c に応じて低いものから高いものまでであるので、濃縮係数 CF の大きさによって濃度の変化に違いが見られる。特に、細粒で低分子量分子のコロイド粒子($R_c=0$)が共存していると(例えば、(v)や(vii)), 式(11)の相関係数は悪くなり、ろ液濃度 C_f は低分子量分子の寄与に応じて濃縮係数 CF の小さい初期の段階から安定した濃度となることが判明した。これまでの文献で、式(11)の関係式から P_c を求め、コロイド粒子の濃度を算出しているものの中でも、相関があまり良くないものも見受けられた。それらは、実在のコロイド粒子で $R_c=0$ のものまでも一緒にしていることが一因であると推定される。

また、式(11)を用いて第9図に示したような粒径分布をした試料溶液を解析して、平均的な P_c および $R_c < 1$ である粒子の初期濃度 C_{r0} (モデル実験計算ではすべて100としてある)を推定した結果を第2表に示した。コロイド粒子が $0 < R_c < 1$ の範囲の粒度でのみ分布する(i)~(iv)では、単独の R_c である(i)は100となっているが、複数の R_c の混合試料であると推定初期濃度 C_{r0} は(iv)の87にまで低下する。このように式(11)の相関係数が高いにもかかわらず、推定値はかなり低下することがあるので注意が必要である。一方、 $R_c=0$ の粒子などを含んで相関係数の低い(vii)でも初期濃度 C_{r0} の推定値は98となり、相関係数の高低と推定値の妥当性は必ずしも同じ傾向ではないことが判明した。実際に CF での分離が例えば数nmとか1kDaで行われると、注目しているほとんどの物質が $R_c > 0$ と見なせるかも知れない。そうすると、 $R_c=0$ のものは無視できるので(例えば、



第 8 図 ろ過の前後における粒径分布.

Fig.8 Size fractionation before and after filtration.

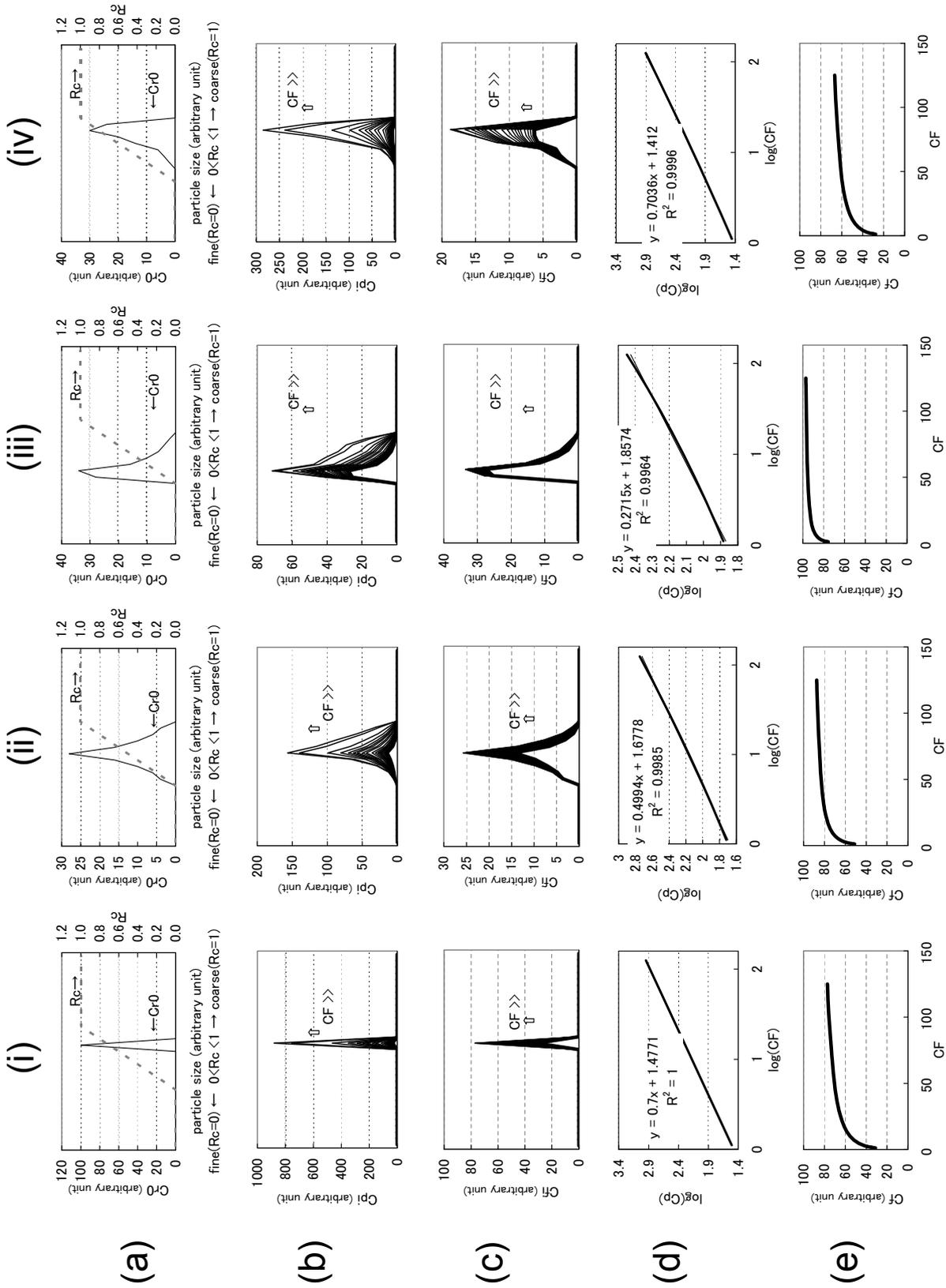
第 9 図 (viii), 式 (11) の直線性は良好になる. フィルターの分画分子の粒径が十分大きくなり, $R_c=0$ の粒子の存在が考えられる場合には (例えば, 第 9 図 (vii)), 式 (11) を考慮するとむしろ直線関係が成り立たなくなり, 混乱を招くことにつながるため, 注意が必要である.

3.3 CFF 限外ろ過における実験条件としての濃縮係数 CF

第 9 図の (vii) のようなケースでは相関係数が悪く, (d) の曲線もかなり下に凸となっている. この場合の実験ではどの程度の濃縮係数 CF まで濃縮操作を継続するか, 解析の直線近似では濃縮係数 CF をどこまでとって解析するか, という条件によって, パラメータの算出値が変

動する可能性がある. そこで, ある濃縮係数 CF において解析を行ったときに求められる平均の保持係数 R_c や相関係数, 元の試料液中の $R_c < 1$ である粒子の平均濃度 C_{R_0} などのパラメータが, 濃縮係数 CF の変化に伴ってどのように変化するかを検討し, その結果を第 10 図 (A) に示した. このようなケースでは, 濃縮係数 CF が 125 までの間に近似直線の傾きは 0.015 から 0.078 まで 5 倍近くも変わったが, 平均濃度の推定値 C_{R_0} は 97 から 98 程度しか変動しておらず (本来は 100 となるべきものであるが (前出)), この場合にはあまり重要ではないことが判明した.

一方, (iv) のように相関係数が高く直線性も良い場合には, どの濃縮係数 CF で実験を止めても良い解析結



第9図 CFF限外ろ過法における透過水とろ液の濃度変化。(a)：初期保持水の濃度 (C_{r0}) と保持係数 (R_c) と透過水の濃度 (C_{pi}) 変化。
 (b)：CFF限外ろ過における透過水の濃度 (C_{pi}) 変化。
 (c)：CFF限外ろ過におけるろ液の濃度 (C_{fi}) 変化。(d)：平均 C_p の自然対数と濃縮係数 CF の関係。(e)：CFF限外ろ過における平均ろ液濃度 (C_f) の変化。

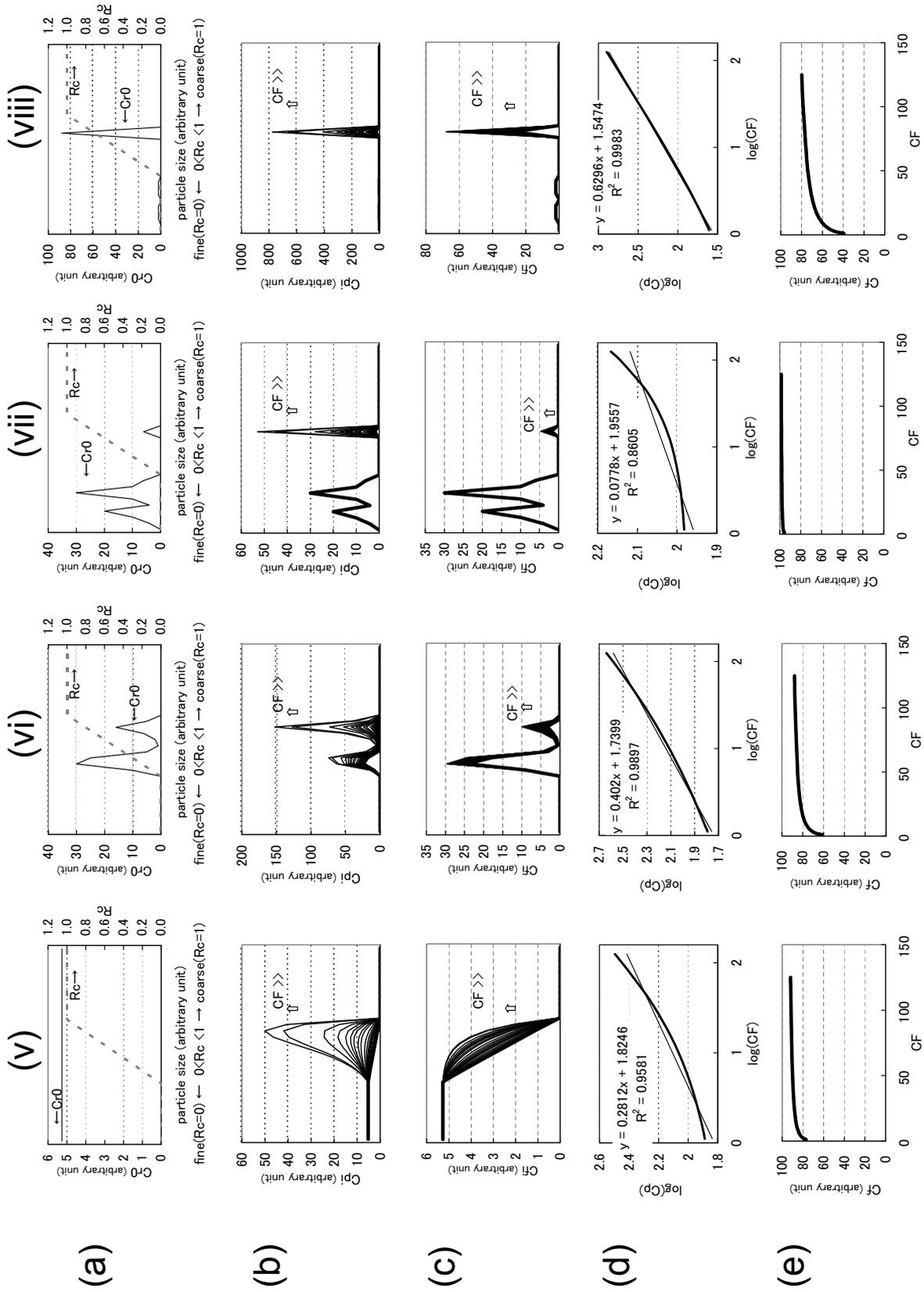
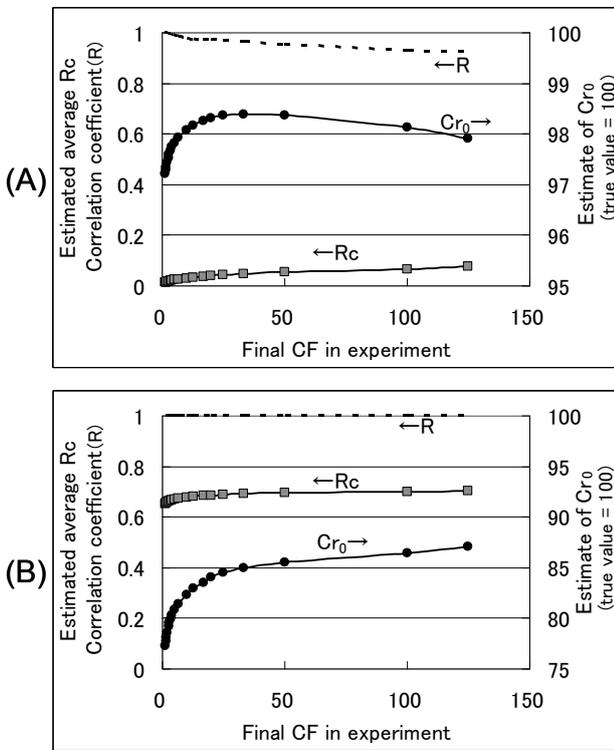


Fig.9 Variation of permeate (C_p) and filtrate (C_f) concentrations during CFF. (a) : initial retentate concentration (V_{r0}) and rejection coefficient (R_c). (b) : variation of permeate concentration (C_{pi}) during CFF. (c) : variation of filtrate concentration (C_{fi}) during CFF. (d) : relationship between logarithms of average C_p and C_f . (e) : variation of average filtrate concentration C_f during CFF.

第2表 第9図の各種粒子分布における試料の CFF 限外ろ過法の解析結果。
Table 2 Results of CFF analysis for mixed particles sample shown in Fig.9.

	Distribution of Cr_0			Least square fitting		Correlation coefficient	Average		Estimated
	$Rc=0$	$0 < Rc < 1$	$Rc=1$	Slope	Intercept	R	Rc	Pc	$Cr_0 (Rc < 1)$
(i)	0	100	0	0.700	1.477	1.0000	0.70	0.30	100
(ii)	0	100	0	0.499	1.678	0.9992	0.50	0.50	95.1
(iii)	0	100	0	0.272	1.857	0.9982	0.27	0.73	98.8
(iv)	0	100	0	0.704	1.412	0.9998	0.70	0.30	87.1
(v)	53	47	63	0.281	1.825	0.9788	0.28	0.72	92.9
(vi)	0	100	0	0.402	1.740	0.9948	0.40	0.60	91.9
(vii)	94	6	0	0.078	1.956	0.9276	0.08	0.92	97.9
(viii)	12	88	0	0.630	1.547	0.9991	0.63	0.37	95.2



第10図 第9図の実験条件下 ((A) : (vii), (B) : (iv)) での解析時の濃縮係数 CF と平均 Rc , 相関係数 (R), 平均濃度 $Cr_0 (Rc < 1)$ などのパラメータとの関係。矢印は軸の方向を示す。

Fig.10 Correlation between CF and average Rc , correlation coefficient (R), average $Cr_0 (Rc < 1)$ in model experiments ((A) : (vii), (B) : (iv)) in Fig.9. Arrows indicate the directions of coordinate axes.

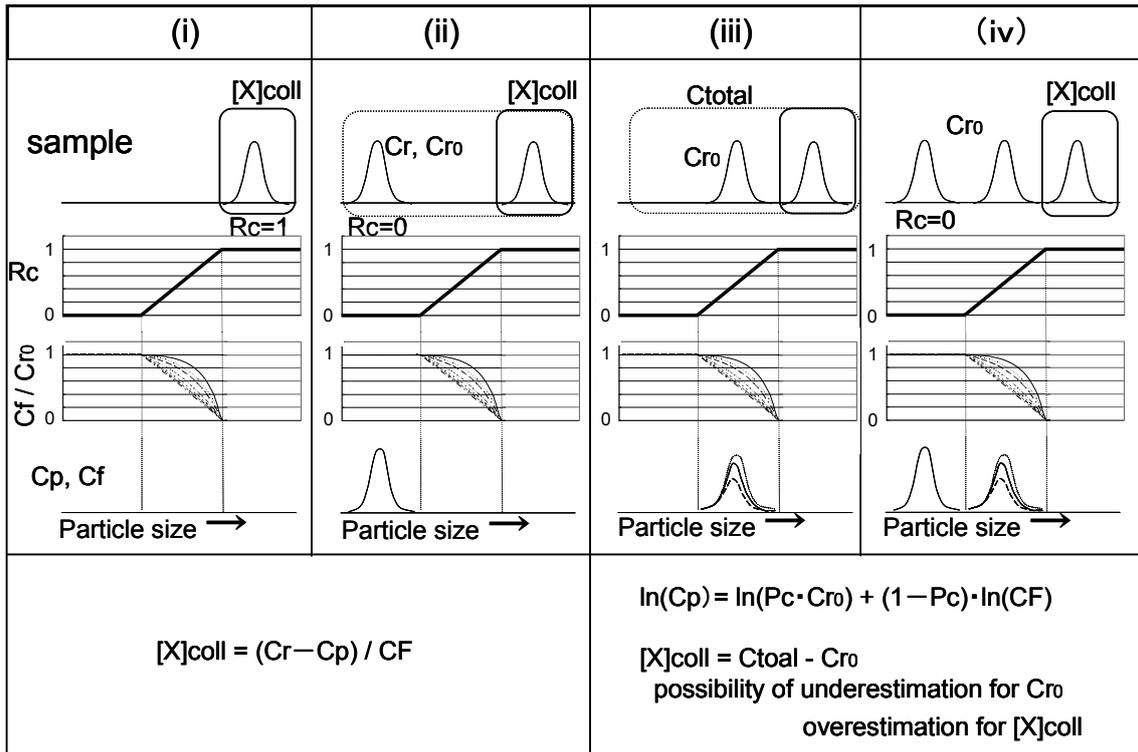
果が得られると予想されたが、このケースについても同様に検討し、その結果を第10図 (B) に示した。この場合には平均的な Rc は 0.65 から 0.70 に変化しただけであったが、解析された試料液中の $Rc < 1$ である粒子の

平均濃度 Cr_0 は 77 から 87 まで変動しており (本来は 100 となるべきものであるが (前出)), この場合には実験条件として大きな濃縮係数 CF を必要とすることがわかった。この結果から、相関係数がよい場合でも実験条件として濃縮係数 CF を小さくすることは、望ましくないことが明らかになった。

これまでのモデル実験—シミュレーション計算結果を踏まえて実際問題として考えると、粒径が十分に大きくて保持係数 Rc が 1 である粒子を濃縮して定量分析するという意味では、式 (11) を用いずに式 (4) により濃縮係数で補正してそのまま算出できると考えられる。一方、コロイド粒子の下限を分画するような、例えば数 nm とか 1 kDa のように分画分子量の大きさが小さく、 $Rc=0$ のフラクションがほとんど無く保持係数が $0 < Rc < 1$ であるような単一粒子では、濃縮係数 CF の程度によって液中の濃度が変わってしまうので、時系列でのサンプリングを用いた解析が必要と考えられる。以上の結果を踏まえて、最も望ましいと考えられるコロイド粒子の濃度の算出方法を第11図に提示した。

4. コロイドの影響評価に関連して

自然界のコロイド粒子を眺めた場合、分離フィルターに対する単一の保持係数 Rc ではなく幅広い Rc を有するコロイド粒子、言い換えると、フィルターの $0 < Rc < 1$ となる粒径範囲のコロイド粒子だけでなく、その粒径範囲の外側にあるようなコロイド粒子が存在していることが想定される。これらに対して、コロイド粒子の下限を分画するような、例えば 1 kDa のような場合には、もしコロイドがフィルターの $0 < Rc < 1$ となる粒径範囲に分布していれば、その解析には時系列でのサンプリングと処理が必要である。しかも、より正確な解析には大きな濃縮係数 CF までの実験結果を必要とする。一方、フィルターの分画分子量が大きく、 $Rc=0$ となる粒径範囲にもコロイド粒子が存在する場合には、その量比によって式



第 11 図 コロイド濃度の算出方法のまとめ。

Fig.11 Summary of calculation methods for colloidal concentration.

(11) が成立しなくなるが、時系列での解析は有効な解析法であると思われる。

一方、地層処分のコロイドの影響評価の観点からこのような分離手法を議論する場合、正確性の観点と同時に操作性の観点も重要な要素となる。従って、時系列でのサンプリングと処理にかかる作業と時間ならびにその解釈を考えると、天然の未知試料を中途の粒径で分画しようとする場合には、濃縮を主目的に考えて処理すべきで、得られたデータは多少の過大評価となるが、それにより安全側に評価できると考えられる。即ち、正確さを追求する場合と簡便に安全性を評価する場合とで、分離手法を切り替えればよいと考えられる。

ある粒径範囲のコロイド粒子を検討する際、また、試料間においてそれぞれの代表する正確な濃度を決定する際、上記で検討したように幾つかの並行する分離操作で、ろ液のサンプリング操作手順や段階（濃縮係数）が異なると、分画程度が異なるために試料間で比較した時の誤差が大きくなる。従って、統一した濃縮係数 CF での比較検討が重要と考えられる。また、一つの試料で分画を行って濃度差を算出した場合、粒径の大きい方が過大評価、小さい方が過小評価となるので、その評価も必要である。

一方、CFF がこのように多くの場面で使用されるようになってきたが、実際の粒径との相違があることが

走査型電顕 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) 等の観察法によって次第に明らかになってきた (Doucet *et al.*, 2004; 2005)。彼らは湖水の表層水を採取し、0.45 μm と 0.1 μm のメンブランフィルターで CFF ろ過し、それぞれのコロイド粒子を環境制御 SEM (ESEM)、SEM、AFM 観察して粒径を調べている。Liu and Lead (2006) は AFM との比較で、完全ではないものかなり良い粒径分離がなされたとしている。尾山ほか (2009) でも、AFM 観察を行って野外でのコロイド粒子の観察を行っている。

これらの例で示されるように、コロイド粒子の形態や実態を解明するためには、粒子の形態が直接観察できる観察法は、粒径（孔径）等を基準に分離するろ過分離法には無い利点を有するが、特性把握のためには化学組成を明らかにすることも必要不可欠である。このため、コロイド粒子の化学的な面を解明するためには、CFF 限外ろ過法をはじめとする各種ろ過法を用いて粒子を分離し化学分析に結びつけることが必須であり、ろ過法の有用性は言うまでもない。今後両者を併用することで、コロイドの実態把握により多くの貢献ができるものと考えている。

5. 終わりに

環境におけるこれらコロイド粒子の重要性が認識され

るようになったものの、コロイドの不安定性、粒径が小さいこと、濃度が低いこと、等の点でコロイド粒子の分離・分析は非常に難しいものとなっている。こうした中で、低濃度でも数百リットルの試料水からコロイド粒子を濃縮・採取してその後の分析を可能とし、通常のろ過法と比べてフィルター表面での濃度分極が小さく目詰まりも起こし難いという利点を有しているCFF限外ろ過法は、コロイド分析法として注目を集めている。実試料での低濃度コロイドの特性把握を視野に入れた本研究の一環として、本論文ではCFF限外ろ過システムの検討を行ったが、今後はコロイドの特性把握に向けた実試料への適用を検討したいと考えている。

謝辞: 本研究を進める上で、旧深部地質環境研究センターの皆様方、特にコロイド研究グループの方々から多大なご支援を受けた。また、本原稿をとりまとめる上では、地圏資源環境研究部門の月村勝宏氏、地質情報研究部門の鈴木淳編集委員、及び匿名の査読者から貴重なご意見・ご指摘を受けた。ここに記して深く感謝申し上げる。

文 献

- 足立泰久・岩田進午 (2003) 土のコロイド現象. 学会出版センター, 東京, 451 p.
- Barth, H.G., Sun, S.-T. and Nickol, R.M. (1987) Particle Size Analysis. *Anal. Chem.*, **59**, 142R-162R.
- Batley, G. E. and Florence, T. M. (1976) A novel scheme for the classification of heavy metal species in natural waters. *Analytical Letters*, **9**, 379-388.
- Benner, R., Biddanda, B., Black, B. and McCarthy, M. (1997) Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic composition of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Mar. Chem.*, **57**, 243-263.
- Billon, A., Caceci, M., Della Mae, F., Dellis, T., Dran, J. C., Moulin, V., Nicholson, S., Petit, J. C., Ramsay, J., Russel, P. and Theyssier, M. (1991) The role of colloids in the transport of radionuclides in geological formations. *CEC report EUR 13506 EN*, Commission of the European Community, Brussels.
- Buddermeier, R. W. and Hunt, J. R. (1988) Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada Test Site. *Appl. Geochem.*, **3**, 535-548.
- Buesseler, K.O., Bauer, J.E., Chen, R.F., Eglinton, T.I., Gustafsson, O., Landing, W., Mopper, K., Moran, S. B., Santschi, P.H., Vernon Clark, R. and Wells, M.L. (1996) An intercomparison of cross-flow filtration techniques used for sampling marine colloids: Overview and organic carbon results. *Marine Chem.*, **55**, 1-31.
- Buffle, J., Perret, D. and Newman, M. (1992) The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. In *Environmental Particles* (ed. Buffle, J. and Leeuwen, H.P.). Lewis Publishers, 171-230.
- Dai, M., Buesseler, K.O., Ripple, P., Andrews, J., Belastock, R.A., Gustafsson, O. and Moran, S.B. (1998) Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids. *Marine Chemistry*, **62**, 117-136.
- Dearlove, J. P. L., Longworth, G. and Ivanovich, M. (1990) Improvement of colloid sampling techniques in groundwater and actinide characterization of the groundwater system at Gorleben (FRG) and El Berrocal (E). *AEA technical report AERE-0066*, AEA Harwell, UK.
- Doucet, F.J., Maguire, L. and Lead, J.R. (2004) Size fractionation of aquatic colloids and particles by cross-flow filtration: analysis by scanning electron and atomic Force microscopy. *Anal. Chim. Acta*, **522**, 59-71.
- Doucet, F.J., Maguire, L. and Lead, J.R. (2005) Assessment of cross-flow filtration for the size fractionation of freshwater colloids and particles. *Talanta*, **67**, 144-154.
- Eyrolle, F. and Charmasson, S. (2000) Ultrafiltration of large volumes for the determination of colloiddally bound radionuclides in natural waters. *Appl. Rad. Isotopes*, **52**, 927-936.
- Eyrolle, F. and Charmasson, S. (2001) Distribution of organic carbon, selected stable elements and artificial radionuclides among dissolved, colloidal and particulate phases in the Rhone River (France): Preliminary results. *J. Environ. Radioact.*, **55**, 145-155.
- Gomez, P., Turrero, M. J., Moulin, V. and Magonthier, M. C. (1992) Characterization of natural colloids in groundwaters of El Berrocal, Spain. *Proceeding of the conference. Water-Rock Interaction*, (Kharaka Y. F. and Maes A. ed.), Balkema, Rotterdam, 797-800.
- Grindrod, P. (1993) The impact of colloids on the migration and dispersal of radionuclides within fractured rock. *J. Contaminant Hydrology*, **13**, 167-181.
- Guo, L. and Santschi, P.H. (1996) A critical evaluation of the cross-flow ultrafiltration technique for sampling colloidal organic carbon in seawater. *Ma-*

- rine Chemistry*, **55**, 113-127.
- Guo, L. and Santschi, P.H. (2007) Ultrafiltration and its applications to sampling and characterization of aquatic colloids. In *Environmental Colloids and particles* (ed. Wilkinson, K.J. and Lead, J.R.). John Wiley & Sons, Ltd.159-221.
- Guo, L., Wen, L., Tang, D. and Santschi, P.H. (2000) Re-examination of cross flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes. *Mar. Chem.*, **69**, 75-90.
- 核燃料サイクル開発機構 (1999) 「わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—」. JNC TN1400 99-20.
- 上岡 晃 (2006) 天然における核種移行とコロイド粒子 高レベル放射性廃棄物地層処分の観点から. 産総研 TODAY, **2006-10**, 32-33.
- 金井 豊・上岡 晃 (2007) コロイド分析におけるフィルターの吸着特性と金丸鉱山排水中のコロイド特性把握. 2007年度日本地球化学会第54回年会(岡山), 要旨集 p. 89.
- 金井 豊・鈴木正哉 (2007) 「HLW地層処分とコロイド研究」特集にあたって. 地質ニュース, **631**, 4.
- 金井 豊・立花好子 (2008) 精密ろ過・限外ろ過用フィルターの吸着特性(コロイド特性把握の研究—その1). 地質調査研究報告, **59**, 473-495.
- 金井 豊・鈴木正哉・上岡 晃・吉田崇宏・須甲武志 (2007) 高レベル放射性廃棄物地層処分におけるコロイドの影響—自然界のコロイドの理解に向けて—. 地球化学, **41**, 89-107.
- 金井 豊・上岡 晃・関 陽児・奥澤康一 (2010) 地層水等におけるウラン系列核種とコロイド挙動—新潟・山形県境金丸地域における例—(コロイド特性把握の研究—その2). 地質調査研究報告, **61**, 271-287.
- Kersting, A. B., Efurud, D. W., Finnegan, D. ., Rokop, D. J., Smith, D. K. and Thompson, J. L. (1999) Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site. *Nature*, **397**, 56-59.
- Kilduff, J. and Weber, W.J., Jr. (1992) Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 569-577.
- Laaksoharji, M. (1990) Colloidal particles in deep Swedish granitic groundwater. *SKB report AR-90-37*, SKB, Stockholm, Sweden.
- Larsson, J., Gustafsson, O and Ingri, J. (2002) Evaluation and Optimization of two complementary cross-flow ultrafiltration systems toward isolation of coastal surface water colloids. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2236-2241.
- Laxen, D.P.H. and Harrison, R.M. (1981) A scheme for the physico-chemical speciation of trace metals in freshwater samples. *The Science of the Total Environment*, **19**, 59-82.
- Liu, R. and Lead, J.R. (2006) Partial validation of cross flow ultrafiltration by atomic Force microscopy. *Anal. Chem.*, **78**, 8105-8112.
- Logan, B. and Jiang, Q. (1990) Molecular size distributions of dissolved organic matter. *J. Environ. Eng.*, **116**, 1046-1062.
- McCarthy, J. F. and Zachara, J. M. (1989) Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 496-502.
- Miller, W. M., Alexander, W. R., Chapman, N. A., McKinley, I. G. and Smellie, J. A. T. (2000) *Geological Disposal of Radioactive wastes and Natural Analogues*. Waste Management Series, **2**, Pergamon, Amsterdam.
- Mills, W. B., Liu, S. and Fong, F. K. (1991) Literature review and model (COMET) for colloid/metal transport in porous media. *Ground Water*, **29**, 199-208.
- Nakano, S. and Kimura, S. (1981) Analysis of solutes rejection in ultrafiltration. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **14**, 32-37.
- 日本化学会 (2002) 現代界面コロイド科学の基礎 講義と測定マニュアル [第2版]. 丸善, 東京, 343 p.
- 日本ミリポア (1996) *MILLIPORE CATALOGUE. Purification Technology* vol.3, 351 p.
- Nurnberg, H. W., Valenta, P., Mart, L., Raspor, B. and Sipos, L. (1976) Application of pollarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry. *Z. Anal. Chem.*, **282**, 357-367.
- 尾山洋一・鈴木正哉・上岡 晃・金井 豊 (2009) 原子間力顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いた天然水中のコロイド分析—山形・新潟県境金丸地区の例—. 地球化学, **43**, 27-34.
- Penrose, W. R., Polzer, W. L., Essington, E. H., Nelson, D. M. and Orlandini, K. A. (1990) Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environ. Sci. Tech.*, **24**, 228-234.
- Ryan, J. N. and Elimelech, M. (1996) Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 1-56.
- Salim, R. and Cooksey, B.G. (1980) Adsorption of lead

on container surface. *J. Electroanalyt. Chem.*, **106**, 251-262.

Sholkovitz, E.R., Boyle, E.A. and Price, N.B. (1978) The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**, 130-136.

須甲武志 (2007) 産総研でなされた河川微生物の調査研究例. 地質ニュース, **631**, 33-34.

Truitt, R.E. and Weber, J.H. (1979) Trace metal ion filtration losses at pH 5 and 7. *Anal. Chem.*, **51**, 2057-2059.

Vilks, P., Miller, H. and Doren, D. (1991) Natural colloids and suspended particles in the Whiteshell Research Area, Manitoba, Canada, and their potential effect on radiocolloid formation. *Appl. Geochem.* **6**, 565-574.

Wilding, A., Liu, R. and Zhou, J.L. (2004) Validation of cross-flow ultrafiltration for sampling of colloidal particles from aquatic systems. *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 102-112.

(受付: 2011年1月19日; 受理: 2011年10月26日)

(Appendix A)

ろ過のプロセスを検討するために、実際のフィルター表面近くでの濃度勾配の分極作用による濃縮・濃度変化を十分に補正して正しい評価法をする必要がある。ここで使用する係数には、以下のようなものがある。

濃縮係数 $CF = V_{R0}/V_R = V_{R0}/(V_{R0} - Vf)$ —式(A1)

保持係数 $Re = 1 - (Cp/Cr) = 1 - Pc$ —式(A2)

透過係数 $Pc = Cp/Cr = 1 - Re$ —式(A3)

分離膜を介しての溶質のフラックスが一定に保たれることが重要であるが、無電荷の溶質 X のフラックスを J_x 、水のフラックスを J_w 、溶質 X のセル側の濃度を $[X]_c (=C_r)$ 、膜内での深さ x での濃度を $[X]_m$ とすると、フラックスは物質移動に関わる移流と拡散を考慮して以下のように表現される。

$$J_x = (1 - \sigma_x) \cdot J_w \cdot [X]_c + D_{m,x} \cdot \frac{d[X]_m}{dx} \quad \text{—式(A4)}$$

ここで、 $D_{m,x}$ は拡散係数であり、一方 σ_x は 0 では溶質 X の全てを通し、1 では全てを保持して膜を透過させない係数である。第二項の拡散項は無視できると近似すると、

$$J_x = (1 - \sigma_x) \cdot J_w \cdot [X]_c \quad \text{—式(A5)}$$

ろ液の濃度を $[X]_p (=C_p)$ とすると、

$$J_x = J_w \cdot [X]_p \quad \text{—式(A6)}$$

でもあることから、式 (A5)、式 (A6) から

$$\sigma_x = 1 - [X]_p/[X]_c \quad \text{—式(A7)}$$

となり、拡散を無視したときの σ_x は式 (A2) の保持 (捕捉) 係数 (retention coefficient) Re に相当している。

限外ろ過システムにおける透過係数モデルでは、式 (A3) の透過係数 $Pc (= 1 - Re)$ が一定と仮定している (Logan and Jiang, 1990; Kilduff and Weber, 1992)。無電荷の溶質 X のフラックスを J_x 、水のフラックスを J_w 、メンブランの面積を A_m 、透過水の流速を $Q(-\frac{d(V_R)}{dt})$ とすると、ろ過システムの質量保存の一般微分方程式は、式 (A8) で示される。

$$\begin{aligned} \frac{d(V_R \cdot C_r)}{dt} &= -J_x \cdot A_m = -J_w \cdot C_p \cdot A_m = -C_p \cdot Q \\ &= -Pc \cdot Cr \cdot Q = Pc \cdot Cr \cdot \frac{d(V_R)}{dt} \end{aligned} \quad \text{—式(A8)}$$

この左辺を展開して、簡単にすると、

$$V_R \cdot \frac{d(C_r)}{dt} + C_r \cdot \frac{d(V_R)}{dt} = Pc \cdot Cr \cdot \frac{d(V_R)}{dt} \quad \text{—式(A9)}$$

$$\frac{1}{C_r} \cdot \frac{d(C_r)}{dt} = (Pc - 1) \cdot \frac{1}{V_R} \cdot \frac{d(V_R)}{dt} \quad \text{—式(A10)}$$

また、溶液の体積が保存されることから、

$$V_R = V_{R0} - J_w \cdot A_m \cdot t = V_{R0} - Vf \quad \text{—式(A11)}$$

である。式 (A10) の微分方程式を初期条件 $C_r = C_{R0} (t=0)$ を用いて解き、式 (A11) 及び式 (A1) を利用すると、

$$\ln(C_r/C_{R0}) = (Pc - 1) \cdot \ln(V_R/V_{R0}) = (1 - Pc) \cdot \ln(CF) \quad \text{—式(A12)}$$

$$\begin{aligned} C_r &= C_{R0} \cdot [CF]^{(1 - Pc)} = C_{R0} \cdot [V_{R0}/V_R]^{(1 - Pc)} \\ &= C_{R0} \cdot [V_{R0}/(V_{R0} - Vf)]^{(1 - Pc)} \end{aligned} \quad \text{—式(A13)}$$

が得られる。この式 (A13) は、本文中の式 (9) に該当する。

地質調査総合センター研究資料集

- 517 地質標本館 2009 秋の特別展 日本石紀行 一写真家・須田郡司の世界一 加藤禎一・青木正博・須田郡司・澤田結基
- 518 地球物理データの解析処理・図化表現のためのライブラリ (3) 中塚 正
- 519 Software system for aeromagnetic data processing, grid data manipulation, and reduction and quantitative interpretation of magnetic anomaly data (2) Tadashi Nakatsuka
- 520 デジタル版仙台西部の地質案内 高橋裕平
- 521 5 万分の 1 シームレス地質図「中部・近畿地域」 脇田浩二・井川敏恵・尾崎正紀編
- 522 第 8 回水文学的・地球化学的手法による地震予知研究についての日台国際ワークショップ予稿集 謝 正倫・小泉尚嗣・松本則夫編
- 523 揺れる日本列島 堀川晴央・澤田結基
- 525 山口鎌次氏撮影の桜島噴火写真 川辺禎久, 中野俊
- 526 GSJ 第 16 回シンポジウム「20 万分の 1 地質図幅全国完備記念シンポジウムー全国完備後の次世代シームレス地質図を目指してー」 地質調査総合センター編
- 527 地質情報展 2010 とやま 海・山ありて富める大地 川畑 晶・中島和敏・大熊洋子・百目鬼洋平
- 528 地下地質・地盤の模式柱状図モデル(暫定版)ー東京低地北部から中川低地南部地域の例ー 木村克己, 石原与四郎, 根本達也, 康 義英
- 529 地質標本館 2010 秋の特別展 イーハトープの石たち ー宮沢賢治の地的世界ー 加藤禎一・青木正博・長森英明・澤田結基
- 530 新地球化学標準試料作製のための, 北海道におけるかんらん岩の採取概要報告 御子柴(氏家)真澄・中川 充・新井田清信
- 531 Contour maps of some useful petrological parameters on P-T plane: A case of the eruptive products of the Asama volcano on 1 September 2004 Isoji Miyagi
- 532 深層地下水データベース 高橋正明・風早康平・安原正也・塚本 斉・佐藤 努・高橋 浩・森川徳敏・大和田道子・尾山洋一・芝原暁彦・稲村明彦・鈴木秀和・半田宙子・仲間純子・松尾京子・竹内久子・切田 司・大丸 純
- 533 5 万分の 1 地質図幅「戸賀及び船川」地域(男鹿半島)の新第三紀及び第四紀の珪藻化石層序資料 柳沢幸夫・渡辺真人
- 534 Contour maps of some useful petrological parameters on P-T plane: A case of Hijiori volcano, NE Japan Isoji Miyagi
- 535 日本の地質図史 加藤禎一・脇田浩二・菅原義明・宮野素美子・宮崎一博
- 536 地質調査総合センター第 17 回シンポジウム「地質地盤情報の法整備を目指して」 地質調査総合センター編
- 537 5 万分の 1 地質図幅「加茂」地域(新潟県)の新第三紀及び第四紀の珪藻化石層序資料 柳沢幸夫・工藤 崇
- 538 Proceedings of the 9th Japan-Taiwan International Workshop on Hydrological and Geochemical Research for Earthquake Prediction Edited by Naoji Koizumi, Norio Matsumoto and Chjeng-Lun Shieh
- 539 沖積層の三次元グリッドモデルとその作成手法(概要)ー東京低地北部から中川低地南部の例ー 木村克己・石原与四郎・花島裕樹・根本達也
- 540 日本及び周辺地域の泥火山データベース 高橋正明・切田 司・大丸 純・風早康平
- 541 世界石紀行 加藤禎一・青木正博・須田郡司・芝原暁彦
- 542 桜島昭和火口の噴煙の時間的変化の観察 西来 邦章・宮城 磯治

地質調査総合センターの最新出版物

200万分の1地質編集図	No. 4	日本地質図第5版
20万分の1地質図幅		伊勢・静岡及び御前崎(第2版)・与論島及び那覇・八代及び野母崎の一部
5万分の1地質図幅		三峰・大洲・佐賀・宇都宮・小滝・西郷・延岡・野田・戸賀及び船川(第2版)・熱海
海外地球科学図		中央アジア地質図(1:300万) アジア地質図(1:500万)
海洋地質図	No. 70	落石岬沖表層堆積図(1:20万)
	No. 71	釧路沖表層堆積図(1:20万)
	No. 72	襟裳岬沖表層堆積図(1:20万)
	No. 73	釧路沖海底地質図(1:20万)
構造図	No. 14	全国主要活断層活動確率地図
火山地質図	No.15	樽前火山地質図(1:3万)
	No.16	十勝岳火山地質図(1:3万)
鉱物資源図	No. 7	南西諸島(1:50万)
特殊地質図	No. 39	千葉県清和県民の森周辺の地質図
水文環境図	No. 6	山形盆地(1:20万) CD-ROM
重力図	No. 27	岡山地域重力図(ブーゲー異常)
	No. 28	高知地域重力図(ブーゲー異常)
	S3	甲府地域重力構造図(ブーゲー異常)
空中磁気図	No. 44	岩手火山地域高分解能空中磁気異常図
	No. 45	福井平野地域高分解能空中磁気異常図
数値地質図	G-16	20万分の1日本シームレス地質図 DVD版
	G-17	九州地質ガイド
	FR-2	燃料資源地質図「東部南海トラフ」
	GT-4	全国地熱ポテンシャルマップ
	S-1	海陸シームレス地質情報集「能登半島北部沿岸域」 DVD版
	S-2	海陸シームレス地質情報集「新潟沿岸域」 DVD版
	V-3	口永良部島火山地質データベース
	P-7	有珠火山地域地球物理総合図
	G20-1	20万分の1数値地質図幅集「北海道北部」第2版
	G20-2	20万分の1数値地質図幅集「北海道南部」第2版
その他		日本の熱水系アトラス 海と陸の地球化学図

地質調査研究報告編集委員会

委員長 森下祐一
副委員長 佐脇貴幸
委員 大谷竜竜
中江訓之
吉川敏之
長森英明
鈴木淳
片山肇
澤井祐紀
月村勝宏
川邊禎久
神宮司元治
牧野雅彦
松浦浩久

事務局

独立行政法人 産業技術総合研究所
地質調査情報センター 地質情報出版室
Tel : 029-861-3601
E-mail :bull-gsj@m.aist.go.jp

地質調査研究報告 第62巻 第9/10号
平成23年12月31日 発行

独立行政法人 産業技術総合研究所
地質調査総合センター
〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1
つくば中央第7

本誌掲載記事の無断転載を禁じます。

印刷所 谷田部印刷株式会社

©2011 Geological Survey of Japan, AIST
<http://www.gsj.jp/>

Bulletin of the Geological Survey of Japan Editorial Board

Chief Editor: Yuichi Morishita
Deputy Chief Editor: Takayuki Sawaki
Editors: Ryu Ohtani
Satoshi Nakae
Toshiyuki Yoshikawa
Hideaki Nagamori
Atsushi Suzuki
Hajime Katayama
Yuki Sawai
Katsuhiko Tsukimura
Yoshihisa Kawanabe
Jinguuji Motoharu
Masahiko Makino
Hirohisa Matsuura

Secretariat

National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology
Geological Survey of Japan
Geo-information Publishing Office
Tel: +81-29-861-3601
E-mail: bull-gsj@m.aist.go.jp

Bulletin of the Geological Survey of Japan
Vol.62 No.9/10 Issue December 31, 2011

National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology
Geological Survey of Japan
AIST Tsukuba Central 7, 1-1, Higashi 1-chome,
Tsukuba, Ibaraki 305-8568 Japan

All rights reserved.

Yatabe Printing Co., Ltd

©2011 Geological Survey of Japan, AIST
<http://www.gsj.jp/>

BULLETIN
OF THE
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 62 No. 9/10 2011

CONTENTS

- Depositional cycles and tephrochronology of the Pleistocene Shimosa Group in the GS-YS-2 core, Yashio, Saitama Prefecture, central Japan
Kentaro Sakata, Tsutomu Nakazawa and Hiroomi Nakazato.....329
- IR and XANES spectroscopic studies of humic acids reacting with Cr(III) and Cr(VI)
Atsuyuki Ohta, Hiroyuki Kagi, Hiroshi Tsuno, Masaharu Nomura, Takashi Okai and Norio Yanagisawa
.....347
- Characterization of environmental gamma-ray measurement system with a well-type Ge detector and the contamination in background spectra by nuclear power plant accident
– a case study in the Geological Survey of Japan –
Yutaka Kanai and Yoshiki Saito.....357
- Study on the analysis of colloidal materials by ultrafiltration method (Study on elucidation and characterization of colloid (part 3))
Yutaka Kanai.....371

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1-1, Higashi 1-chome, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567 Japan

地 調 研 報
Bull. Geol. Surv. Japan
Vol. 62, No. 9/10, 2011