

光量子放射化法による河川堆積物の 非破壊多元素分析

佐 藤 允 美

Nondestructive Multielement Photon Activation Analysis of River Sediment

NOBUYOSHI SATO

Summary

A nondestructive method by photon activation analysis with 30 MeV bremsstrahlung followed by high-resolution gamma-spectrophotometry has been developed for the multielement determination in water pollution source emissions. The sample materials subjected to analysis were NBS standard references and river sediments. Simultaneous irradiation of the sample with Japanese standard rock, JB-1, and the synthetic multielement standards containing 33 elements has shown that the technique is successful with regard to the capability of determining 16 elements in a single sample. These are As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Fe, Mn, Na, Nb, Ni, Rb, Sr, Ti, Y, Zr. The method is quite simple and gives good reproducible results.

緒 言

試料および実験法

1. 試 料
2. 放射化および放射能測定

結果および考察

1. 光核反応残留核、感度および妨害
2. NBS River Sediment の分析結果
3. 河川堆積物の分析結果

結 語

文 献

緒 言

自然環境は近年次第に汚染されて来たが、我々の環境汚染問題に対する認識が高まるにつれて、総合的見地からの環境科学の研究も著しく進歩しつつある。環境汚染物質の代表的なものに、クロム・水銀・カドミウムのような重金属元素や BHC・PCB 等の有機化合物などがあげられるが、これらの我々の健康に与える障害は、一般に単独の物質の作用による場合のみではなく、しばしば多種類の成分が共存することに起因して相乗的な影響が現われたり、または逆に拮抗作用が生じて影響が抑制されたりする場合もあって、その内容は汚染物質の種類と同様に複雑多岐にわたっている。環境汚染問題の研究には、このよ

うな多成分の複合効果に関する知識と実状の把握が重要な課題となる。すなわち、複雑な組成の環境物質に含まれる諸成分を同時にしかも正確に定量する分析法の確立が不可欠と思われる。元素組成に関する正確な情報は、汚染問題研究の基礎資料として有効に利用されることは言うまでもない。汚染物質として金属元素を例にとった場合、これらの分析を行なう際もっとも汎用されているものは、比色法、原子吸光分析法、蛍光分析法などの機器分析法であり、一般の研究室で容易に実施でき、特定成分については感度・精度共に十分高い方法として常用されている。しかし、これらの方法では試料の溶解等の前処理を必要とし、器具や試薬類からの汚染や操作に伴なう損失をまねき易く、しばしば重大な誤差の原因となり、また、単一の試料から必要な多成分の定量結果を同時に得ることはきわめて難しい。このような困難を避け、同時多成分の定量の目的にかなうものに放射化分析法がある。最近では、エネルギー分解能の高い Ge(Li) 半導体検出器が普遍的に用いられるようになり、多重波高分析器に収集されたスペクトルデータを電子計算機で処理する機器的方法が用いられるようになった結果、大気環境中のエアロゾルや浮遊粉塵、廃水や河川水、堆積物、動植物体などの広範な環境物質に適用されて、試料の溶解などの化学的操作を伴わない、いわゆる非破壊分析法として元素組成に関する多くの情報を得ることに成功を収めている。放射化には原子炉内の高粒子束熱中性子が利用されることが多く、 (n, γ) 反応で生成する放射性核種を上記の方法で処理する機器中性子放射化分析法が実施されている。本法は多くの元素について非常に高感度である反面、 ^{24}Na 、 ^{56}Mn などの強いマトリックス放射能の生成を伴う結果、微量の目的元素からの γ 線の検出を困難にしたり、マトリックスによる熱中性子の吸収などの問題もあって、複雑な組成と性状の試料に対して常に好結果を得ることは難しい。また残留核の核的性質に起因して重要な成分元素が測定されない難点もある。これを補うには、他の型の核反応の選択が必要となり、原子炉法以外の方法が検討されなければならない。

著者は、東北大学の 300 MeV 電子線型加速器 (LINAC) を利用して、光核反応の基礎研究とその分析化学的応用に関する研究を続けて来たが¹⁾、本加速器で得られる電子ビームを制動輻射 γ 線に変換し、試料中に (γ, n) 、 (γ, p) などの反応を誘導して放射化分析すると前記の熱中性子放射化分析に伴なう難点は避けられ、独特の光子放射化分析法となることを明らかにした。本法が適用できる元素とその濃度範囲あるいは正確度については、生物体^{2,3)}、珪酸塩岩石^{4,5)}、海底土⁶⁾、エアロゾル⁷⁾などを試料として既に検討したが、本研究では、環境物質として鉱山廃水により汚染したとみられる河川堆積物ならびに関連物質を選び、本法を適用して、ヒ素、ニッケル等の有害汚染性元素を含む 16 元素の存在濃度を求め、汎用性を明らかにした。まず、NBS より配付のトレースアナリシス用標準物質 River Sediment (NBS SRM-1645) を用いて放射化や測定の基礎条件、正確さなど

を調べた後に、実際の分析に応用した。

硫黄鉱山からの廃水は、多くの場合、強硫酸酸性で多量の鉄、アルミニウムの他にヒ素等の有害成分を含有している。岩手県岩手郡の旧松尾鉱山地域の廃水はこの代表例に当たり、鉱内水は松尾鉱業が大正3年に硫黄製錬を開始した時から発生したものと考えられ、大正8, 9年頃急激に開発が進行するに伴い地下水は鉱床を通過し、硫酸および硫酸第一鉄を含む鉱水となって赤川に流出した。建設省においては、赤川富士見橋上流で表流水を取水あるいは河川に直接炭酸カルシウムや消石灰を投入して中和作業を行っているが、最初の中和処理は昭和4年に始められ、坑内水約 $5\text{m}^3/\text{min}$ に対し1日2トンの消石灰を投入していたが現在は112m坑廃水約 $15\sim 20\text{m}^3/\text{min}$ に対し、炭酸カルシウムを1日約100~200トンを投入している。赤川下流の四十四田ダム貯水池はこのような結果、鉱山廃水を受け入れる一大沈殿池の機能を果たす結果となった。強硫酸酸性鉱山廃水の鉄およびヒ素の挙動についての研究例があり⁸⁾、両元素の相互関係、第一鉄イオンおよび3価のヒ素の酸化現象、鉄質沈殿へのヒ素の共沈現象などが種々検討されている。また、建設省の水質に関する調査研究も行なわれている⁹⁾。

本研究では、河川堆積物における鉄とヒ素の存在濃度の他に、カルシウム、チタンなどの多量成分、クロム、マンガン、コバルト、ニッケルなどの微量金属成分を含む計16元素の存在濃度の地域差を検討する基礎資料を得た。

試料および実験法

1. 試料

(i) 堆積物 試料は旧松尾鉱山地域および四十四田ダム貯水池におけるNo.1~31の地点で昭和50年8月に採取し、乾燥・保存しておいたものである。採取時は泥状または泥砂状で灰褐色または黄褐色を呈している。これらは十分に風乾してからシリカゲルデンケター中に保存し、分析に使用する際にメノウ乳鉢で均一な細粉として 90°C で10時間乾燥した。乾燥試料300mgをアルミニウム箔に包装して直径9mm、厚さ約4mmのディスクに成型して放射化に供した。NBS SMR-1645 River Sedimentはシリカゲルデンケター中で乾燥・恒量とし、この300mgを試料と同様に $9\text{mm}\phi\times 4\text{mm}$ のディスクに成型した。

(ii) 比較標準試料 非破壊多元素同時定量のための比較試料としてはマトリックスおよび元素組成が既知で分析すべき試料に類似している標準物質を用いるのが好都合である。本研究では珪酸塩標準岩石JB-1を用いた。JB-1の元素組成については広範な分析結果をまとめた安藤らの文献¹⁰⁾があり、各元素について信頼できる存在度が与えられている。本研究で定量値算出のための比較値として使用した値を表1に示した。しかし、JB-1はヒ

表 1 JB-1 の諸元素存在度

元 素	存在度 (%)	元 素	存在度 (ppm)
Ca	6.60	Ce	67.3
Fe	6.27	Co	39.1
Mg	4.67	Cr	405
Mn	0.116	Nb	21
Na	2.08	Ni	135
Ti	0.803	Rb	41.2
		Sr	435
		Y	25.5
		Zr	153

表 2 合成比較試料の組成

濃度レベル	元 素
200 $\mu\text{g}/100\text{mg SiO}_2$	Br, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn
100 $\mu\text{g}/100\text{mg SiO}_2$	Ag, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cs, I, In, Mo, Nb, Rb, Sb, Se, Sr, Te, Tl, Y, Zr

素の含有量が 2 ppm と低く、ヒ素の比較試料としては不適當である。そこで試料と類似のマトリックスに諸元素の所定量を添加・混合して作製した合成試料を併用した。その組成は表 2 のとおりである。すなわち、シリカをマトリックスとし、これに 28 元素を表 2 の濃度レベルになるように主として酸化物の形で加え、メノウ乳鉢で十分混和して均一な試料とした。JB-1 は 300 mg を、合成比較試料は 100 mg をそれぞれアルミニウム箔に包装して、堆積物試料と同様に 9 mm ϕ \times 4 mm のディスクに成型した。なお、表 1 の微量元素は JB-1 および合成試料を比較試料とした場合の双方から求め得るが、後記の定量結果は、As, Ce, Co, Cr および Y は合成試料から、これ以外の元素は JB-1 を用いて得た値を採用することとした。

2. 放射化と放射能測定

堆積物試料、JB-1、合成比較試料および後述の妨害補正のための純鉄箔 (9 mm ϕ \times 0.1 mm) を同時に照射した。堆積物試料の両側に JB-1 および合成比較試料を配置し (各 2 個)、試料と JB-1 の前後に鉄箔をはさみ (計 4 枚)、石英管に封入して照射をおこなった。放射化は東北大学の LINAC によって行ない、30 MeV に加速した電子ビームを厚さ 2 mm の白金コンバーターに衝撃して制動放射ガンマ線に換え、コンバーター後方の水冷式試料ホルダーに配置した試料を照射した。試料位置における線量率は約 10^6 R/min で、照射は 2~5 時間連続して行なった。

γ 線スペクトルの測定には、Canberra 社 Model 7229-7600-1721 Ge(Li) 検出器と同社

8100 型波高分析装置を用い、残留核の半減期に応じて照射直後からほぼ 1 ヶ月間にわたって断続的に測定した。 γ 線エネルギーと半減期とから核種を同定し、ピーク面積を求めて比較法で定量結果を得た。すなわち、試料の両側に配置した JB-1 または合成比較試料からの平均比放射能（定量目的元素からのピーク面積計数率の平均値）を試料中の定量目的元素の比放射能として含有量を算出した。光核反応の収率や妨害などの基礎検討には各元素の高純度単体または化合物の一定量も放射化して同様に γ 線スペクトルを測定した。

結果および考察

1. 光核反応残留核、感度および妨害

30 MeV 制動放射のエネルギー領域では (γ, n) および (γ, p) 反応が主反応であり、残留核を定量に利用する場合に最も感度が高い。他に、 $(\gamma, 2n)$, (γ, pn) , (γ, α) などの副反応も起る。制動放射の最大エネルギーを高くすると主反応の生成量も増加するが、妨害となる副反応の生成量も増大するから多元素同時分析の目的には 30 MeV 前後のエネルギーを選定するのがよい。なお、主に白金コンバーターから放出される光中性子によって 2 次的に試料中に (n, α) 反応や (n, γ) 反応が誘導され、残留核が検出される場合がある。例えば、 ^{24}Na の一部は ^{27}Al (n, α) ^{24}Na 反応で生成しており、 ^{56}Mn の一部は ^{55}Mn (n, γ) ^{56}Mn 反応で生じている。照射直後の試料では、主成分元素に起因して ^{16}O (γ, n) ^{15}O ($T_{1/2}=124\text{sec}$), ^{30}Si (γ, p) ^{29}Al ($T_{1/2}=6.6\text{min}$) および ^{29}Si (γ, p) ^{28}Al ($T_{1/2}=2.3\text{min}$) 反応の放射能が強いので、約 1 時間経過してこれらの短寿命核種が減衰してから、試料のアルミニウム箔を取除き別のアルミニウム箔で再包装して 9mm ϕ のディスクとして γ 線スペクトルの測定を行なった。試料の γ 線スペクトルの数例を図 1 および 2 に示した。表 3 に本研究で定量した元素と光核反応残留核、 γ 線エネルギー等の核データおよび定量感度を掲げた。 $^{87\text{m}}\text{Sr}$ および ^{56}Mn の γ 線を測定して約 1 日経過すると表 3 に示したほとんどのピークが現われる。長寿命核種のピーク面積は、 ^{43}K , ^{24}Na などの中間寿命の核種が減衰し、S/N 比が向上した条件で測定した。Ca, Ti などは、それぞれ数本の顕著な γ 線光電ピークを与え、それぞれから定量値を算出できる。定量値の一致度は満足できるから結果の確認と精度向上に利用できて便利である。なお、Ti の定量に ^{47}Sc の 160 keV ピークを用いると感度の点では最も高いが、 ^{48}Ca (γ, n) $^{47}\text{Ca} \xrightarrow{\beta^-} ^{47}\text{Sc}$ によっても ^{47}Sc が生成するので、 ^{46}Sc または ^{48}Sc のピークを用いる方がよい。また、As の測定には ^{74}As の 596 keV と 634 keV のピークが利用でき、前者を用いる方が鋭敏であるが、このピークは ^{43}K の 594 keV のピークと重なるので、 ^{43}K の減衰を待つ必要がある。本研究では 634 keV のピークを用いた。各元素の結果の算出に用いた γ 線には表 3 中に下線を施してある。Ca などでは結果は平均値を採用した。各元素の定量に最も適したピークを利用

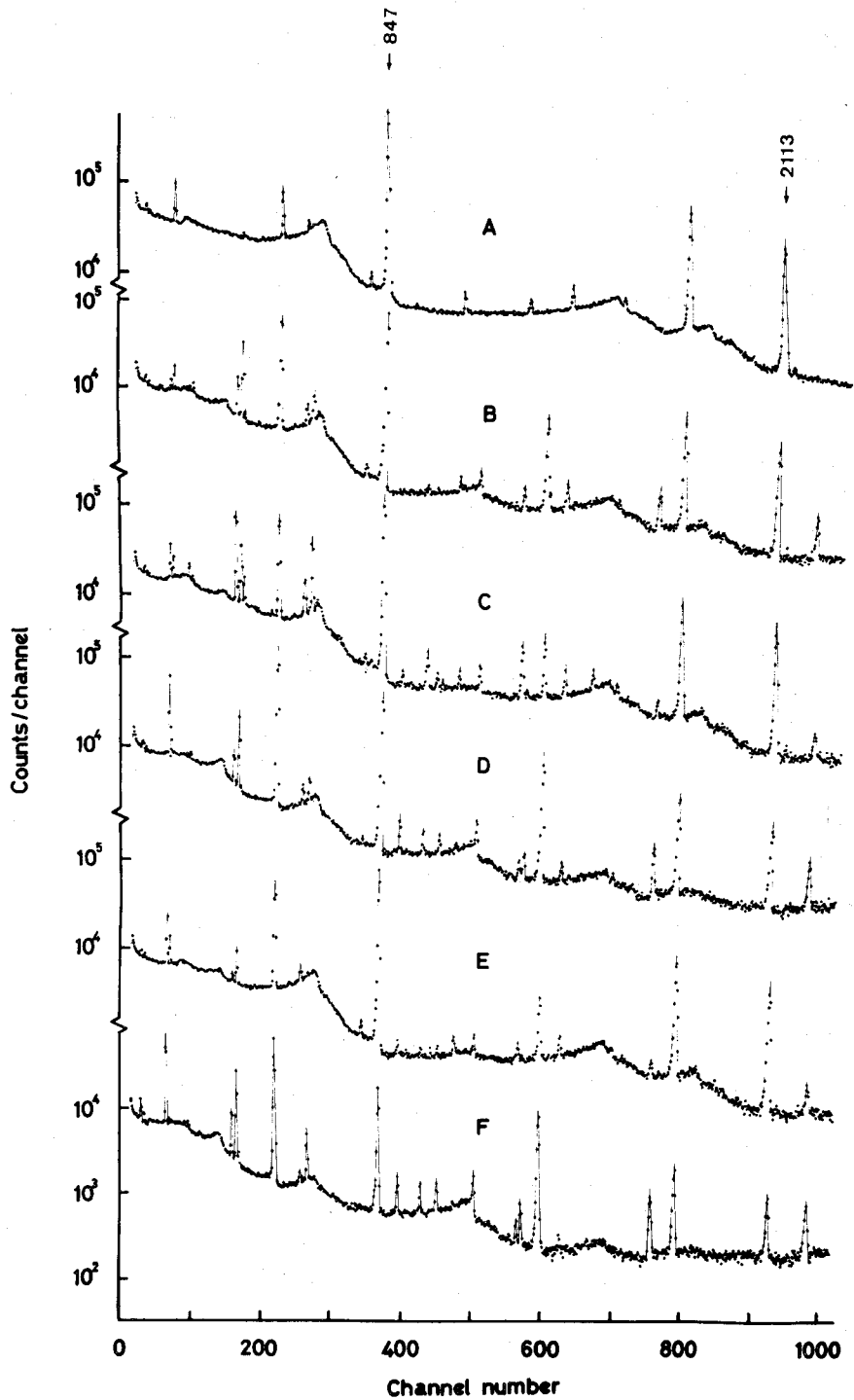


図1 ^{33}Ge (Li) 検知器を用いた $2\mu\text{A}$ -30 MeV 制動輻射 2 時間照射による γ 線スペクトル. A (試料番号=1, 照射後=3.72 hr, 計測時間=8.53 min), B (2, 4.13 hr, 8.53 min), C (3, 4.53 hr, 8.53 min), D (7, 4.89 hr, 8.53 min), E (10, 5.26 hr, 8.53 min), F (13, 5.92 hr, 4.27 min). 試料計測位置は 10 cm. 図中の 847 および 2113 の表示はそれぞれ ^{56}Mn による 847 keV および 2113 keV のピークを示す.

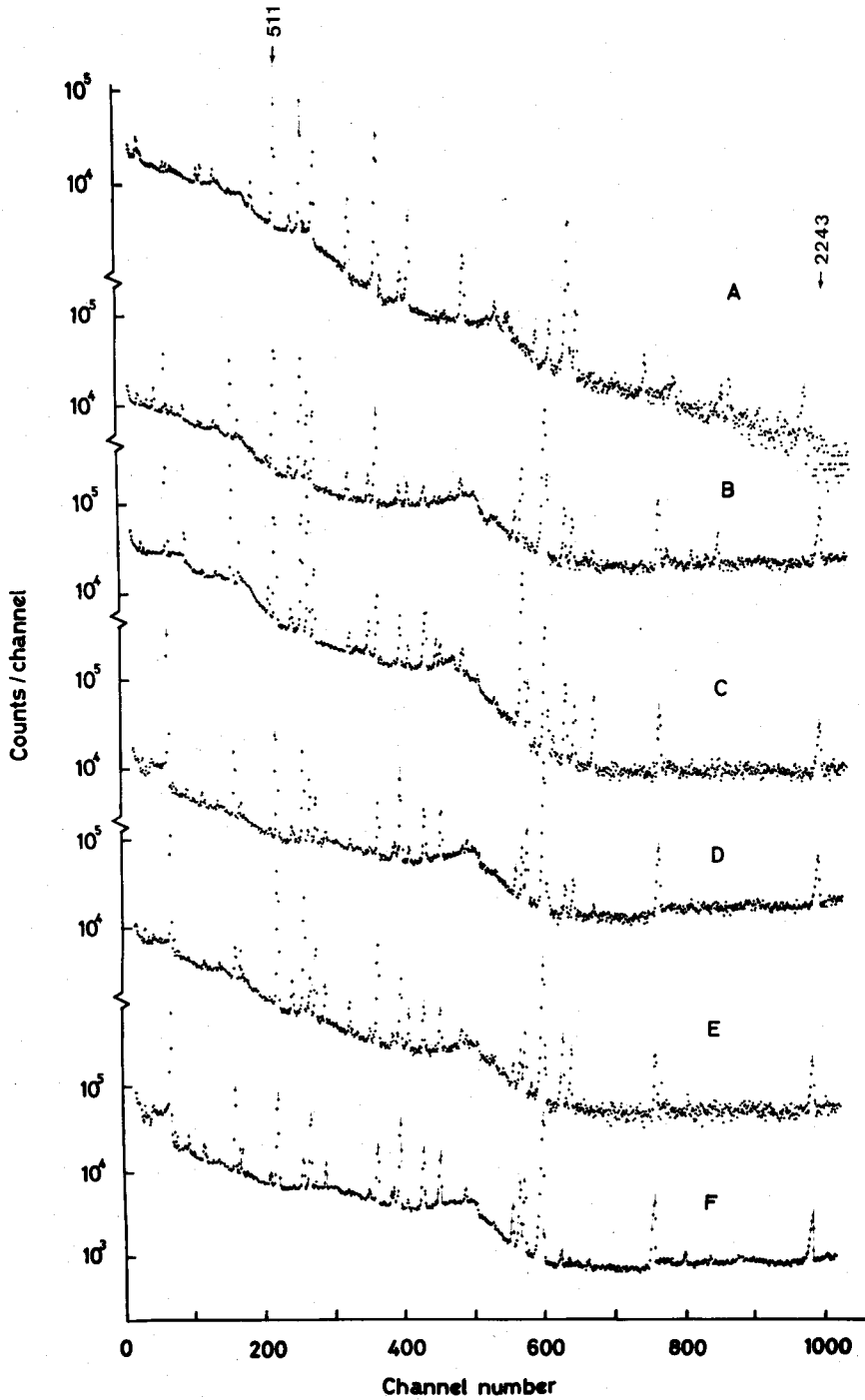


図2 33-Ge(Li) 検知器を用いた $2\mu\text{A}$ -30MeV 制動輻射照 2時間照射による γ 線スペクトル。A (1, 2.83 day, 1.40 hr), B (2, 2.05 day, 1.66 hr), C (3, 1.95 day, 1.52 hr), D (7, 1.90 day, 1.16 hr), E (10, 1.87 day, 1.43 hr), F (13, 2.09 day, 1.03 hr)。試料計測位置は 2mm。図中の 511 および 2243 の表示はそれぞれ β^+ による 511 keV および $^{24}\text{Na}(\text{SE})$ による 2243 keV のピークを示す。

表 3 光核反応残留核の核データおよび定量感度

元素	核反応	残留核	半減期	主要な γ 線エネルギー* (MeV)	最適冷却 時間	定量感度 (μg)
Ca	(γ , p)	^{43}K	22.4h	219, <u>374</u> , 394, 593, <u>617</u>	1~2d	123 200
	(γ , n)	^{47}Ca	4.53d	160(^{47}Sc), 488, 808, <u>1298</u>	10~15d	470
Fe	(γ , p)	^{56}Mn	2.576h	<u>847</u> , 1811, 2110	2~5h	400
Mg	(γ , p)	^{24}Na	15.0h	<u>1368</u> , 2754	1~2d	37
Mn	(γ , n)	^{54}Mn	303d	<u>835</u>	>10d	5.2
Na	(γ , n)	^{22}Na	2.60y	<u>1275</u>	>10d	82
Ti	(γ , p)	^{46}Sc	83.9d	889, 893, 1040. <u>1121</u> , <u>1314</u> (^{48}Sc)	>10d	32
As	(γ , n)	^{74}As	17.9d	596, <u>635</u>	1~2d	1.3
Ba	+ (γ , n)	$^{135\text{m}}\text{Ba}$	28.7	<u>268</u>	1~2d	37
Ce	(γ , n)	^{139}Ce	140d	<u>166</u>	30~40d	1.0
Co	(γ , n)	^{58}Co	71.3d	<u>811</u>	30~40d	2.0
Cr	(γ , n)	^{51}Cr	27.8d	<u>319</u>	10~15d	13
Nb	(γ , n)	$^{92\text{m}}\text{Nb}$	10.16d	<u>934</u>	10~15d	0.5
Ni	(γ , n)	^{57}Ni	36.0h	<u>1378</u> , 1757, 1918	1~2d	19
Rb	(γ , n)	^{84}Rb	33.0d	<u>881</u> , 1076, 1897	10~15d	2.6
Sr	(γ , n)	$^{87\text{m}}\text{Sr}$	2.83h	<u>388</u>	2~5h	3.9
Y	(γ , n)	^{88}Y	108d	898, <u>1836</u>	>10d	1.0
Zr	(γ , n)	^{89}Zr	78.4h	<u>910</u>	2~3d	1.1

* 下線は定量値算出に用いた γ 線

した時の感度は表3のとうりである。感度は目的とするピーク測定の S/N 比が最大となる冷却時間においてバックグラウンド強度の計数に伴なり統計誤差の3倍 (3σ , 信頼度 > 99%) に相当するピーク強度を与える元素量と定義した。ただし、これらは JB-1 300 mg を 30 MeV 制動放射 (70 μA ビーム) で5時間放射化した後に測定して得た値である。表3によれば堆積物の主成分である Ca~Ti は強く放射化されず微量成分からの放射能をマスクすることはなく同時定量の目的に有利であって、この点は本法の特長と言える。この方法により、単一の試料から As, Cr, Ni などの有害元素を含む 16 元素の濃度を非破壊的に求めることができる。

つぎに、各元素の定量に妨害となる核反応およびその程度を検討した。環境物質のような複雑な組成の多元素試料では高エネルギー分解能の半導体検出器によってもピークの重なりが避け難い場合も生じたが、この点は減衰解析によって解決できた。しかし、定量に利用する核種と同一の核種が共存元素から副反応によっても生成するので、その妨害の程度を求めて補正する必要が生じる。主な競合副反応とそのしまいエネルギー ($-Q$) および寄与の程度を表4に一括して示した。表中の妨害効果とは、純粋な各元素の一定量を同時に放射化して求めたもので、等量の残留核を生じるのに必要な元素量の比で表わしたものである。括弧内に示した値は、既報¹¹⁾の光核反応の収率と原子番号との関係から見積った

表 4 主な競合反応による妨害

定量目的 元素	競合反応	-Q (MeV)	妨害効果	妨害量(%) (JB-1)
Ca	$^{45}\text{Sc}(\gamma, 2p)^{43}\text{K}$	19.06	$\text{Sc}/\text{Ca}=7.2 \times 10^1$	6.0×10^{-4}
	$^{49}\text{Ti}(\gamma, 2p)^{47}\text{Ca}$	20.77	$(\text{Ti}/\text{Ca}=4 \times 10^1)$	(0.3)
Fe	$^{56}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$	—	$\text{Mn}/\text{Fe}=2.8$	0.66
Mg	$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	—	$\text{Al}/\text{Mg}=206$	0.79
	$^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$	—	$\text{Na}/\text{Mg}=225$	0.20
Mn	$^{56}\text{Fe}(\gamma, pn)^{54}\text{Mn}$	20.48	$\text{Fe}/\text{Mn}=1.2 \times 10^2$	31
Na	$^{24}\text{Mg}(\gamma, pn)^{22}\text{Na}$	24.11	$\text{Mg}/\text{Na}=7.7 \times 10^1$	2.8
	$^{27}\text{Al}(\gamma, \alpha n)^{22}\text{Na}$	22.51	$\text{Al}/\text{Na}=1.3 \times 10^3$	0.28
Ti	$^{51}\text{V}(\gamma, \alpha n)^{46}\text{Sc}$	17.23	$\text{V}/\text{Ti}=5.7 \times 10^2$	4.6×10^{-3}
As	$^{76}\text{Se}(\gamma, pn)^{74}\text{As}$	19.72	$\text{Se}/\text{As}=5.9 \times 10^3$	2.2×10^{-4}
Ba	$^{140}\text{Ce}(\gamma, \alpha n)^{135\text{m}}\text{Ba}$	11.06	$(\text{Ce}/\text{Ba}=9 \times 10^2)$	(<0.02)
Ce	$^{141}\text{Pr}(\gamma, pn)^{139}\text{Ce}$	14.34	$(\text{Pr}/\text{Ce}=2 \times 10^3)$	
Co	$^{60}\text{Ni}(\gamma, pn)^{58}\text{Co}$	20.02	$\text{Ni}/\text{Co}=7.2 \times 10^1$	4.6
Cr	$^{56}\text{Fe}(\gamma, \alpha n)^{51}\text{Cr}$	19.74	$\text{Fe}/\text{Cr}=1.6 \times 10^4$	0.96
Nb	$^{94}\text{Mo}(\gamma, pn)^{92\text{m}}\text{Nb}$	17.46	$\text{Mo}/\text{Nb}=1.7 \times 10^3$	0.07
Ni	None			
Rb	$^{86}\text{Sr}(\gamma, pn)^{84}\text{Rb}$	20.06	$\text{Sr}/\text{Rb}=1.1 \times 10^4$	0.10
Sr	$^{89}\text{Y}(\gamma, pn)^{87\text{m}}\text{Sr}$	19.01	$\text{Y}/\text{Sr}=5.9 \times 10^2$	0.01
Y	$^{90}\text{Zr}(\gamma, pn)^{88}\text{Y}$	20.20	$\text{Zr}/\text{Y}=4.3 \times 10^2$	1.4
Zr	$^{94}\text{Mo}(\gamma, \alpha n)^{89}\text{Zr}$	14.04	$\text{Mo}/\text{Zr}=2.3 \times 10^4$	7×10^{-4}

値である。実際の妨害量は、この比と妨害元素の共存量によって定まるが、たとえば、JB-1 についてこの量を求めると表 4 のようになる。表から明らかのように、Mn の定量値に対する Fe の妨害が最も顕著であり、補正を施さなければ正の誤差を与えることになる。本研究では、試料と同時に照射した鉄箔中に生成した ^{54}Mn と ^{56}Mn の比と、試料中の $^{54}\text{Mn}/^{56}\text{Mn}$ 比とから全 ^{54}Mn 生成量に対する $^{56}\text{Fe}(\gamma, pn)^{54}\text{Mn}$ 反応の寄与を求めて差し引く方法で補正を行った。また、 $^{25}\text{Mg}(\gamma, p)^{24}\text{Na}$ に対する $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ 反応の寄与は JB-1 では無視できる程度であるが、Al/Mg 比の大きな試料では問題となる。したがって、Al の含有量を別法で求め妨害を補正する必要が生じる。

2. NBS River Sediment の分析結果

NBS のトレースアナリシス用標準試料 River Sediment の分析結果は表 5 に示したとおりで、17 元素の存在度を求めることができた。同様の分析を 4 回行なって、その平均値と標準偏差ならびに NBS の公定値を並記した。この試料では Cr および Zn の存在度が著しく高い。4 回の分析結果の一致度は各元素について良好であり、平均値に対する相対標準偏差は $\pm 8\%$ 以内で、再現性は満足できるものであった。NBS の公定値¹²⁾は未だ不完全であるが、比較し得るものについては良く一致しており、結果の信頼度も高いと判断できる。

表 5 NBS SRM-1645 River Sediment の分析結果

元 素 (%以外は ppm)	分 析 値				平均値	標準偏差 (±)	NBS 公定値*
	1	2	3	4			
Ca, %	2.91	2.94	2.93	2.93	2.93	0.01	
Fe, %	10.33	10.37	10.58	10.78	10.51	0.18	11.3±1.2
Mg, %	0.683	0.689	0.669	0.695	0.684	0.010	
Na, %	0.557	0.551	0.528	0.546	0.545	0.011	(0.55)
Ti	644	625	638	662	642	13	
Ba	198	171	186	159	178	15	
Ce	19	21	20	21	20	0.6	
Co	8.1	8.5	8.7	8.8	8.5	0.3	(8)
Cr, %	2.26	2.42	2.21	2.28	2.29	0.08	2.96±0.28
Mn	749	759	721	769	750	18	785±97
Nb	1.4	1.3	1.4	1.3	1.4	0.07	
Ni	46	42	51	49	47	3	45.8±2.9
Rb	40	40	37	43	40	2	
Sr	830	849	864	860	851	13	
Y	7.9	7.4	7.1	7.5	7.4	0.3	
Zn	1644	1465	1548	1502	1540	67	1720±169
Zr	49	56	57	55	55	3	

* () 内の値は参考値

3. 河川堆積物の分析結果

分析結果は表 6 に一括して示した。表中, As, Ce, Co, Cr および Y は合成比較試料と比較定量して得た値であり, 他の 11 元素は JB-1 を比較試料として求めたものである。NBS River Sediment では Al の存在度をオキシソルフェートとしての吸光光度法で求め, Mg 値に対する寄与を補正したが, 表 6 の試料では Al の定量を行っていない。Al 共存の Mg 定量値に与える影響は表 4 によるとそれほど大きくないと思われるが, 鉱山廃水中には, 一般に多量の Al が含まれることが知られているので, 表 6 には Mg の値を記載していない。Rb の存在度は低く, 精度の高い結果が得られない場合が多かった。Ni, Y, Zr は原子炉による非破壊分析法を適用し難い元素であるが, 本法によれば容易に好結果が得られる。Ti, Sr の定量にも本法は有利な場合が多い。

旧松尾鉱山地域では, 112m 坑口からの排水量が最も多く, 強酸性の Fe(II), As(III), SO_4^{2-} を多量に含む廃水を赤川に放出している。富士見橋上流の中和作業によって多量の炭酸カルシウムや消石灰が投入され, 流水の pH が上ると Fe(III), As(V) への酸化が急激に進行し, 水酸化鉄(III) の沈殿生成が始まれば As(V) はこれに共沈して堆積することになる。なお, 一般に鉱山の酸性水中には無機栄養細菌に属するバクテリアが棲息し, Fe(II), S などを酸化するが, 旧松尾鉱山地域の酸性水にもこの種のバクテリアが棲息して酸化に寄与していることが確かめられている⁸⁾。

中和処理を行なっている赤川の富士見橋付近の堆積物は当然 Ca の濃度が著しく高い。

表 6 旧松尾鉱山地域の河川堆積物の分析結果

試料 番号	採取位置	Ca (%)	Fe (%)	Na (%)	Ti (%)	As (ppm)	As/Fe ($\times 10^3$)	Ba (ppm)	Ce (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Nb (ppm)	Ni (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)
1	旧露天採掘場	0.068	39.30	0.0048	0.0015	1165	3.0	426	0.8	3.0	344	789	8.2	31	4.1	12	—	3.6
2	112 m 坑排水路	1.32	11.14	0.262	0.022	527	4.7	116	21	64	139	699	3.0	82	3.3	79	17	5.5
3	赤川富士見橋	14.60	17.40	0.284	0.074	1156	6.6	149	8.5	7.1	277	293	3.8	13	3.3	105	11	41
4	赤川赤川橋	0.515	11.19	0.403	0.672	549	4.9	437	17	12	106	635	7.1	17	—	75	15	229
5	松川古川橋	0.777	7.05	0.430	0.459	623	8.8	369	28	18	143	774	4.8	15	—	75	28	146
6	船田橋	0.513	14.21	0.236	0.246	820	5.8	453	37	11	169	1450	6.1	11	—	65	31	6
7	四十四田ダ ム貯水池	0.641	15.35	0.287	0.237	1013	6.6	290	33	11	231	585	3.2	19	8.8	58	45	64
8	" No. 18	1.57	9.33	0.631	0.394	410	4.4	351	33	20	113	900	5.3	14	—	119	26	98
9	" No. 10	0.748	13.93	0.408	0.354	573	4.1	315	19	19	148	699	4.1	37	—	73	32	99
10	" No. 2	0.332	30.40	0.213	0.158	746	2.5	288	35	30	144	—	4.9	29	—	36	18	181
11	" No. 1	0.834	11.44	0.356	0.290	714	6.2	316	41	18	164	1220	8.4	26	—	70	35	71
12	松川天狗橋	1.85	7.27	0.832	0.470	40	5.6	304	2.4	56	54	2370	3.3	14	1.9	127	33	101
13	北上川芋田橋	1.79	5.97	0.900	0.611	26	4.4	349	1.7	20	53	1460	6.0	22	—	157	31	134

旧露天採掘場付近の堆積物は灰黒色を呈し、不純な硫化鉄で、その組成は FeS_2 に近いとされているが、分析結果では Fe が異常に高く、これに As も濃縮されている。廃水の流出経路の堆積物中の Fe, As の存在度はいずれも著しく高く、As は $400\sim 1200\text{ ppm}$ であって、地殻の As 平均存在度 $1.5\text{ ppm}^{13)}$ 、あるいは深海洋底の粘土質堆積物の $13\text{ ppm}^{14)}$ と比べれば異常に濃縮されていると言える。鉱山活動の直接の影響がないとみられる松川天狗橋および北上川芋田橋付近の堆積物でも若干 As の濃度が高く、この地域の特色であろう。As/Fe 比は $2\sim 9\times 10^{-13}$ であって、地殻平均の 2.7×10^{-5} ¹³⁾ や、深海底土の 2.0×10^{-14} ¹⁴⁾ と比べれば $1\sim 2$ 桁高く、水酸化鉄 (III) への共沈現象で濃縮されたことが明らかである。

微量金属元素の濃度についてみると、鉱山活動の影響のない堆積物に比べ、廃水経路の堆積物で Ce, Cr がやや高いが、逆に Mn, Sr の濃度は低い傾向がみられる。これら諸元素の堆積過程については今後検討を要すると思われる。

結 語

30 MeV 制動放射による放射化と Ge(Li) 検出器による γ 線スペクトロメトリーを併用する放射化分析法は少なくとも 16 元素について正確で高感度の非破壊定量法となる。本法の特長を挙げれば次のようなものであろう。

- 1) 主反応の (γ, n) 反応の収率はターゲット元素の原子番号と共にほぼ一様に増加する。したがって軽元素マトリックス中の重元素の同時定量に適している。マトリックスに起因する高放射能は避けられるので取扱いが容易である。
- 2) (γ, n) や (γ, p) 反応で生じる RI の核的性質が非破壊分析に適している場合が多い。Ni, Nb, Y がこの例であり、試料の組成によっては Ti, As, Sr, Zr もこの範疇に入る。
- 3) 試料マトリックスの形状や性状にあまり関係なく均一な放射化が行なわれる。比較試料としては合成多元素標準試料あるいは JB-1 のような標準物質を用いて同時に放射化すれば、精度の高い分析結果が得られる。

旧松尾鉱山地域の河川堆積物は、坑内から多量の Fe, As を含む酸性廃水が流出した結果、下流の四十四田ダム貯水池に至るまで Fe, As の含有量が著しく高く、As は $400\sim 1200\text{ ppm}$ であり、As/Fe = $2\sim 9\times 10^{-3}$ で水酸化鉄への As の共沈の結果が明らかである。Cr, Mn などの挙動も特徴がみられ、さらに今後の検討を要する。

本研究に用いた試料の収集にあたり岩手大学農学部吉田 稔教授ならびに元北上川ダム統合管理事務所谷本修志所長に御協力を賜り厚く御礼申し上げる。また LINAC 共同利用にあたり東北大学理学部核理学研究施設の関係者にも謝意を表する。

文 献

- 1) N. Sato, T. Kato, K. Masumoto and N. Suzuki, *J. Radioanal. Chem.*, **32**, 51 (1976).
- 2) N. Sato, T. Kato and N. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, **81**, 337 (1976).
- 3) N. Sato, T. Kato and N. Suzuki, *J. Radioanal. Chem.*, **36**, 221 (1977).
- 4) T. Kato, I. Morita and N. Sato, *ibid.*, **18**, 97 (1973).
- 5) N. Sato, T. Kato and N. Suzuki, *Radiochim. Acta*, **21**, 63 (1974).
- 6) T. Kato, N. Sato and N. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1930 (1977).
- 7) 佐藤允美, *アルテス・リベラレス*, **22**, 111 (1978).
- 8) 後藤達夫, *地球化学*, 55 (1975・地球化学会特集号).
- 9) 北上川ダム統合管理資料, 第75-4号“四十四田ダムの観測データ集”, 北上川ダム統合管理事務所 (1975年8月)
- 10) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori and E. Takeda, *Geochem. J.*, **8**, 175 (1974).
- 11) T. Kato, *J. Radioanal. Chem.*, **16**, 307 (1973).
- 12) NBS Certificate of Analysis for SRM-1645 River Sediment, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1978.
- 13) S.R. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273 (1964).
- 14) K.K. Turekian and L.H. Wedepohl, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **72**, 175 (1961).