

## 石英やガラス表面に生成したラジカルと水との相互作用による水素ガスの発生

——放射線照射によるラジカル生成の影響——

橋本哲夫\*・虎沢昌弘\*・高橋 敏\*・坂井 正\*・青木 滋\*\*

### Hydrogen gas evolution accompanied with the interaction of water molecules with radicals on the surface of quartz and glass

——Effects of radicals formed by radiation exposure ——

by

Tetsuo HASHIMOTO, Masahiro TORAZAWA, Satoshi TAKAHASHI,  
Tadashi SAKAI and Shigeru AOKI

(Abstract)

Some fundamental studies have been carried out about the evolution of hydrogen gas from the surfaces of pulverized natural quartz and synthetic glass immersed in deionized water. The semiquantitative analysis of hydrogen gas relative to other gas constituents was done by a gas chromatographic separation equipped with a thermal conductivity detector. The hydrogen gas evolution was found to occur when the thermally annealed quartz particles were exposed with artificial radiations as well as the application of newly pulverized quartz powder. The increasing tendency of hydrogen gas was remarkably promoted from both the employment of ultrasonic agitation and larger specific surface areas of quartz and glass powder. It is noteworthy that the etching treatment of the surface with HF-solution brought on a meaningfully decreased hydrogen gas evolution whether with or without radiation exposure.

From these results, the role of the surface portion was considered to be most important in the process of the radical formation and storage, even in the case of radiation exposure.

Applications of hydrogen gas evolution to geological phenomena have been discussed.

Key words: hydrogen gas, gas chromatography, radicals, quartz and glass, radiation exposure, prediction of earth movement

キーワード: 水素ガス, ガスクロマトグラフ, ラジカル, 石英とガラス, 放射線照射, 地殻変動予知

#### I は じ め に

地殻変動の前兆として、応力発生による岩石層や土壌表面の物理化学的変化に伴う現象を捉えることが出来れば地震や地すべりなどの災害予防とか防止や、災害からの避難措置にとって有用であることは論を待たない。この目的に沿う研究として、これまで多数のものが報告されているが、特殊な条件下で

\* 新潟大学理学部化学科    \*\* 新潟大学積雪地域災害研究センター



## II 実 験

### 1. 試 料

水素ガス発生を試料には、天然石英はマダガスカル産の40-80meshと400meshより細かい粒度のものと、フィンランド産の100meshより粗いものと400meshより細かい粒度のものを用いた。最後の試料のみ粉碎後HF処理を施してある以外は、未処理のまま実験に使用した。合成ガラスとしては表-1に示したコーティング用ガラス5種を用いた。

表-1 合成ガラスの特性  
Table 1 Specification of synthetic glasses.

|                           | GA-1                          | GA-8                          | GA-9                          | GA-11                         | GA-21                         |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 密度 (g/cm <sup>3</sup> )   | 4.03                          | 5.38                          | 5.77                          | 3.63                          | 5.74                          |
| 比表面積 (cm <sup>2</sup> /g) | 4200                          | 2970                          | 3270                          | 3580                          | 4190                          |
| 平均粒度 (μm)                 | 3.5                           | 3.8                           | 3.2                           | 4.6                           | 2.5                           |
| PbO含量 (%)                 | 55                            | 70                            | 74                            | 20                            | 68                            |
| 転移点 (°C)                  | 452                           | 407                           | 361                           | 527                           | 370                           |
| 屈伏点 (°C)                  | 502                           | 440                           | 383                           | 58                            | 397                           |
| 軟化点 (°C)                  | 594                           | 496                           | 433                           | 705                           | 454                           |
| 組成系                       | PbO                           | PbO                           | PbO                           | PbO                           | PbO                           |
|                           | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|                           | SiO <sub>2</sub>              | SiO <sub>2</sub>              | SiO <sub>2</sub>              | SiO <sub>2</sub>              | SiO <sub>2</sub>              |

水との反応によって発生する水素ガスの比較をもとに、粉碎によって出来るラジカルによるものと、放射線作用によって出来るラジカルによるものとの間に差異があるかどうか調べるために、次の2種類のものを用いた。1種類は粉碎処理のみ施したものを反応に用いた。もう1種類は、放射線作用によって出来るラジカルの性質を調べることが目的とし、粉碎処理によって生成するラジカルを加熱処理により消した後、京都大学原子炉実験所において<sup>60</sup>Co γ線を照射したものを4ヶ月間冷暗所に保存後この実験に用いた。石英の加熱処理温度は400°Cであり、合成ガラスの場合は融点が低いため350°Cとし、いずれも10分間加熱処理した。γ線照射は、 $32.4 \times 10^3$  R/hの線量率で48時間照射し $9.26 \times 10^5$  R照射したもので、吸収線量としては8.1kGyに相当する。

### 2. 反応容器

反応容器は図-2に示したようなガラス製の容器を用いた。容器はシリコンゴム栓でふたをし、これに穴を二つあけておきガラス管を2本通しておく。ひとつは長さ5cm、内径9mmのガラス管で、一端に直径10mm、厚さ3mmのシリコンゴム製セパタをはめておく。もう一つは長さ25cm、外径8mmのガラス管で2ヶ所を直角に曲げ、一端をビーカー中の純水にいれておく。ガスクロマトグラフで分析する際の気体は、ガスタイトシリンジを用い、ガラス管にはめたセパタにシリンジの針をさして、分析毎に2ml採取した。気体の採取などによって反応容器内が負圧になると、ビーカーの純水にいれてあるガラス管内を水が上昇することによって反応容器内を常に1気圧に保つようにした。

ガラス管とシリコンゴム栓の接続部などにはテフロンテープを巻いて気密をよくし、水素ガスの散逸を出来るだけ防ぐようにした。

### 3. 反 応

反応は上記の反応容器に天然石英は10gを、合成ガラスは5gを純水5mlとともにいれ、よく攪拌し

て石英やガラス粉末と純水を均一に混ぜ、これを恒温槽中に入れ70℃に静置して反応させた。一方、超音波搅拌を適用する場合は45℃に保って反応させた（図-2）。

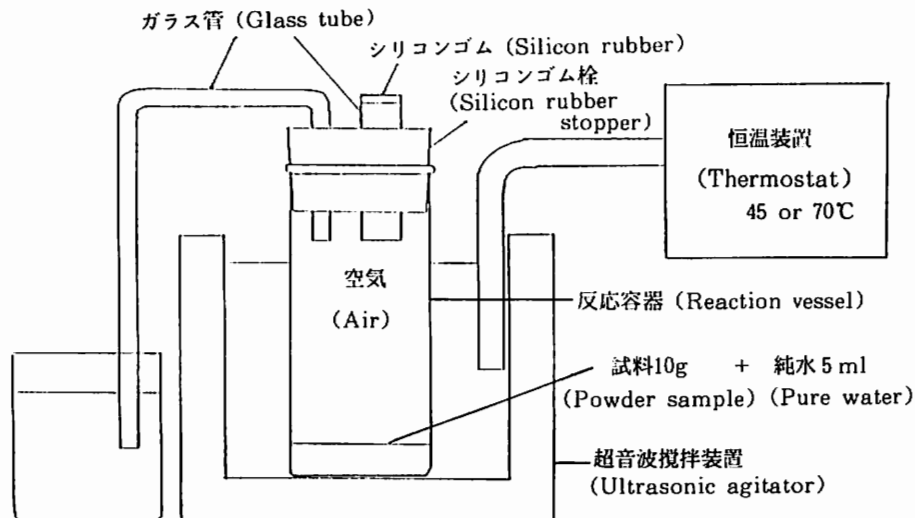


図-2 反応容器

Fig. 2 Reaction apparatus for water and radicals on quartz surface under condition of constant temperature and ultrasonic agitation.

#### 4. 分析

水素ガスの分析は、反応容器内の気体をガスタイトシリンジで2ml抜き取り、ガスクロマトグラフ分析器を用いて行った。

熱伝導度検出器（半拡散型4素子，フィラメント電流120mA）を備えたガスクロマトグラフ分析器（大倉理研製Model 802TD）にモレキュラーシーブ（5A，40-80mesh）を装着し，カラム温度50℃のもとで，酸素ガスをキャリアガスとして用い流量8.8ml/minの条件で分析した。熱伝導度検出器は濃度測定型検出器でもあり，測定室内の試料の濃度に応じた大きさの信号を出力する。この型の検出器では，試料が通過する速度が変わっても，信号の大きさは変わらず，試料の通過する時間ののみが変わるので，ピーク面積の大きさはキャリアガスの流速に逆比例する。またここで使った熱伝導度検出器は4素子型であり，この構成では実験条件の変動の影響を相殺し合って安定に測定が出来る。

更にキャリアガスに酸素ガスを使うことで，水素ガスとの熱伝導度の差が大きくなり水素ガスに対する感度が高くなった。一方，空気中での主要な成分であるアルゴンや窒素ガスは，酸素ガスとの熱伝

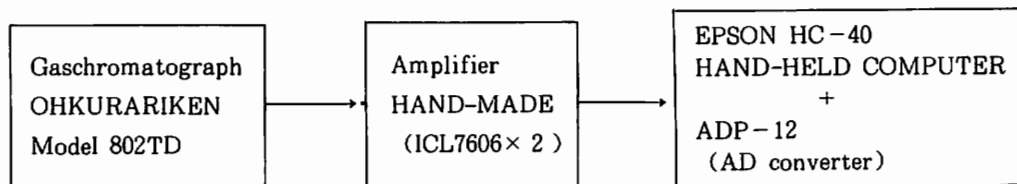


図-3 ガスクロマトグラフ測定装置模式図

Fig. 3 Schematic diagram of gas chromatographically analysing system.

導度の差が小さくなるため、感度が低くなり、多量に存在しても微量水素ガスの定量が可能となる利点がある(SUGISAKI *et al.*,1980), キャリヤーガス流量の測定は、石鹼膜式流量計を用いて行った。

5. データ取り込みと処理

図-4に模式図を示したように、検出器からの出力は増幅器で1800倍に増幅した後にAD変換しコンピューターに取り込んだ。アンプはOPアンプ(Intersil, ICL7606)を2個使用して自作した。このOPアンプは、入力オフセット電圧が2μVと小さく、温度変動も少なく、また入力電圧範囲が広いという特性を持っている。増幅率は1個目のOPアンプで1000倍に、2個目のOPアンプで1.8倍にした。

ADコンバーター(ADP-12)は入力レンジ±0.4Vで、これを4096に分割し、これに符号を加えた値を出力する。ADコンバーターでデジタル値に変換された値を、ハンドヘルドコンピューター(Epson, HC-40)のプログラムを使い、1秒間隔で読み込んだ。データは3000点読み込んだ時点でデータ取り込みを終了し、メモリーに取り込んだ。ハンドヘルドコンピューターに取り込んだデータは、一旦、RAMディスクに書き出し、転送用プログラムを使ってRS232C回線を経由してPC-9801に転送し、このコンピューターをつかってピーク面積計算、溶出図の作成、データのプリントアウトをおこなった。

III 結果と考察

ガスクロマトグラフを用いた分析から水素ガスの絶対量を求めるために、水素ガス量の検量線を作成しようとした。しかしながら酸素ガスをキャリヤーガスに用いた分析では水素ガスに対する感度が非常に高く、検量線作成のためにごく微量の水素ガスを正確に採取しなければならない。この目的に対しては、ガスタイトシリンジで水素ガスを採取すると、誤差が大きくなり、またごく微量の水素ガスを正確に分取することが困難であった。そこでここでは、分析する気体中の水素ガス量を表すものとして、空気中でのネオンガスの量がほぼ一定であったことからこれを基準とし、ネオンガスと水素ガスのピーク面積比を用いることにした。

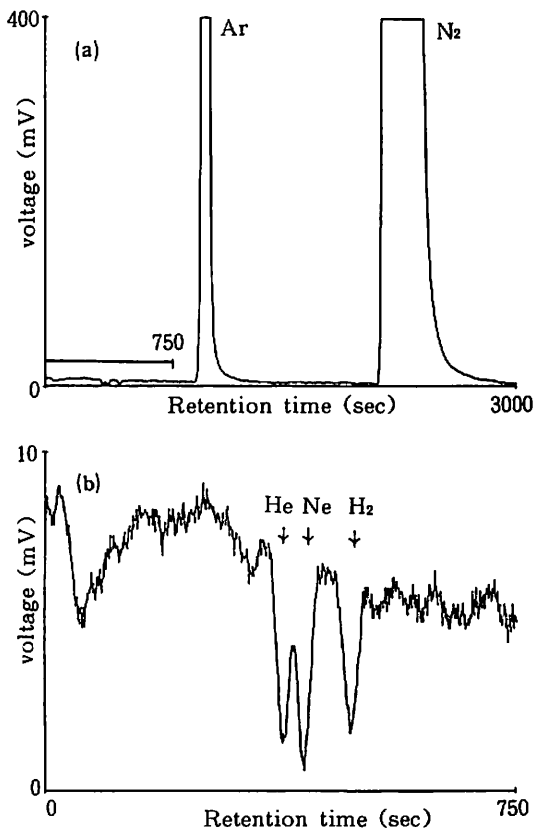


図-4 ガスクロマトグラフによる反応容器中生成ガスの溶出図  
 マダガスカル産石英10g(40-80mesh)に8.1 kGy人工照射、反応開始40時間経過  
 (a) 全体  
 (b) 上の図の750秒までの部分の拡大  
 Fig. 4 Elution patterns of gaschromatographic separation.  
 Quartz powder (10g of Madagascar origin, 40-80 mesh) was exposed to 8.1 kGy <sup>60</sup>Co gamma-rays and the evolved gas fraction from reaction vessel after 40 hours was analysed with gaschromatography.  
 (a) whole gaschromatogram, (b) enlarged chromatogram until 750 sec.

## 1. 水素ガス発生量の変化

マダガスカル産石英(40-80mesh)を使い、70°Cの恒温槽中に静置した反応容器中から40時間経過後得られた気体のガスクロマトグラフによる分析結果を図-4に示す。この溶出図では、キャリアガスに酸素を使っているため、一般に用いられる水素やヘリウムのキャリアガスの場合とは異なり、試料に含まれるHe, Ne, H<sub>2</sub>のように気体の熱伝導度が酸素ガスより大きい成分は、溶出図でのピークは負の向きに現れる。逆に、ArやN<sub>2</sub>のように熱伝導度が酸素ガスより小さい成分は、ピークは正の向きに現れている。溶出時間750秒までの部分を拡大して見ると、He, Ne, H<sub>2</sub>のピークが観察できる。空気中では水素ガスがほとんど存在しない(数ppm以下)ことから、水素ガスが発生していることが確認出来る。

次に水素ガス発生については、図-5, 6に示したようにマダガスカル産の40-80mesh, 400mesh以下の粒度の異なる2種類の石英共に人工照射を施さない粉碎処理のみの試料からも認められている。これらの結果は、従来多数の研究者が各種岩石または鉱物粉碎試料を用いて得た結果と一致している

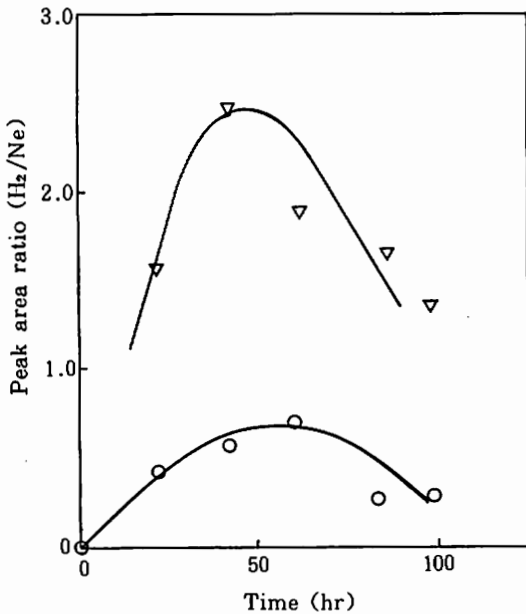


図-5 水素ガス発生量の時間変化  
マダガスカル産石英(40-80mesh) 10g  
(▽) 加熱処理後人工照射(8.1kGy)  
(○) 粉碎処理のみ

Fig. 5 Dependence of hydrogen gas evolution on reaction time.

Quartz powder (10g of Madagascar origin, 40-80 mesh) was used in the present experiment.

(▽) quartz powder exposed to 8.1 kGy with gamma-rays of <sup>60</sup>Co source after annealing treatment at 400°C for 10 min.

(○) the same quartz powder without artificial irradiation.

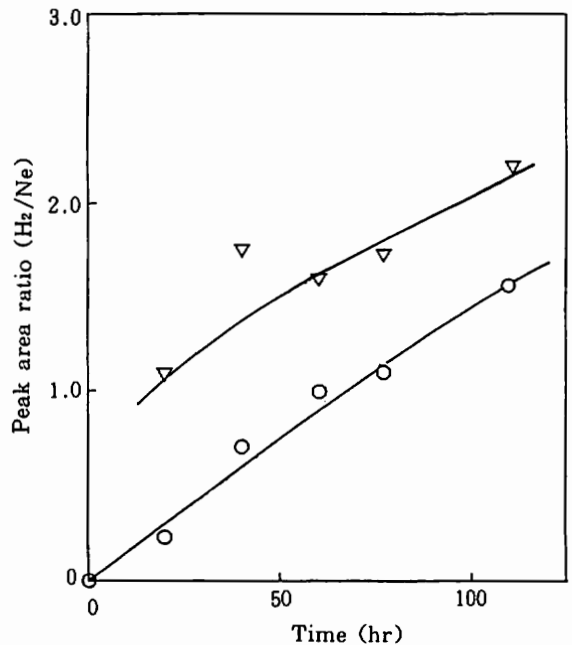


図-6 水素ガス発生量の時間変化  
マダガスカル産石英(400mesh以下) 10g  
(▽) 加熱処理後人工照射(8.1kGy)  
(○) 粉碎処理のみ

Fig. 6 Dependence of hydrogen gas evolution on reaction time.

Quartz powder (10g of Madagascar origin, smaller than 400 mesh) was used in the present experiment.

(▽) quartz powder exposed to 8.1 kGy with gamma-rays of <sup>60</sup>Co source after annealing treatment at 400°C for 10 min.

(○) the same quartz powder without artificial irradiation.

(SUGISAKI *et al.*,1983)。両試料とも時間経過に伴う水素ガスの増加が認められているが、40-80mesh試料では最高値を取った後減少傾向を与えていた。

一方、粉碎によって出来たラジカルを加熱処理によって消した後に8.1kGy人工照射したのもでも同様に水素ガスの発生量が増加しており、粉碎処理のみのものより2倍ほど多く発生した。加熱処理で不安定な粒子表面上のラジカルは、完全に消去されるのでここで得た水素ガスの発生は全て人工放射線と石英粒子との相互作用に基づき、新たに生成した放射線由来のラジカルによる作用であると言える。

この実験結果から、粉碎によって出来るラジカルとほぼ等価なラジカルが放射線照射によっても生じていることが確認できた。さらに8.1kGyの人工照射によって生成するラジカルは、粉碎するときに石英粒子の表面や細孔に出来るラジカルより多いことが、水素ガスの発生量から推測できる。

また、図-5で見られるように、粒度の粗い石英試料で約40時間で反応容器内の水素ガス発生量が最大となりその後減少する傾向が、人工照射の有無に関わりなく認められる。これは、約40時間で水と反応する可能性のあるラジカルがほぼ反応してしまい、その後は水素ガスの散逸のみが生じている可能性がある。また反応容器内の空気中の酸素ガスと発生した水素ガスが反応して水に戻る逆反応が起きていること (SUGISAKI *et al.*,1983) も水素ガス減少の一因として考えられる。

図-6に示すように、粒度の細かいものでは、100時間を経過した後もまだ水素ガス量の増加が観察された。このことは、表面積比が大きくなるため様々な箇所におけるラジカルの性質に差異が生じたり、水分解の反応が粒子表面のみならず一部準表面層でも起こっているためと考えた。

## 2. 超音波攪拌下での水素ガス発生量の変化

70°Cと比較的高い反応温度条件下でも、石英表面と水との反応で発生する水素ガス量が最大となるまでに、図-5で見たように40時間と長時間を要していた。その間の容器中からの水素ガスの散逸や存在する酸素ガスと水素ガスとの水への逆反応による水素ガス減少の可能性が高いため、反応時間を短縮することを試みた。

この観点から超音波を作用させることにした。溶液への超音波照射により、超音波の作用でキャビテーションによって生成する小泡の作用で強い衝撃波が発生し液体分子や溶存物質の攪拌が局部に至るまで充分に行き届く。従ってここでは、石英粒子の表面で生成する原子状水素の拡散や、極微小なガス状水素分子の移動を容易にし、反応を進めると考えられる。そこで反応容器を、超音波攪拌器中に設置し恒温装置を使って45°Cの水を循環させつつ定温に保って反応させた。

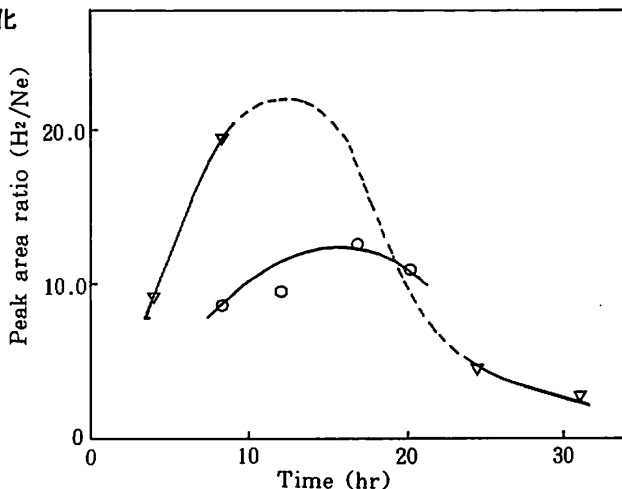


図-7 水素ガス発生量の時間変化  
フィンランド産石英 (40-80mesh) 10g  
(▽) 加熱処理後人工照射 (8.1kGy)  
(○) 粉碎処理のみ

Fig. 7 Dependence of hydrogen gas evolution on reaction time.

Quartz powder (10g of Finland origin, 40-80 mesh) was used in the present experiment.

(▽) quartz powder exposed to 8.1kGy with gamma-rays of <sup>60</sup>Co source after annealing treatment at 400°C for 10 min.

(○) the same quartz powder without artificial irradiation.

その結果、超音波攪拌を行った反応では、温度を45℃と低くしたにもかかわらず、水素ガス発生が2-10倍と極度に増加しているのが観察された。

超音波攪拌下で天然石英と水との反応を行った結果の一例を図-7に示す。試料はフィンランド産の40-80meshの粒度の石英10gを用いた。

この反応においても粉碎処理のみのものと人工照射したもので共に水素ガスの増加が観察された。さらに40-80meshのものでは水素ガスの量が最大となる時間が12時間前後となっており、恒温槽内で静置して反応を行った場合のおよそ1/3に短縮されている。また、その最大発生量もH<sub>2</sub>/Neのピーク面積比で人工照射したものでおよそ20、粉碎しただけのものでおよそ10となっており、試料は違っているがこの場合の水素ガス発生量が、超音波攪拌をしない場合の反応のおよそ10倍になっている。

これは水素ガスの発生が速くなるため水素ガスの散逸や、逆反応を抑制するためと考えた。

### 3. 石英粒子の表面処理の影響

フィンランド産石英を砕いた後HF処理したものから得た400mesh以下の粒度の石英粉末を用いた反応では、これより粒度の大きなものと比較して、図-8からわかるように、水素ガスの発生量が極端に少なくなっている。このことは、HF処理をすることによって、粉碎する際に石英粉末表面に出来るラジカルがほぼ完全に除去されてしまい、水素ガス発生量の減少をもたらしていると思われる。また表面の無定形層を取り除いてしまうと、放射線によって水と反応する可能性のある表面層でのラジカル

もほとんど生成しなくなると考えている。事実、粉碎によって出来るラジカルは、0.5% HF溶液で10分間処理すると50%減少し、1%以上の溶液では完全に消失してしまうことが報告されており（久保田, 1987）当実験結果と一致している。

人工照射なしのものが人工照射したものより水素ガスの発生量が多くなっていた。これはHF処理後の石英粉末の取り扱いの差異に依るものと考えられる。前者では詰め替えや運送中に石英粒子相互の擦れ合いによって再びラジカルが生成した可能性がある。一方、人工照射した同じ試料では、照射前に熱処理するため、全てのラジカルが消去されてしまったため水素ガスの発生量が少なくなったのであろう。以上の結果から石英粒子の表面状態が水素ガス発生に、特に重要な役割を果たしていることが分かった。

### 4. 表面積と水素ガス発生量の関係

次に水素ガス発生量は粉末の表面積に関係しているのではないかと考えて、表

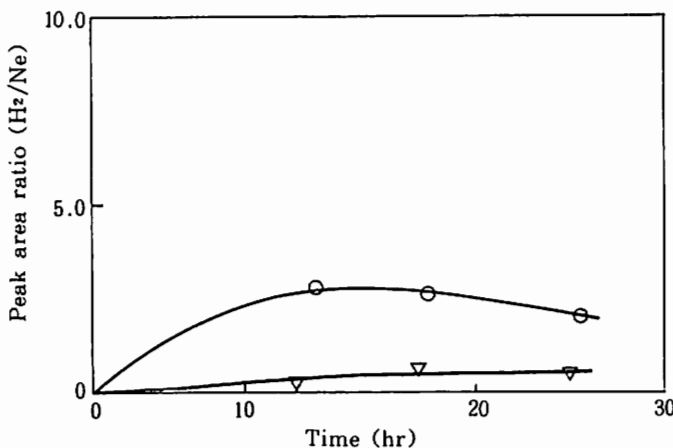


図-8 水素ガス発生量の時間変化  
粉碎後HF処理したフィンランド産石英（400mesh以下）10g  
（▽）加熱処理後人工照射（8.1kGy）あり  
（○）人工照射なし

Fig. 8 Dependence of hydrogen gas evolution on reaction time.

Quartz powder (10g of Finland origin, 40-80 mesh) etched with HF treatment and used in the present experiment.

(▽) quartz powder exposed to 8.1kGy with gamma-rays of <sup>60</sup>Co source after annealing treatment at 400°C for 10 min.

(○) the same quartz powder without artificial irradiation.



面積のわかっている合成ガラス（特性を表-1に示す）を使って水と反応させ、水素ガス発生量と表面積の関係を調べた。8.1kGy人工照射した5種類の合成ガラス粉末と水との反応によって発生する水素ガス量の時間変化を調べた結果、天然石英の粒度の細かいものと同じように増加傾向のみを示していた。しかしながら水素ガス発生量は天然石英の場合のほぼ1/10程度と少なく、人工照射したもの、粉碎処理のみのもので水素ガスの発生量にあまり差がみられなかった。

また、天然石英では人工照射したものの方が、粉碎処理したもののより水素ガスの発生量が2倍ほど多かったが、合成ガラスを用いた反応では、粉碎しただけのものの方が水素ガスの発生量が多いものがあった。これは、合成ガラスの場合は融点が低いため、人工照射したものは照射前に加熱処理で熱を加えることによって、合成ガラスの表面状態あるいは全体が変化してしまったためであろう。

合成ガラスの比表面積とそれぞれの合成ガラスと水との反応した水素ガスの24時間前後の発生量の関係（図-9）を見てみると、粉碎処理のみのものと人工照射したもので、表面積が増加するほど水素ガスの発生量が増加する傾向がみられた。また水素ガスの発生量は幾つかの例外を除いて、人工照射したものの方が粉碎処理だけのものより多くなっていた。

これより、粉碎処理によって表面積が多くなるほどラジカルが多く生成し、水素ガスが多く発生することが分かった。また表面積が大きくなるほど、放射線照射によって、水と反応して水素ガスが発生するラジカルが多くできると解釈できた。

#### IV ま と め

今回、天然石英と合成ガラスを用いて行った水素ガス発生の実験から、以下のことが分かった。

- i 天然石英試料及び合成ガラス試料ともに、粉碎及び放射線照射により、水との反応から水素ガスの発生がみられた。従って放射線照射によっても粉碎で出来るラジカルと同種のラジカルが石英粒子表面上に出来るものと解釈した。
- ii 8.1kGy人工照射することによって粉碎処理のみのものより水素ガスが多く発生する。この放射線照射によって石英の表面や細孔中に単に粉碎した場合より多くのラジカルが出来るためであろう。
- iii 水素ガスの発生量は、反応する石英やガラスの表面積が大きくなるほど多くなる。粉碎によって表面

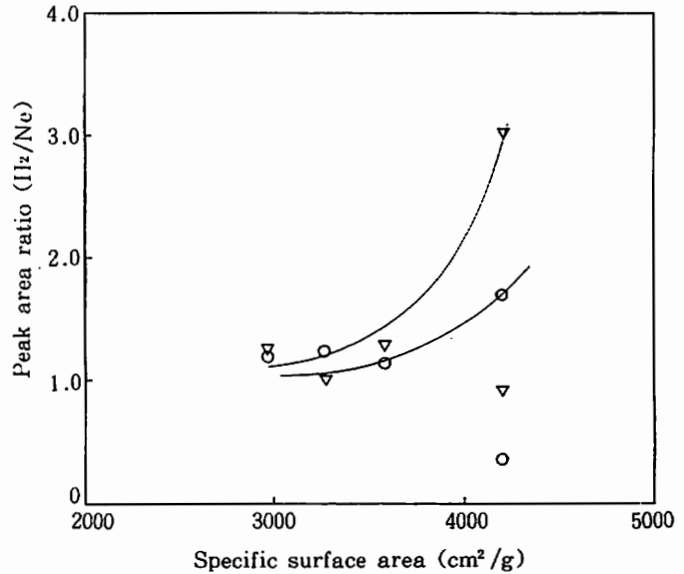


図-9 比表面積と水素ガス発生量の関係  
 (▽) 加熱処理後人工照射 (8.1kGy)  
 (○) 粉碎処理のみ

Fig. 9 Relationship between hydrogen gas evolution and specific surface area of synthetic glasses.  
 (▽) glass powder exposed to 8.1kGy with gamma-rays of <sup>60</sup>Co source after annealing treatment at 400°C for 10 min.  
 (○) the same glass powder without artificial irradiation.

積が増大するとそれにつれて、表面にラジカルが多く生成すると思われる。また放射線照射によっても同様に、表面積が大きなものほどラジカルが多く出来ることが分かった。

iv 水との反応による水素ガスの発生は粉末の表面状態が関係している。粉末の表面にできるラジカルは、熱処理を行うことによって消失してしまい、HFによって表面処理を行った粉末では、粉碎によるラジカルが消失するのみならず、引き続く人工的な放射線照射によってラジカルがほとんど生成しないことが分かった。

このことから表面状態が、ラジカル生成に深く関与していることが裏付けられる。

## V お わ り に

ここでの研究結果から、地殻深部や表面近辺で新たな亀裂や変動が生じた場合、これまで考えられていた応力切断によるラジカル以外に、自然放射線の岩石との相互作用に由来するラジカルも水素ガス発生に関与する可能性が有ることが分かった。特に岩石中で歪の多い箇所、不純物としてのThやUなど天然放射性元素が濃縮し易いことを勘案すると、切断され易い箇所と不純物の多い場所は一致することとなり他の部位に比べて水素ガス発生量は多くなっている可能性は大きい。また不純物ThやU由来のヘリウムや放射性ラドンガス (Rn-222) の発生も水素ガス量と相関性を持つと思われる。この場合熱変性を受けていない地質学的に古い地層ほど水素ガス発生量は多くなるはずである。これらの予備知識を基に、現場での発生水素ガス量変動の検知を行うことにより、地すべりなど地殻変動予知に関するより有益な情報が得られるであろう。

今後は水素ガス検出のより簡便化とともに定量化や、ESR (電子スピン共鳴吸収) 法に依るラジカル濃度と水素ガス発生量、更にはヘリウムやラドンガス濃度との関係を検討することにしていく。

## 謝 辞

本研究に際し試料の人工照射に便宜を計って頂いた京都大学原子炉実験所の薬科哲男氏にこの場を借りて深く感謝いたします。本報告書の作成に関しては当研究室の葉葺久尚および田辺和泉の両氏に手伝って頂きました。また石英粉末については日本石英KKの林 瑛氏から、合成ガラス粉末については日本電気硝子KKから提供して頂きました。関係者の方々にお礼申し上げます。

なお、本研究の研究費の一部は、文部省科学研究費、エネルギー特別研究(核融合)(1)“環境トリチウムの変動測定とその解析(分担者として61~63年度参加)”(研究代表者・高島良正)に依りました。ここに関係者の方々に感謝の意を表します。

## 文 献

- HASHIMOTO, T., KOYANAGI, A., YOKOSAKA, K., HAYASHI, Y. and SOTOBAYASHI, T. (1986a) : Thermoluminescence color images from quartzes of beach sands, *Geochem. J.*, **20**, 111-118.
- HASHIMOTO, T., HAYASHI, Y., YOKOSAKA, K., KOYANAGI, A. and KIMURA, K. (1986b) : Red and blue colouration of thermoluminescence from natural quartz sands, *Nuclear Tracks Radiat. Meas.*, **11**, 229-235.
- HASHIMOTO, T., YOKOSAKA, K. and HABUKI, H. (1987) : Emission properties of thermo-

- luminescence from natural quartz -Blue and red TL- response to absorbed dose, *ibid.*, 13, 57-66.
- 加藤 完・風早康平・安藤直行・高橋 誠・木村郁彦(1988) : 水素に感応するセラミックセンサーによる地震予知, 地質ニュース, 405, 26-39.
- KITA, I., MATSUO., WAKITA, H. and NAKAMURA, Y. (1980) : D/H ratios of H<sub>2</sub> in soil gases as an indicator of fault movements. *Geochem. J.*, 14, 317-320.
- 久保田輝一郎, "無機物のメカノケミストリー", 総合技術出版(1987).
- SCHRADER, C. R., WISSING, R. and KUBSCH, H. (1969) : Zur Oberflächenchemie von mechanisch aktiviertem Quarz. *Z. Anorg. All. Chem.* 365, 191-198.
- SUGISAKI, R., TAKEDA, H., KAWABE, I. and MIYAZAKI, H. (1982) : Simplified gas chromatographic analyses of H<sub>2</sub>, He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in subsurface gases for seismogeo-chemical studies. *Chem. Geol.*, 36, 217-226.
- SUGISAKI, R., IDO, M., TAKEDA, H., ISOBE, Y., HAYASHI, Y., NAKAMURA, N., SATAKE, H. and MIZUTANI, Y. (1983) : Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity, *J. Geology*, 91, 239-258.