

位相コントラスト X 線イメージング法による南極氷コア中のエアハイドレートの三次元観察

米山明男	㈱日立製作所基礎研究所	〒350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520
竹谷 敏	㈱産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門	〒305-8568 茨城県つくば市東 1-1-1
武田 徹	筑波大学大学院人間総合科学研究科	〒305-8575 茨城県つくば市天王台 1-1-1
兵藤一行	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所	〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
平井康晴	九州シンクロトロン光研究センター	〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7

要旨 位相コントラスト X 線イメージング法の材料解析への適用の一環として、南極の氷コアに含まれるエアハイドレートの三次元可視化を試みた。観察には、広い試料スペースが確保でき、且つサンプルの熱による影響が少ない結晶分離型 X 線干渉計を採用したイメージングシステムを用いた。また、サンプルを低温下に保つために専用の低温サンプルチャンバーを開発した。本システムを用いて、南極ドームふじで採取された間氷期の氷コアを観察した結果、コア中のエアハイドレートを三次元的に可視化することに成功した。

1. はじめに

位相コントラスト X 線イメージング法は、X 線がサンプルを透過する際に生じる位相の変化（位相シフト）を画像のコントラストとして利用する方法である。硬 X 線領域において、位相シフトを与える散乱断面積は、吸収による強度変化を与える断面積に比べて、軽元素に対しては 1000 倍程度大きい。このため、従来の吸収コントラスト型の X 線イメージング法では観察が難しかった生体軟部組織など、主に軽元素で構成されたサンプルでも高感度・高分解能で観察することができる¹⁾。位相シフトを検出する方法として、(1) X 線干渉計を用いる方法（X 線干渉法）¹⁾、(2) サンプルによる屈折（位相の空間微分）を結晶の回折により検出する方法（DEI: Diffraction Enhanced Imaging）²⁾、(3) サンプルによるフレネル回折を用いる方法³⁾、(4) 回折格子型の干渉計を用いる方法⁴⁾、などが研究・開発されている。上記手法のうち、(1) は位相シフトを直接検出しているのに対して、(2) から(4) の方法では位相シフトの空間微分を検出しており、このため、(1) の方法が最も高感度であると考えられている。

日立では(1)の方法に着目して、単結晶ブロックで構成された X 線干渉計を用いたイメージングシステムの開発とバイオメディカルイメージングへの適用を進めてきた。これまでに、結晶分離型 X 線干渉計（2 個の結晶ブロックで構成された X 線干渉計）⁵⁾ の採用による観察視野の拡大と *in vivo* 生体観察への対応⁶⁻⁸⁾、X 線の高エネルギー化による空間分解能の向上と密度ダイナミックレンジの拡大⁹⁾

などを行った。現在、最大観察視野 60 × 40 mm、密度分解能 1 mg/cm³ 以下のイメージングシステムが構築できている。そして、本システムを用いて、ホルマリン固定した各種生体軟部組織の二・三次元観察⁶⁻⁷⁾、*in vivo* でのラット肝臓の血流動態観察⁸⁾、ヌードマウス表在癌の *in vivo* 観察と抗ガン投与効果の解析¹⁰⁾、アルツハイマー病モデルマウス脳内に蓄積された β アミロイドプラークの可視化と定量解析¹¹⁾ などに成功している。

本稿では、上記イメージングシステムと測定時間の短縮を目的として導入を進めている高速・高感度 X 線画像検出器¹²⁾ について概説した後、材料解析（マテリアルイメージング）への適用の一環として、新たに開発した低温サンプルチャンバーを用いて南極の氷コアに含まれるエアハイドレートを三次元観察した結果について紹介する^{13,14)}。

2. X 線干渉計とイメージングシステム

2.1 結晶分離型 X 線干渉計

Skew-symmetric 結晶分離型 X 線干渉計の模式図を Fig. 1 に示す。X 線干渉計はそれぞれ 2 枚の薄い歯を持った第 1 及び第 2 結晶ブロックから構成されており、第 1 結晶の第 1 歯（スプリッター）に入射した X 線はラウエケースの X 線回折によって、2 本の X 線ビームに分割される。分割されたビームは第 1 結晶の第 2 歯、及び第 2 結晶の第 1 歯で各々回折され、第 2 結晶の第 2 歯（アナライザー）に入射し、2 本の干渉 X 線ビームを形成する。図に示すように分割された一方のビーム光路にサンプルを設

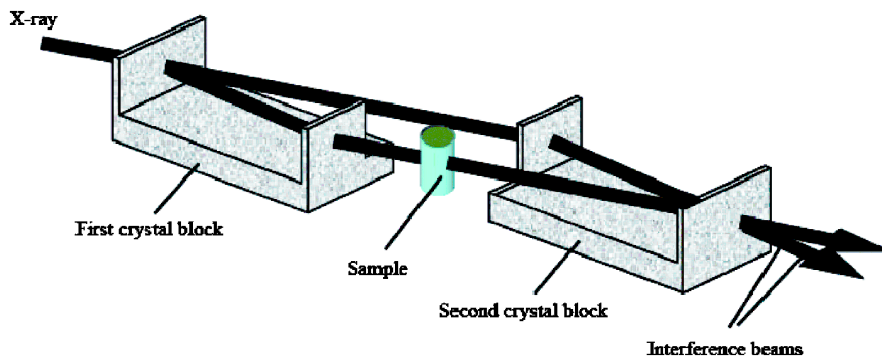


Fig. 1 Skew-symmetric two-crystal X-ray interferometer.

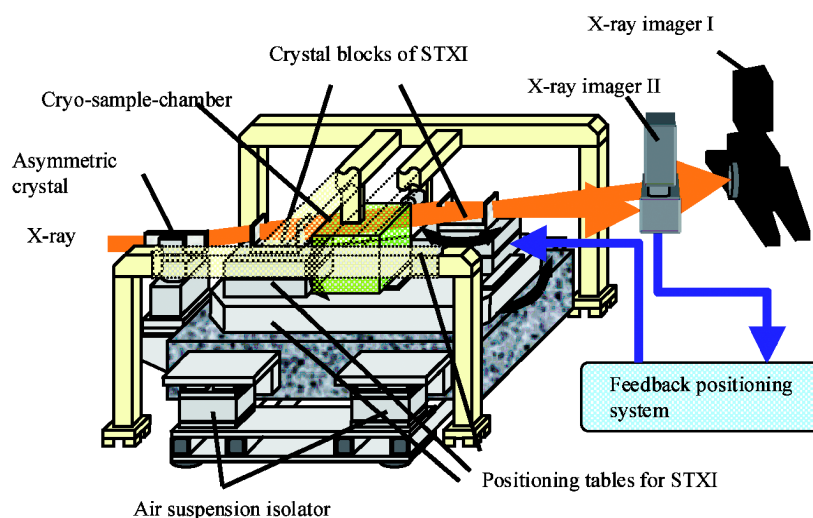


Fig. 2 Schematic view of the imaging system fitted with two-crystal X-ray interferometer. The developed cryo-sample-chamber is placed between the first and second crystal blocks.

置すると、サンプルによって生じた位相シフトは、波の重ね合わせによって干渉 X 線ビームの強度変化となって現れる。従って、この強度変化からサンプルによる位相シフトを検出することができる。

この分離型 X 線干渉計では、全ての結晶歯が一体で形成された X 線干渉計（一体型 X 線干渉計）に比べて、大きな観察視野と広いサンプル設置スペースの確保が可能であり、また、結晶歯とサンプルの距離を離すことによって、サンプルの熱による影響を大幅に低減することができる。このため、*in vivo* 生体や氷など室温と温度が大きく異なるサンプルに対しても温度可変制御環境下において大視野で測定できるという大きな特徴がある。一方、干渉計として機能させるためには、結晶ブロック間の z 軸周りの回転 (θ 回転) をサブ nrad 以下の精度で位置決めしなければならず、干渉計用の位置決めステージには次節で述べるような様々な工夫が必要となる。

2.2 イメージングシステム

イメージングシステムの概要を Fig. 2 に、主な仕様を T-

Table 1 Main specifications of the imaging system

X-ray energy	17–35 keV
Field of view	60 × 40 mm at 17 keV; 25 × 40 mm at 35 keV
Spatial resolution	Approximately 50 μm
Density resolution	Approximately 0.7 mg/cm ³ for three-dimensional measurements for 3 h

able 1 に示す。本システムは、分類型 X 線干渉計に加えて、干渉計用ステージ群、非対称結晶ユニット、サンプル及び位相シフト用ステージ群、イメージング用 X 線画像検出器、画像フィードバックシステムから主に構成される (Fig. 2)。本システムに入射した X 線は、非対称結晶によって横方向に数倍拡大された後に X 線干渉計に入射する。X 線干渉計で形成された 2 本の干渉 X 線ビームのうち一方はイメージング用 X 線画像検出器で検出し、他方は画像フィードバックシステムの X 線画像検出器で検出している。観察視野は X 線のエネルギー 17.8 keV において 60 × 40 mm、35 keV において 25 × 30 mm である。また、三

次元観察における密度分解能は 1 mg/cm^3 以下（測定時間 3 時間, KEK-PF BL14C1）、空間分解能は $50 \mu\text{m}$ 程度である。

分離型 X 線干渉計の動作に必要な第 1 と第 2 結晶ブロック間の「サブ nrad」の角度位置決め精度は、(1)干渉計用ステージ群の駆動軸、及び構成を可能な限り単純化して耐振動特性を向上し、(2)固体滑り機構（上下のステージ部材で滑り材を挟んだ構造）を採用して機械的な剛性を向上し、(3)精密電圧電源（最大電圧 130 V、最小刻み電圧 0.1 mV）駆動による圧電素子（伸縮 $6 \mu\text{m}/100 \text{ V}$ ）を駆動機構に採用し、(4)アクティブ除振機構を採用して床からの振動を低減することにより実現している。また、温度変動等による長時間にわたる角度ドリフトは、干渉 X 線ビームに現れている干渉縞の位置が常に一定となるように干渉計ステージの回転制御を行う「画像フィードバックシステム」により抑制している。更に、位相シフタやサンプルの回転によって生じる振動を低減するために、サンプル及び位相シフタ用ステージ群は干渉計用ステージ群とは基礎から独立した門型フレームで支える構造としてある。

2.3 高速 X 線画像検出器

測定時間の短縮を目的として、上記イメージングシステムに、高速・高感度 X 線画像検出器の導入を進めている。その模式図を Fig. 3 に、主な仕様を Table 2 に示す。本検出器は蛍光体、オプティカルファイバー、CCD 素子から構成されており、検出器に入射した X 線は蛍光体によって可視光に変換された後に、オプティカルファイバー

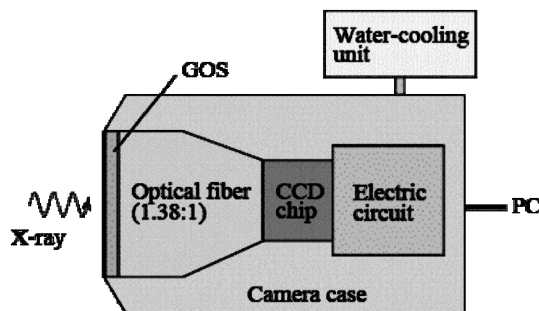


Fig. 3 Schematic view of newly developed fast X-ray imager. Incidence X-ray is converted to visible light by GOS and detected by CCD chip.

Table 2 Main specifications of the newly developed fast X-ray imager

Field of view	$50 \times 35 \text{ mm}$
Pixel size	$12.5 \times 12.5 \mu\text{m}$
Scintillator	GOS ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) (thickness: $30 \mu\text{m}$)
Max. frame rate	1.6 frame/s for full image

を経て CCD 素子で検出される。ファイバーのテーパー比は 1.37 : 1 で、観察視野は $50 \times 35 \text{ mm}$ 、実効的なピクセルサイズは $12.5 \mu\text{m}$ である。また、高速 AD コンバータ (12 bit, 20 MHz) を採用し、Binning 1×1 のフルフレーム ($4008 \times 2650 \text{ pixel}$) における画像転送レートを従来の画像検出器の 5 倍となる 1.6 frame/s である。蛍光体には高エネルギー領域での使用も考慮して GOS ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, 厚さ $30 \mu\text{m}$) を採用した。また、シャッターは電子シャッター、冷却方式は水冷とすると共に、位置決めステージを土台から独立したステージ上に設置することで X 線干渉計の動作を妨げる機械振動を可能な限り低減している。

本検出器の検出効率は、X 線像の 1 ピクセルあたりの平均カウント数と NaI シンチレーションカウンターで得られた X 線強度の比較から算出した結果、ほぼ 100% であり、レンズ系を使用している従来の画像検出器に比べて約 3 倍に向上していることがわかった。また、空間分解能を Pb 製のチャートを用いて評価した結果、10 cycle/mm のライン & スペースに対して Modulation Transfer Function (MTF) は 0.6 であった (Fig. 4)。さらに、上記イメージングシステムに本検出器を導入し、三次元観察における露光時間と密度分解能を評価した結果、干渉像 1 枚あたりの露光時間 0.5 秒、トータルの測定時間 8 分で 2 mg/cm^3 の密度分解能が得られることがわかった。従来の画像検出器を用いて同じ密度分解能を得るためには約 40 分の測定時間が必要であったことから、本検出器の導入により種々の 3 次元観察を従来の 1/5 の測定時間でできると期待される。

3. エアエアハイドレートの観察

3.1 エアハイドレート

ガスハイドレートとは、水分子が作る籠状の構造体中にガス分子を取り込んだ氷状結晶の総称で、空気を取り込んだガスハイドレートはエアハイドレート、メタン分子を取り込んだガスハイドレートはメタンハイドレートと呼ばれている。Fig. 5 に示すように南極や北極域において雪は溶

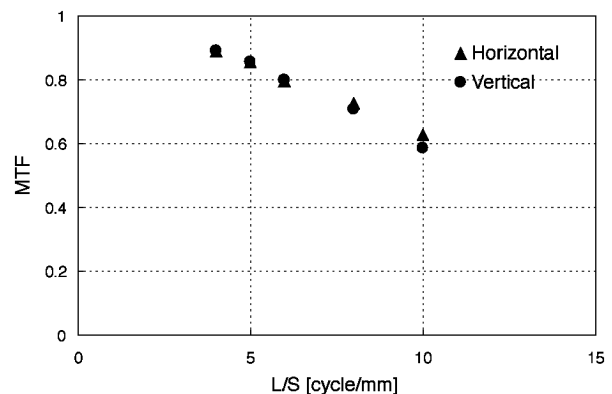


Fig. 4 Obtained MTFs for each spacing of L/S patterns.

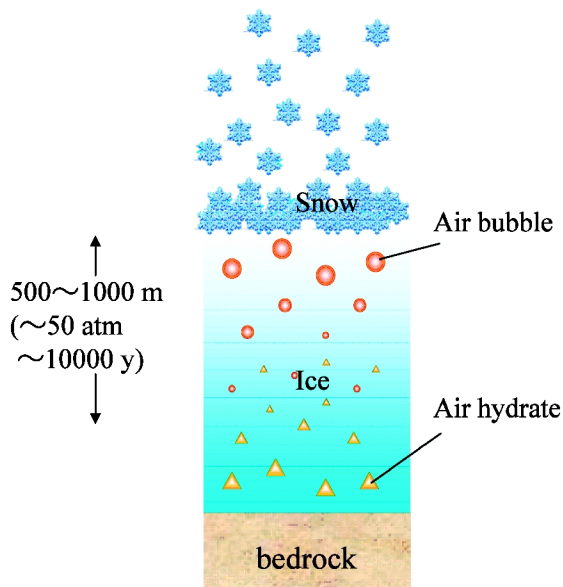


Fig. 5 Vertical section of ice in Antarctica. Air bubbles in stacked snow form air hydrates at several hundreds meters underground owing to its high pressure.

けずに堆積するため、降雪中に含まれていた大気は雪の圧密によって水中に気泡として取り込まれる。そして、気泡内部の圧力が50気圧を越える深さ（500から1000 m）に達すると、氷と空気が反応し高圧低温下でエアハイドレートを形成する。したがって、エアハイドレートは古期大気のタイムカプセルとなっており、その組成や分布等を分析することによって、古期から現在に至る地球環境変動の解明に新たな指標を与えるものとして注目されている¹⁵⁾。しかし、エアハイドレートの密度は氷の密度とほぼ同じであるために、吸収X線CT (Computed Tomography) による三次元観察は難しく、スライスした切片薄氷の偏光顕微鏡による二次元観察に限られていた¹⁶⁾。

3.2 低温サンプルチャンバー

上記イメージングシステムを用いて、南極の氷コアを安定した条件で観察するために Fig. 6 に示した低温サンプルチャンバーを新たに開発した。本サンプルチャンバーは、スタイロフォーム製の外箱、真鍮製の冷却容器、液体容器、及び温度調整ユニットから主に構成される。設定可能なチャンバー内の温度範囲は $-60\sim 0^{\circ}\text{C}$ である。CTにおけるサンプルの回転軸は、サンプルの入れ替えが容易に行えると同時に、液体容器の構造を簡略化できるように、表在癌の *in vivo* 観察¹⁰⁾と同様に上下鉛直方向に設定している。冷却容器はX線が透過でき、且つ液体容器を安定に設置できるように凹型となっている。内部は空洞でドライアイスや液体窒素等の冷媒を封入することができ、機械的な振動の原因となる外部冷却器を用いることなく数時間にわたりチャンバー内部を低温に保つことができる。本チャンバーは第1結晶と第2結晶ブロック間に Fig. 2 に示すよ

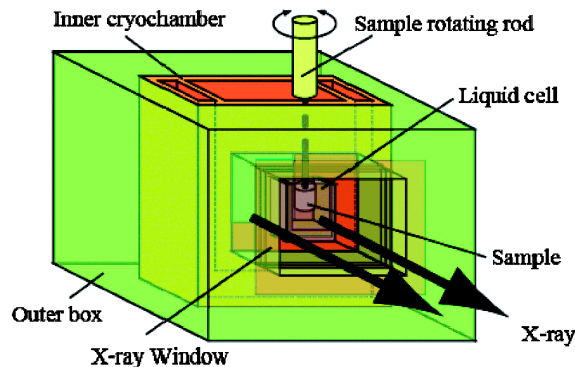


Fig. 6 Schematic view of the cryo-sample-chamber. The inner cryochamber is refrigerated by liquid nitrogen. Each window consists of plural capton film to avoid condensation.

うに設置した。

X線干渉法において、サンプル内部と外部の密度が大きく異なると、サンプル周辺部で位相シフト量が急激に変化するために解像できない細かい干渉縞が発生する。このため、正確に位相シフト量を検出できなくなってしまう。この問題を避けるために、氷とほぼ同じ密度の酢酸メチル ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, 密度 928.3 mg/cm^3) をバッファー液とし、このバッファー液で満たした液体容器中で氷の測定を行った。なお、酢酸メチルの凝固点は -98°C であるので、本低温サンプルチャンバーの全温度範囲で使用することができる。

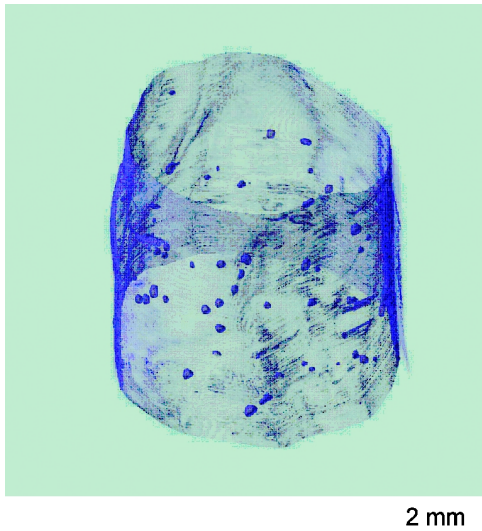
3.3 三次元観察の結果

上記の低温サンプルチャンバーを使用して、南極の「ドームふじ」で得られた氷コアの位相CTによる三次元観察を行った。使用したX線のエネルギーは 35 keV で、位相シフトの検出には走査数3の縞走査法（参照波の光路に設置したアクリル製の楔等を走査し、異なる位相差で得られた複数の干渉像から位相シフト量を求める方法）を用いた。また、各投影像の露光時間は3秒、CTのプロジェクション数は160（180度を160分割（ 1.125° ステップ）で測定）である（Table 3）。尚、測定に際してCT再構成時に混入する偽像（アーチファクト）を低減するために、氷コアは直径 $6\sim 7\text{ mm}$ 、高さ 10 mm 程度の円柱状に加工した。また、バッファー液温は測定開始時 -41°C 、終了時 -39°C であった。

得られた間氷期の氷コア（深さ 1775.8 m ）の三次元ボリュームレンダリング像を Fig. 7 に示す。ここでは、氷と密度の異なる領域をより鮮明に描出するために、氷に相当する密度を透明に設定して表示している。この結果から、濃い青色の小さな塊（氷に比べて僅かに高密度）がコア内部全体に分布していることがわかる。氷との相対密度¹⁷⁾や分布状態、及びサイズ等からこの小さな塊がエアハイドレートであると考えられる。次に、個々のエアハイドレートについて、その密度やサイズ等を定量的に解析した。そ

Table 3 Experimental condition for the observation of air-hydrates

X-ray energy	35 keV
Subfringe analysis	3-step fringe scanning method
Exposure time	3 s per interference pattern
Number of projections	160
Total measurement period	40 min

**Fig. 7** Three-dimensional image of a ice-core drilled from Dome Fuji in Antarctica. The dark blue areas correspond to air-hydrates.

の結果、エアハイドレートの平均密度は氷より 14 mg/cm^3 大きな 937 mg/cm^3 であることがわかった。また、氷期と間氷期の氷コア中ではエアハイドレートの粒径のサイズ分布が異なるという観察結果も得られている。

4. まとめと今後

位相コントラスト X 線イメージング法を用いて、南極の氷コアに含まれるエアハイドレートの三次元可視化に初めて成功した。さらに、定量解析により、エアハイドレートの平均密度は 937 mg/cm^3 で、コア試料毎にエアハイドレートの粒径のサイズ分布が異なることが示された。今後は、より細かい間隔での連続的な氷コア測定によって得られるであろう情報から、過去数10万年に渡る地球古期環境変動の解明に新たな一指標を提供するなど、高速化され

た本システムの特徴を生かした研究展開を目指している。また、各種有機材料の評価への適用も進める予定である。

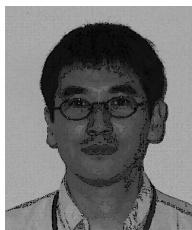
謝辞

南極氷コアの測定に関して、本堂武夫 教授、奥山純一博士（北海道大学）、本田一匡博士（産業技術総合研究所）の御協力を頂いた。この研究に用いた氷コア試料は、南極地域観測隊が南極ドームふじにて採取したものの一部である。また、本研究の一部は、文部科学省科学技術振興調整費を用いて実施した。放射光を用いた測定は高エネルギー加速器研究機構放射光施設の G 型課題「低温下」（課題番号2005G294）のもとで実施した。

参考文献

- 1) A. Momose and J. Fukuda: *Med. Phys.* 22, 375 (1995).
- 2) T. J. Davis, D. Gao, T. E. Gureyev, A. W. Stevenson and S. W. Wilkins: *Nature* 373, 595 (1995).
- 3) A. Snigirev, I. Snigirev, V. Kohn, S. Kuznetsov and I. Schelokov: *Rev. Sci. Instrum.* 66, 5486 (1995).
- 4) A. Momose, S. Kawamoto, I. Koyama, Y. Hamaishi, K. Takai and Y. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L866 (2003).
- 5) P. Becker and U. Bonse: *J. Appl. Cryst.* 7, 593 (1974).
- 6) A. Yoneyama, T. Takeda, Y. Tsuchiya, J. Wu, T. T. Lwin, A. Koizumi, K. Hyodo and Y. Itai: *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Research A* 523, 217 (2004).
- 7) A. Yoneyama, T. Takeda, Y. Tsuchiya, J. Wu, T. T. Lwin and K. Hyodo: *AIP Conference Proceedings* 705, 1299 (2004).
- 8) T. Takeda, J. Wu, Y. Tsuchiya, T. T. Lwin, A. Yoneyama, Y. Hirai and Y. Itai: *Proc. of 3rd World Congress on Heart Disease*, 143 (2003).
- 9) A. Yoneyama, T. Takeda, Y. Tsuchiya, J. Wu, T. T. Lwin, K. Hyodo and Y. Hirai: *J. Synchrotron Rad.* 12, 534 (2005).
- 10) A. Yoneyama, N. Amino, M. Mori, M. Kudoh, T. Takeda, K. Hyodo and Y. Hirai: *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 1864 (2006).
- 11) K. Noda-Saita, A. Yoneyama, Y. Shitaka, Y. Hirai, K. Terai, J. Wu, T. Takeda, K. Hyodo, N. Osakabe, T. Yamaguchi and M. Okada: *Neuroscience* 138, 1205 (2006).
- 12) A. Yoneyama, T. Takeda, J. Wu, T. T. Lwin, K. Hyodo and Y. Hirai: *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, 1205 (2007).
- 13) S. Takeya, K. Honda, A. Yoneyama, Y. Hirai, J. Okuyama, T. Hondoh, K. Hyodo and T. Takeda: *Rev. Sci. Instrum.* 77, 053705 (2006).
- 14) 米山明男, 竹谷 敏, 本田一匡, 本堂武夫, 奥山純一, 武田 徹, 兵藤一行, 平井康晴: 第20回放射光学学会 (2007).
- 15) 本堂武夫: *アロマティックス* 51, 155 (1999), 他
- 16) H. Narita, N. Azuma, T. Hondoh, M. Fujii, M. Kawaguchi, S. Mae, H. Shoji, T. Kameda and O. Watanabe: *Annals of Glaciology* 29, 207 (1999), 他
- 17) S. Takeya, H. Nagaya, T. Matsuyama, T. Hondoh and V. Ya. Lipenkov: *J. Phys. Chem. B* 104, 668, (2000).

● 著者紹介 ●



米山明男

㈱日立製作所 基礎研究所 主任研究員

E-mail: akio.yoneyama.bu@hitachi.com

専門：X線イメージング

【略歴】

1994年3月東京農工大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月㈱日立製作所入社，現在に至る。2006年博士(学術)(総合研究大学院大学)。



竹谷 敏

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 研究員

E-mail: s.takeya@aist.go.jp

専門：結晶化学

【略歴】

2000年3月北海道大学大学院地球環境科学研究科博士課程修了，2000年4月工業技術院北海道工業技術研究所研究員。2001年4月組織改変により産業技術総合技術研究所研究員。2004年4月より現所属。



武田 徹

筑波大学 大学院人間総合科学研究科 講師

E-mail: ttakeda@md.tsukuba.ac.jp

専門：核医学診断学およびX線イメージングを含めた医用画像処理

【略歴】

1985年3月筑波大学大学院医学研究科博士課程修了。1987年9月筑波大学臨床医学系講師。1994年10月Brookhaven国立研究所客員研究員。2004年4月より現職。



兵藤一行

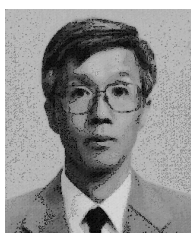
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所研究機関講師

E-mail: kazuyuki.hyodo@kek.jp

専門：医学物理

【略歴】

筑波大学大学院医学研究科修了(医学博士)。高エネルギー物理学研究所に勤務。1988年医学物理士認定取得。組織改編後，現在に至る。



平井康晴

財佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトン光研究センター 副所長

E-mail: hirai@saga-ls.jp

専門：固体物理，X線計測

【略歴】

1978年3月東京大学大学院工学系博士課程終了 工学博士。同年4月㈱日立製作所中央研究所入社，2006年6月㈱日立製作所基礎研究所退社，同年7月より現職。

Observation of air-hydrates in Antarctic ice by using phase-contrast X-ray imaging

- Akio YONEYAMA** Advanced Research Laboratory, Hitachi Ltd. Hatoyama, Saitama, 350-0395, Japan
- Satoshi TAKEYA** National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan
- Tohoru TAKEDA** Graduate School of Comprehensive Human Sciences, University of Tsukuba 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8575, Japan
- Kazuyui HYODO** Institute of Materials Science, High Energy Accelerator Research Organization 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan
- Yasuharu HIRAI** SAGA Light Source Tosu, Saga 841-0005, Japan

Abstract The observation of air-hydrates in Antarctic ice was performed by using phase-contrast X-ray imaging. For larger field of view and suppression of the thermal disturbance from sample, an imaging system fitted with two-crystal X-ray interferometer was used. In addition, to perform the observation under low temperature, a cryo-sample-chamber was developed and integrated with the imaging system. A three-dimensional image of air-hydrates in ices of an interglacial epoch was successfully obtained. And the average density of air-hydrates was estimated to be 937 mg/cm³ by the quantitative analysis.
