

RESEARCH REPORT
OF
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE
TOHOKU UNIVERSITY

核 理 研 究 報 告

第18卷 第2号

1985年12月

東北大学理学部

原子核理学研究施設

刊 行 規 定

1. 「核理研研究報告」は核理研共同利用による実験報告及びそれに直接関連した研究報告等を掲載します。
2. 本誌掲載の論文に対しては原則として審査を行っておりません。
但し、特別の事情がある場合には投稿論文の掲載を拒否し、あるいは書き直しを求める事があります。
3. 本誌の論文を欧文の論文中に引用される際はResearch Report of Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University 又は Private Communication として引用する事とし、著者の承諾を得た上で引用して下さい。
4. 本誌は毎年6月と12月に発行します。

投 稿 規 定

1. 邦文の原稿はA4版400字詰原稿用紙を使用して下さい。用語は可能な限り文部省編さん「学術用語集」によって下さい。
2. 引用文献、記号、単位、数式、文字指定等は Journal of the Physical Society of Japan の「投稿の手引」に従って下さい。
特に次の点について御注意下さい。
原稿には添字、ギリシャ文字、イタリック、ゴシック、立体、まぎらわしい大文字及び小文字を赤鉛筆で指定して下さい。但し、文中の文字記号及び数式は原則としてイタリックで組みますので、単位及び元素記号、数式中特に立体とすべき文字記号は必ず立体の指定をして下さい。英文の原稿の場合は、イタリックの方を指定して下さい。
3. 図及び表には1枚毎に「第1図」、「第2表」のように番号を付けて下さい。図は全て墨入れし、縮尺又は刷り上がり寸法を記入して下さい。但し、1/3以下の縮尺は御遠慮下さい。
4. 図及び表の挿入個所を原稿に指定して下さい。
5. 図及び表の説明をそれぞれ別紙にまとめて原稿の末尾につけて下さい。
6. 原稿締切日は4月30日と10月31日です。原稿は下記あて提出して下さい。

仙台市三神峯1-2-1 郵便番号 982

東北大学理学部原子核理学研究施設

「核理研研究報告」編集委員長

核理研研究報告 第18巻 第2号 目次

I 原子核物理

- I-1 標識光子を用いた $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ 反応の研究…………… 225

(核理研, 教養部*, メルボルン大**)

守 和彦, 藤井 芳昭, 須田 利美, 野村 和泉
寺沢 辰生, 今野 収, 鳥塚 賀治, 前田 和茂*
P. Harty**, G. O' Keefe**

- I-2 巨大共鳴より高いエネルギー領域における $^{197}\text{Au}(\gamma, p)$ 反応の研究…………… 234

(核理研, 教養部*, 日大原子力研**)

玉江 忠明, 日野 威, 田中 陽, 川原 英明
野村 昌弘, 吉田 克久, 坪田 博明*, 田中 俊成**
菅原 真澄

- I-3 $^7\text{Li}(e, \pi^+)^7\text{He}^*$ 高励起状態の研究 (I)…………… 246

(核理研, 教養部*)

遠山 伸一, 小林 毅範, 加賀谷 聡, 竹下 邦和
坪田 博明*, 庄田 勝房

II 物性物理

- II-1 電子線照射及び塑性変形した砒化ガリウムの光吸収…………… 253

(金 研)

芳賀 徹, 末沢 正志, 角野 浩二

- II-2 FeNi 合金超微粒子の構造解析…………… 261

(仙台電波高専, 核理研*, 選研**)

小野寺重文, 山田 和芳*, 貝沼 亮介**

- II-3 Rietveld法による Ti_5Si_3 及び $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ の構造解析…………… 271

(金研, 核理研*)

梶谷 剛, 川瀬 智博, 平林 真, 山田 和芳*

III 放射化学

III-1 Cuの光核破砕反応 283

(東大核研, 金沢大理*, 京大原子エネルギー研**)

柴田 誠一, 今村 峯雄, 坂本 浩*, 浜島 靖典*

外 大*, 窪田 康浩*, 吉田 学*

藤原 一郎**

III-2 ^{51}V , ^{89}Y , ^{127}I , ^{133}Cu の光核破砕反応 290

(金沢大理, 京大原子エネルギー研*, 東大核研**)

坂本 浩, 浜島 靖典, 外 大, 窪田 康浩

吉田 学, 橋本 忠篤, 深沢 拓司, 藤原 一郎*

柴田 誠一**

III-3 Isotope Yields in (γ , π^- xn) Reactions in Complex Nuclei 304

(京大原子エネルギー研, 東大核研*, 金沢大理**)

藤原 一郎, 柴田 誠一*, 今村 峯雄*, 外 大**

窪田 康浩**, 吉田 学**, 深沢 拓司**

橋本 忠篤**, 浜島 靖典**, 坂本 浩**

III-4 内標準法による光量子放射化分析 — 環境指標物質としての沈積物および土壌 における微量元素の同時定量 — 320

(核理研)

八木 益男, 榎本 和義

III-5 光量子放射化 — LEPSによる生物試料の微量分析 — 328

(都神経科学総研, 教養部*)

佐藤 武雄, 加藤 豊明*

III-6 Photon-activation analysis of GSJ standard rocks 336

(理学部地学)

吉田 武義, 青木謙一郎

Ⅲ-7	東北日本，秋田駒ヶ岳火山噴出物の地球化学的研究 — 島弧型ソレアイト系列の化学組成変化 —	351
	(理学部地学)	
	中川 光弘，吉田 武義，青木謙一郎	
Ⅲ-8	東北本州弧，岩手県七時雨火山の地球化学的研究	366
	(教養部，理学部地学*，秋田市役所**，岩手大***)	
	石川 賢一，吉田 武義*，北川 嘉彦**	
	青木謙一郎*，大上 和良***	
Ⅲ-9	韓国，鬱陵島の火山岩中に包有される深成岩岩片の地球化学	379
	(理学部地学)	
	金 允圭，吉田 武義，青木謙一郎	
Ⅲ-10	福島盆地東縁，霊山層火山岩中の花崗岩質捕獲岩の融解現象と その地球化学	390
	(教養部，理学部地学*)	
	石川 賢一，蟹沢 聰史，吉田 武義*，青木謙一郎*	
Ⅲ-11	北上山地ペルム系登米統頁岩中の含磷酸塩岩および炭酸塩岩の 地球化学的特徴	403
	(教養部，理学部地学*)	
	蟹沢 聰史，永広 昌之，吉田 武義*，青木謙一郎*	
Ⅲ-12	長鎖8-キノリノールによるウランの抽出と液体膜輸送	414
	(選研，茨城大理*)	
	秋葉 健一，大橋弘三郎*	
Ⅲ-13	^{236}Pu の製造	421
	(日本原子力事業，金研*)	
	平山 文丈，高橋 正人，湯浅 嘉之，佐藤伊佐務*	
	三頭 聡明*，鈴木 進*	

I. 原 子 核 物 理

標識光子を用いた $^{12}\text{C}(r, p)$ 反応の研究

核理研, 教養部*, Melbourne大**

守 和彦・藤井芳昭・須田利美・野村和泉
寺沢辰生・今野 収・鳥塚賀治・前田和茂*
P. Harty**・G. O'Keefe**

§ 1. 序

低エネルギー核物理に於ける光核反応では、光子は電気双極子巨大共鳴(GDR)を強く励起する為、主に巨大共鳴領域の光核反応が系統的に研究されてきた。しかし本研究では、この領域ではなく、GDR以上 π -中間子生成しきい値以下(以降この領域を中間エネルギー領域と呼ぶ)のエネルギー領域を研究対象とした。全光吸収断面積を見ると、この中間エネルギー領域は、GDR領域と比較して断面積が非常に小さく、核構造を反映する様な微細構造を持たない領域である。又この領域では、光子と核内核子との間の運動量不整合が大きく、陽子-中性子対による光吸収過程(準重陽子光吸収過程)が重要であると、古くはLevinger¹⁾が指摘しており、全光吸収断面積に於ける準重陽子吸収過程の重要性は古くから知られている所であった。

中間エネルギー領域に於ける過去の測定例は、断面積が小さい為か、あまり豊富ではなく、 $^{6,7}\text{Li}$, ^{12}C , ^{16}O 等を標的として、 $(r, p_{0,1})$, $(r, n_{0,1})$ 等のチャンネルが主に測定されている。Findlay 達²⁾は、 (r, p_0) 反応に、一核子直接放出モデルを適用し、その断面積から $1p$ -殻の陽子の運動量密度を高運動量成分まで導き、 $(e, e'p)$ 反応から導かれた運動量密度とも矛盾なく、独立粒子モデルから予想される運動量密度とも一致する事を示した。一方 Schoch 達³⁾が (r, n_0) 反応を測定した所、その断面積は (r, p_0) 反応と同程度あり、中性子が電荷を持たない事と考慮して、これらの反応チャンネルに於ける一核子直接放出過程の解釈に疑問を投げ、準重陽子光吸収過程の重要性を指摘した。

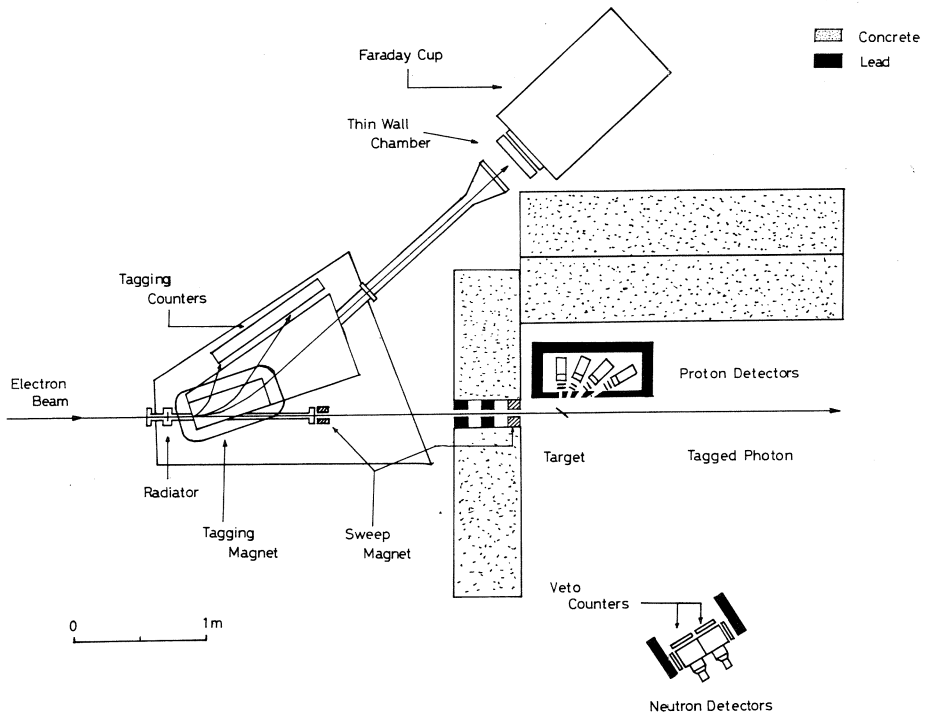
又 Gari と Hebach⁴⁾は、微視的理論計算を行い、中間子交換電流が光吸収過程の際に大きな寄与を成し、二核子光吸収の重要性を示した。

この様に中間エネルギー光核反応での、 (r, p) , (r, n) 反応の測定は、従来残留核を基底状態近辺に残す領域が主な測定対象であり、残留核を高励起状態に残す領域又は二核子放出領域についての測定は殆ど行われず、Matthews 達⁵⁾が行った測定が在るのみである。と言うのは、従来の光核反応は、制動輻射連続 r 線をそのまま用いての、UNFOLDING法、或いは光子差引法により断面積を求めていた為、残留核を高励起状態に残す様な領域の断面積を

不確定性なく求める事が困難であった事が理由として挙げられる。しかし二核子相関に基づく光吸収過程は、二核子を放出するようなエネルギー領域で観測するほうが、より直接的である事は明らかである。

そこで我々は、核理研でのSSTRの完成⁶⁾を背景として、単色 γ 線による光核反応と等価な実験を行なう測定装置として光子標識装置を製作し、現在標識光子による光核実験が可能になっている。⁷⁾ 光子の標識化とは、光核反件事象毎に、光子を制動輻射した反跳電子を同時に検出し、光子のエネルギーを同定する手法である。我々の光子標識装置（及びSSTRからの入射電子エネルギー）は、中間エネルギー領域の光核反応の研究に適し、その点でユニークな存在であると言える。

本研究では、比較的過去の測定例が豊富で、実験上扱い易く、軽い核である為理論と比較しやすい ^{12}C を標的として、光子標識装置を用いて、 $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ 反応断面積を測定した。その結果得られた放出陽子スペクトルから、残留核 ^{11}B を基底状態近辺に残す領域の断面積、及び残留核を高励起状態に残す領域あるいは二核子放出領域の断面積を求め、一核子直接放出模型、準重陽子光吸収模型等と比較し、中間エネルギー領域での光吸収機構を議論する。



第1図 光子標識装置システム構成図。

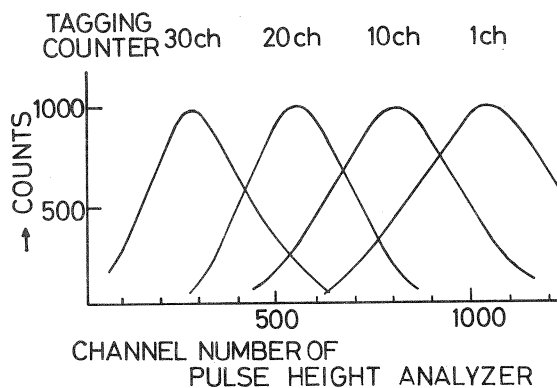
§ 2. 実験装置（光子標識装置システム）

本研究に於ける実験装置の配置図を第1図に示した。幅射標的，標識電磁石，電子検出器，光子輸送系，反応標的，陽子検出器等で主に構成される。幅射標的として1/1000幅射長の金箔を用いている。標識電磁石は均一磁場の双極電磁石である。電子検出器は，プラスチックシンチレーター32チャンネルで構成され，入射電子エネルギー（ E_0 ）の1/5～4/5の範囲の電子を検出し，各チャンネル1/50 E_0 の運動量幅をもつ。通常の実験では $E_0 = 130$ MeVであるので，

$$26 \text{ MeV} \leq E_\gamma \leq 104 \text{ MeV}$$

$$\Delta E_\gamma = 2.6 \text{ MeV}$$

である。一度にこのように広範囲の単色 γ 線による実験可能である事が大きな特徴である。第2図に，各チャンネルで標識化された光子を，鉛ガラスチェレンコフ検出器で測定した時のPHAスペクトルを示す。幅は広いが（鉛ガラスチェレンコフ検出器自体の分解能に起因すると思われる），単一ピーク形状を示し，その波高値は標識光子のエネルギーに比例しており，正常に標識化されている事が理解される。このシステムに於ける重要なパラメーターの一つである標識効率（電子検出器計数に対する，実際に反応標的を照射している標識光子数の割合）は，この鉛ガラスチェレンコフ検出器を用いて測定された。第3図に測定された各チャンネルの標識効率と，制動幅射の角分布，幅射ターゲット内での電子の多重散乱，光子輸送系に於ける鉛コリメーター等を考慮した計算値を共に示す。標識効率は約50%程度で計算値との一致は良い。次に陽子検出器について述べる。陽子検



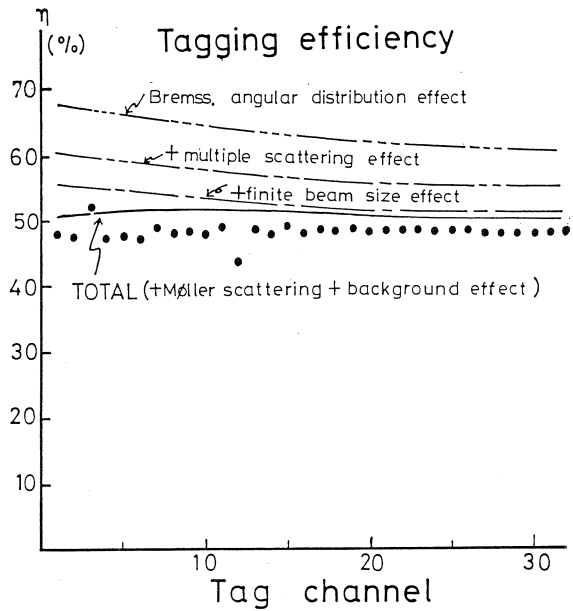
第2図 鉛ガラスチェレンコフ検出器で測定した時の標識光子のPHAスペクトル。

出器は， ΔE 検出器として1 mm厚のプラスチックシンチレーター2枚及び E 検出器として2 inch厚のNaI (Tl) シンチレーターから構成されており，散乱角 30° ， 45° ， 65° ， 90° に計4組設置した。また，これら陽子検出器はバックグラウンドを低減化するために鉛で遮蔽した。この4組の陽子検出器の波高値対陽子エネルギーの較正曲線，エネルギー分解能を調べる為に，各陽子検出器を磁気スペクトロメーター内に設置し運動量分析された陽子を入射し，その応答

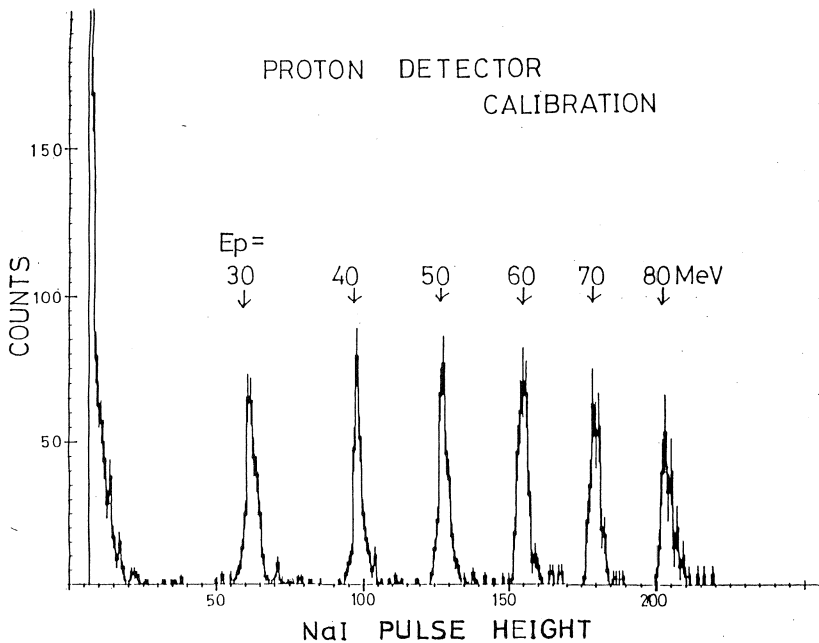
を測定した。単色陽子に対するNaIシンチレーターの各波高スペクトルを第4図に示す。エネルギー分解能は $E_p = 50\text{MeV}$ で約1 MeV程度である。

§ 3. 実験条件・解析

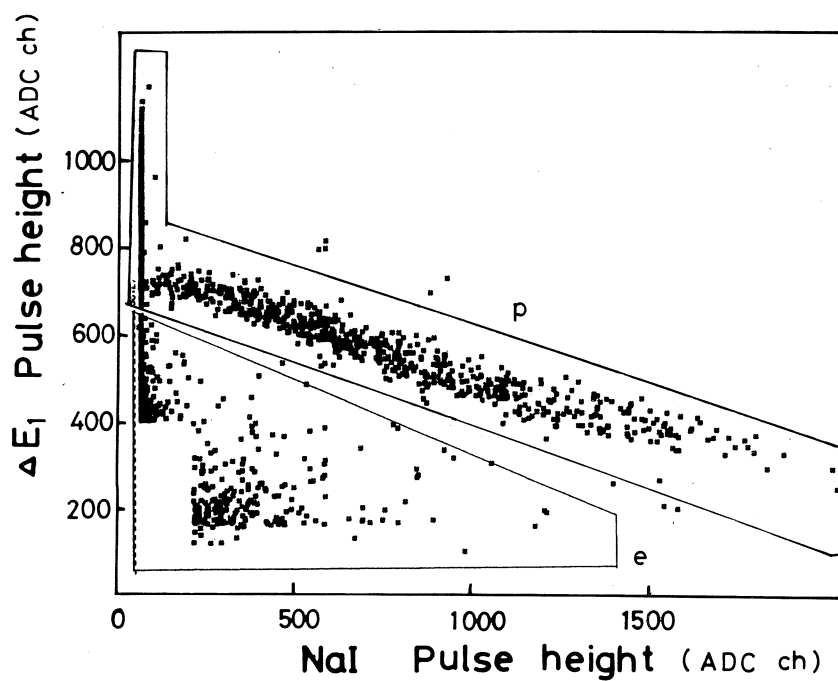
実験は、厚さ約 200 mg/cm^2 の ^{12}C を標的として、SSTRからの入射電子エネルギー130 MeVの連続電子ビームを使用して行われた。電子検出器総計数率 3×10^6 個/sec のビーム強度で標識範囲 $20 < E_r < 102\text{ MeV}$ の r 線を用い、 $^{12}\text{C}(r, p)$ 反応に於て $E_p > 25\text{ MeV}$ の陽子エネルギースペクトルを測定した。収集されるデータと



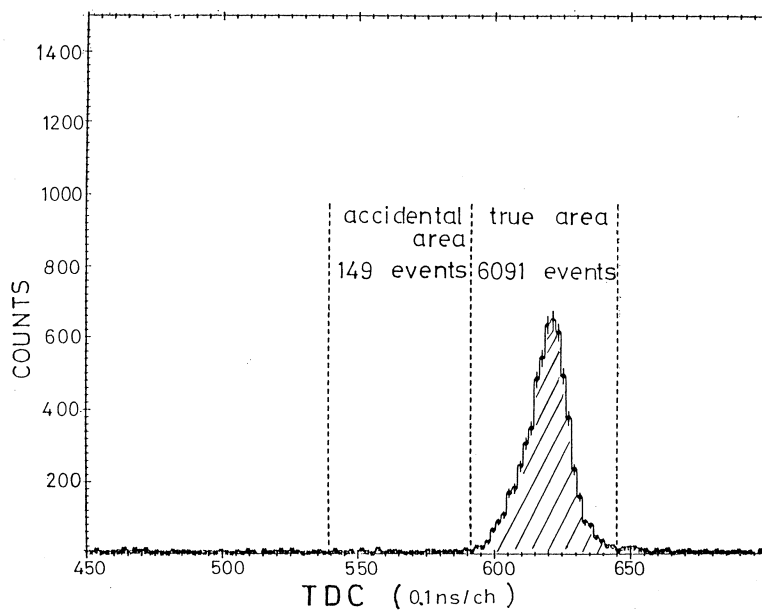
第3図 鉛ガラスチェレンコフ検出器で測定された各チャンネルの標識効率と、モンテカルロによる計算。



第4図 単色陽子を陽子検出器に入射させた時のNaI検出器のPHSスペクトル。入射陽子エネルギーは図中に示す。



第5図 NaI 検出器の出力波高対1層目の ΔE 検出器の波高値を各事象毎に点で示す。pは陽子事象、eは電子事象を表わす。

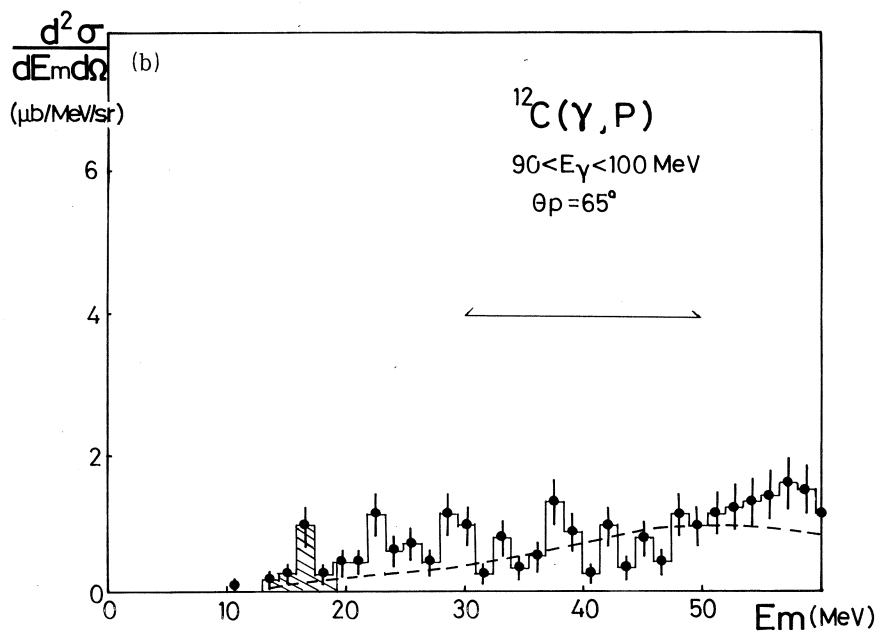
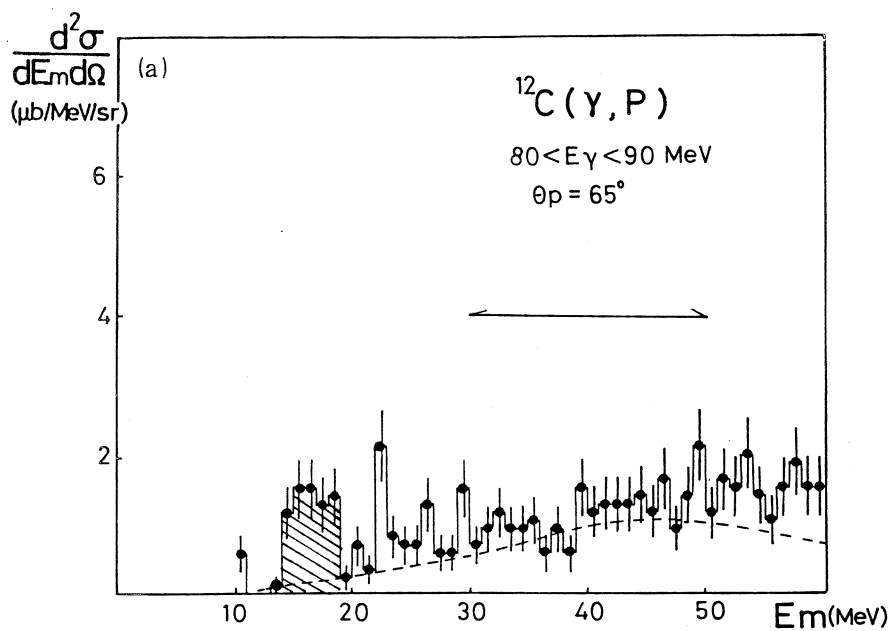


第6図 電子検出器と陽子検出器間のTDCスペクトル。斜線部は、真事象領域を表わす。

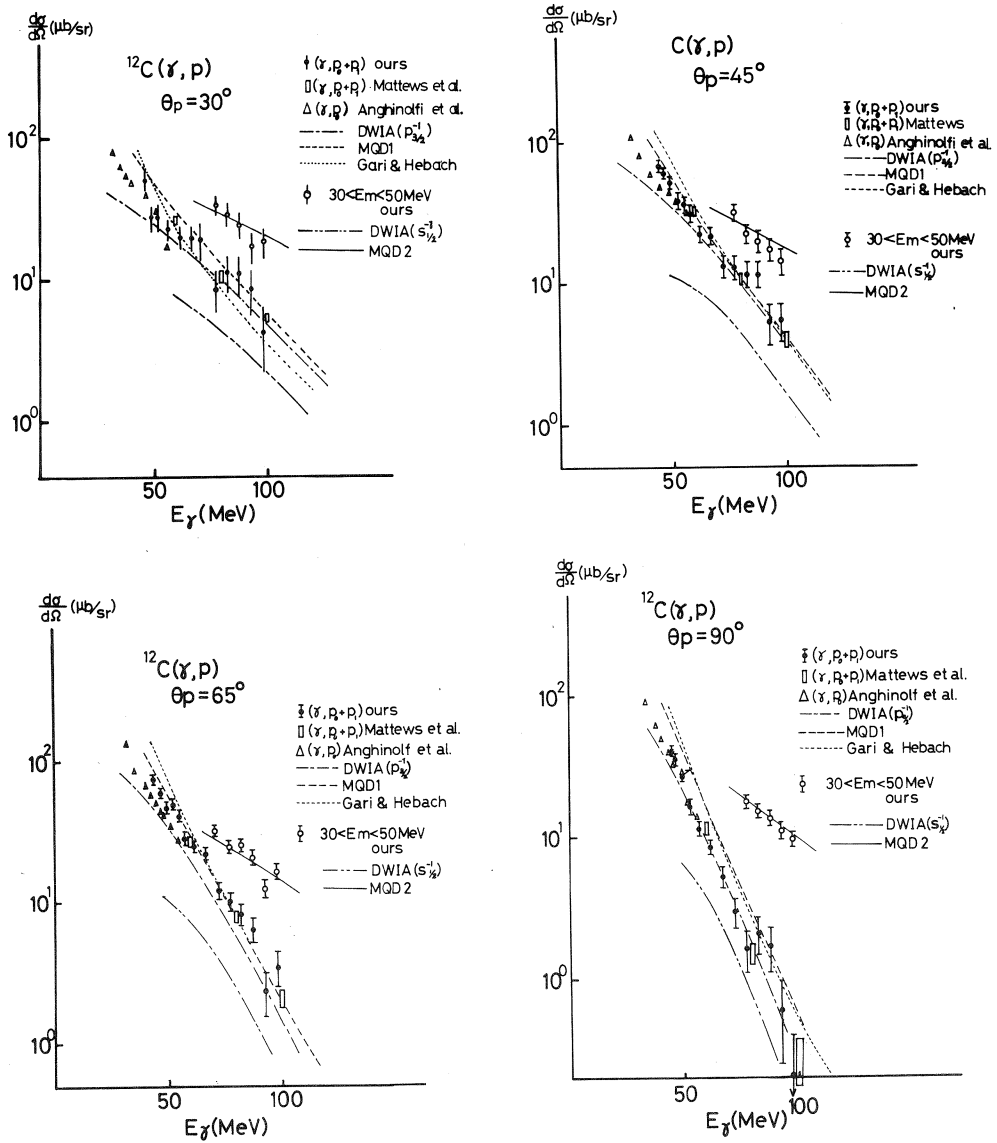
しては、陽子検出器の各波高値、電子検出器と陽子検出器間のTOF値、光核反事象を引き起した電子検出器のチャンネル番号等が各事象毎に記録され取込まれる。粒子識別は、 ΔE 検出器の出力波高値を利用して行われた。第5図は、横軸にNaI検出器の波高値、縦軸に ΔE 検出器の波高値を各事象毎に点で示してある。図中pで囲んだ領域は陽子事象を表し、eで囲んだ領域は電子事象を表す。又、粒子識別はTOF情報も利用して行われた。偶然同時計数の除去は、電子検出器と陽子検出器間のTDCスペクトルを利用して行われた。第6図に粒子識別された後の陽子事象に対するTDCスペクトルの一例を示す。図中のピークが真事象領域で隣接した領域は、偶然同時計数領域であり、真事象領域に混入する偶然同時計数事象は、約2.4%程度であった。又、照射光子数を導出する際に重要な標識効率は、実験期間中度々測定され、さらに各RUN毎に総事象数から補正して決定された。

§ 4 実験結果

測定されたスペクトルの一例を第7図に示す。 r 線のエネルギー $80 < E_r < 90 \text{ MeV}$ 、及び $90 < E_r < 100 \text{ MeV}$ の事象について和を取っており、横軸はmissingエネルギー(E_m)に直してある。図中の斜線部($13 < E_m < 20 \text{ MeV}$)は、残留核 ^{11}B の基底状態及び第一励起状態に対応する領域($p_0 + p_1$ 領域)であり、直接一核子放出模型の解釈に従うとp殻からの陽子が観測される領域である。又、図中矢印で示した領域($30 < E_m < 50 \text{ MeV}$)は、同様の解釈をすると深く束縛されたs殻からの陽子が観測される領域となる。それぞれの領域の断面積を第8図に示す。黒丸は、 $13 < E_m < 200 \text{ MeV}$ ($p_0 + p_1$)領域の、白丸は、 $30 < E_m < 50 \text{ MeV}$ 領域の断面積であり、誤差は統計誤差のみ含んでいる。又、四角はMatthews達の(r , $p_0 + p_1$)、三角はAnghinolfi達の(p , r_0)の実験値⁸⁾であり、我々の(r , $p_0 + p_1$)の断面積と矛盾はない。(r , $p_0 + p_1$)領域の理論曲線はそれぞれ、一点鎖線がp殻からの直接一核子放出模型、破線がShochの(r , p_0)用の準重陽子模型(MQD1)⁹⁾、点線がGariとHebachの中間子交換電流効果を含めたセミダイレクト模型である。実験値の統計精度を考慮すれば各模型とも実験値のエネルギー依存性、角分布を良く再現している様に思われる。次に、 $30 < E_m < 50 \text{ MeV}$ 領域の理論曲線は、二点鎖線がs殻からの直接一核子放出模型、実線が準重陽子の核内での対運動量分布を考慮に入れた修正準重陽子模型(MQD2)である。直接一核子放出模型は明らかに小さ過ぎ、実験値を全く説明しない。一方、修正準重陽子模型(MQD2)は、各角度とも非常に良く実験値を再現している。この模型で用いられたLevinger因子は5.8で、Maintzでの全光吸収断面積を再現する値である¹⁰⁾。又、この修正準重陽子模型(MQD2)によ



第7図 $\theta_p = 65^\circ$ 事象のmissing エネルギースペクトル。斜線部は $(r, p_0 + p_1)$ 領域, 矢印はS-殻領域を表わす。破線は修正準重陽子模型による理論値。(a) $80 < E_\gamma < 90 \text{ MeV}$, (b) $90 < E_\gamma < 100 \text{ MeV}$ である。



第8図 測定された断面積の γ 線エネルギー依存性。黒丸は $13 < E_m < 20 \text{ MeV}$ 領域の、白丸は $30 < E_m < 50 \text{ MeV}$ 領域の断面積である。又それぞれ (a) $\theta_p = 30^\circ$, (b) $\theta_p = 45^\circ$, (c) $\theta_p = 60^\circ$, (d) $\theta_p = 90^\circ$ である。その他の実験値及び理論曲線は本文参照

る missing エネルギースペクトルを、第7図の破線で示している。この模型が断面積のみならずスペクトルをも良く再現することがわかり、この領域での2核子対による光吸収の重要性がわかる。

§ 5. 結 論

中間エネルギー領域で、 $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ 反応を測定した。 $13 < E_m < 20 \text{ MeV}$ の領域の断面積は、直接一核子放出模型、二核子光吸収模型何れも実験値を説明した。一方、 $30 < E_m < 50 \text{ MeV}$ 領域の断面積は、直接一核子放出模型では全く説明できなかったが、修正準重陽子模型(MQD2)を適用した所、良く実験値を再現した。この領域では、二核子光吸収過程が主要な役割を演じている事が示された¹¹⁾。今後は (γ, n) ¹²⁾及び (γ, pn) 等の実験を通じてより直接的に光吸収過程の研究を行なう予定である。

参 考 文 献

- 1) J. S. Levinger : Phys. Rev. **84** (1951) 43.
- 2) D. J. Findlay and R. O. Owens : Nucl. Phys. **A 292** (1977) 53.
- 3) H. Goringer and B. Schoch : Phys. Lett. **97 B** (1980) 41.
- 4) H. Hebach, A. Wortberg and M. Gari : Nucl. Phys. **A 267** (1976) 425.
- 5) J. Matthews, D. Findlay, S. Gardiner and R. Owens : Nucl. Phys. **A 267** (1976) 51.
- 6) 玉江忠明 : 核理研研究報告 **15** (1982) 137.
- 7) 藤井芳昭 : 核理研研究報告 **15** (1982) 321 ; 守和彦 : 核理研研究報告 **16** (1983) 341 ; 藤井芳昭 : 修士論文(1983)東北大学.
- 8) M. Anginolfi et al. : Nucl. Phys. **A 399** (1983) 66.
- 9) B. Schoch : Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 80.
- 10) B. Ziegler : Lecture Note in Physics **86**, 1978, p 101.
- 11) 守 和彦 : 博士論文(1985)東北大学.
- 12) 須田利美 : 核理研研究報告 **17** (1984) 417.

巨大共鳴より高いエネルギー領域における $^{197}\text{Au}(r, p)$ 反応の研究

核理研, 教養部*, 日大原子力研**
 玉江忠明・日野 威†・田中 陽
 川原英明・野村昌弘・吉田克久††
 坪田博明*・田中俊成**・菅原真澄

^{197}Au を標的とし, 巨大共鳴領域から65 MeV 付近まで数点において, (r, p) 反応陽子エネルギースペクトル及び反応断面積を測定した。測定は前方(40°), 90° , 後方(140°)の三点で行い, その角度分布を利用して, 反応機構について議論する。

陽子エネルギースペクトルの高エネルギー成分は強い前方ピークを示し, 直接反応や前平衡過程の様な早い段階での陽子放出を示唆する。

§ 1. 序

数年前, 中重核において一連の (e, α) 反応の実験を巨大共鳴を越える高いエネルギー領域まで行ない, それから求めた (r, α) 反応断面積の50 MeV 付近に幅の広い大きな断面積が存在する事を示した¹⁻³⁾。 (e, α) 反応やそれから求めた (r, α) 反応の α 粒子エネルギースペクトルには平衡状態からの放出とは考えられない高エネルギー成分が存在し^{3,4)}, その角度分布が強い前方ピークを示す事から前平衡状態からの α 粒子放出と考えられた。このような高いエネルギーの核の励起の説明には準重陽子模型が良いとされている事から, 準重陽子模型と前平衡励起子模型の組み合わせで計算を行ない, 実験から得たスペクトルを良く再現する事を示した。この時, 多重粒子放出からの寄与も α 粒子エネルギーの低い部分で重要である事が分かり⁵⁾, 前平衡過程を考えただけでは実験値の $\frac{1}{3}$ 程度であった $^{90}\text{Zr}(r, \alpha)$ 反応断面積の計算値も多重粒子放出の寄与を入れる事では説明する事が出来た。

最近, Dodge 達は ^{90}Zr と ^{92}Zr で (e, p) 反応, (e, α) 反応の実験を行ない, 以前, 核理研で得られた断面積と同様, (r, α) および (r, p) 断面積が40 MeV 付近から大きく盛り上がる事を示した⁶⁾。彼らはこれを多重粒子放出過程によるものと解釈しているが, エネルギースペクトルに関しての議論は無く, 前平衡過程の寄与と多重粒子放出の寄与の分離は行っていない。放出粒子のエネルギースペクトルは豊富な情報を含み, 反応機構の議論には不可欠

† 現在 東北リコー

†† 現在 日大原子力研

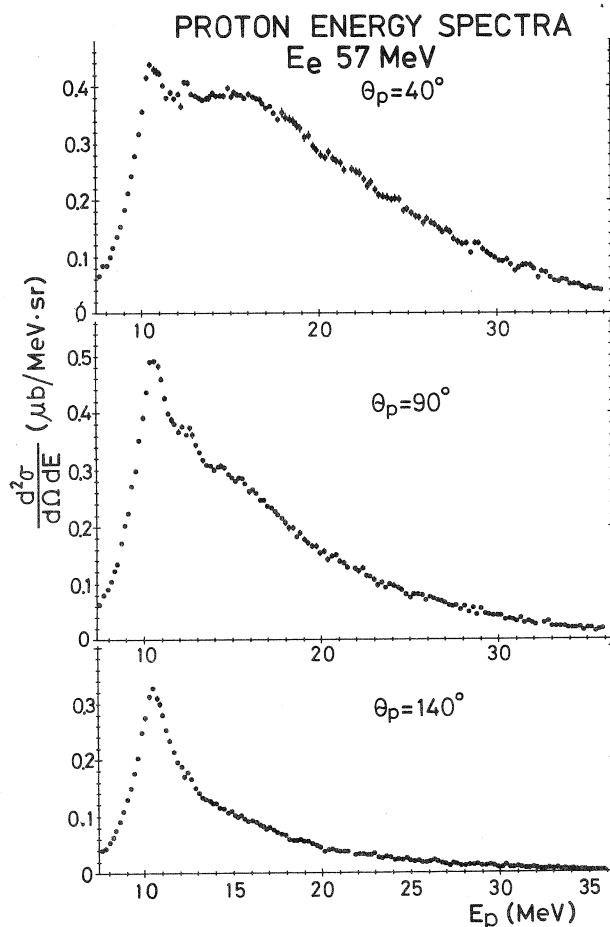
であるが、さらには終状態相互作用の強さ等のマイクロな物理量とも密接に関係している事が指摘されている⁷⁻⁹⁾。

そこで、今回¹⁹⁷Auにおいて巨大共鳴領域から65MeV付近まで、数点において(e, p)反応によって放出される陽子のエネルギースペクトルを精密に測定し、それらを組み合わせる事により準単色 γ 線実験に相当する陽子エネルギースペクトルを求めた。¹⁹⁷Auは⁹⁰Zr等比べてクーロン障壁が高く、平衡状態からの陽子放出は抑制されるので、多重粒子放出の寄与も小さいと考えられ、前平衡過程の研究に適している。

§ 2. 実験及び測定結果

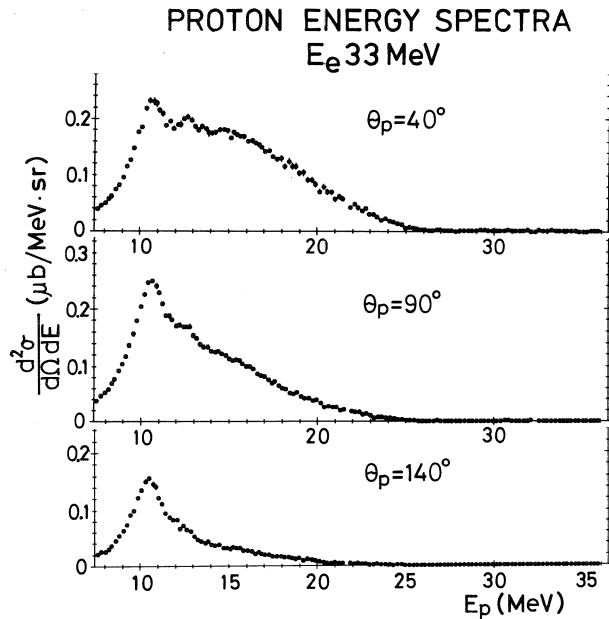
標的としては純度99.99%以上、厚さ25.26 mg/cm²の¹⁹⁷Auの箔を用い、45°の方向から電子線を照射し、放出陽子をBDM焦点面上の100個の半導体検出器で測定した。電子エネルギーは17MeV, 21MeV, 25MeV, 29MeV, 33MeV, 41MeV, 49MeV, 57MeV, 65MeVの9点、陽子測定角は40°, 90°, 140°の3点である。BDMの磁場は中心エネルギー15MeVと30.89 MeVに設定し、7.48 MeVから36.29 MeVの範囲の陽子スペクトルを測定した。

例として、第1図に電子エネルギー57MeVの時の陽子エネルギースペクトルを示す。この図では、陽子はすべてターゲットの中央から出ると仮定して、エネルギー損失の補正を行なっている。後方(140°)のスペクトルは10.5MeV



第1図 (e, p)反応陽子エネルギースペクトル。電子エネルギー57MeV。前方になる程16MeV付近の盛り上がりが大きくなり、又、高エネルギー部分の陽子数も増加している。

付近に鋭いピークを持ち、エネルギーが高くなるに従って比較的なめらかに小さくなっている。ところが前方になるに従ってスペクトルはその形状を変え、 40° では、陽子エネルギー16MeV付近にははっきりした盛り上がりが認められる。又、高エネルギー部分の陽子も前方になるに従って増加している事が分かる。図2は電子エネルギーが33MeVの場合であるが、このエネルギーでも上記の特徴は変わらず、励起エネルギーの広い範囲にわたって、強い前方ピークの高エネルギー陽子が放出されている事が分かる。



第2図 (e, p) 反応陽子エネルギースペクトル。電子エネルギー33MeV。

放出陽子のエネルギースペクトルの特徴を更に詳しく調べる為に、最高4点のスペクトルを組み合わせて準単色 γ 線を用いた実験に相当する陽子エネルギースペクトルを求めた。

実験から得られる陽子エネルギースペクトルは

$$\frac{d^2 \sigma(E_e)}{d\Omega dE_p} = \sum_{\lambda L} \int_0^{E_e} \frac{d^2 \sigma_{\lambda L}(E_\gamma)}{d\Omega dE_p} \{ N_{\lambda L}^{\text{VP}}(E_e, E_\gamma) + N^{\text{BS}}(E_e, E_\gamma) \} dE_\gamma \quad (1)$$

で表わされる。ここで、 $\frac{d^2 \sigma_{\lambda L}(E_\gamma)}{d\Omega dE_p}$ は多重極度 λL 、エネルギー E_γ の光子で原子核を励起させた時の陽子スペクトル、 $N_{\lambda L}^{\text{VP}}(E_e, E_\gamma)$ 、 $N^{\text{BS}}(E_e, E_\gamma)$ はそれぞれエネルギー E_e の電子による多重極度 λL 、エネルギー E_γ の仮想光子の単位エネルギー当りの光子数並びに散乱槽入口のTi窓およびターゲット中で発生する制動放射 γ 線の単位エネルギー当りの光子数である。

今、エネルギーの異なる電子線を使って測定したいいくつかのエネルギースペクトルに適当な係数 a_i を掛けて加え合わせると

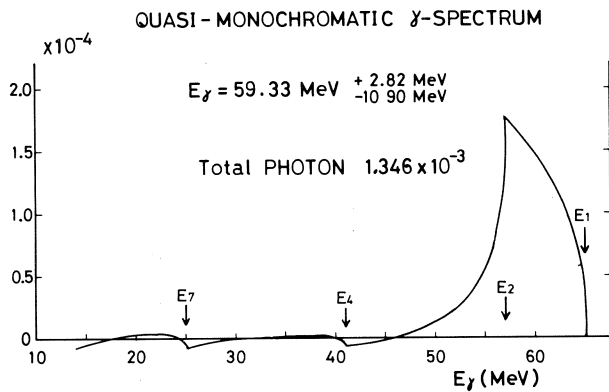
$$\sum_i a_i \frac{d^2 \sigma(E_e^i)}{d\Omega dE_p} = \sum_i \sum_{\lambda L} \int_0^{E_e^i} \frac{d^2 \sigma_{\lambda L}(E_\gamma)}{d\Omega dE_p} a_i \{ N_{\lambda L}^{\text{VP}}(E_e^i, E_\gamma) + N^{\text{BS}}(E_e^i, E_\gamma) \} dE_\gamma$$

$$\approx \sum_{\lambda L} \frac{d^2 \sigma_{\lambda L}(\bar{E}_r, \pm \Delta E_r^U)}{d\Omega dE_p} \int_0^{E_e^{\max}} \sum_i a_i \{ N_{\lambda L}^{VP}(E_e^i, E_r) + N^{BS}(E_e^i, E_r) \} dE_r. \quad (2)$$

従って電子エネルギー E_e^i と係数 a_i を適当に選べば合成光子エネルギースペクトル

$$\sum_i a_i \{ N_{\lambda L}^{VP}(E_e^i, E_r) + N^{BS}(E_e^i, E_r) \} \quad (3)$$

を準単色な形に出来る。ここで反応に寄与する多重極度を1つに限ると、合成された陽子エネルギースペクトル(式(2)の左辺)を全光子数で割る事により、平均エネルギー \bar{E}_r 、幅 $\pm \Delta E_r^U$ のスペクトルを持つ r 線による実験に相当する陽子のエネルギースペクトルを求める事が出来る。



第3図 仮想光子スペクトルを組み合わせた作った準単色 r 線スペクトルの例。この例の場合は4つの仮想光子スペクトルを組み合わせてある。

今回は仮想光子として, Durgapal と Onley によって開発された二次のボルン近似による計算コードで計算したE1仮想光子を使用した。¹⁰⁾ 又, 制動 r 線のスペクトルはSchiffの式¹¹⁾を用いて計算した。

図に合成された準単色 r 線の1例を示す。準単色 r 線の合成には測定を行なった電子線のエネルギーを高い方から $E_1, E_2, \dots, E_k, \dots, E_9$ とし, 最高4つのスペクトルを合成して,

主部分の光子数の和

$$N^M = \int_{E_{k+2}}^{E_k} N(E_r) dE_r \quad (k = 1 \sim 8) \quad (4)$$

と低エネルギーの裾の部分の絶対値の和 (E_{\min} は計算する最小エネルギー, 今回は $E_{\min} = 14 \text{ MeV}$ とした。)

$$N^T = \int_{E_{\min}}^{E_{k+2}} |N(E_r)| dE_r \quad (5)$$

の比 N^T/N^M が最小になる様に係数 a_i を決めた。この時, 使用したスペクトルのエネルギーは E_k, E_{k+1}, E_m, E_n で, m, n は N^T/N^M が最小になる様に選択した。

この時の全光子数は

$$N = \int_{E_{\min}}^{E_k} N(E_r) dE_r \quad , \quad (6)$$

その平均エネルギーは

$$\bar{E}_r = \frac{1}{N} \int_{E_{\min}}^{E_k} N(E_r) E_r dE_r \quad , \quad (7)$$

又、光子エネルギーの幅は

$$\Delta E_r^U = \left[\frac{\int_{\bar{E}_r}^{E_k} |N(E_r)| (E_r - \bar{E}_r)^2 dE_r}{\int_{\bar{E}_r}^{E_k} |N(E_r)| dE_r} \right]^{\frac{1}{2}} \quad , \quad (8a)$$

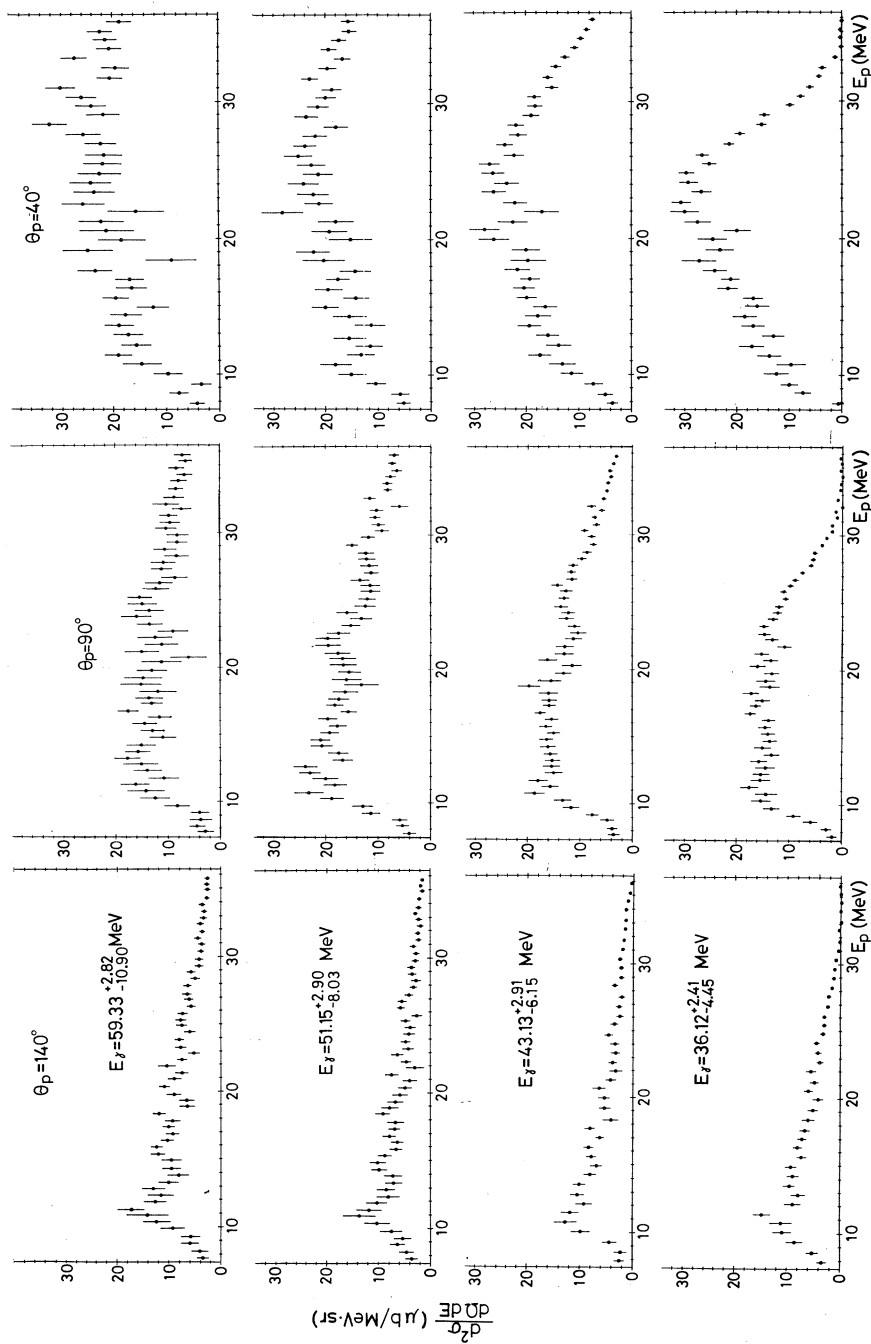
$$\Delta E_r^D = \left[\frac{\int_{E_{\min}}^{\bar{E}_r} |N(E_r)| (E_r - \bar{E}_r)^2 dE_r}{\int_{E_{\min}}^{\bar{E}_r} |N(E_r)| dE_r} \right]^{\frac{1}{2}} \quad , \quad (8b)$$

第1表 準単色 r 線合成に使用した係数及び得られた
準単色 r 線の平均エネルギーとエネルギー幅。

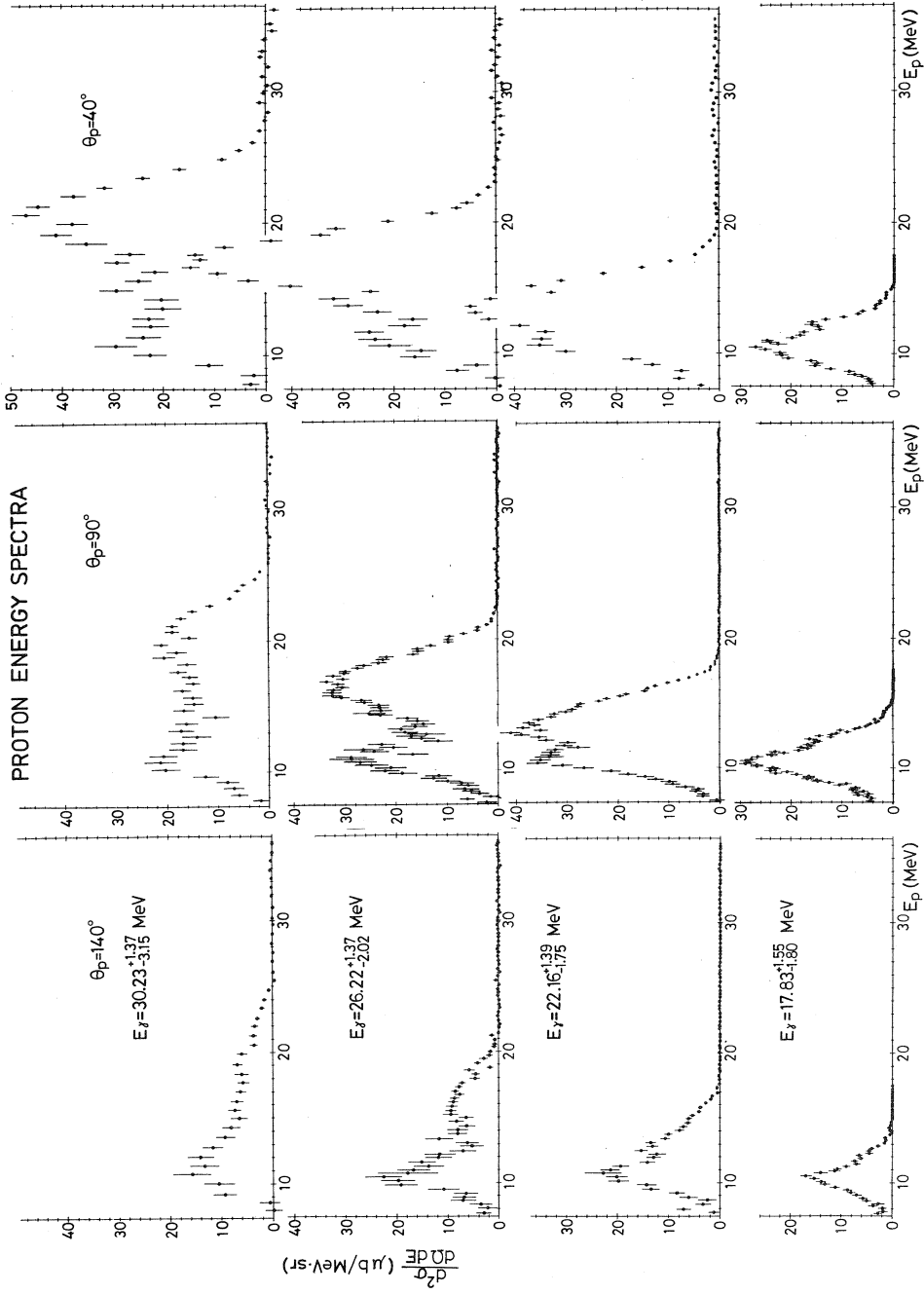
E_e	a_i							
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
65 MeV	1.0							
57 MeV	-1.139	1.0						
49 MeV		-1.154	1.0					
41 MeV	0.061		-1.197	1.0				
33 MeV		0.069		-1.577	1.0			
29 MeV			0.076	0.409	-1.321	1.0		
25 MeV	0.050				0.199	-1.343	1.0	
21 MeV		0.051	0.059	0.076	0.050	0.215	-1.358	1.0
17 MeV						0.040	0.207	-1.302
\bar{E}_r	59.33 MeV	51.15 MeV	43.13 MeV	36.12 MeV	30.23 MeV	26.22 MeV	22.16 MeV	17.83 MeV
ΔE_r^U	2.82 MeV	2.90 MeV	2.91 MeV	2.41 MeV	1.37 MeV	1.37 MeV	1.39 MeV	1.55 MeV
ΔE_r^D	10.90 MeV	8.03 MeV	6.15 MeV	4.45 MeV	3.15 MeV	2.02 MeV	1.75 MeV	1.80 MeV

$$E_{\min} = 14 \text{ MeV}$$

PROTON ENERGY SPECTRA



第4図 (a) 準単色 γ 線による (r, p) 反応陽子スペクトル。(同じ r 線エネルギーのものを横に並べ、同じ角度のものを縦に並べてある。) r 線のエネルギーが高い時には、前方ほど高エネルギー陽子の寄与が大きい。



第4図 (b) 準単色 γ 線による (r, p) 反応陽子スペクトル。 r 線エネルギーが22MeV~30MeVの時、スペクトルは2つの山に別かれ、その大ききの割合は角度によって変化する。

で定義した。第1表に、このようにして求めた a_i , \bar{E}_r , ΔE_r^U , ΔE_r^L を示す。

4.1 陽子のエネルギースペクトル

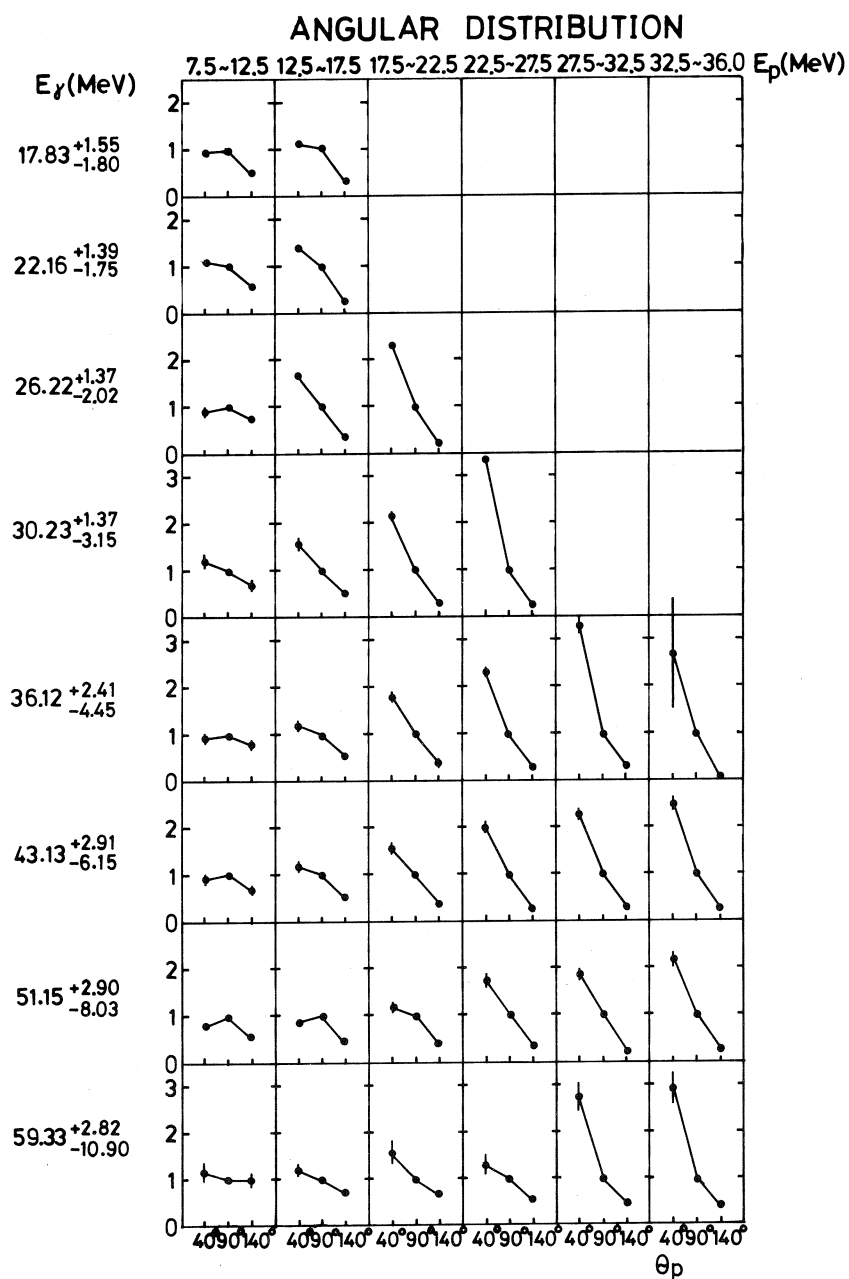
第4図は上記の様にして求めた準単色 r 線による $^{197}\text{Au}(r, p)$ 反応の陽子スペクトルである。第1図, 第2図に示した (e, p) 反応陽子エネルギースペクトルは後方では11MeV付近, 前方では11MeV~17MeVにピークを持ち, エネルギーが高くなるに従って一様に減少していたが, (r, p) 反応陽子スペクトルの場合には r 線のエネルギーが35MeVより大きい時, その形状は10MeVから30MeVの範囲で比較的なめらかである。特に $\theta_p=40^\circ$ の場合には低エネルギー陽子よりも高エネルギー陽子の方が多い傾向にある。後方 ($\theta_p=140^\circ$) では高エネルギー成分は比較的少ないが, (e, p) 反応スペクトルに比較すれば, 比較的平坦なスペクトルと言う事が出来る。 r 線のエネルギーが22MeVと30MeVの間にある場合は, 陽子エネルギースペクトルには, はっきりした2つのピークが現われる。この2つのピークのうち, エネルギーの低い方のピークは, 角度によって余り変化しないのに対し, エネルギーの高い方のピークは, 前方では大きく, 後方で小さいと云う特徴を示しており, 2つのピークが異なる反応機構によって作られるものであることを示唆している。又, 一般に, 前方に放出される陽子の数は後方に比べてかなり多い事が分かる。

4.2 角度分布

上で求めた (r, p) 反応の陽子スペクトルを5 MeV間隔に区切り, その範囲で加え合わせたものを各角度についてプロットして第5図に示した。ここでは, 90° の値を1に規格化してある。この図では右に行くほど陽子エネルギーが高く, 下のものほど r 線のエネルギーが高くなるように並べてある。第4図から予想されたように, 陽子エネルギーが大きい時, 角分布は鋭い前方ピークを示し, 陽子エネルギーが低い時には比較的等方的な分布となる。又, この比較的等方的な部分は r 線のエネルギーが高くなるに従ってエネルギーの高い方まで伸びている事が分かる。

4.3 (r, p) 反応断面積

第6図は第4図のエネルギースペクトルを積分して求めた (r, p) 反応断面積である。実験値の縦棒は統計誤差, 横棒は式(8a)(8b)で求めた r 線エネルギーの幅である。反応断面積はいずれの角度でも17MeV付近から立ち上がり, 30MeV付近で増加の速度は遅くなっているが, 60MeV付近まで単調に増加していて, 巨大共鳴付近に特別なピークは見られない。又, 反応断面積はいずれのエネルギーでも前方ほど大きい事が分かる。



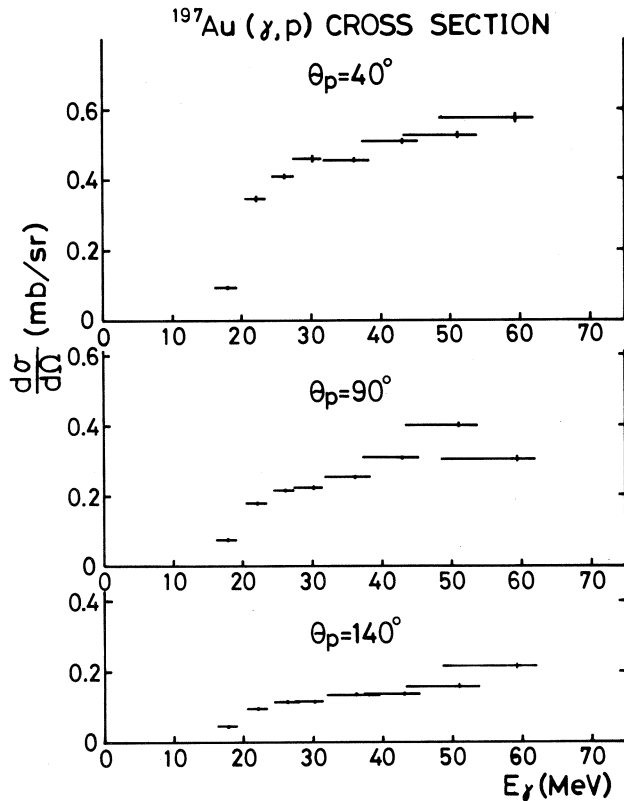
第5図 (r, p) 反応陽子角度分布。90°を1に規格化してある。陽子エネルギーが低い時には、比較的等方的な分布を示し、陽子エネルギーが高くなるに従って前方ピークになっている。

§ 3. 考察とまとめ

今回求めた準単色 r 線による (r, p) 反応陽子エネルギースペクトルには、2つの大きな特徴がある。 r 線のエネルギーが高い時には比較的平坦な形をしており、CuやZr付近の核に見られる⁵⁾低エネルギー部分の盛り上がりは見られない。これは¹⁹⁷Auのクーロン障壁が高い為に平衡状態からの低エネルギー陽子の放出がおさえられる為と考えられる。又、角度分布が強い前方ピークを示す事から、 r 線のエネルギーが高い時には前平衡状態の様な比較的簡単な配位状態から陽子が放出されるものと考えられる。現在、前平衡励起子模型を用いて解析中であり、

これを (r, n) 反応やハドロン反応の結果とくらべる事により、終状態相互作用の強さや、放出機構について比較検討出来ると考えている。又、第6図の反応断面積は Dodge 達が指摘している様に⁶⁾、多重粒子放出の寄与を含んでいるが、陽子のエネルギースペクトルを理論計算と比較する事によって、その寄与を差し引く事が可能となり、準重陽子模型の検証や総和則への陽子放出断面積の寄与を評価するのに役立つものと考えられる。

r 線のエネルギーが20MeV~30MeVの時、陽子のエネルギースペクトルには顕著な2つのピークが現われる。そのうち低エネルギーの部分は比較的等方的に放出され、高エネルギー成分は鋭い前方ピークを示す。この事から高いエネルギーの陽子は比較的簡単な配位から放出され、低エネルギーの部分はアイソバリック・アナログ状態(IAS)と同様な配位を取った後で、中性子の1粒子-1空孔状態を残留核に残して陽子が放出されるものとする事が出来る¹²⁾。実験で得られたスペクトルは、比較的はっきりした2つの山に分れ、角度によってそれぞれの相対強度も変化しているので幅の見つもりも容易であり、2つの崩壊過程の強度の分離が可能



第6図 (r, p) 反応断面積。測定した陽子のエネルギー範囲 7.48 MeV ~ 36.29 MeV。

であると考えている。

今回の測定で、陽子エネルギースペクトルに興味深い特徴が見られたので、今後、理論計算との比較を進めるつもりである。

今回行なったような、異なる電子エネルギーで行なった実験から求めた(e, p)反応スペクトルを組み合わせ、準単色 γ 線の実験に相当するスペクトルにやきなおす手法は昔から広く使用されてきたが、最近、精度の高い仮想光子スペクトルの計算コードもいくつか開発されており、今回示した様に反応機構を議論する際には依然強力な手段であると考えられる。これとは別に、光子標識化法も直流電子加速器の普及により今後ますます盛んになっていくものと思われるが、両者の比較検討は、仮想光子理論の検証にとっても重要な事であろう。

最後に、この実験や議論を通じ協力していただいた庄田勝房教授を始めとする核理研(r, π)グループの皆様、実験の際に御援助いただいた大学院生諸兄、マシン・グループ、計測グループの皆様に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 玉江忠明, 浦野隆夫, 広岡 恵, 菅原真澄: 核理研研究報告 **11** (1978) 37 ;
浦野隆夫, 広岡 恵, 菅原真澄: 核理研研究報告 **13** (1980) 75.
- 2) T. Tamae, T. Urano, M. Hirooka, and M. Sugawara: Phys. Rev. C **21** (1980) 1758.
- 3) 田中俊成, 広岡 恵, 坪田博明, 菅原真澄: 核理研研究報告 **14** (1981) 137.
- 4) 広岡恵, 浦野隆夫, 菅原真澄: 核理研研究報告 **11** (1978) 201 ; 広岡恵, 浦野隆夫, 菅原真澄: 核理研研究報告 **12** (1979) 25.
- 5) 田中俊成, 広岡 恵, 坪田博明, 菅原真澄: 核理研研究報告 **14** (1981) 137 ;
日野 威, 田中俊成, 広岡 恵, 菅原真澄, 玉江忠明: 核理研研究報告 **14** (1981) 151.
- 6) W. R. Dodge, Evans Hayward, M. N. Martins and E. Wolyneć: Phys. Rev. C **32** (1985) 781.
- 7) J. R. Wu and C. C. Chang: Phys. Rev. C **16** (1977) 1812.
- 8) K. W. McVoy: Comments Nucl. Part. Phys. **13** (1984) 83.
- 9) M. Blann, B. L. Berman, and T. T. Komoto: Phys. Rev. C **28** (1983) 2286.

- 10) P. Durgapal and D. S. Onley : Phys. Rev. C **27** (1983) 523.
- 11) L. I. Schiff : Phys. Rev. **83** (1951) 252.
- 12) J. Uegaki and K. Shoda : Nucl. Phys. **A 341** (1980) 125 ; K. Shoda : Phys. Rep. **53** (1979) 341.

${}^7\text{Li}(e, \pi^+) {}^7\text{He}^*$ 高励起状態の研究 (I)

核理研, 教養部*

遠山伸一・小林毅範・加賀谷聡

竹下邦和・坪田博明*・庄田勝房

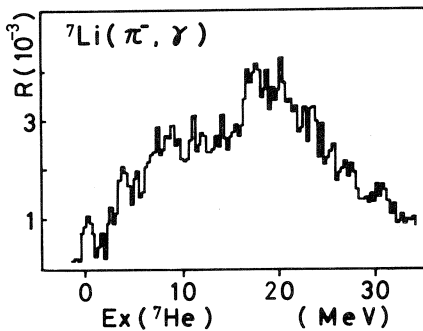
我々は, ${}^7\text{Li}(e, \pi^+) {}^7\text{He}^*$ 反応を用いて ${}^7\text{He}^*$ の巨大共鳴領域を含む高励起状態の実験的研究を行ってきた。 ${}^7\text{He}$ の高励起状態は良く判っていないが, $A=7$ の様な非常に軽い核では転移強度が幾つかの準位に集中していると考えられている。今回最終的な実験が終了したので報告する。 ${}^7\text{He}$ の励起エネルギーで 8.5, 13, 19MeV に準位が発見された。

§ 1. ${}^7\text{He}$ の高励起状態

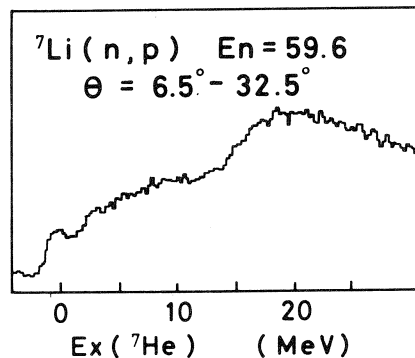
${}^7\text{He}$ の核構造については実験があまり行なわれていないために殆んど判っていない¹⁾。(r, π) 反応と同様にスピノーアイソピン転移を経由するプローブとしては, (π, r), ($n; p$) 反応を用いた実験が報告されている^{2, 3)}。

(π^-, r) は π^- を原子に補獲させて π 中間子原子から放射される r 線から核構造を研究するものである。第1図に (π^-, r) 反応から得られたスペクトルを示す。このスペクトルによると ${}^7\text{He}$ の励起エネルギーで 9, 19MeV に強い準位がある事が示唆されている。(π^-, r) 反応では π^- が原子核に運動量を持ち込まない為に運動量移行 (q) が可変でない。また, この実験では反応断面積の絶対値を求めている。

また, (n, p) 反応から得られる陽子エネルギー・スペクトルを第2図に示す。(π^-, r) 反応と同様に 9, 19MeV を中心として幅の広い準位が観測されている。しかし (n, p) 反応



第1図 ${}^7\text{Li}(\pi^-, r)$ 反応から得られるスペクトル(文献2による)。



第2図 ${}^7\text{Li}(n, p)$ 反応から得られるスペクトル(文献3による)。

では、スピンフリップ転移 (Gamow-Teller 型転移, $V_{\sigma\tau}$) とスピン非フリップ転移 (Fermi 型転移, V_{τ}) が同時におこり、入射粒子エネルギーにより $V_{\sigma\tau}/V_{\tau}$ は変化する。Taddeucci⁴⁾ によると、入射中性子エネルギー60MeVでは、 $V_{\sigma\tau}/V_{\tau} \cong 1$ であり、200 MeV までエネルギーに比例して大きくなる。

一方 (r, π) 反応は早くから理論的に反応振幅が研究されており、スピンフリップ転移を主要に選択することが判っている。また π の検出角を変えることにより、運動量移行依存性を調べることができる。よって (π^-, r) や (n, p) 反応の結果と比較しながら ${}^7\text{He}$ 原子核のスピン励起状態を定量的に研究すること出来る。

§ 2. 実験及び解析

2.1 実験

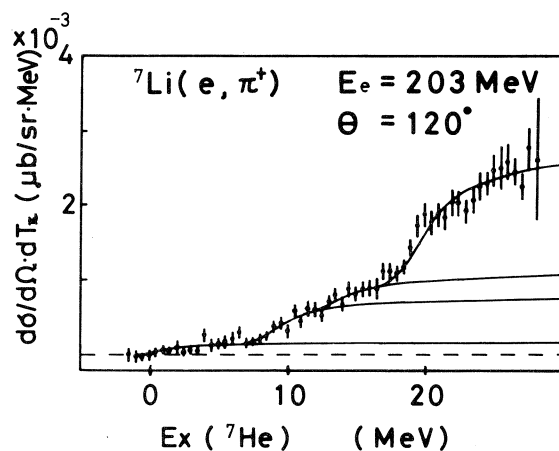
実験は東北大学核理研電子ライナックから得られる電子線を第2実験室の散乱槽内に設けられた ${}^7\text{Li}$ 標的に照射することにより行なわれた。発生した π^+ は LDM により運動量分析され、焦点面上に配列された33チャンネルの3層 Si (Li) SSD カウンターテレスコープにより検出される。

入射電子エネルギーは 203 MeV, ${}^7\text{Li}$ 標的の厚みは 200 (前方30°) ~ 110 (後方) mg/cm², 純度は 99.99 のものと 99.7 % のものを用いた。また断面積の絶対値の導出のために 200 mg の水素化リチウム (Li H) を用いて ${}^1\text{H}(e, \pi^+)n$ の実験を行なった。実験方法の詳細については他の文献に譲る⁵⁾。

2.2 データ解析

実験から得られる π^+ エネルギースペクトルを第3図に示す。 ${}^7\text{He}$ の高励起状態を研究する際に (e, π) 反応として重要な事は、低励起状態の寄与と準自由粒子過程の寄与が問題となる。 ${}^7\text{He}$ において、中性子放出チャンネルは、-0.44 MeV, 即ち基底状態において既に開いている。

このため (r, p) 反応等で用いられている「least structure 法」⁶⁾



第3図 ${}^7\text{Li}(e, \pi^+)$ 反応から得られるスペクトル。実線はそれぞれの準位の強度をもった仮想光子スペクトル。

を用いて励起状態の様子を探索することを試みた。ここで least structure 法は誤差が 0.5 ~ 1% 程度の精度の良いデータに対して用いられるので、この結果から直接断面積を求めることはせず、今回の目的はエネルギースペクトル中に強い準位が存在することを確認することである。なお、第4図ではエネルギースペクトルに現れる FSI の影響を考慮するために非相対論的 Fermi 関数

$$F(Z, E) = \frac{2\pi\nu}{1 - \exp(-2\pi\nu)}$$

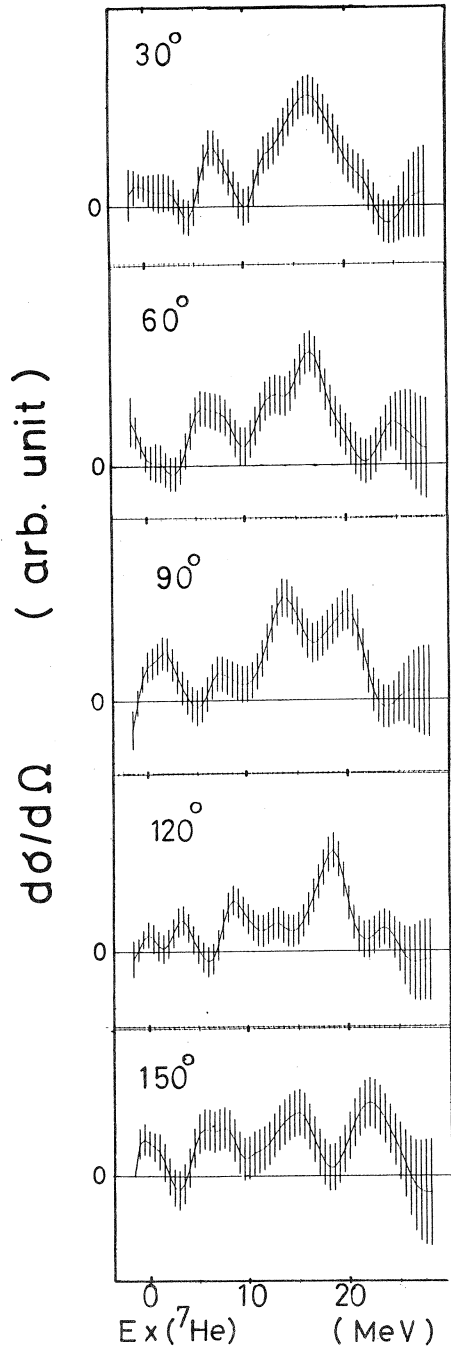
$$\nu = \alpha \frac{ZE}{p}$$

を用いて補正した。(ここで Z は残留核の荷電, E , p は π^+ の運動エネルギー, 運動量である。)

least structure 法で求められた ${}^7\text{He}$ の励起状態の断面積を第4図に示す。これによると、励起エネルギーで 8, 19MeV 付近に強い準位が見られる他に、13MeV 付近に準位がある事が強く示唆される。また、この図からは高励起状態になるに従い連続的に断面積が上昇する傾向が顕著に見出すことは出来ない。そのため、今回の解析では準自由粒子生成過程は小さいとして無視した。

least structure 法からの結果と、他の実験結果と比較して ${}^7\text{He}$ におけるエネルギー準位を決定した。結果を第1表に示す。

これを用いて、 (r, π) で通常用いられているように、 π^+ 計数和を光子数で割ることにより断面積を求めた。本実験から求めた各準位

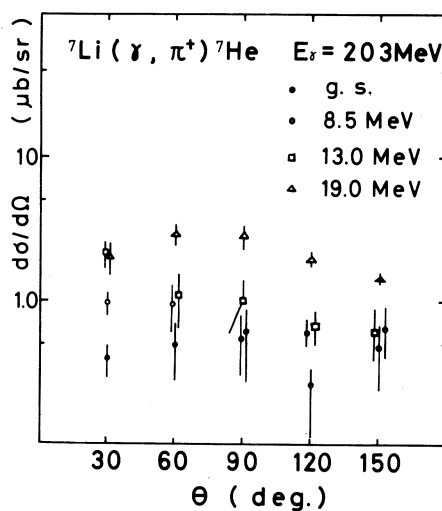


第4図 least structure 法による断面積横軸は ${}^7\text{He}$ における励起エネルギーである。

第1表 今回の解析で決定された準位とその幅。

E_x (MeV)	0	8.5	13.0	19.0
Γ (MeV)	0.9	3.5	4.0	5.0

第5図 今回の実験により得られた各準位の (r, π^+) 断面積。

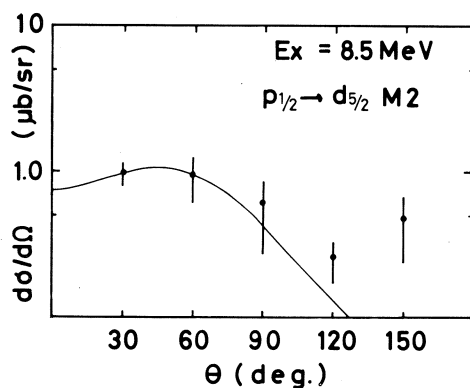


の断面積を第5図に示す。なお、仮想光子スペクトル関数としてはTiator-Wrightによるもの⁷⁾を用いた。

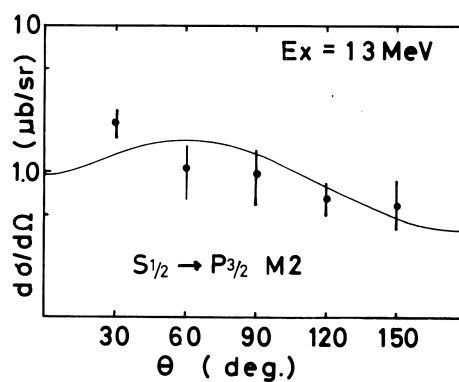
2.3 8.5, 13, 19MeV準位について

Kissenerらによれば、 ${}^7\text{He}$ の励起エネルギーで9, 19MeVの状態は Configurational Splitting として考えられている。具体的には、9 MeV 準位は $1p \rightarrow 2s\ 1d$, 19MeV 準位は $1s \rightarrow 1p$ への $1\hbar\omega$ 遷移と考えるものである。

そこで、単一粒子模型を用いてDWIA計算を行なった。その結果を第6図a), b), c)に

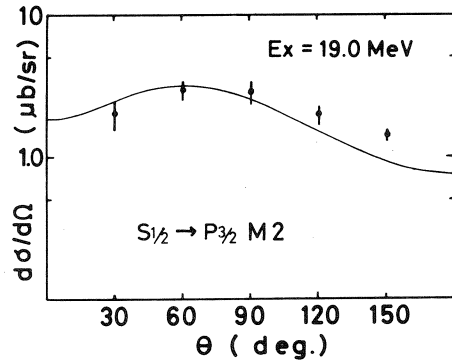


第6図 a) 8.5 MeV 準位の (r, π^+) 断面積と単一粒子DWIA計算。



b) 13.0 MeV 準位の (r, π^+) 断面積と単一粒子DWIA計算。

示す。それぞれ励起エネルギー、単一粒子遷移は 8.5 MeV ; $1p_{3/2} \rightarrow 1d_{5/2}$, 13MeV ; $1s_{1/2} \rightarrow 1p_{3/2}$, 19MeV ; $1s_{1/2} \rightarrow 1p_{3/2}$ である。遷移多重極としては M2, E1 を用いている。両者は $[\sigma \otimes Y_1]_L$ で判るように Spin-dipole 転移である。なお絶対値において絶対値は適当に規格し実験に合わせた。これによると 8.5 MeV 以外は実験と計算値は良く傾向が一致している。



c) 19.0 MeV 準位の (r, π^+) 断面積と DWIA 計算。

${}^6\text{Li}(r, \pi^+){}^6\text{He}^*$ 反応においても 13,

17.7, 24MeV の準位は configurational splitting を用いて良く説明されている。単一粒子遷移で見ると夫々 8.5 (${}^7\text{He}$) と 13.0 (${}^6\text{He}$), 13 (${}^7\text{He}$) と 17.7 (${}^6\text{He}$), 19 (${}^7\text{He}$) と 24 MeV (${}^6\text{He}$) が対応する準位であることを示唆している。

全体的に見ると, ${}^7\text{He}$ の 8.5, 13, 19MeV の準位は ${}^6\text{He}$ の 13.0, 17.7, 24MeV の準位と q 依存性が類似していることを示唆している。これはまた, 夫々の準位の相対間隔がほぼ同じであることにも特徴がある。この対応は, ${}^6\text{He}$ では 1 個少ない, ${}^7\text{He}$ における $p_{3/2}$ 軌道の中性子の (r, π) 反応への寄与を示すものと思われる。同様なことは ${}^{12}\text{B}$, ${}^{13}\text{B}$ の場合にも見られる⁸⁾。これについては今後の考察が必要である。

今回 (r, π^+) 反応により ${}^7\text{He}$ には 8.5, 13, 19MeV に強い準位が見出されたが, これは (π^-, r) , (n, p) 反応に見られる準位とほぼ一致する。しかし (n, p) 反応では, $\Delta s = 0$, $\Delta l = 1$ の転移, 即ちスピン非反転型の遷移と結果している。この事状は (r, π) 反応と矛盾するが, (n, p) では $\Delta s = 1$, $\Delta s = 0$ の分離は, 理論計算 (DWBA) によっているので, 高エネルギー中性子を用いて, より $\Delta s = 1$ 成分を純粹に取り出すことが望まれる。

参 考 文 献

- 1) Ajzenberg-Solve *et al.*: Nucl. Phys. **A 413** (1984) 1.
- 2) M. Gmitro *et al.*: Sov. J. Part. Nucl. **13** no.6 (1982).
- 3) F. P. Brady *et al.*: J. Phys **10** (1984) 363.
- 4) 遠山伸一: 修士論文 (1982) 東北大学

- 5) J. M. Cook : Nucl. Ins. Meth. **24** (1963) 256.
- 6) L. Tiator and L. E. Wright : Nucl. Phys. **A 379** (1982) 407.
- 7) 取越正己 : 博士論文 (1982) 東北大学.

II. 物 性 物 理

電子線照射及び塑性変形した 砒化ガリウムの光吸収

金研

芳賀 徹・末沢正志・角野浩二

§ 1. はじめに

半絶縁性砒化ガリウム (SI-GaAs) は, GaAs 系高速 IC 用基板として使われ, 最近とみにその重要性を増している。基板としての GaAs は均一な性質を有することが必要不可欠であるが, 各種の格子欠陥や不純物等が存在すると GaAs ウェハ-内での電気的性質は均一でなくなる。このような不均一性が生ずる理由を解明する為には, (1) 格子欠陥や不純物等の電気的作用及び (2) それらの分布状態, を明らかにすることが必要である。前者では, 格子欠陥等に付随する電子エネルギー準位を知ることがまず何よりも必要である。

GaAs が半絶縁化すると, 従来半導体中の不純物や格子欠陥等の電子エネルギー準位の研究に用いられた測定手段の多くが使えなくなる。例えば電気伝導度やホール効果の測定は非常に困難になる。それが理由で SI-GaAs 中の不純物や格子欠陥等に関する研究はあまり進展していない。光吸収測定法は SI-GaAs の研究に使える数少ない測定法の一つである。以下では半絶縁性に近い GaAs を電子線照射及び塑性変形した (その結果, 半絶縁化が起きる) 際に形成される格子欠陥に付随して禁制帯中に存在するエネルギー準位を光吸収測定法により研究した結果を報告する。

§ 2. 従来の研究

第 1 図に塑性変形を与えた各種の (半絶縁性及び導電性) GaAs に関してこれまでに報告されている研究結果をまとめた。光伝導法¹⁾ によっては, 伝導帯の下約 0.7 eV 及び 0.9 eV の 2 つのエネルギー準位が見出されている。DLTS 法 (Deep Level Transient Spectroscopy の略。p-n 接合やショットキー接合の接合容量の, バイアス電圧等を変えた時の過渡応答から欠陥等のエネルギー準位を求める方法。) によると伝導帯の下約 0.77 eV の位置に準位が見出されている。²⁻⁴⁾ この準位をひき起す欠陥としては, 結晶育成時に形成される EL2 と呼ばれるフォトクエンチング効果 (あるエネルギーの光を試料に照射すると, それより低エネルギーの光を吸収しなくなる現象。物理的には寿命の長い準安定状態が存在することに対応する。) を示す欠陥と, 同じエネルギー準位を持つがフォトクエンチング効果を示さない × と

呼ばれる欠陥の二種類のもが存在する。塑性変形により前者はその濃度が減少し、後者は増加することが報告されている。⁴⁾ 光・電子スピン共鳴法 (photo-E SR法。試料に光をあてながら電子スピン共鳴を測定する方法。これにより不対電子のエネルギー準位が測定出来る。) による測定結果については、2つ⁵⁻⁷⁾ の異なった報告がなされている。それらの不一致の原因や解釈については未だ解明されていない。

以上の様々な測定法によって得られた欠陥に付随する多数のエネルギー準位に関する統一的な解釈はまだなされていない。塑性変形により各種の転位と点欠陥が形成されるが、そのような複雑な欠陥系のエネルギー準位を明らかにする為には出来る丈多くの測定手段を用いて測定を行ないそれらの結果をつき合せて全体像を掴むことが重要である。それは欠陥の電子準位の決定に関して万能の測定手段が存

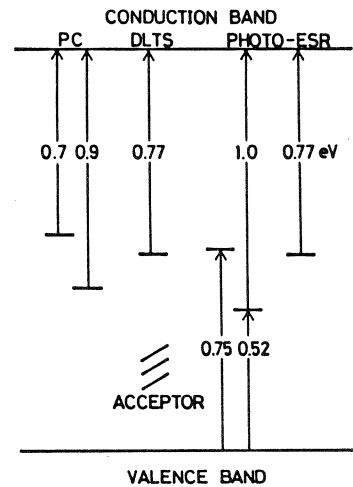
在しないからである。従来DLTS法や光伝導法がエネルギー準位の測定手段としてよく使われているが、これらは欠陥濃度が高い一欠陥の影響を最も見易い一GaAsでは半絶縁化する為に使えなくなるし、冒頭に述べた実用上の必要性に対応出来ない。photo-E SR法は性格のはっきりした不対電子の電子状態の研究には有効であるが、対を組んでいる電子系の研究には不適當である。本研究で採用した光吸収法は、感度があまり良くない、エネルギー準位を正確に決定するのがむづかしい(後出)等の欠点は有するが、欠陥濃度が高い場合にも使えるしGaAsが半絶縁であってもなくても使える等の長所を有する。

§ 3. 実験方法

試料は水平ブリッジマン法により育成した不純物無添加のGaAs単結晶で、室温における自由電子密度は約 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ である。母材から変形用及び電子線照射用の試料を切り出した。試料の寸法は約 $14 (\parallel [100]) \times 6 (\parallel [011]) \times 3 (\parallel [0\bar{1}1])$ (mm単位)である。

電子線照射は加速電圧: 15 MeV, 照射温度: 室温, の条件下で行なった。塑性変形は, 450 °C, 真空中で定歪速度圧縮変形法により行った。

光吸収測定は, ダブルビーム型分光器を用い, 室温, 液体窒素温度(試料温度は約 80 K),



第1図 塑性変形したGaAsに関する従来の研究結果。矢印は電子遷移の方向を示す。

液体ヘリウム温度（試料温度は5～6 K）の3つの温度において行った。使用した分光器の特徴は、光源からの光を分光した後試料に照射すること、照射する光のエネルギーを低エネルギー側から高エネルギー側へと掃引することである。これらは、後で示すフォトクエンチング効果が存在するような複雑な欠陥系を研究する場合の装置としては不可欠な特性である。

§ 4. 光イオン化断面積の理論

以下で述べる光吸収は、深い欠陥準位から伝導帯へ電子が励起される過程に対応していると思われる。このような場合には、浅い準位の基底状態から励起状態への遷移に対応するような鋭い吸収線は観測されない。光イオン化断面積（ σ_I ）は、例えば Lucovsky のモデル⁸⁾ によると、

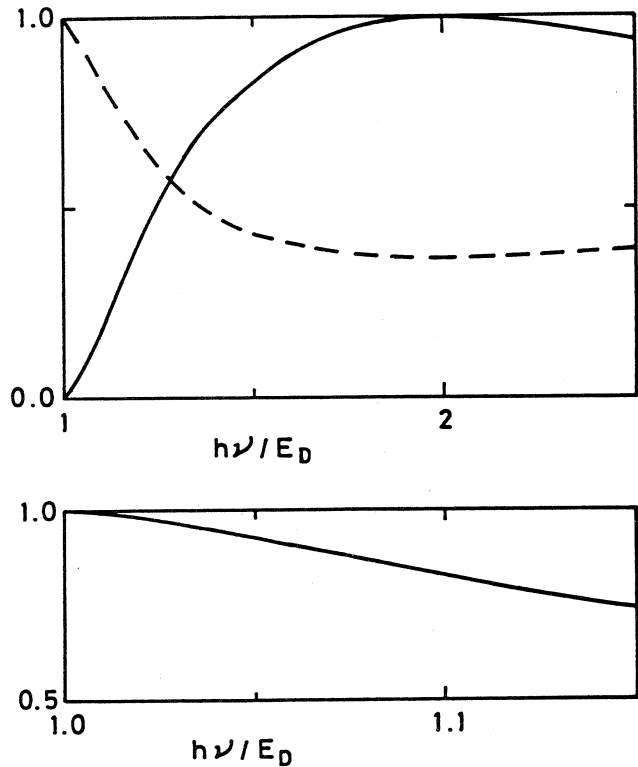
$$\sigma_I(h\nu) = \left[\frac{4(h\nu - E_D) E_D}{(h\nu)^2} \right]^{\frac{3}{2}} \sigma_{\max} \quad \dots\dots(1)$$

但し

$$\sigma_{\max} = \left(\frac{e^2 h}{3c \kappa^{1/2} m_c \cdot E_D} \right) \left(\frac{\theta_{\text{eff}}}{\theta_0} \right)^2 \quad \dots\dots(2)$$

と書かれる。ここで各記号は次のような量である： E_D ：欠陥準位と伝導帯底のエネルギー差、 $h\nu$ ：光子エネルギー、 κ ：誘電率、 m_c ：有効質量、 $\theta_{\text{eff}}/\theta_0$ ：有効電場比。(1)式を具体的に図示したのが第2図である。横軸はエネルギー準位（ E_D ）で規格化した光子エネルギー、縦軸は σ_I （実線）又は光の透過率（点線）を示す。横軸が1、すなわち $h\nu = E_D$ の付

近を拡大したのが下の図である。この図を見ると $h\nu = E_D$ の所で透過率の曲線が水平であり、

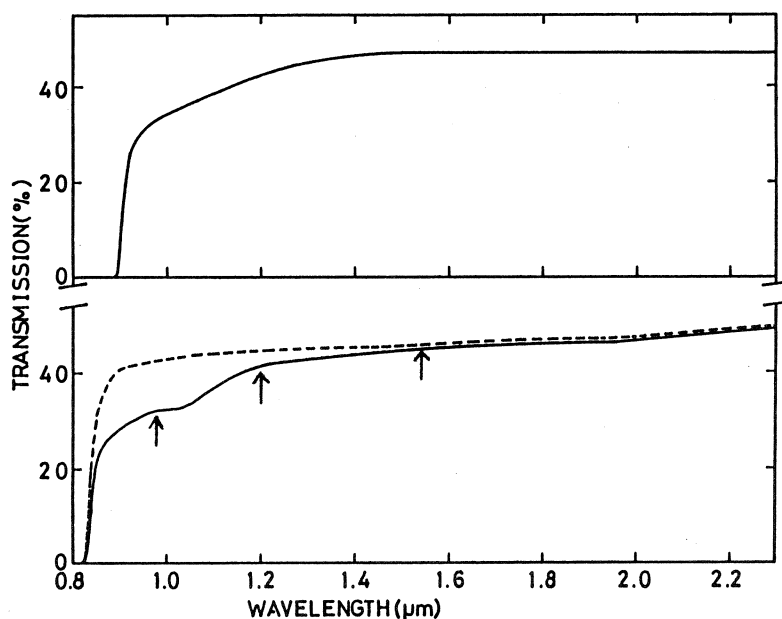


第2図 Lucovsky のモデルによる光イオン化断面積及び光の透過率。横軸はイオン化エネルギー（ E_D ）で無次元化した光子エネルギー、縦軸は規格化した光イオン化断面積（上の図の実線）及び規格化した光の透過率（上の図の破線、下の図の実線）である。

測定結果から E_D (以下では threshold energy と呼ぶ) を正確に決定することはかなり困難であることが知られる。しかしそれにもかかわらず以下で示すように、光吸収測定法により欠陥準位に関する数々の知見を得ることが出来る。

§ 5. 実験結果及び考察

第3図に育成したままのGaAsに関する測定結果を示す。縦軸が透過率、横軸が波長である。測定波長域は $2.5 \mu\text{m}$ から $0.8 \mu\text{m}$ である。上の図が室温、下の図が液体ヘリウム温度における測定結果を示す。



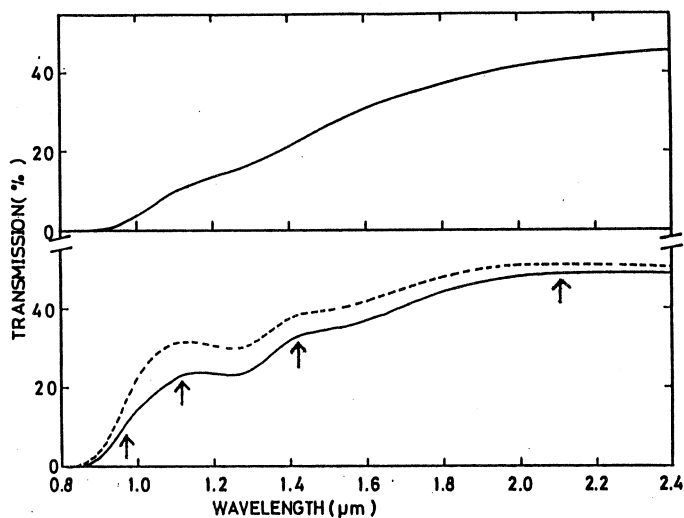
第3図 育成したままのGaAsの光吸収スペクトル。上図は室温、下図は液体ヘリウム温度での測定結果である。破線は白色光照射後の光吸収スペクトルである。矢印は threshold energy を示す。

る測定結果である。上下両方のグラフで矢印の付近から始まる3つの吸収が見られるが、これらは従来E L 2 から伝導帯の Γ 点、X点、L点への電子遷移によるものであると解釈されている。

点線は通常の測定を行った後白色光を10分間照射し、その後でもう一度測定した結果である。点線と実線の差がE L 2 のフォトクエンチング効果を示す。これは高エネルギーの光を照射することによりE L 2 が準安定状態へ遷移したことを示し、強い電子・格子相互作用が存在することを示唆する。

以下では光吸収とフォトクエンチング効果を別々に論ずることとする。

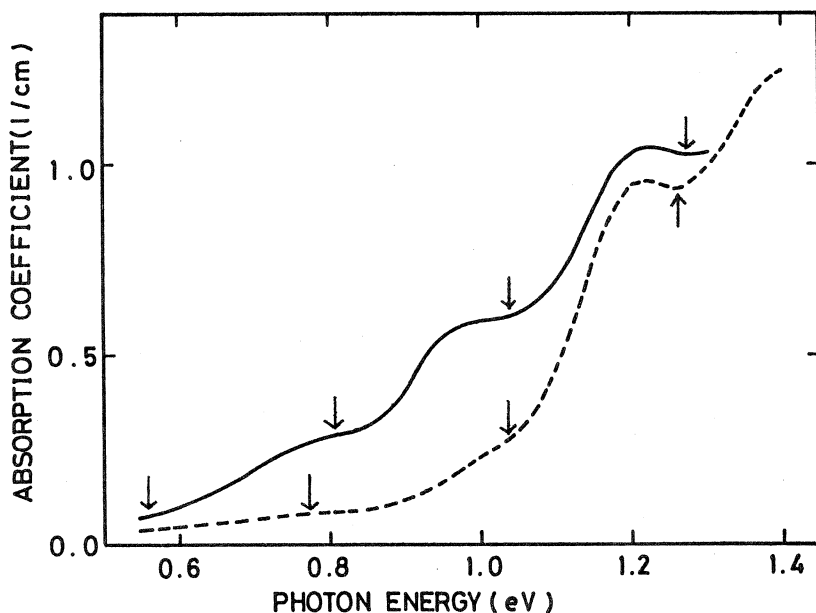
第4図に電子線照射した試料に関する測定結果を示す。照射電子数は約 5×10^{18} 個である。図の縦軸が透過率、横軸が波長である。上の図が室温、下の図が液体ヘリウム温度における測定結果を示す。



第4図 電子線を照射したGaAsの光吸収スペクトル。

室温でのスペクトルには $2.4 \mu\text{m}$ より長波長から始まる吸収が見られるが、液体ヘリウム温度でのそれにはこの吸収は存在しない。このことはこの吸収をひき起す準位が、室温では電子に占有されているのに対して液体ヘリウム温度では空になっていることを示唆している。

液体ヘリウム温度では4つの吸収が見られる。育成したままの状態にある試料の結果(図3)



第5図 電子線を照射したGaAs(実線)及び育成したままのGaAs(破線)の、フォトクエンチングを示す成分のスペクトル。

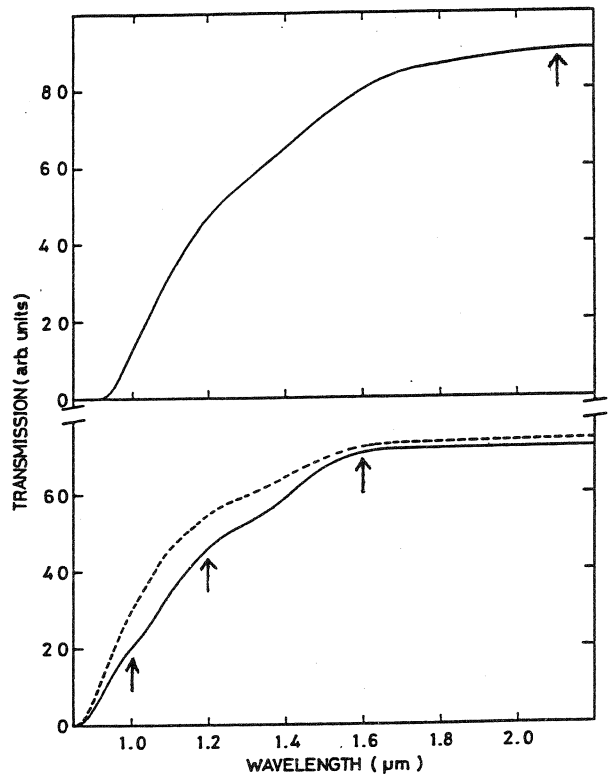
とくらべると、フォトクエンチングを示さない吸収成分が形成されたことが知られる。この吸収成分は電子線照射量とともに増加する。

この試料でも育成したままの試料と同じようにフォトクエンチング効果が観測される。それを定量的に調べる為に、点線と実線の比からフォトクエンチングを示す成分だけの吸収係数を求めた。第5図にフォトクエンチングを示す成分のスペクトルを示す。縦軸が吸収係数、横軸が光のエネルギーである。実線が電子線照射した試料、点線が育成したままの試料についての結果である。フォトクエンチングを示す成分の大きさは、フォトクエンチングを示さない成分のものに比べると小さいが、スペクトルそのものは同じ形を示す：4つの吸収成分が存在する。この成分も電子線照射量とともに増加することが知られた。

第6図に塑性変形したGaAsに関する光吸収測定結果を示す。変形量は10.4%である。縦軸が波長で、測定温度は上の図が室温、下の図が液体ヘリウム温度である。室温では約2.1 μm (0.58 eV) から始まる光吸収が見られるのに対して、液体ヘリウム温度ではこの吸収は観測されない。このことはこの吸収を示す準位が液体ヘリウム温度では空になっていることを示唆する。

短波長側における、点線で示されているフォトクエンチングを示さない光吸収成分は、育成したままの試料では観測されない。この吸収成分は変形量とともに大きくなる。

この試料でもフォトクエンチング効果が観測される。電子線照射した試料と同じ解析法でフォトクエンチングを示す成分のみの吸収係数を求めたのが第7図である。縦軸が吸収係数、横軸が光のエネルギーを表わし、実線が変形した試料、点線が育成したままの試料に関する結果である。この成分のスペクトルはフォトクエンチングを示さない成分のものとはほぼ同じである。

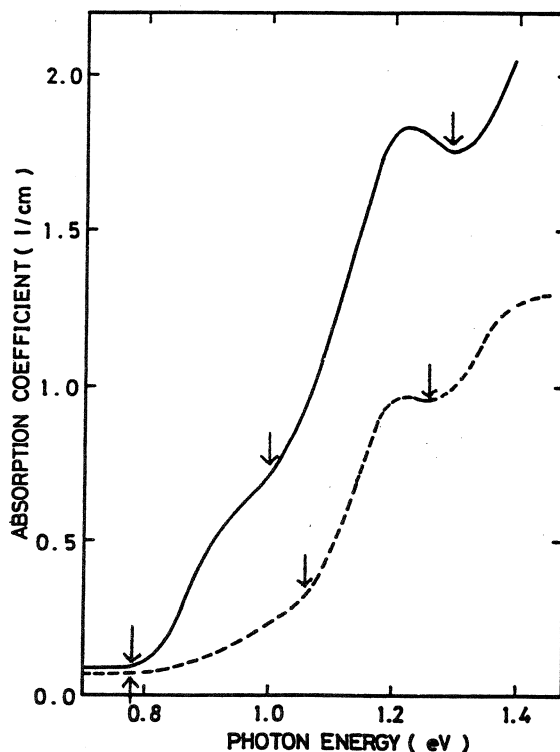


第6図 変形したGaAsの光吸収スペクトル。

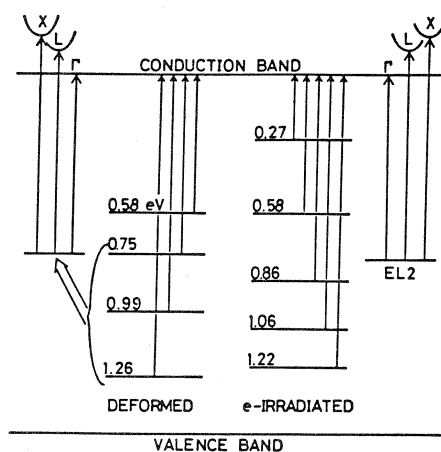
但し吸収係数はフォトクエンチングを示さない成分のものより小さい。また吸収量は変形量とともに増加する。このことは、DLTS法(フォトキャパシタンス法も含めた)によって得られている「変形量が大きくなるとフォトクエンチングを示すEL2の濃度が減少する」という結果とまったく逆である。くい違いの原因は現在不明であるが、DLTS法では欠陥量の小さい領域での測定に限られているので誤差が大きい可能性がある。又、母材の違い(DLTS法では変形前の自由電子密度が約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の試料を用いている)を反映しているのかも知れない。後者の可能性を調べる為に、DLTS法で用いられたのと同じ母材を用いた光吸収測定を現在行なっている。

以上の結果をまとめたのが第8図である。見出された光吸収はすべて欠陥準位にある電子が伝導帯へ励起される過程に対応すると仮定して欠陥準位の位置を決定した。光吸収法のみによっては伝導帯、価電子帯のいずれが光吸収過程に関与しているのかを決定することは困難である。それを決定する為に、フォトキャパシタンス法による測定を現在計画中である。

電子線照射をした試料で見出された伝導帯下0.27 eVの準位は室温においてのみ観測された。塑性変形を与えた試料で見出された伝導帯下0.58 eVの準位も同様である。



第7図 変形したGaAs(実線)及び育成したままのGaAs(破線)の、フォトクエンチングを示す成分のスペクトル。



第8図 実験結果のまとめ。矢印は電子遷移の方向を示す。

更に、変形を与えた試料では育成したままの試料中のEL2のそれとよく似た3つのエネルギー準位が観測された。これらがそれぞれ異なったエネルギー準位に対応するのか、それともEL2のように準位は1つで遷移する先が Γ , L, X点と3つあるのかは現時点では不明である。 Γ , L, X点への遷移確率を半定量的に計算して実験結果と比較することにより、いずれかを明らかに出来ると思われる。この計算は現在進行中である。

EL2は育成したままのGaAs結晶を半絶縁化させる上で最も重要な働きをする欠陥である。これの特徴の1つはフォトクエンチング効果を示すことである。電子線照射、塑性変形いづれによってもフォトクエンチング効果を示す欠陥が形成されることが見出された。これらがEL2であるかどうかは現在明らかでない。それを明らかにする為の焼鈍実験を現在行なっている。

§ 6. ま と め

電子線照射及び塑性変形したGaAs中に形成される欠陥に付随するエネルギー準位を光吸収測定法により求めた。その結果、第8図に示すような多種類のエネルギー準位を持つ欠陥が形成されること、その量が電子線照射量や変形量とともに増加すること、これらの欠陥の大部分がフォトクエンチング効果を示さず一部分のみが示すこと、等が見出された。これらの欠陥を同定する為の焼鈍実験、偏光特性測定等は現在進行中である。

おわりにあたって砒化ガリウム結晶の電子線照射を遂行して下さいた核理研八木益男助教授 榊本和義助手及び装置のオペレーター諸氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) H. Nakata and T. Ninomiya : J. Phys. Soc. Jap. **47** (1979) 1912.
- 2) T. Wosinski : Crstal Res. Technol. **16** (1981) 217.
- 3) T. Ishida, K. Maeda and S. Takeuchi : Appl. Phys. **21** (1980) 257.
- 4) 原明人 : 東北大学修士論文 (1985, 物理学科) .
- 5) T. Wosinski : Phys. Stat. Sol. (a) **60** (1980) K 149.
- 6) E. R. Weber, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Windscheif, J. Schneider and T. Wosinski : J. Appl. Phys. **53** (1982) 6140.
- 7) 末沢正志, 角野浩二 : 投稿中 .
- 8) G. Lucovsky : Solid State, Commun. **3** (1965) 299.

Fe Ni 合金超微粒子の構造解析

仙台電波高専, 核理研*, 選研**

小野寺重文・山田和芳*・貝沼亮介**

§ 1. 序

物質を超微粒子化するとバルクな状態とは異なる性質を示すことが期待され、いくつかの物質で超微粒子化の効果と考えられる現象が観測されている¹⁾。Fe Ni 合金超微粒子は磁気テープの材料として応用面から研究されている²⁾。しかし、物理的立場からの基礎的研究は全くない。バルクな Fe Ni 合金は、インバー効果やマルテンサイト変態のメカニズムを解明する目的で広く精細に研究されている。粒径寸法が $10\ \mu\text{m}$ 程度の Fe Ni 微粒子でのインバー効果の研究の報告はある³⁾が、これより小さい粒径の Fe Ni 合金微粒子でのインバー効果やマルテンサイト変態の研究は言に及ばず、基本的な結晶学的研究さえない。

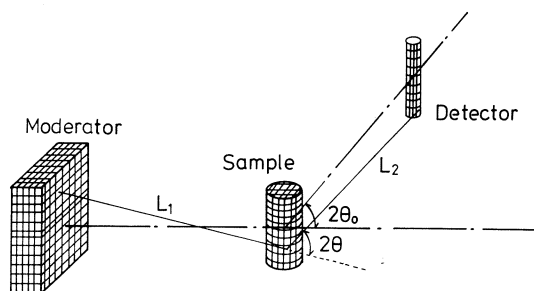
多結晶用パルス中性子分光器には、X線回折装置にくらべ粉末試料からの回折線を数多く測定することができ、粉末結晶の結晶学的定数を精度よく求めることができるという長所がある。

本研究では、多結晶用パルス中性子分光器の長所を活用し、Fe Ni 合金超微粒子の結晶構造を調べた結果について報告する。

§ 2. モンテカルロ法による回折パターンのプロファイルフィッティング⁴⁾

粉末結晶の回折パターンに結晶構造を反映した数十個の回折線がみられる。その各々の回折線スペクトルは δ -関数的ではなく装置の分解能による有限の半値幅を持ったスペクトルとして観測される。

TOF 法では装置の分解能を決定する要因として、次の二つが考えられる。一つは、減速材、試料及び検出器が有限の大きさをもつことによる幾何学的要因である。第1図にその様子を示した。中性子の減速材からの発射位置、試料への入射位置及び検出器での検出位置を一様な確率で任意に選ぶことが



第1図 飛行距離及び散乱角に分布が生じる様子。

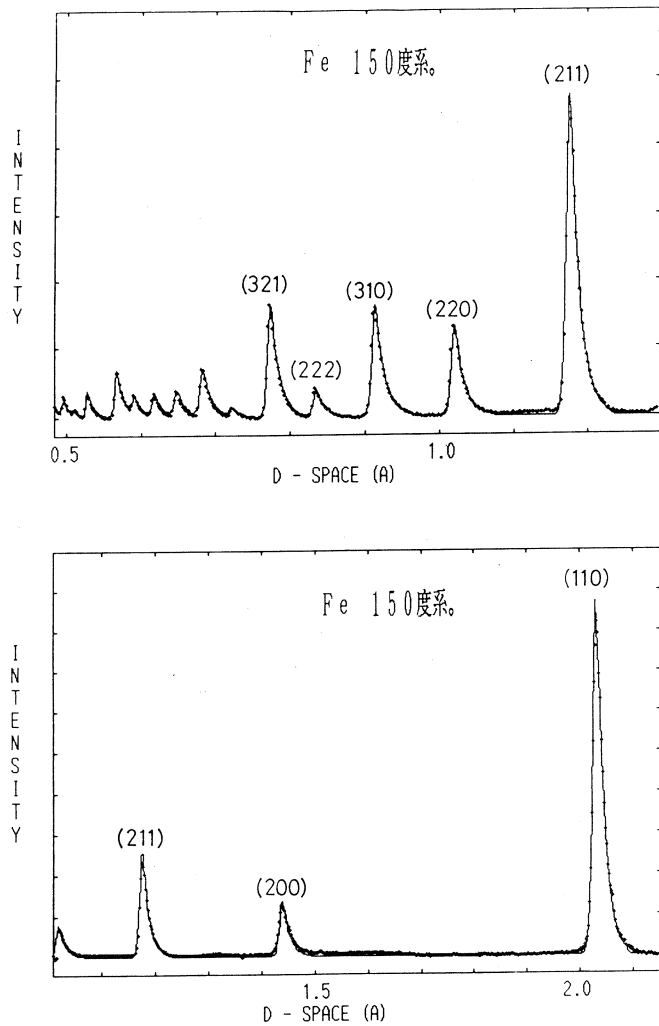
出来るとすると、飛行距離、ブラッグ角にゆらぎが生じる。その結果として中性子の飛行時間にゆらぎが生じ、回折線スペクトルの幅が広がる。もう一つは、白色パルス中性子のバースト幅による回折線スペクトルの幅への寄与である。減速材より放出された白色パルス中性子束のある波長 λ の中性子に注目し、その強度 $n(\lambda, t)$ を時間の関数として表すと、

$$n(\lambda, t) = \begin{cases} \exp(B(\lambda) \cdot t) & t \leq 0 \\ \exp(-A(\lambda) \cdot t) & t \geq 0 \end{cases}$$

となる。バースト関数 $n(\lambda, t)$ の時間に関する半値幅（バースト幅）は波長依存性を持ち $0 \mu\text{s} \sim 50 \mu\text{s}$ にも及ぶ⁴⁾。

観測される回折線のプロファイルは幾何学的要因による広がりやバースト関数のコンボリューションによる計算で求められる。第2図に散乱角が約150度の検出系で測定された粉末Feの回折パターン（+印）と計算結果（実線）を示す。この計算では、パラメータとして $A(\lambda)$, $B(\lambda)$ のほかにスケール因子 I_{scal} を使用した。プロファイルの計算には面多重度、積分強度の波長依存性を考慮し、 I_{scal} は前述の計算で求めたプロファイルのピーク強度が実測値のそれと一致するように決めた。従って、このスケール因子 I_{scal} はデバイワラー温度因子に比例する量であり

$$I_{scal} = C \cdot \exp(-2B(\sin\theta/\lambda)^2) \quad (1)$$



第2図 粉末Feの回折図形。
検出器の散乱角は約150度。実線がモンテカルロ法による計算値。+印が実測値である。

C : 比例定数

と表される。

150度の検出系から得た回折パターンより求めたパラメータ $A(\lambda)$, $B(\lambda)$ を用いて, 他の散乱角に設置した検出系で測定した回折パターンを I_{scal} のみをパラメータとしてシミュレートすると第3図のようになる。いずれの回折パターンも一種類のパラメータ I_{scal} で非常によく再現される。

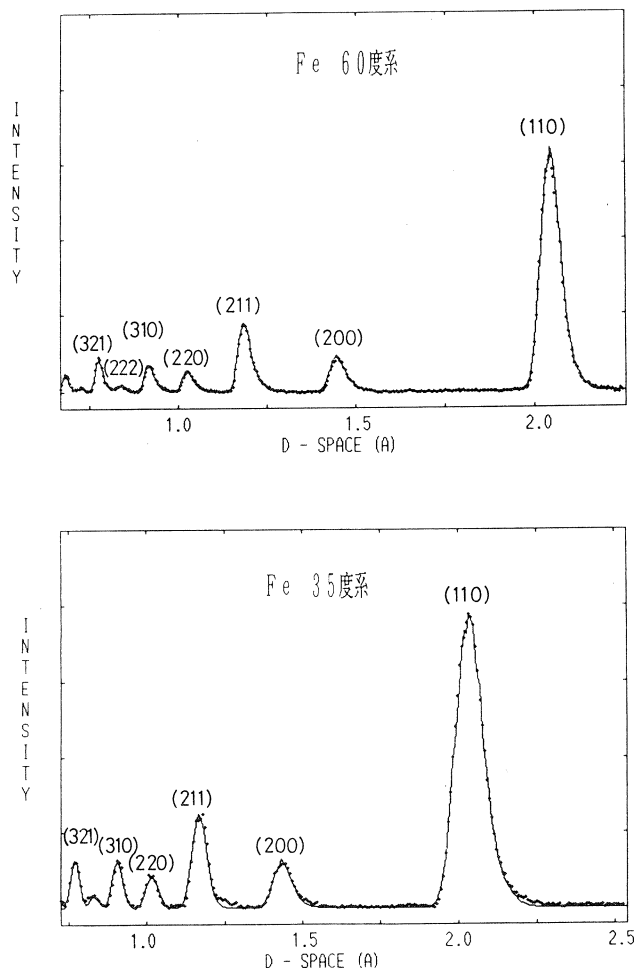
式(1)は

$$\ln(1/I_{scal})/2 = \text{constant} + B(\sin\theta/\lambda)^2 \quad (2)$$

と変形される。温度因子 B を求めるために $\ln(1/I_{scal})/2 \sim B(\sin\theta/\lambda)^2$ プロットした。それを第4図に示す。温度因子の値は $0.34 \sim 0.36 \text{ \AA}^2$ となり文献値と一致し検出系の違いによる差異は認められない。この様に, 分解能の異なる検出系から同一の構造定数が得られるという事は, この解析法の正しさを裏づけている。この解析法では, 広い波長領域の中性子を効率よく構造解析に利用出来るという点で得られた結果の信頼性を高めることが出来る。

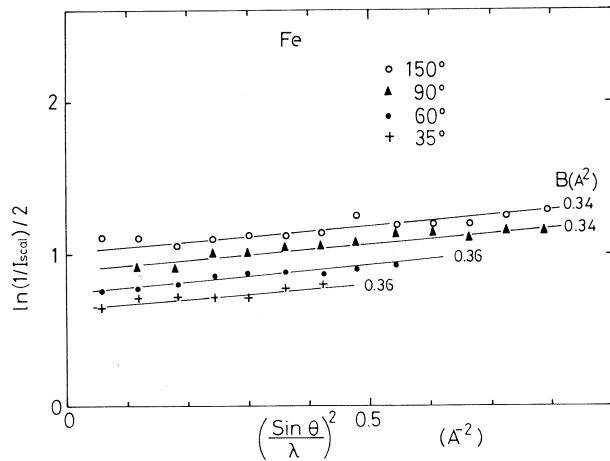
§ 3. 実 験

分光器として, 本施設に設置した多結晶用ディバイシヤ型パルス中性子分光器⁵⁾を用いた。Fe Ni 合金の超微粒子試料は, 日本真空冶金工業株式会社より購入した。Ni 濃度 11%, 20%, 27% の三種類である。透過型電子顕微鏡写真によると, それぞれの粒径は 160 \text{ \AA}, 160 \text{ \AA} およ



第3図 粉末 Fe の回折図形。
検出系の散乱角は(a)が60度, (b)が35度である。実線が計算値, +印が実測値である。

び250Å程度である。実験に使用した試料の重量は7~9gである。超微粒子を肉厚25 μ mのパナジウムフォイルで作った直径20mm ϕ の円筒の試料ホルダーに詰めた状態で実験に使用した。充填率は0.1程度である。一つの試料についての測定時間は、実質12~13時間である。

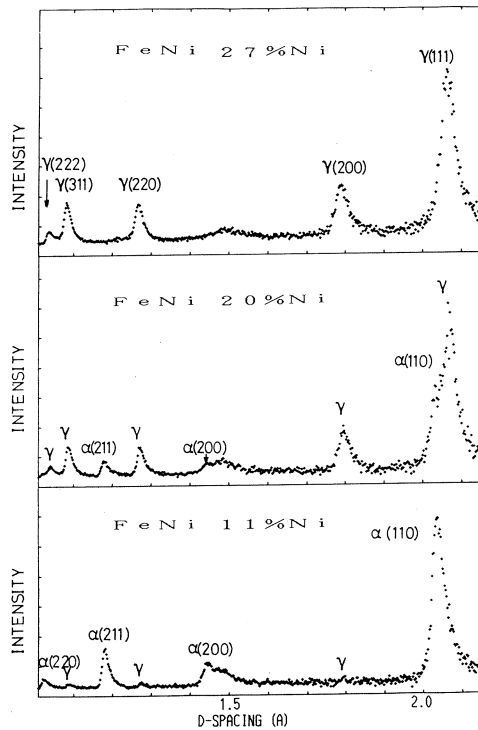


第4図 デバイワラーの温度因子B。

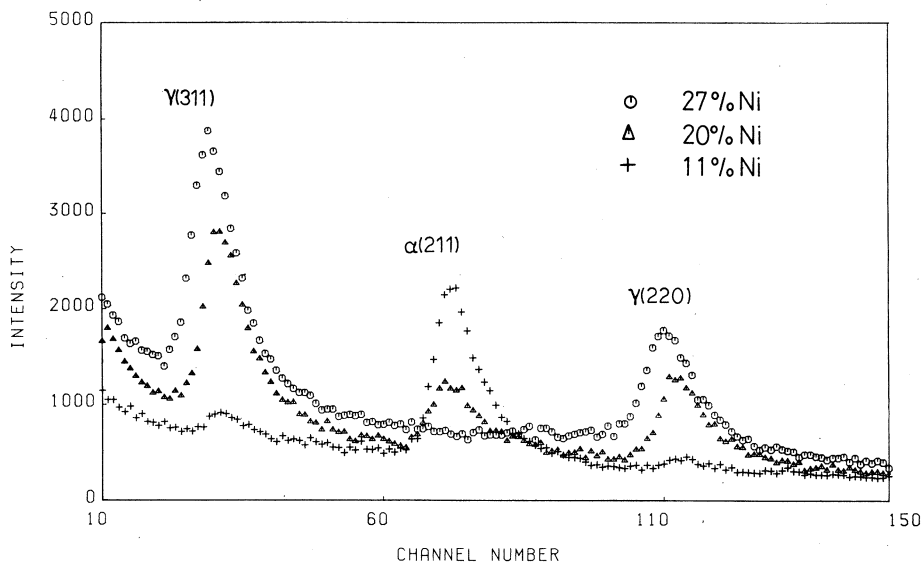
§ 4. 実験結果及び考察

4.1 結晶構造の濃度変化

パルス中性子の入射強度の波長依存性、試料容器による散乱および試料による吸収効果などを補正した後の $Fe_{73}Ni_{27}$ 、 $Fe_{80}Ni_{20}$ および $Fe_{89}Ni_{11}$ の150度検出器による回折図形の一部を第5図に示す。Ni 27%の回折図形には主にf.c.c構造からの回折線だけが現われている。Ni濃度が減少するに従ってf.c.c構造からの回折線強度は弱くなるが、b.c.c構造からの回折線強度は逆に強くなる。Ni濃度が11%に減少してもf.c.c構造からの回折線を十分に確認できる。これら3つの回折線にはb.c.c構造やf.c.c構造からのものとは解釈できない回折線が面間隔1.5Å付近にみられる。可能性としてFeの酸化物 Fe_2O_3 や Fe_3O_4 等からの回折線と考えられる。粉末 Fe_3O_4 の回折図形では説明することができる。



第5図 $Fe_{73}Ni_{27}$ 、 $Fe_{80}Ni_{20}$ 及び $Fe_{89}Ni_{11}$ 合金超微粒子の室温での回折図形。検出系の散乱角約150度。



第6図 $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$, $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ 及び $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ 合金超微粒子の回折図形の生データの一部。横軸は飛行時間を表す。左端が約 $3540 \mu\text{sec}$ で、1チャンネル当たり $8 \mu\text{sec}$ 。○印が27% Ni, △印が20% Ni, +印が11% Niの回折強度を表す。

格子定数の濃度変化を調べるために第6図に回折図形の生データを示す。特に f. c. c 構造の (2, 2, 0) 回折線のピーク位置の濃度変化は明瞭である。飛行時間 t (横軸) と格子定数 a の間には、等軸晶系の結晶を仮定すると

$$t = \frac{h}{m} \sin \theta \cdot L \cdot \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

h : プランク定数

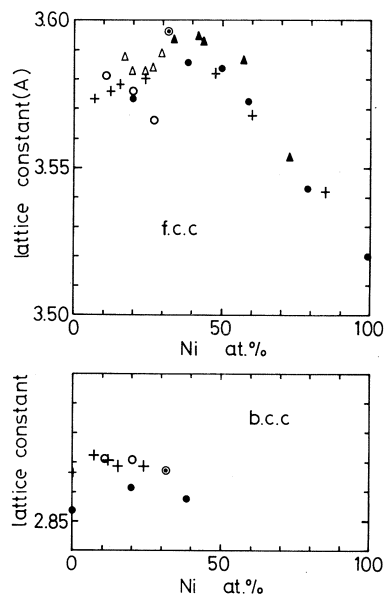
m : 中性子の質量

L : 飛行距離

a : 格子定数

2θ : ブラッグ角

$\left. \begin{array}{l} h \\ k \\ l \end{array} \right\} \text{ミラー指数}$

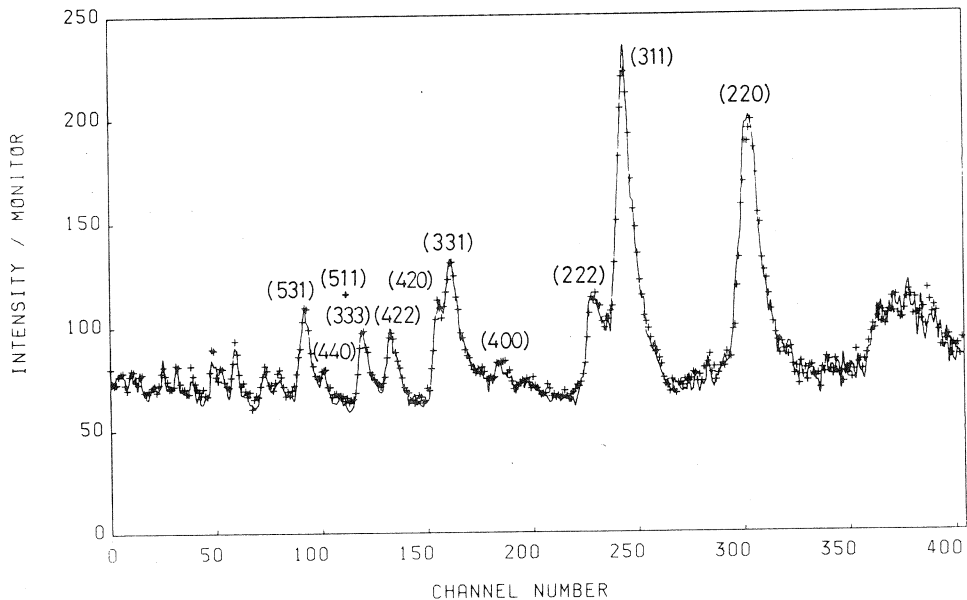


第7図 FeNi 合金の格子定数の濃度変化。本実験の結果を○印(微粒子)と●印(バルク)で示した。●印は Kusaka 等による測定値(バルク)。+印は梶原等による測定値(200~2000Å)。△印は可知等による測定値(10μm)。▲印は Owen 等による測定値(バルク)。

という関係がある。この式から格子定数の濃度変化を求めることができる。今回の結果と今までに調べられたいろいろの粒径サイズの Fe Ni 合金での格子定数の濃度変化を第 7 図に示す(2), 3), 6), 7)。 b. c. c 構造での格子定数の濃度依存性は測定者に関係なく同じ傾向を示す。しかし、 f. c. c 構造での格子定数の濃度依存性は従来の実験結果とは逆傾向にあり、 Ni 濃度が多くなれば格子定数は小さくなる。可知等³⁾は、 10 μm 程度の Fe Ni 粒子の格子定数の濃度変化を X 線回折実験から求め、その結果を試料内の高スピン状態と低スピン状態の存在比の濃度変化で説明している。この説によると低スピン状態の格子定数は Ni の濃度増加と共にゆるやかに減少する。本実験で求めた Fe Ni 合金超微粒子の f. c. c 相の格子定数の濃度変化はこの傾向と一致しており、本研究で使用した Fe Ni 合金超微粒子が低スピン状態になっている可能性を示唆している。

4.2 冷却処理効果

試料に、室温から 50 K まで徐々に冷却し再び 50 K から室温までゆっくり戻すという冷却



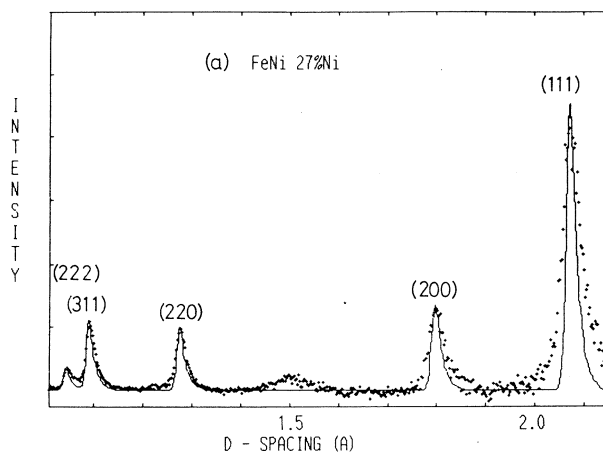
第 8 図 $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 合金超微粒子の回折パターンへの冷却処理効果。
実線は冷却処理前。+印は冷却処理後。検出系の散乱角は約 90 度。

処理をした。 $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 合金超微粒子の結晶構造へ冷却処理効果を調べた結果を第 8 図に示す。散乱角約 90 度の位置に設置した検出系による回折パターンである。実線は冷却処理前の回折パターンで、+印は冷却処理後の回折パターンである。両者に差は全く認められない。又、外部磁場 10 K Gauss での $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 合金超微粒子の磁化の室温での磁化は室温での磁化の 1.06

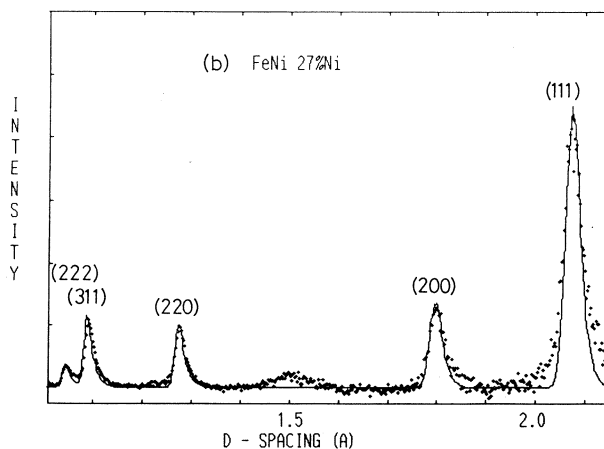
倍程である。従って、 $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 合金超微粒子では低温に下げても b.c.c 相は析出せず、マルテンサイト変態は起きないと結論される。

4.3 回折線幅

第9図に散乱角 150 度に設置した検出系で測定した $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 超微粒子の回折図形をモンテカルロ法でシミュレートした様子を示した。+印が実測値であり、実線が計算結果である。計算に必要なバースト関数の中のパラメータ $A(\lambda)$, $B(\lambda)$ として、粉末 Fe の回折図形を使って決めた値を使用した。従って、第9図(a)の実線で示した回折線幅は装置の分解能による幅の広がりである。実測した回折線幅は明らかに計算による回折線幅より広い。第9図(b)に粒子サイズ効果を考慮



第9図 (a) $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 合金超微粒子の回折パターンの実測値(+印)と装置の分解能だけを考慮したモンテカルロ法による計算値(実線)。



第9図 (b) 粒径を 200 Å として粒径サイズ効果をも考慮して計算した回折パターン(実線)。+印は(a)と同じ実測値。

して計算した回折図形を示す。サイズ効果は、微粒子化による

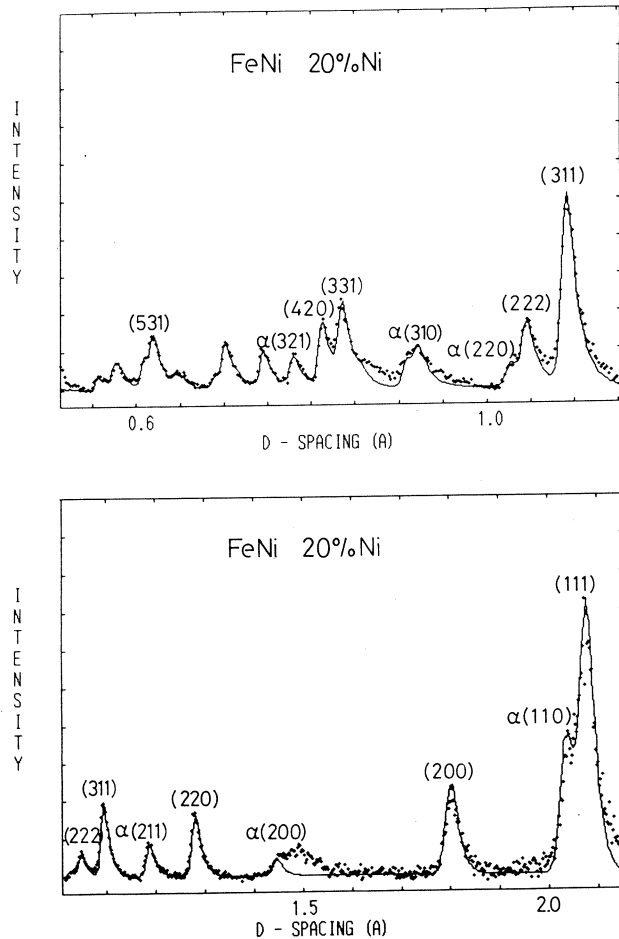
ラウエ関数の主極大の半値幅の広がりがデバイリングの線幅を広げ回折線の幅を装置の分解能以上に広げるといふ形であられる。第9図(b)の回折線は、全粒子が 200 Å の粒径をしていると仮定して計算した結果である。回折線幅は装置の分解能と微粒子の粒径効果ではぼされる。しかし、プロファイル全体の計算値と実測値の一致はよくない。より良く一致させるためには粒径分布を入れた計算が必要である。又、面間隔 1.5 Å 付近にあらわれた回折線のような原因不明の回折線が (1 1 1) 回折線近傍にあらわれる可能性も否定できず、プロファイル解析には細かい考慮が必要である。第10図に $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ 超微粒子の回折線の実測値と粒径を 200 Å

とした時の計算値を示す。電子顕微鏡写真からの粒径 250 Å では、回折線幅の広がりには説明できない。やはり粒径分布を考慮する必要がある。Fe₈₀Ni₂₀ 合金超微粒子試料の f. c. c 相と b. c. c 相の両相からの回折線幅が同一の粒径を仮定した粒径効果で一応説明できる。この事実は、一個の微粒子中に両相が共存するのではなく、粒子全体が f. c. c 相である粒子と粒子全体が b. c. c 相である粒子が混在していることを示している。

4.4 デバイワラー因子

第9図及び第10図のようにプロファイルフィッティングした時の個々の回折線に対する I_{scal} を式(2)に従って解析することにより、温度因子を求めることができる。その様子を第11図に示す。

この図中の I_{scal} はプロファイルフィッティングで求めた I_{scal} にさらに R. Nathans⁸⁾ 等による Fe 及び Ni の磁気散乱振幅のデータを使って磁気散乱振幅の補正をした後のものである。Fe₇₃Ni₂₇ や Fe₈₉Ni₁₁ の超微粒子の温度因子はバルクな Fe の温度因子に近い値を示している。一方、Fe₈₀Ni₂₀ の超微粒子の温度因子はバルクな Fe や超微粒子化された Fe₇₃Ni₂₇ 及び Fe₈₉Ni₁₁ の温度因子と比較し 1.5 倍程度大きい値を示している。微粒子化によって温度因子が大きくなるという現象は Au, Ag 及び Cr の超微粒子でも観測されている^{9,10)}。温度因子の増大の原因として①結晶構造の歪み、②超微粒子化による微粒子全体の格子のソフト化、③表面原子層の格子のソフト化などが提晶されている。すべての FeNi 合金超微粒子へ歪みが同じよ



第10図 Fe₈₀Ni₂₀ 合金超微粒子の回折パターン。
+印が実測値。実線が粒径を 200 Å として計算した回折図形。検出器の散乱角は約 150 度。

うに入ると仮定すると、原因①は否定される。又、本研究に用いた超微粒子の表面には主に Fe_3O_4 の酸化層が形成されている。従って、表面原子層からの f. c. c 回折線や b. c. c 回折線強度への影響はないはずであり、FeNi 合金超微粒子での温度因子増大の理由として原因③は考えられない。本実験から原因②を否定する理由は見当たらない。

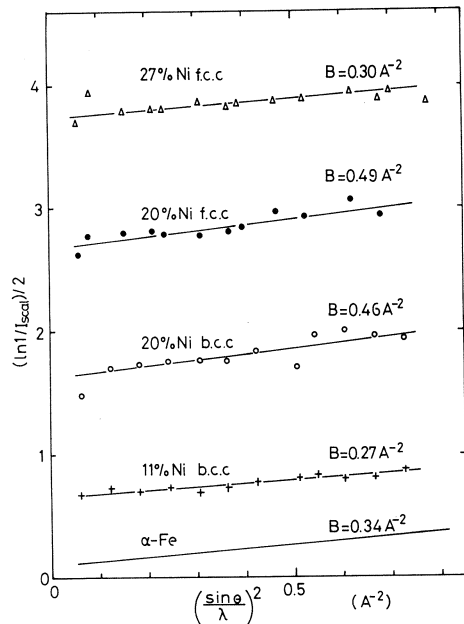
§ 5. まとめ

ガス中蒸発法によって作製された Fe Ni 合金超微粒子の結晶学的諸特性について、本研究により明らかにされたことを列挙する。

- (1) $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 合金超微粒子は f. c. c 構造をとる。
- (2) Ni 濃度が減少すると b. c. c 構造をした超微粒子の割合が増加する。
- (3) $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 合金超微粒子を 50K 付近まで冷却しても、バルクな試料でみられるようなマルテンサイト変態はおきない。
- (4) 格子定数は Ni 濃度 27 at. % 位までは Ni 濃度の増加と共に減少する。
- (5) $\text{Fe}_{89}\text{Ni}_{11}$ 及び $\text{Fe}_{73}\text{Ni}_{27}$ 合金超微粒子の温度因子はバルクな Fe の温度因子と同程度の値を示し、 $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ 合金超微粒子の温度因子はバルクな Fe のそれより 1.5 倍程度大きい。
- (6) 回折線幅は装置の分解能だけでなく粒径効果により明らかに広がっている。

特に(5)のような特徴を見つけ出すことができた理由は、多結晶用パルス中性子分光器により数多くの回折線を測定することができ、温度因子を精度よく求められた事による。FeNi 合金超微粒子の回折図形の解析過程を通して、モンテカルロ法による回折図形の解析が、たとえば特定の回折線幅のみが広がっているような場合にも適用できることが例証された。

Fe Ni 合金はバルクな状態でもいろいろ興味深い性質を示すが、本研究では超微粒子状態特有の物性の一端が明らかにされた。特に、格子定数の特異な濃度変化の原因や超微粒子化によりマルテンサイト変態が抑制される原因の究明は今後の重要な研究課題である。



第11図 デバイワラーの温度因子 B。

参 考 文 献

- 1) 固体物理別冊特集号「超微粒子」1984年 アグネ技術センター
- 2) K. Kusaka, N. Wada and A. Tasaki : Japan J. appl. Phys. **8** (1969) 599.
- 3) S. Kachi and H. Asano : J. Phys. Soc. Jpn **27** (1969) 536.
- 4) 小野寺重文, 山田和芳 : 核理研研究報告 **17** (1984) 71.
- 5) 松本実, 山田和芳, 小野寺重文, 貝沼亮介 : 核理研研究報告 **16** (1983) 236.
- 6) 梶原節夫, 大野悟, 本間一広, 宇田雅広 : 第97回日本金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿集 (1985) 94.
- 7) E. A. Owen and E. L. Yates : Proc. Phys. Soc. **49** (1937) 17., 178., 307.
- 8) R. Nathans, C. G. Shull, G. Shirane and A. Anderson : J. Phys. Chem. Solids **10** (1959) 138.
- 9) K. Ohshima, A. Hayashi and J. Harada : J. Phys. Soc. Jpn **48** (1980) 1631.
- 10) T. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto : J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 90.

Rietveld法による Ti_5Si_3 及び $Ti_5Si_3D_{0.9}$ の構造解析

金研, 核理研*

梶谷 剛・川瀬智博[†]・山田和芳*

平林 真

核理研に設置された粉末試料用TOF型中性子回折装置を用いて Ti_5Si_3 と $Ti_5Si_3D_{0.9}$ の結晶構造を解析した。TOF型回折法によって得た回折強度分布を Von Dreele, Jorgensen 及び Windsor の作成したプロファイルフィット法 (Rietveld法) の結晶構造解析用プログラムによって解析した。また同時に X線ディフラクトメーター法及び角度分散 ($\theta/2\theta$) 型中性子回折法によって得た結果を泉 (無機材研) の作成したプログラムによって解析し、矛盾のない結果を得た。角度分散型回折装置によって得た回折強度分布と TOF型装置によって得た強度分布を比較した所、格子面間隔 (d) が約 1.0 \AA から 2.0 \AA の範囲では、TOF型装置から得た強度分布の方が高い分解能と良い統計的信頼性を持っていることがわかった。

§ 1. はじめに

結晶構造及び磁気構造の解析は単結晶試料を用いて X線, 非偏極及び偏極中性子回折実験によって決定することが望ましい。

しかし、単結晶試料を作成することは多くの場合、容易ではない。特に中性子回折実験用試料は大型にならざるを得ず、試料の化学的均一性やモザイクの片寄りに不安が残る。また、従来の単結晶による回折実験では低散乱角 (2θ) に現れるブラグ散乱強度が強過ぎて計測器が飽和し、正しい強度が得られなかったり、消衰効果が強く働くことがあって、低角度領域のデータを解析の対象にできないことがある。粉末試料は単結晶試料に比較すると作成は容易で、しかもモザイクの片寄りの問題もない。また特別な場合を除いて計測器の飽和や消衰効果も問題にならない。従って、低散乱角領域の回折強度を解析の対象にできる。しかしながら、粉末試料の回折実験から得られる強度分布は、ある意味で結晶の平均的な構造に起因するものであり、非等方的な結晶学的パラメーターを決定することは容易でない。また多くの回折ピークの重なる高角度領域では箇々のブラグピークの強度を区別して測定することも困難である。粉末

[†] 現在：住友電工株式会社, 大阪

の形状が鱗片状になり、粉末試料全体の結晶方位に片寄りが生ずる場合もある。さらに、高角度領域では温度因子により回折強度の低下も著しく、粉末試料による結晶構造解析は難渋する。

この難問を解決するために考案された方法がプロファイルフィット法であり、粉末構造解析におけるこの方法を発案者に因んでRietveld法¹⁾と呼ぶ。TOF型中性子回折法は計測器を高い分解能を期待できる高散乱角に固定し、比較的短波長の中性子を用いた実験を行なえる利点があり、加速器によって作られた白色中性子束は短い波長成分を豊富に含むために、この中性子束を利用したTOF型中性子回折法は高い指数の回折ピークの強度測定に優れている。

TOF型中性子回折法によって得た高い指数領域の回折強度分布をRietveld法によって解析することによって結晶学的諸パラメーターの測定精度を上げることができる。

本研究は Ti_5Si_3 と $Ti_5Si_3D_{0.9}$ の粉末試料の構造解析を行い、重水素原子の Ti_5Si_3 結晶における侵入位置を決定する一方、角度分散($\theta/2\theta$)型X線及び中性子回折の結果と、核理研に小野寺と山田²⁾によって新設されたTOF型中性子回折装置による結果を比較し、TOF型装置の性能評価を行うことを目的とした。

TOF型回折装置によって得た回折強度分布はVon Dreele, Jorgensen及びWindsor³⁾の作成したRietveld法の解析プログラム“TOFLS”を用いて解析した。このプログラムは米国アルゴンヌ国立研究所のIntense Pulsed Neutron Source施設のRotella⁴⁾によって整備された一連の粉末中性子回折強度分布の解析プログラムパッケージの一部である。このプログラムパッケージを東北大学計算センターの計算機, ACOS, に移植して解析を行なった。

角度分散型X線及び中性子回折の結果は同じく東北大学計算センターのライブラリープログラム“RIETAN”を用いてプロファイル解析を行なった。この“RIETAN”プログラムは泉⁵⁾(無機材研)によって独自に作られたものである。

§ 2. Ti_5Si_3 及び $Ti_5Si_3D_{0.9}$ の結晶構造

Ti_5Si_3 はすでに報告⁶⁾したように、 Mn_5Si_3 構造をもつ六方晶、 $P6_3/mcm$, である。 A_5B_3 型化合物は三種類の構造、即ち、 Cr_5B_3 型正方晶、 W_5Si_3 型正方晶及び上記の六方晶のうちの一種類の構造を持っている。 A_5B_3 型金属間化合物ないし、 A_5B_3 型金属/半金属化合物は W_5Si_3 において2.8 Kに超伝導/常伝導転移温度が観測されている他は物理的あるいは化学的には余り特異的な性質を示さない。

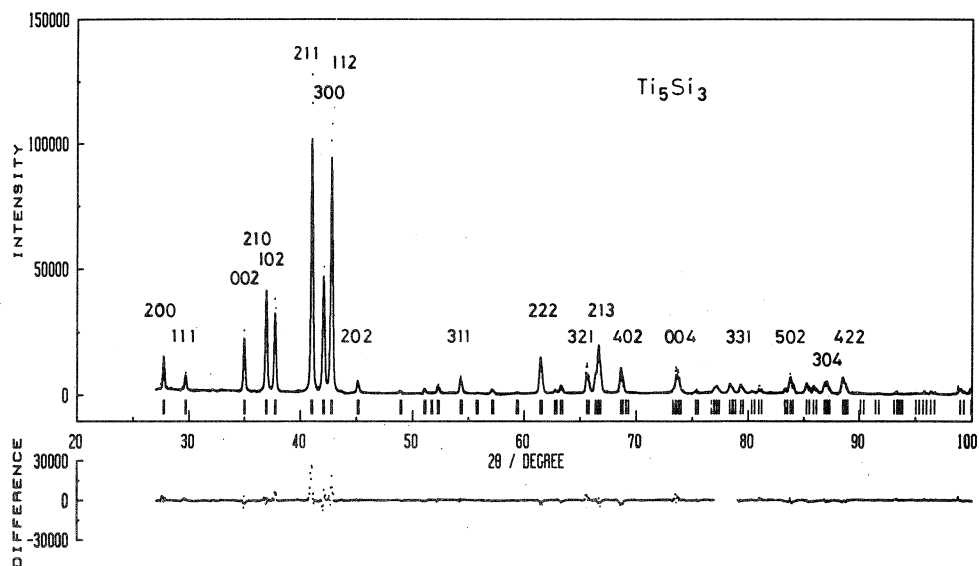
第1図は Ti_5Si_3 の単位胞の1/3を示す。C軸に沿ってTiのみの層とTiSiの層とが交互

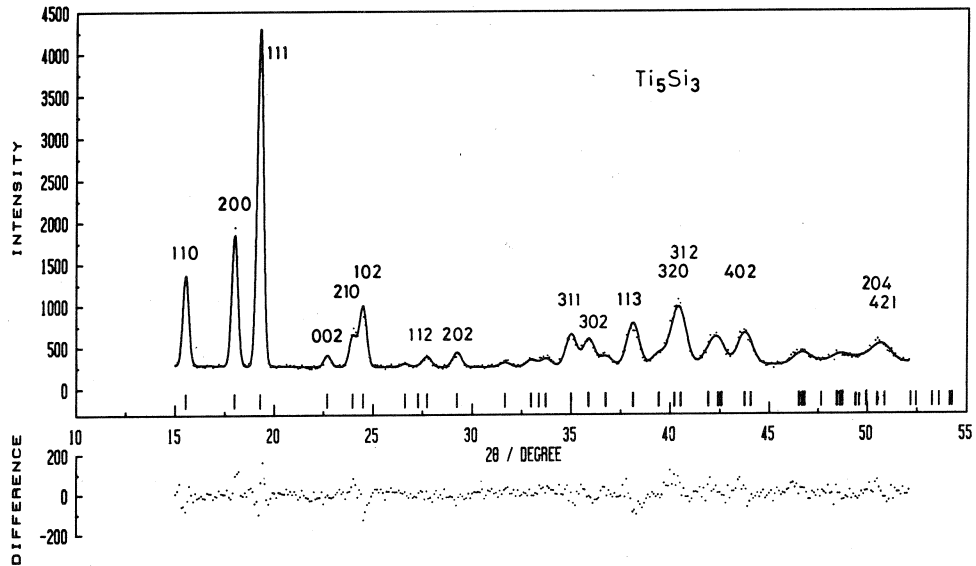
に積み重なっている。Ti 原子は Wyckoff の記号で $6g(x, 0, 1/4)$ $x \sim 0.25$ と $4d(1/3, 2/3, 0)$ の 2 種の位置にあり, Si 原子は $6g(x', 0, 1/4)$ $x' \sim 0.60$ 位置にある。

(重)水素原子は第 1 図に示した A, B 及び C-site に位置する可能性があり, 特に A-site は 6 個の第 1 隣接原子が全て Ti 原子であり A-site と Ti 原子との距離も充分長い。それに対して B-site は大変に狭く, C-site は(重)水素にとって, やや狭い程度である。

(重)水素を Ti_5Si_3 結晶に吸収させ, X線及び中性子回折によって(重)水素の侵入位置を決定するため, 下記の実験を行った。

§ 3. 角度分散型 X 線及び中性子回折

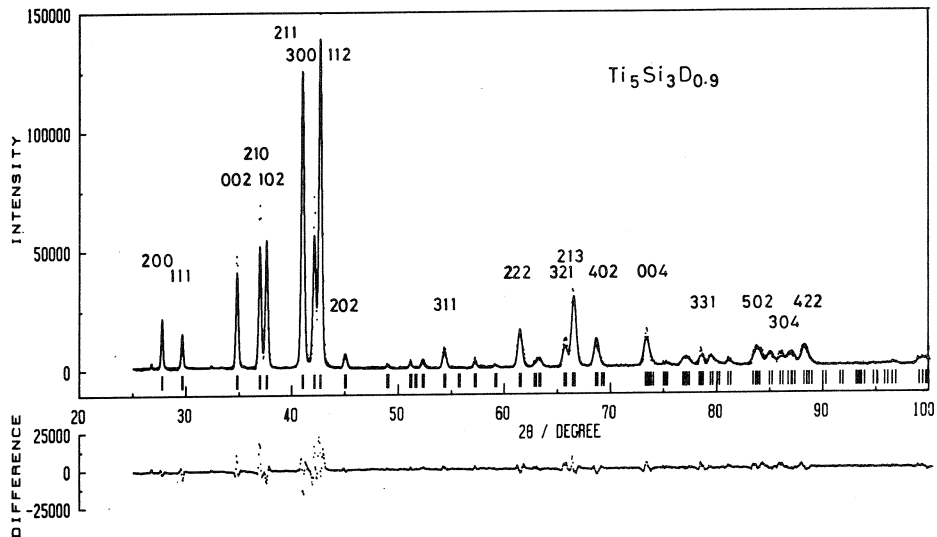




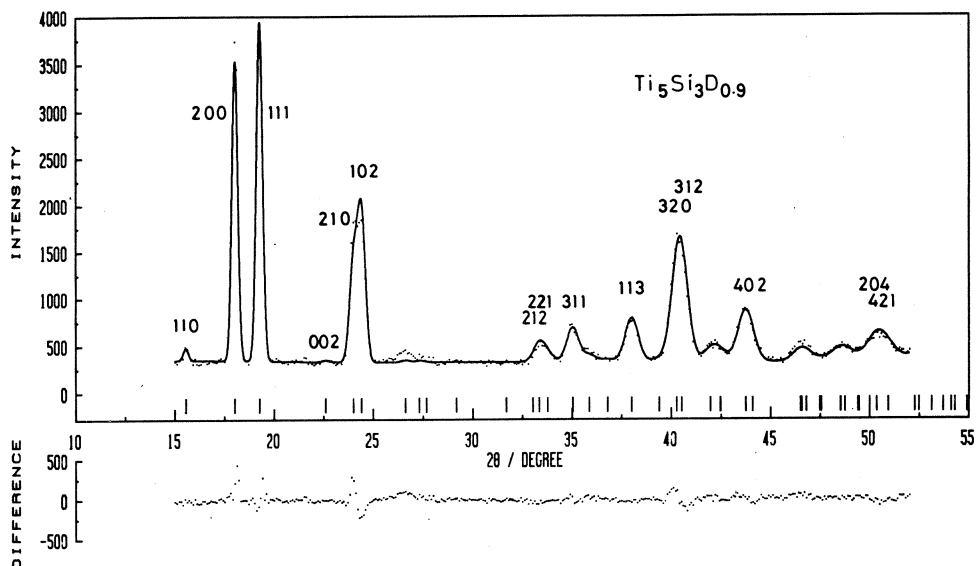
第2図(b) Ti_5Si_3 の中性子回折強度分布。

Ti_5Si_3 と $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ の粉末試料を用いてX線及び中性子回折を行なった。X線回折には $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用い、測定器側にピロリティックグラファイトのアナライザー結晶を装着して試料から発生する蛍光X線を遮断した。

中性子回折には波長 1.02 \AA の熱中性子線(原研JRR-2, KID)を用い、原子炉プラグ内コリメーターから中性子測定器直前のコリメーターまで $15' - \infty - 15'$ のコリメーションで測定



第3図(a) $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ のX線回折強度分布。



第3図(b) $Ti_5Si_3D_{0.9}$ の中性子回折強度分布。

した。X線回折も中性子回折も各測定点は $1/10^\circ$ 間隔である。中性子回折において各点を2分間ずつ測定した。第2図(a)と(b)はそれぞれ Ti_5Si_3 粉末試料のX線及び中性子回折強度分布である。第3図(a)と(b)は $Ti_5Si_3D_{0.9}$ のX線及び中性子回折強度分布である。図中の点が測定値であり、実線の曲線が“RIETAN”によって得た理論曲線である。

X線回折ピークはガウス関数とローレンツ関数の和で近似した。中性子回折ピークはガウス関数だけで近似している。

$2\theta_{ik}$ をブラッグ角 (θ_i) からの隔たり $\theta_i - \theta_k$ とする。回折ピークの近似関数を次式で与える。

$$g(2\theta_{ik}) = C \{ r \exp(-C_0 X^2) + (1-r)(1+C_1 \delta^2 X^2)^{-1} \} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$X = 2\theta_{ik} \sqrt{U(\tan \theta_k - C_s)^2 + V(\tan \theta_k - C_s) + W} \quad \dots\dots\dots (2)$$

但し、 $C_0 = 4 \ln 2$, $C_1 = 4$, C は規格化定数, C_s は0ないし0.6の定数

U, V, W, r 及び δ は最適化されるパラメーターである。

第1表 角度分散型装置における最適化された諸定数。角度の単位は度を用いた。

試料	$U(\times 10^{-2})$	$V(\times 10^{-2})$	$W(\times 10^{-2})$	r	δ	C_s
Ti_5Si_3 (X-ray)	1.231	7.623	4.489	0.576	1.069	0
Ti_5Si_3 (Neutron)	656.5	719.4	201.9	1.0	—	0
$Ti_5Si_3D_{0.9}$ (X-ray)	24.7	60.0	21.9	0.640	1.594	0
$Ti_5Si_3D_{0.9}$ (Neutron)	667.2	727.9	203.5	1.0	—	0

第2表 角度分散型装置とTOF型装置によって決定された結晶学的パラメータ、格子定数、信頼度パラメーター及び各強度分布中のピークの数と含まれるブラグ反射の数。R_f, R_B 及び R_p はそれぞれ構造因子、散乱ピーク強度及びプロファイルに関する信頼度パラメーターである。

Atom site parameters

Ti ₅ Si ₃						
	Wyckoff notation	atom site			B (Å ²)	Occupation Probability
Ti(1)	6 g	0.2473 (9)	0	1/4	0.17 (8)	1
Ti(2)	4 d	1/3	2/3	0	0.17 (19)	1
Si	6 g	0.6063 (9)	0	1/4	0.81 (12)	1

Ti ₅ Si ₃ D _{0.9}						
	Wyckoff notation	atom site			B (Å ²)	Occupation Probability
Ti(1)	6 g	0.2487 (3)	0	1/4	0.11 (13)	1
Ti(2)	4 d	1/3	2/3	0	0.11 (13)	1
Si	6 g	0.6029 (2)	0	1/4	0.29 (3)	1
D	2 b	0	0	0	1.96 (28)	0.90(5)

	Ti ₅ Si ₃			Ti ₅ Si ₃ D _{0.9}		
Lattice Parameters, (Å)						
a=b	7.4610 (3)			7.4492 (2)		
c	5.1508 (1)			5.1682 (1)		

Residuals (%)	R _f	R _B	R _p	R _f	R _B	R _p
X-ray	12.7	16.2	17.2	7.5	10.0	17.2
θ-2θ neutron	3.7	5.3	5.2	9.5	8.4	6.1
TOF 2θ = 90°	3.9	6.3	5.3	5.9	5.5	5.2
2θ = 150°	7.6	9.2	4.4	5.4	8.2	3.8

Number of Peaks and Reflections	Peaks	Reflections	Peaks	Reflections
X-ray	30	120	30	130
θ-2θ neutron	21	55	15	49
TOF 2θ = 90°	13	22	8	22
2θ = 150°	22	58	20	55

近似関数に用いたパラメーターは第1表に示す通りである。X線と中性子回折によって得た

実験値と理論値の一致は一応満足のゆくものである。求められた結晶学的パラメーターと信頼度係数は次節で述べるTOF型中性子回折の結果と共に第2表に示した。

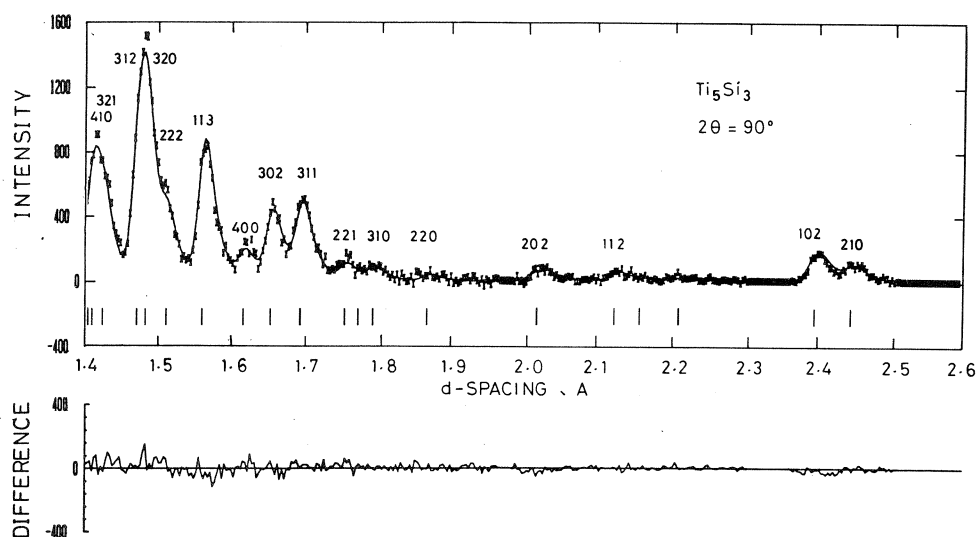
§ 4. TOF型中性子回折

TOF型中性子回折装置として最も高い分解能を有するものは高エネルギー研究所の共同利用施設KENSに設置されている冷中性子線を用いるHRP⁷⁾回折装置である。

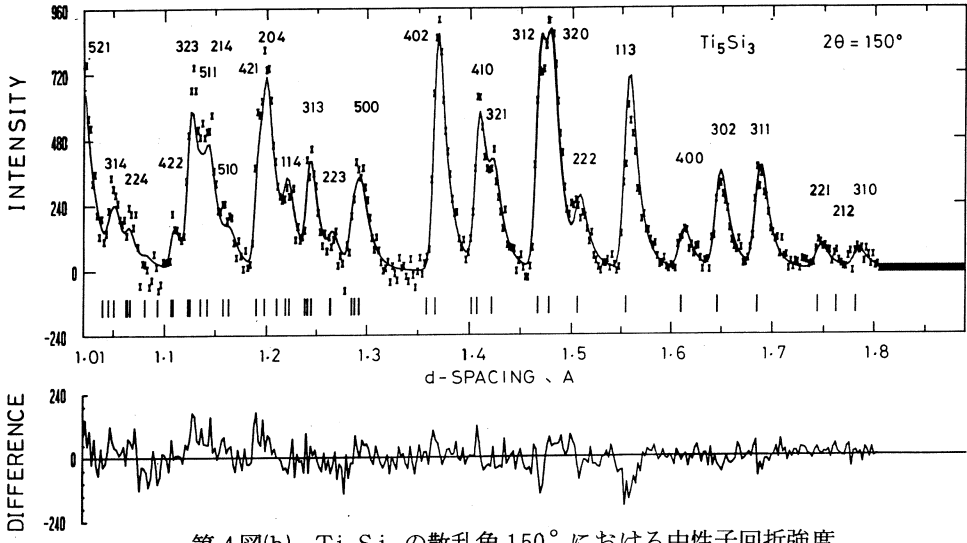
核理研に設置された回折装置はHRP回折装置のように冷中性子を利用することができないため、散乱角(2θ)を 22° , 35° , 45° , 60° , 90° 及び 150° に固定した中性子測定器を用い、HRP回折装置と同程度の領域の回折強度分布を測定できるよう工夫されている。特に格子面間隔(d) $1.4 \sim 2.0 \text{ \AA}$ のブラッグピークに焦点を持つ散乱角 90° の測定器系と、格子面間隔 $0.9 \sim 1.8 \text{ \AA}$ のブラッグピーク焦点を持つ散乱角 150° の測定器系は時間焦点法を利用して配置された複数の測定器から成り、高い効率で測定ができる。

第4図(a)と(b)は Ti_5Si_3 の中性子回折の結果を示す。実線の曲線が理論値である。(a)は散乱角 90° , (b)は散乱角 150° の場合を示す。第5図(a)と(b)は $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ の同様な実験結果と理論値を示す。回折データの集積には Ti_5Si_3 試料に約12時間、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$ 試料に約24時間費した。理論値の計算は第1節で述べた“TOFLS”を用いて行なった。

各ブラッグピークは指数関数と積分誤差関数 $\text{erfc}(x)$, の積で近似している。



第4図(a) Ti_5Si_3 の散乱角 90° におけるTOF型装置による中性子回折強度分布。



第4図(b) Ti_5Si_3 の散乱角 150° における中性子回折強度。

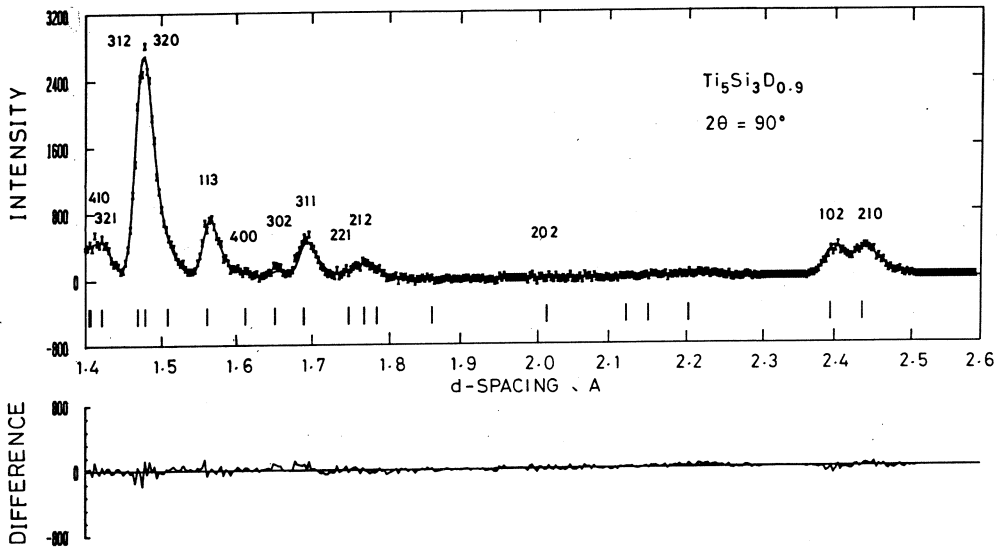
Δd_{ik} を結晶格子面間隔, d_i , からの隔たり, $d_i - d_k$, とする。

$$g(\Delta d_{ik}) = [0.5 \alpha \beta / (\alpha + \beta)] \times [\exp(u) \times \operatorname{erfc}(y) + \exp(v) \times \operatorname{erfc}(z)] \dots\dots\dots (3)$$

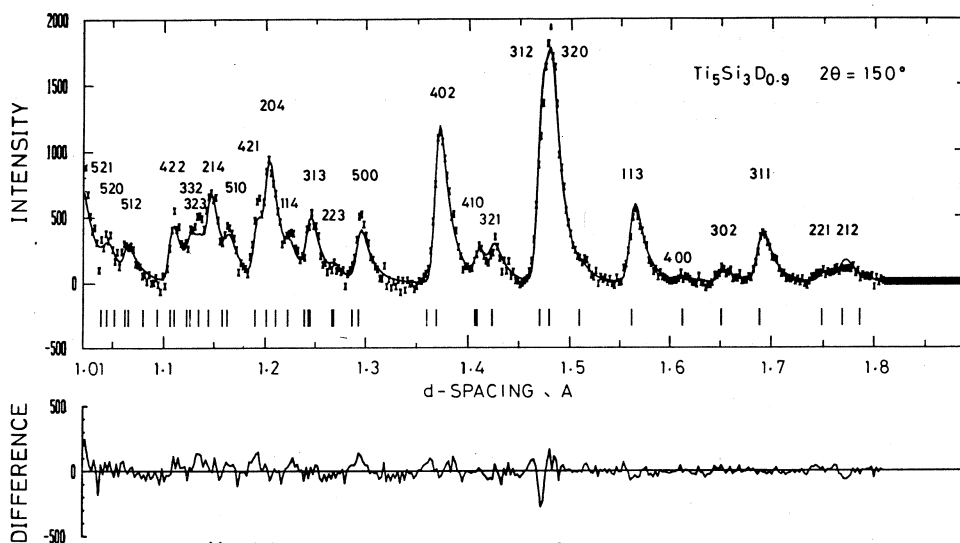
但し, $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 / d$

$\beta = \beta_0 + \beta_1 / d^4$

$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 d$



第5図(a) $Ti_5Si_3D_{0.9}$ の散乱角 90° におけるTOF型装置による中性子回折強度分布。



第5図(b) Ti_5Si_3 の散乱角 150° における中性子回折強度

$$u = 0.5 \alpha (\alpha \sigma^2 + 2\Delta d_{ik})$$

$$v = 0.5 \beta (\beta \sigma^2 - 2\Delta d_{ik})$$

$$y = (\alpha \sigma^2 + \Delta d_{ik}) / (\sqrt{2} \sigma)$$

$$z = (\beta \sigma^2 - \Delta d_{ik}) / (\sqrt{2} \sigma)$$

$\alpha_0, \alpha_1, \beta_0, \beta_1, \sigma_0$ 及び σ_1 は定数であり、プロフィール解析に際して最適化される。

実際の測定においては固定された測定器の散乱角は設計値から多少ずれている。また測定系の時間的ズレもある。この誤差を修正するために飛行時間を以下の式で修正する。

$$TOF = DIFC \times d + DIFA \times d^2 + z \dots\dots\dots (4)$$

DIFC, DIFA及びZは定数である。DIFCは散乱角と飛行距離から予め与えられる。DIFAとzについて最適値を求めることができる。

Ti_5Si_3 と $Ti_5Si_3D_{0.9}$ について求めた最適化された諸定数を第3表に示す。

第4図と第5図に示した理論曲線は第2表に示した結晶学的パラメーターによって計算したものであり、理論値と測定値の一致は満足のゆくものである。

X線回折に比較して中性子回折の信頼度パラメーター R_f, R_B 及び R_p が見掛け上改善されている理由のひとつは分解能がX線回折の場合よりも中性子回折の場合の方が低いためである。特に角度分散型中性子回折の場合にその傾向が強い。

§ 5. ま と め

X線及び中性子回折を角度分散型回折装置によって行ない、同一試料の中性子回折を核理

第3表 TOF型装置における最適化された諸定数。時間単位は μ 秒，格子定数の単位は \AA である。

試料	2θ	DIFC	DIFA	z	α_0	α_1	β_0	β_1	σ_0	σ_1
Ti_5Si_3	90°	2562.7	-9.828	-8.195	0.0822	0.0229	0.0221	0.0273	0	104.4
	150°	3540.9	-15.589	-15.409	0.0340	0.3361	0.0322	-0.0776	0.01	8.27
$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{D}_{0.9}$	90°	2562.7	-10.870	-3.733	0.0822	0.0229	0.0175	0.0459	0	104.4
	150°	3540.9	-14.523	-15.465	0.0340	0.3361	0.0284	-0.0776	0.01	8.27

研に新設されたTOF型回折装置によって繰返した。

実験の結果を2種類のプロファイルフィット法の解析プログラム“RIETAN”と“TOFLS”によって解析し信頼度の高い結晶学的パラメーターを得た。

TOF型回折装置は角度分散型回折装置に比較して格子面間隔(d)が 2.0\AA 程度よりも狭いブラッグピークに対して良い分解能と高い統計的信頼度を示した。測定効率に関してもJRR-2原子炉における角度分散型装置と核理研のTOF型装置はほぼ同等である。

角度分散型中性子回折装置とTOF型中性子回折装置を比較すると以下の2点にそれぞれの特徴がある。

(1) 2.0\AA 程度より広い面間隔の結晶格子面のブラッグピークの強度測定には、原子炉を用いて角度分散型回折装置によって測定した方が正確な値を得ることができる。従って、結晶格子点における席占有率を正確に求めようとしたり、磁気散乱強度を正確に求めようとする場合、核理研の中性子散乱装置だけを用いて結論を得ようとするのは余り適当でない。

(2) 一方、 2.0\AA 程度より狭い面間隔の格子面からの回折強度を正確に測定して、結晶内原子の位置や温度因子を正確に評価しようとする場合は、現在の角度分散型回折装置よりも高い分解能を有するTOF型回折装置を用いるべきである。

測定に際して、ひとつだけ留意すべき点は正確な格子定数を予め得る必要のある事である。中性子回折に用いる単色中性子の波長は実験の都度測定し直すがX線回折の場合程、正確に決定することはできない。またTOF型装置を用いる場合、測定器の散乱角の設定精度は余り高くない。従って、試料の格子定数が予め正確に求められていないとプロファイルフィット法によって最適化された装置に関する諸パラメーターが不自然な値を取り、結果的に最適化された結晶学的パラメーターが正しくなくなる。この点に留意するならば、核理研に設置されたTOF型回折装置は従来の粉末中性子回折実験の隘路であった狭い格子面間隔のブラッグ強度測定の信頼度を上げるものとして十分な能力をもっている。

Rietveld法のプログラム“RIETAN”の使用に際し、著者らに協力を惜しまれなかった金研の沼倉宏氏に感謝します。またX線回折装置の使用を許可して下さった金研の増本、庄野安彦両教授の御好意に感謝します。

参 考 文 献

- 1) H. M. Rietveld : J. Appl. Cryst. **2** (1969) 65.
- 2) 小野寺重文, 山田和芳 : 核理研研究報告 **17** (1984) 71.
- 3) R. B. Von Dreele, J. D. Jorgensen and C. G. Windsor : J. Appl. Cryst. **15** (1982) 581.
- 4) F. J. Rotella, “Users Manual for Rietveld Analysis at IPNS”, Argonne National Lab., USA, October, 1983 (Unpublished)
- 5) 泉富士夫 : 日本結晶学会誌 **27** (1985) 23.
- 6) 川瀬智博, 金子尚史, 梶谷 剛, 山田和芳, 平林 真 : 核理研研究報告 **17** (1984) 289.
- 7) N. Watanabe, H. Asano, H. Iwasa, S. Sato, H. Murata, T. Fukiura, S. Tomiyoshi, F. Izumi and K. Inoue : KENS REPORT - V, Nstional Lab. High Eng. Phys., Japan, 1984. p.93, 97.

Ⅲ. 放 射 化 学

Cu の 光 核 破 碎 反 応

東大核研, 金沢大理*, 京大原子エネルギー研**
柴田誠一・今村峯雄・坂本 浩*・浜島靖典*
外 大*・窪田康浩*・吉田 学*・藤原一郎**

§ 1. はじめに

放射化学的方法による核破碎反応に関する研究は、長年にわたって継続され、反応機構や原子核の性質などについて多くの情報を与えている。これ迄の研究は陽子による核破碎反応に関するものがほとんどで、光核破碎反応の研究は極めて少ない。例えば、両者の生成核の収率分布が本質的に同じであるかどうかについて詳細な検討に耐える程の測定もなされていないのが実情である。

一般に高エネルギー核破碎反応の反応機構は Serber¹⁾ により提唱された二段階モデル — 高エネルギー入射粒子とターゲット核内核子との衝突により、カスケードが引き起こされ、ターゲット核から粒子がはじき出される第一段階、そして励起された残留核が核子あるいは核子の集合体の蒸発によりその励起エネルギーを失い最終生成核となる第二段階 — によって説明される。

光子入射の場合、そのエネルギーが π 中間子生成のしきい値($\sim 140\text{MeV}$)を越えるようになると、光子とターゲット核内核子との相互作用により Δ アイソバーが生成され、それが直ちに π と核子とに崩壊し、それらの粒子からカスケードが引き起こされる。この反応開始の最初の過程は陽子による核破碎反応の場合とは明らかに異なっており、この相異が生成核の収率分布などにどのように反映されるかは非常に興味深い点である。

また、最近数 100MeV \sim 数10GeV の陽子および重イオンによる核破碎反応の放射化学的研究において、生成核の収率の対数をその質量の関数としてプロットした mass yield curve の直線部分の slope は、ターゲット核に与えられた平均の励起エネルギーに対する間接的な指標となること (slope が小さい程相対的に励起エネルギーが大きくなることを示す) が指摘され、Cu ターゲットを用いて陽子と重イオンの核破碎反応を直接比較する実験が行なわれた²⁾。そして、両者でその slope が等しくなり、しかも入射エネルギーが 2 \sim 3 GeV 以上になると slope が一定になるという興味ある結果が報告されている (第 1 図)。このことは、このエネルギー領域では入射粒子が陽子でも重イオンでも、ターゲット核に与える平均の励起エネルギーは等

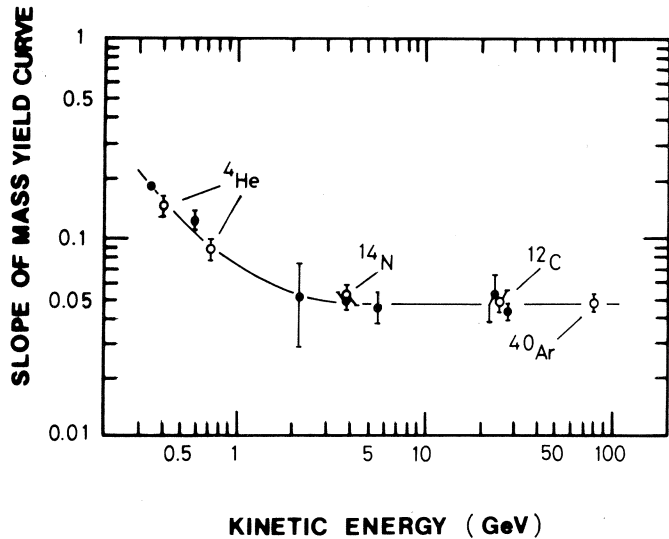
しく、2~3 GeV以上ではその励起エネルギーが飽和状態に達していることを意味している。

一方、光核破砕反応の場合、 V^3 および I^4 ターゲットの実験についての解析結果は、入射光子の最大エネルギーが600MeV 付近以上で mass yield curve の slope が一定になることを示している^{5,6)}

(第2図)。これは陽子および重イオンの結果とは異なっているように思われる。光子

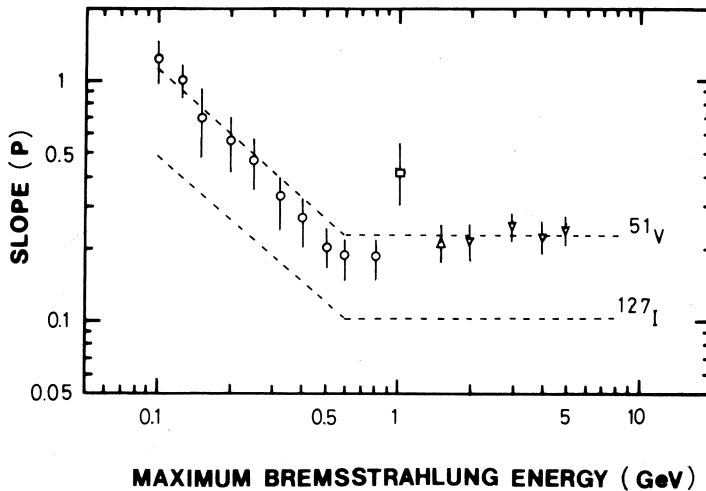
によるこのような実験結果は非常に少なく、また精度の点でも十分であるとは思えない。

以上のようなことを考慮して、陽子および重イオンによる核破砕反応の前述の結果と直接比較検討するために、Cu について光核破砕反応の実験を開始し、同時に slope のターゲット核



第1図 Slope of the Cu spallation mass yield curve as a function of the kinetic energy of the incident projectile²⁾.

Filled circles are for protons, and open for heavy ions as indicated.



第2図 Slope parameter P as a function of the maximum bremsstrahlung energy. This figure was reproduced from ref. 6.

の質量に対する依存性についても検討するために、V, Y, I および Cs についても同様の実験を始めた。実験は制動放射線を用い、最大エネルギー $E_{\max} = 100 \sim 250$ MeV は核理研、 $E_{\max} = 300$ MeV は電総研の各電子線 linac, $E_{\max} = 300 \sim 1,000$ MeV は東大核研 ES によって行った。本報ではまず核理研の実験を中心にして Cu の光核破碎の測定結果を述べ、V~Cs の核破碎は続報⁷⁾に纏める。なお、Rb, Sr, Y, La および Cs の 100 MeV および 200 MeV の以前の結果については既に報告した^{8,9)}。また π^- 発生を伴う反応については続々報¹⁰⁾で述べる。

§ 2. 実 験

東北大核理研での実験は 300 MeV 電子線型加速器直線コースからの電子線を 0.5 mm 厚の Pt に入射して発生した制動放射線を用い、0.02 mm 厚、1 cm ϕ の Cu 板 (99.99%) をターゲットとして最大エネルギー $E_{\max} = 100 \sim 250$ MeV の範囲で 30 MeV 毎に照射を行った。照射系の詳細は文献 8) とほぼ同じである。電総研の照射は空気中で行った点以外は同様である。核研 ES では 0.5 mm 厚の Cu 板を r 2 コースで、0.05 mm 厚の Pt リボンで転換された制動放射線の未転換散乱電子を除去したビームにより空気中で照射した。

照射の際のビーム強度は、Al によるモニター反応、 $^{27}\text{Al} (r, 2pn) ^{24}\text{Na}^{11)}$ により測定し、その信頼性のクロスチェックのために $^{12}\text{C} (r, n) ^{11}\text{C}$ による測定を、また ES では Wilson 型 quantameter による計数をも合わせて行い、相互に一致することを確認した。ビーム強度は linac では $10^{12} \sim 10^{13}$ eq.q./sec で照射は約 5 分を行った。ES では $10^8 \sim 10^9$ eq.q./sec で 30 分～4 時間であった。

照射後、pure Ge 検出器により生成核の r 線測定を行い、 r 線のエネルギーと半減期から核種を同定した。測定は約 1 ヶ月間継続して行った。測定した生成核の半減期、 r 線エネルギーとその分岐比を第 1 表に示す。

§ 3. 結果と考察

r 線の測定結果と照射条件から生成核の断面積 (mb/eq.q.) を求めた。その結果を第 2 表に示す。

得られた生成断面積から Rudstam¹²⁾ の半実験式

$$\sigma(Z, A) = \frac{\hat{\sigma} P R^{2/3}}{1.79 (e^{PA} - 1)} \exp \{ PA - R | Z - SA + TA^2 |^{3/2} \} \quad (1)$$

を使って mass yield curve の slope を求めた。ここで、 $\sigma(Z, A)$ はターゲット核 (Z_t ,

第1表 Relevant properties of nuclides measured.

Nuclide	Half-life	Radiation Measured	Fractional Abundance
Cu-64	12.71h	1346 keV	0.62%
Cu-61	3.37h	283	13.3
		656	11.8
Cu-60	23.0 m	1333	87.9
		1792	45.4
Ni-57	36.1 h	1378	77.7
Co-60	5.27y	1173	100
		1333	100
Co-58	70.8 d	811	99.4
Co-57	271 d	122	85.6
Co-56	78.5 d	847	99.95
Co-55	17.5 h	1408	16.5
Fe-59	44.6 d	1099	56.5
Mn-56	2.58h	1811	27.3
Mn-54	312.5 d	835	100
Mn-52	5.63d	744	90
		1434	100
Cr-51	27.7 d	320	10.2
Cr-49	42 m	91	51.3
		153	29.2
V-48	15.98d	984	100
Sc-48	43.7 h	1038	97.5
Sc-47	3.41d	159	68.5
Sc-46	83.8 d	889	100
Sc-44m	58.6 h	272	86.6
Sc-44	3.93h	1157	99.89
K-43	22.3 h	373	87.8
K-42	12.36h	1525	18.8
Na-24	15.02h	1369	100

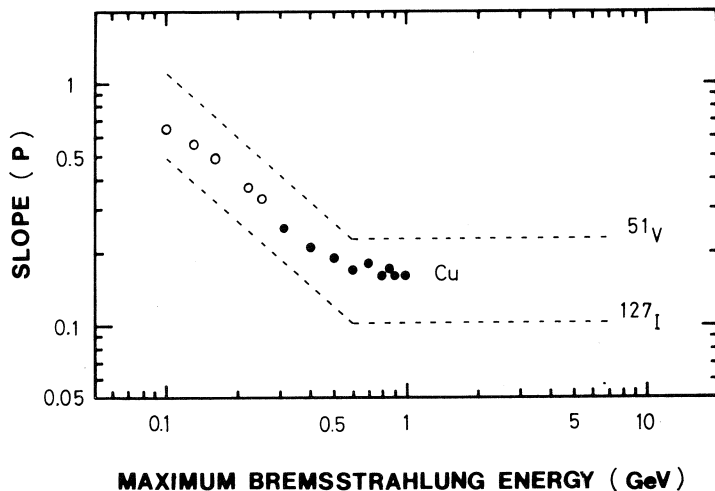
第2表 Formation cross section (mb/eq. q.) for photon-induced spallation reaction of Cu.

Product	100MeV	130MeV	160MeV	220MeV	250MeV
Cu-64	15.9 ± 1.1	15.9 ± 0.9	16.0 ± 1.0	14.8 ± 1.1	15.6 ± 0.9
Cu-61	3.31 ± 0.17	3.39 ± 0.18	3.39 ± 0.18	3.10 ± 0.16	3.74 ± 0.21
Ni-57	0.005 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.012 ± 0.001	0.014 ± 0.002	0.021 ± 0.002
Co-60	0.418 ± 0.034	0.470 ± 0.044	0.484 ± 0.040	0.602 ± 0.043	0.852 ± 0.062
Co-58	0.750 ± 0.038	0.882 ± 0.043	0.816 ± 0.039	1.18 ± 0.06	1.39 ± 0.07
Co-57	0.256 ± 0.013	0.341 ± 0.017	0.352 ± 0.018	0.570 ± 0.029	0.726 ± 0.037
Co-56	0.035 ± 0.002	0.053 ± 0.003	0.068 ± 0.004	0.133 ± 0.007	0.169 ± 0.009
Co-55				0.023 ± 0.005	0.023 ± 0.004
Fe-59	0.018 ± 0.001	0.021 ± 0.002	0.023 ± 0.002	0.040 ± 0.003	0.050 ± 0.004
Mn-56	0.011 ± 0.001	0.020 ± 0.002	0.028 ± 0.003	0.047 ± 0.004	0.056 ± 0.005
Mn-54	0.040 ± 0.003	0.068 ± 0.006	0.093 ± 0.006	0.219 ± 0.012	0.308 ± 0.017
Mn-52	0.002 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.034 ± 0.002	0.050 ± 0.003
Cr-51	0.006 ± 0.001	0.013 ± 0.002	0.022 ± 0.002	0.098 ± 0.008	0.145 ± 0.011
V-48				0.013 ± 0.002	0.023 ± 0.002

A_t)から生成した核種の断面積であり、 P , R , S , T および $\hat{\sigma}$ はパラメーターである。このうち P がslopeを与えるパラメーターであり、 R はcharge dispersion curveの幅、 S と T はそのピーク位置、 $\hat{\sigma}$ は全非弾性収率に関するパラメーターである。パラメーターの決定は、まず5個のパラメーターそれぞれに適当な値を代入し、その時(1)式より計算した $\sigma(Z, A)$ と実験で求めた $\sigma(Z, A)$ との差を求め、その差が最小になるように順次5個のパラメーターを変化させ、その変化が止まった時点での各パラメーター値をその照射での最適値とした。この方法で求めたパラメーター値を第3表に示す。

第3表 Parameters of Rudstam Semiempirical formula.

E_{\max} (MeV)	$\hat{\sigma}$	P	R	S	T
100	60 ± 8	0.65 ± 0.01	2.39 ± 0.61	0.478 ± 0.002	0.00020 ± 0.00004
130	48 ± 6	0.56 ± 0.01	2.36 ± 0.54	0.478 ± 0.002	0.00020 ± 0.00004
160	35 ± 3	0.49 ± 0.01	2.19 ± 0.32	0.478 ± 0.001	0.00020 ± 0.00003
220	35 ± 5	0.37 ± 0.01	2.16 ± 1.62	0.477 ± 0.001	0.00019 ± 0.00003
250	36 ± 2	0.33 ± 0.01	2.15 ± 0.47	0.477 ± 0.001	0.00019 ± 0.00001



第3図 Slope parameter P of the photon-induced spallation of Cu as a function of the maximum bremsstrahlung energy. Open circles are for results from electron linear accelerator, filled for those from electron synchrotron.

このうち P についてプロットしたのが第3図である。ここには、東大核研の電子シンクロトロンにより行った実験 ($E_{\max}=300\sim 1,000\text{ MeV}$) の結果も示してある。図から明らかなように、slope は $\sim 600\text{ MeV}$ 以上で一定となり、先に示したVおよびIターゲットについての結果と同様の傾向を示している。従って、光核破碎反応と陽子および重イオンによる核破碎反応の相異点として、

(1) 陽子および重イオンによる核破碎反応の場合、slope は $2\sim 3\text{ GeV}$ 以上で一定値になるが、光子の場合は $\sim 600\text{ MeV}$ 以上で一定となる。

(2) 光子の方がslope が大きい。

ということがわかる。光子による核破碎反応は光子源として連続エネルギースペクトルをもつ制動放射線に依存するため、この実験結果を単色エネルギーの光子による結果に変換して陽子および重イオンの結果と比較しなければならない。現在、unfolding法による変換について検討中であるが、定性的には、(1)については変換を行っても 600 MeV 前後で一定になるという傾向は変化しないこと、(2)については、変換後はslope の値は小さくなることわかる。果たして陽子および重イオンの結果と同じ値に迄小さくなるかどうか興味あるところであるが、光子と陽子および重イオンでなぜslope が一定になるエネルギーが異なるかも未解明の問題である。現在のところ、これらの相異点は、前述の反応開始の最初の相互作用の違い、つまり光

子-核子と核子-核子の相互作用で生成するパイ中間子のしきい値に差があることに一因があるのではないかと考えているが unfolding 法による解析結果を待つて結論を出したいと考えている。

本研究に際しては多くの方の助力を必要とした。特に、核理研の八木益男、榎本和義、金研の三頭聡明、電総研の冨増多喜夫、河田 燕、檜野良穂、及び核研の吉田勝英、宮地 孝、武藤正文の諸氏には、加速器照射や放射能測定について献身的協力を戴いた。深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) R. Serber : Phys. Rev. **72** (1947) 1114.
- 2) J. B. Cumming *et al.* : Phys. Rev. **C17** (1978) 1632.
- 3) B. Bülow *et al.* : Z. Phys. **A278** (1976) 89.
- 4) G. G. Jonsson and B. Persson : Nucl. Phys. **A153** (1970) 32.
- 5) G. G. Jonsson and K. Lindgren : Physica Scripta **7** (1973) 49.
- 6) G. G. Jonsson and K. Lindgren : Physica Scripta **15** (1977) 308.
- 7) 坂本 浩, 他 : 核理研研究報告 **8** (1985) 290.
- 8) K. Sakamoto *et al.* : Radiochim. Acta **37** (1984) 68 および核理研研究報告 **17** (1984) 81.
- 9) K. Sakamoto *et al.* : Radiochim. Acta **37** (1984) 83 および核理研研究報告 **17** (1984) 110.
- 10) I. Fujiwara *et al.* : 核理研研究報告 **8** (1985) 304.
- 11) B. Johnsson *et al.* : Z. Phys. **A273** (1975) 97.
- 12) G. Rudstam : Z. Naturf. **21 a** (1966) 1027.

^{51}V , ^{89}Y , ^{127}I , ^{133}Cs の光核破碎反応

金沢大理, 京大原子エネルギー研*, 東大核研**
 坂本 浩・浜島靖典・外 大・窪田康浩
 吉田 学・橋本忠篤・深沢拓司・藤原一郎*
 柴田誠一**

§ 1. 序

前報¹⁾では, Cu の光核破碎反応の放射化学的研究について述べた。本報では, ^{51}V の他さらに重い核をターゲットとした場合について述べる。

我々は, 以前に Xe 及び Kr の同位体存在比の宇宙化学的関心から, ^{139}La , ^{133}Cs , ^{89}Y , ^{88}Sr 及び $^{85,87}\text{Rb}$ (いずれも天然同位体存在比) について, 最大エネルギー: $E_0 = 100\text{MeV}$ 及び 200MeV の制動放射線による光核破碎生成物の放射化学的測定を報告した^{2,3)}。これらの結果は, 同位体分布や荷電分布の形で表し, 前報と同じく Rudstam の経験式⁴⁾ (CDMD 式)

$$\sigma(Z, A) = \frac{\hat{\sigma} P R^{2/3}}{1.79 (e^{PA} - 1)} \exp(PA - R |Z - SA + TA^2|^{3/2}) \quad (1)$$

に基づいて解析し, 他の光子エネルギー, ターゲット及び入射粒子についての報文結果とも相互比較を行った。その際, 式(1)に含まれる5つのパラメータについての Jonsson and Lindgren^{5,6)} の光核破碎の場合の経験的表式(2)~(5)の内容を検討した。

$$P = 1460 E_0^{-0.81} A_t^{-0.89} \quad \text{for } E_0 \leq 600\text{MeV} \quad (2)$$

$$P = 7.66 A_t^{-0.89} \quad \text{for } E_0 > 600\text{MeV}$$

$$\hat{\sigma} = (-0.81 + 0.184 \ln E_0) A_t^{1.13} \quad (\text{mb/equivalent quantum}) \quad (3)$$

$$R = d' A^{-e'} \quad \text{with } d' = 11.8; e' = 0.45 \quad (4)$$

$$S = 0.486; T = 0.00038 \quad (5)$$

ここで, Z と A は生成核の原子番号と質量数; $\sigma(Z, A)$ は生成核の収率 (mb/equivalent quantum, 以下 mb/eq. q. と略す); A_t はターゲットの質量数; E_0 は制動放射線の最大エネルギー; $\hat{\sigma}$ は全非弾性散乱断面積; P は mass-yield curve の傾き; R は charge distribution の巾を表し, S と T はその中心電荷 (Z_p) を式(6)で与える。

$$Z_p = SA - TA^2 \quad (6)$$

以前の $E_0 = 100\text{MeV}$ 及び 200MeV の測定では, P については Jonsson and Lindgren の式(2)とは, かなり異なった結果を得た。そこで今回は, これらの点を確かめること, 及びターゲ

ット質量範囲を広げることを目的にして、核理研では、 ^{133}Cs について $E_0 = 220\text{MeV}$ 、 ^{127}I は $E_0 = 250\text{MeV}$ 、 ^{89}Y と ^{51}V は $E_0 = 100\text{MeV}$ から 30MeV 毎に 250MeV まで、核研ESでは、 $E_0 = 300\text{MeV}$ から 100MeV 毎に $1,000\text{MeV}$ までの照射を行い、特に、 P 及び R の E_0 と A_t に對する依存性を調べることに重点を置いた。なお、 ^{51}V は Bülow 等⁷⁾ 及び Napoli 等⁸⁾ の、また、 ^{127}I は Jonsson 等^{9,10)} の測定結果との比較を行った。以上のターゲットについての陽子や重イオン誘起反応がまだ得られていないので、前報のCuの場合の様な比較はできない。これは、今後の問題となろう。

§ 2. 実 験

2.1 ターゲット調製

^{89}Y 、 ^{51}V ターゲットには、それぞれ高純度 ($> 99.9\%$) の金属Yと金属Vを① $1\text{cm}\phi$ (厚み = $15\text{mg} - \text{V}/\text{cm}^2$) 及び② $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ (厚み = $230\text{mg} - \text{Y}/\text{cm}^2$, $150\text{mg} - \text{V}/\text{cm}^2$) に切った。なお、①のYには $150\text{mg}/\text{cm}^2$ の Y_2O_3 を用いた。また、 ^{133}Cs 、 ^{127}I ターゲットには、試薬特級 CsCl (^{133}Cs ; 100%) 及び KI (^{127}I ; 100%) を真空オープン中で約 100°C にて一晚乾燥後、①約 500mg を $1\text{cm}\phi$ (厚み = $640\text{mg}/\text{cm}^2$) 及び②約 5 ないし 10g を $2.5\text{cm}\phi$ (厚み = 1 ないし $2\text{g}/\text{cm}^2$) のペレットに、油圧プレスで加圧成形 ($50 \sim 250\text{kg}/\text{cm}^2$; $30 \sim 60$ 秒間) し、それぞれ $2\text{mg}/\text{cm}^2$ のAl箔またはマイラーに包み、ビームモニター用Al板 (下記) と共にスタックとした。

2.2 照射

照射の概要は、前報¹⁾と同じである。照射時間は、核理研LINACでは $5 \sim 10$ 分、核研ESでは 30 分 ~ 8 時間で、用いたAlモニターは、前者では、大きさ $1\text{cm}\phi$ 、厚さ 6.9 ないし $16.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、後者では、大きさ $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ ・厚さ $270\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

2.3 化学分離

Y、Vからの核破砕生成物の定量はすべて非破壊 r 線スペクトロメトリー (§ 2.4) により行い、約 $12 \sim 24$ の核種を得た。Cs、Iでは、非破壊測定と放射化学的手法を併用し、約 $20 \sim 45$ 核種を定量した。化学分離は、CsClからはXe、I、Te、Sb (核研ではIn、Agを加える) 及びKIからはTe、Sb、Sn、In (核研ではIn、Agのみ) について行った。

Xeは、照射試料のCsClを減圧下で加熱熔融し、液体窒素温度に冷却した活性炭に吸着させた。Iは、照射CsCl試料を水に溶解後、四塩化炭素抽出、逆抽出を経て、AgIとした。Teは、CsCl、KI共に照射試料を $6\text{N} - \text{HCl}$ に溶解後、 H_2S を通しTeSを沈殿させ、これ

を王水に溶かした後に、金属Teに還元した。Sbは、両試料共、濃塩酸に溶解後、Zn粉末と反応させ、発生した SbH_3 を $2\text{N-HCl} (+\text{Br}_2)$ に捕集後、 H_2S にて Sb_2S_3 を沈殿させた。Sn, Inは、CsClまたはKI試料を水に溶解後（Inのみ分離する場合は、ターゲット溶液から水酸化物を一旦沈殿させ、これを酢酸に溶解させる）、酢酸酸性下で H_2S により生成した硫化物を 1N-HCl に溶かし、溶液はInの分析に供した。残渣は、 6N-HCl に溶解し、HFを加えてSnをマスクしてから、Sbを Sb_2S_3 でスキヤベンジした。この溶液に H_3BO_3 を加えフッ化物を分解後、 H_2S を通し SnS_2 を得た。また、先のIn用溶液は、再び酢酸酸性としてから、 H_2S にて In_2S_3 とした。Agは、KIの場合は、照射試料を水に溶解後、Zn粉末+濃硝酸（少量）を加え、還元により得られた金属Agの濃硝酸溶液に、またCsClの場合は直接ターゲット水溶液に、KI溶液を加えて AgI を生成した。これを $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液に溶解、少量の濃硝酸を加え煮沸し、還元して得られた Ag_2S を更に濃硝酸に溶かしてから水で希釈した。最後に、数滴の 6N-HCl を滴下し AgCl とした。得られた沈殿試料はすべてミリポアフィルターで濾過し、 γ 線スペクトロメトリー用測定試料とした。

化学収率は、非破壊試料中の、precursorからの壊変蓄積の影響を受けない核種との比較、及び最終沈殿の重量法により求めた。

2.4 γ 線スペクトロメトリー

放射能測定は、Ge(Li)-4k PHAにて行った。スペクトル解析は、Komura¹¹⁾の γ 線スペクトル自動解析ソフト及び一部は手計算によった。核種同定は約1.5ヶ月の壊変を追跡し、光電ピークエネルギーと半減期に基づいて行った。定量には、 ^{152}Eu 標準溶液を2cm ϕ の濾紙にしみこませて作成した参照線源による計数効率曲線を用いた。

2.5 CDMD式のパラメータ決定

Cs, I領域では、生成核の半減期は比較的短く、同重体precursorの壊変蓄積による寄与を無視し得ない。そこでまず、個々の収率測定値に対し、照射時間や冷却時間等を考慮してprecursor寄与の度合をあらかじめ見積り、その結果を踏まえて、線形近似・反復改良を伴う非線形最小二乗法によって、Rudstamの式(1)のパラメータを決め、式(2)~(5)によるパラメータ値との比較を行った。

① precursor 寄与の見積り

着目するproductのprecursorが1ケの場合を考える（但し、二次反応は無いものとする）。ある時刻 t_c （例えば、化学分離時刻）で観測されるproductの放射能(A_{2m})は、

$$A_{2m} = \lambda_2 (N_{21} + N_{22} + N_{23}) \quad (7)$$

$$N_{21} = \frac{\sigma_2 \phi N_t}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t_b}) e^{-\lambda_2 t_c}$$

$$N_{22} = \frac{\sigma_1 \phi N_t}{\lambda_2 - \lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 t_b}) (e^{-\lambda_1 t_c} - e^{-\lambda_2 t_c})$$

$$N_{23} = \left[\frac{\sigma_1 \phi N_t}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t_b}) + \frac{\sigma_1 \phi N_t}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{-\lambda_1 t_b} - e^{-\lambda_2 t_b}) \right] e^{-\lambda_2 t_c}$$

で与えられる。ここで、 λ_1 、 λ_2 はそれぞれ precursor と product の壊変定数； σ_1 、 σ_2 はそれぞれの生成反応断面積； ϕ は光子線束； N_t はターゲットの原子数； t_b は照射時間； N_{21} 、 N_{22} 、 N_{23} はそれぞれ、 N_{21} は直接の核反応、 N_{22} は t_b 間に生成した precursor の t_b 後における壊変、 N_{23} は t_b 中に生成した precursor からの t_b 内での壊変、によるいずれも、 t_c での product の原子数を表す。よって、観測される product の断面積 (σ_{2m}) は、式(8)となる。

$$\sigma_{2m} = \frac{A_{2m} e^{\lambda_2 t_c}}{\phi N_t (1 - e^{-\lambda_2 t_b})} = \sigma_2 + C \sigma_1 \quad (8)$$

$$C = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_1 t_b})}{(1 - e^{-\lambda_2 t_b})} (e^{-\lambda_1 t_c} - e^{-\lambda_2 t_c}) e^{\lambda_2 t_c} \quad (9)$$

$$+ \left(1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \frac{(e^{-\lambda_1 t_b} - e^{-\lambda_2 t_b})}{(1 - e^{-\lambda_2 t_b})} \right)$$

同様な考え方で、precursor が2ヶ以上の場合も、それぞれからのCが計算できるが、今回の解析では無視した。

② 非線形最小二乗法

各パラメータの初期近似値をそれぞれ、 $\hat{\sigma}_0$ 、 P_0 、 R_0 、 S_0 、 T_0 とすると、計算式は、

$$\sigma_0(Z, A) = \sum_{k=0} \left[C_k \frac{\hat{\sigma}_0 P_0 R_0^{2/3}}{1.79 (e^{P_0 A t} - 1)} \exp(P_0 A - R_0 |Z_k - S_0 A + T_0 A^2|^{3/2}) \right] \quad (10)$$

となる。ここで、 C_k は式(9)による precursor の寄与度で、 $k=0$ (着目する核種)では $C_k=1$ である。

式(10)を、初期パラメータのまわりでテーラー展開すると、一次近似で式(11)となる。

$$\Delta \sigma(Z, A) = \Delta \hat{\sigma} \frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial \hat{\sigma}_0} + \Delta P \frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial P_0} + \Delta R \frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial R_0} \quad (11)$$

$$+ \Delta S \frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial S_0} + \Delta T \frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial T_0}$$

$$\Delta \sigma(Z, A) = \sigma(Z, A) - \sigma_0(Z, A)$$

$$\frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial \hat{\sigma}_0} = \sigma_0(Z, A) / \hat{\sigma}_0$$

$$\frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial P_0} = \sigma_0(Z, A) \left(\frac{1}{P_0} - \frac{A_t e^{P_0 A t}}{e^{P_0 A t} - 1} + A \right)$$

$$\frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial R_0} = \sigma_0(Z, A) \left(\frac{2}{3R_0} - \frac{\sum_k [C_k |Z_k - S_0 A + T_0 A^2|^{3/2} \exp(-R_0 |Z_k - S_0 A + T_0 A^2|^{3/2})]}{\sum_k [C_k \exp(-R_0 |Z_k - S_0 A + T_0 A^2|^{3/2})]} \right)$$

$$\frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial S_0} = \sigma_0(Z, A) \left(\frac{3}{2} A R_0 \times \frac{\sum_k [X_k C_k |Z_k - S_0 A + T_0 A^2|^{1/2} \exp(-R_0 |Z_k - S_0 A + T_0 A^2|^{3/2})]}{\sum_k [X_k C_k \exp(-R_0 |Z_k - S_0 A + T_0 A^2|^{3/2})]} \right)$$

$$X_k = 1 \quad \text{for } Z_k - S_0 A + T_0 A^2 > 0$$

$$X_k = -1 \quad \text{for } Z_k - S_0 A + T_0 A^2 < 0$$

$$\frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial T_0} = -A \frac{\partial \sigma_0(Z, A)}{\partial S_0}$$

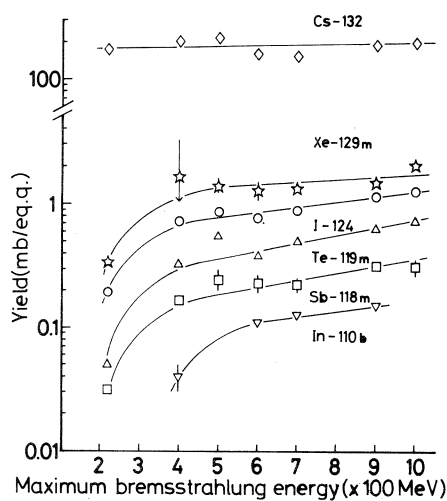
線形最小二乗法により $\Delta \hat{\sigma}$ 等を求め、 $\hat{\sigma}_0 = \hat{\sigma}_0 + \Delta \hat{\sigma}$ 等としてパラメータの逐次改良を行った。この操作を $\sum_i [W_i (\sigma_i(Z, A) - \sigma_{0i}(Z, A))^2] = \min$ となるまで繰り返した。なお、 $W_i = 1/\epsilon_i^2$ とし、 ϵ_i は個々のデータの実験誤差で、これは統計誤差のみによるとした。また、実際の解析には放出核子数 $(x+y) > 2$ の核種のデータを用いた。

§ 3. 結果と考察

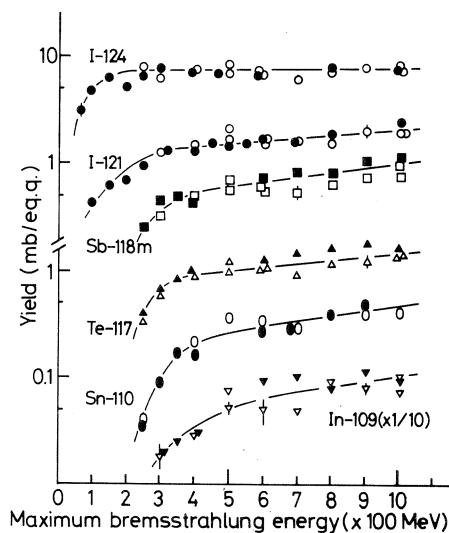
結果の代表例を、第1～11図に示す。図中の白抜き印が今回の我々の結果を、黒印及び半黒印が引用文献中のデータを表す。

3.1 Yield Curve

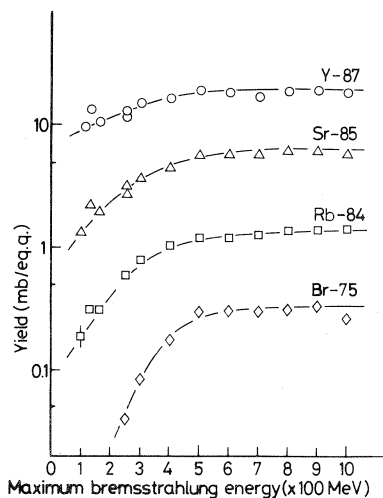
第1～4図は、 $E_0 = 100 \sim 1,000$ MeV における、 ^{133}Cs 、 ^{127}I 、 ^{89}Y 、 ^{51}V の (r, x_{nyp}) 反応の収率曲線の結果である。ただし、 ^{51}V の $E_0 = 300 \sim 1,000$ MeV のデータの一部は現在解析途中である。第1～3図で見る様に、いずれも核理研 LINAC と核研 ES の結果が良い連続性を示す。 ^{127}I に関しては、Jonsson 等が Lund 大 ES で得た結果 ($E_0 = 250 \sim 900$ MeV⁹⁾、 $E_0 \geq 1$ GeV¹⁰⁾ (第2図の黒印)、また ^{51}V では、Bülow 等⁷⁾ のやはり Lund 大 ES での結果 ($E_0 = 75 \sim 800$ MeV) 及び Napoli 等⁹⁾ の Frascati・ES での結果 ($E_0 = 300 \sim 1,000$ MeV) (第4図の黒印) があり、我々の結果とほぼ一致した値と傾向を示す。どの収率曲線も、 E_0 の増加につれ増加する傾向が見られるが、 $E_0 = 400 \sim 600$ MeV 以上の領域では、その収率変化が少なくなる。これは、照射ビームが連続スペクトルの制動放射線である事を考えれば、これらの反応は主に 400



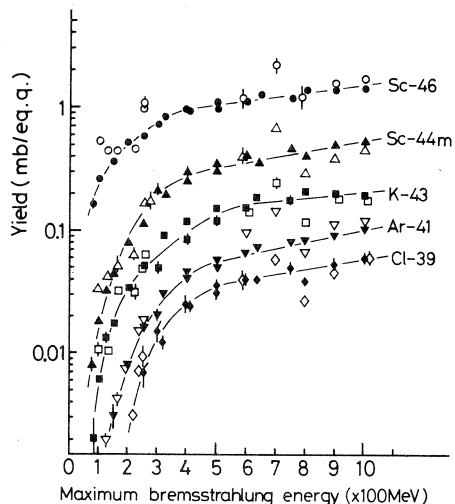
第1图 Examples of yield curves for $^{133}\text{Cs}(\gamma, xn\gamma p)$ reaction as a function of maximum bremsstrahlung energy, E_0 . The solid curves are drawn for eye-guide.



第2图 Examples of yield curves for $^{127}\text{I}(\gamma, xn\gamma p)$ reaction as a function of E_0 : the open symbols - this work; the closed symbols - refs. 9, 10. The solid curves are drawn for eye-guide.



第3图 Examples of yield curves for $^{89}\text{Y}(\gamma, xn\gamma p)$ reaction as a function of E_0 . The solid curves are drawn for eye-guide.



第4图 Examples of yield curves for $^{51}\text{V}(\gamma, xn\gamma p)$ reaction as a function of E_0 : the open symbols - this work; the closed symbols - refs. 7, 8. The solid curves are drawn for eye-guide.

MeV以下の光子の共鳴（巨大，準重陽子及び核子）反応によるものもっぱら支配的と理解される。特に， (r, n) 反応の収率は， $E_0 = 100 \sim 1,000 \text{ MeV}$ では第1図の ^{132}Cs に見られる様にほぼ一定値（ ^{132}Cs ， ^{126}I では $150 \sim 200 \text{ mb/eq. q.}$ ； ^{88}Y では $90 \sim 120 \text{ mb/eq. q.}$ ）で，§ 3.2で述べる様に， $y \geq 1$ の型とは異なったprofileを示す。これは， 100 MeV 以下の低エネルギー光子による巨大共鳴や準重陽子過程が優勢なためと考えられる。また， $E_0 = 100 \sim 400 \text{ MeV}$ 領域での収率曲線の立ち上りは，ターゲットからの放出核子数 $(x+y)$ が多くなる程高エネルギー側へシフトするが，詳細を論ずるには数 10 MeV 領域のデータが不足である。

3.2 同位体分布

第5～8図にそれぞれ， ^{133}Cs ($E_0 = 900 \text{ MeV}$)， ^{133}Cs ($E_0 = 220 \text{ MeV}$)， ^{89}Y ($E_0 = 600 \text{ MeV}$)及び ^{89}Y ($E_0 = 250 \text{ MeV}$)の同位体分布を示す。 ^{127}I と ^{51}V に関しては，§ 3.1で述べた様に文献値とはほぼ一致した傾向が見られた。なお， $E_0 = 220 \text{ MeV}$ の ^{133}Cs (r, xn)と， $E_0 = 250 \text{ MeV}$ の ^{127}I (r, xn)反応の生成核のうち，半減期が一日以下のものは，今回は測定できなかった。また， ^{133}Cs および ^{127}I からのAgの同位体は，化学収率が未計算であるが， $^{103g, 104g}\text{Ag}$ が観測された。

第7図から分かる様に，ターゲット元素の同位体を生成する (r, xn) 反応は，他の元素 ($y \geq 1$)の同位体分布とはかなり異なり， $x \leq 5$ までは x の増加と共に指数関数的に減少する(ref. 2参照)。これは， ^{133}Cs と ^{127}I に関しても同様であった。

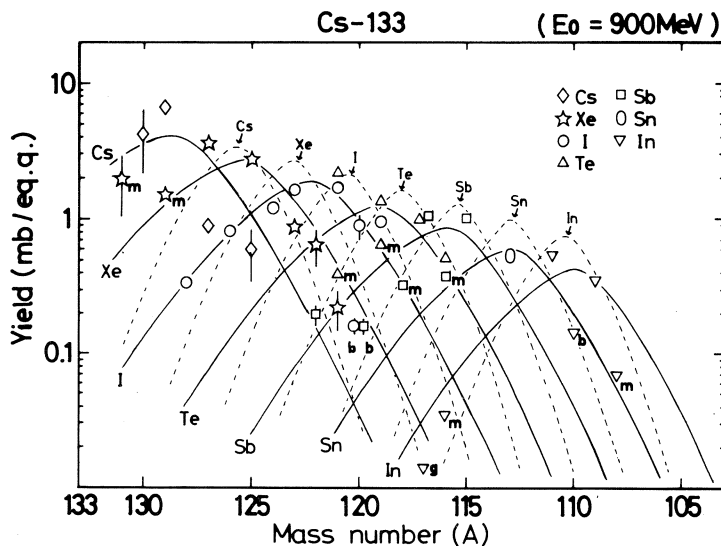
ところで，図中の実線は§ 2.5のfittingから得られたパラメータによる式(1)の結果を，破線はJonsson and Lindgrenによる式(2)～(5)のパラメータに基づく結果を示す。第5，6図の様に， ^{133}Cs については，特に破線と実験データとの一致は良くない。この事は ^{127}I でも同様であった。

3.3 パラメータの検証

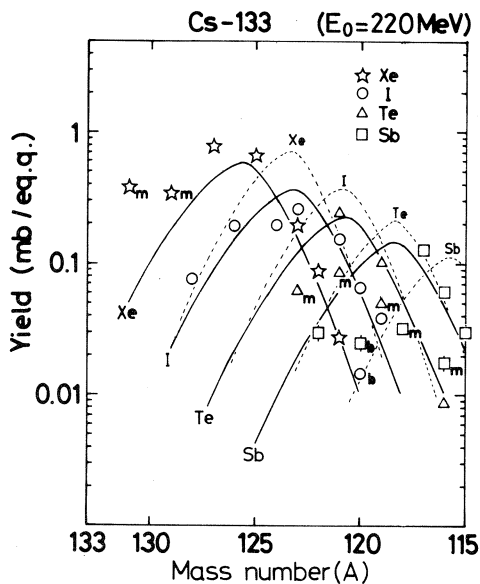
§ 2.5で述べたfittingによって得られたパラメータの個々（第1表）について，Jonsson and Lindgrenによる式(2)～(5)との比較を，Cuも含めて行なう。なお，パラメータ解析が途中のものも多いので，現時点の範囲のみで論ずることとして，総合的な解釈については別途報告する。

3.4 パラメータ・P

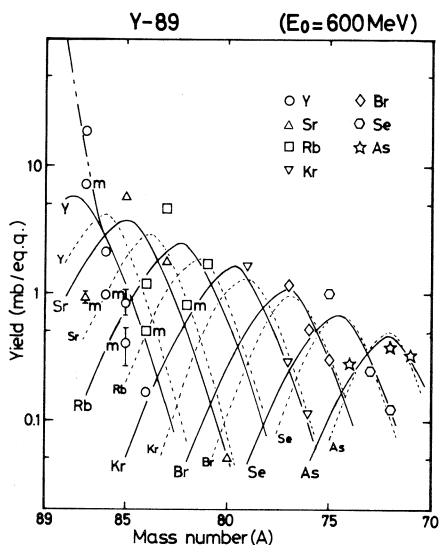
第9図aに ^{133}Cs と ^{127}I の，第9図bに ^{89}Y と ^{51}V のPの値の， E_0 と A_t による変化の様子を示した。図中の破線は，式(2)によって求めたPの値である。 $E_0 = 600 \sim 1,000 \text{ MeV}$ では， ^{133}Cs ， ^{127}I ， ^{89}Y についてのPの値は，式(2)による値よりも多少大きくなったが， $E_0 = 600 \text{ MeV}$ 以下



第5图 Isotopic distributions from $^{133}\text{Cs}(\tau, xnyp)$ reaction for $E_0 = 900\text{MeV}$. The solid curves show CDMD - distributions (Eq. (1)) fitted to data. The dashed curves show CDMD - distributions with parameters expressed by eqs. (2)~(5).

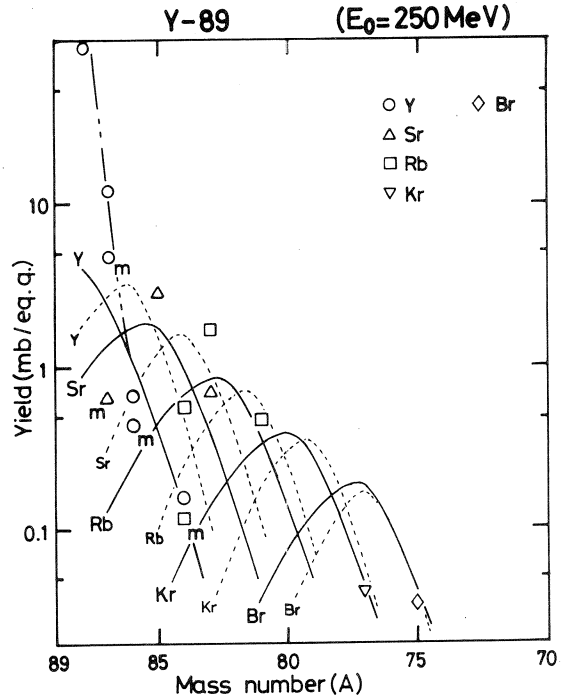


第6图 Isotopic distributions from $^{133}\text{Cs}(\tau, xnyp)$ reaction for $E_0 = 220\text{MeV}$. The curves are same as in Fig. 5.

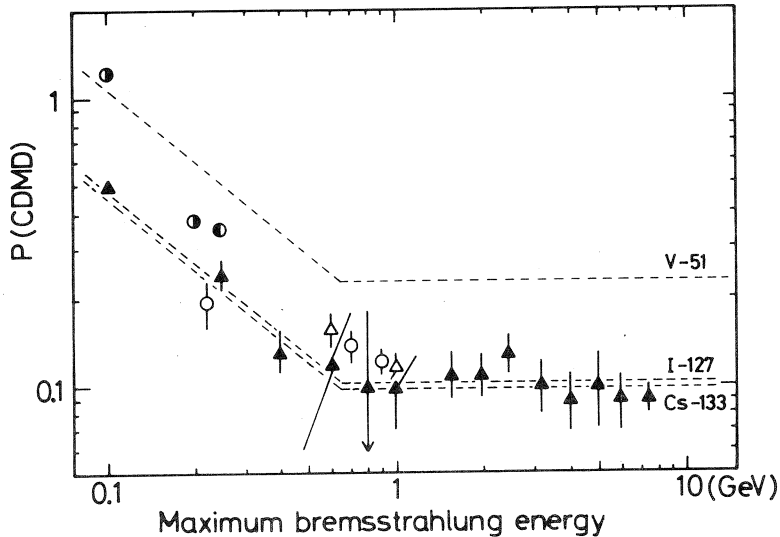


第7图 Isotopic distributions from $^{89}\text{Y}(\tau, xnyp)$ reaction for $E_0 = 600\text{MeV}$. The curves are same as in Fig. 5. Double dot-dashed curve is a fitted one to $^{89}\text{Y}(\tau, xn)$ data for eye-guide.

では、 ^{51}V を含めてほぼ一致した値が得られ、 P が $E_0 = 600\text{MeV}$ で E_0 依存性があると云う結論は確からしいことが分った。また、 Cu については全体に小さめの P の値となった(前報¹⁾参照)。なお、第9図aの半黒丸(3点)及び第9図bの半黒三角(2点)は、我々が前回^{2,3)}の実験から求めた値であるが、§2.5の方法には依っていない。しかし、 P の値は第5~8図の各元素の同位体分布のピーク頂点を結んだ直線の傾きとして得られるので値そのものは大きく違わないと思われるが、どの値も式(2)よりも大きい。ところで、今回と前回の核破碎収率の絶対値を比較



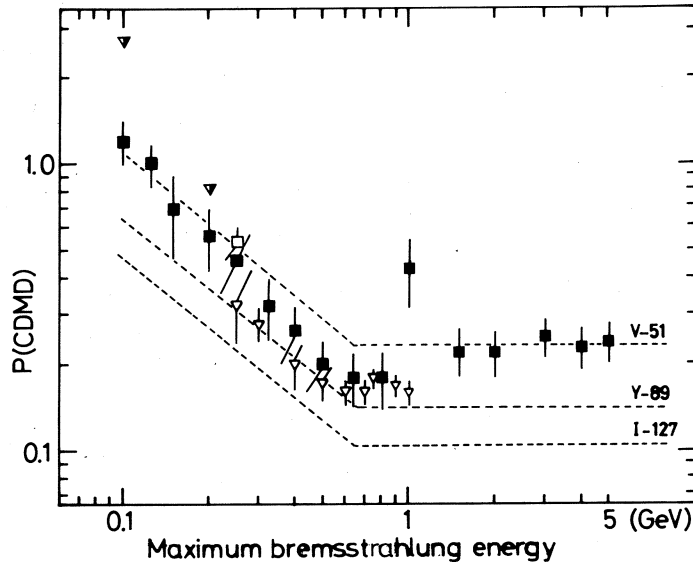
第8図 Isotopic distributions from $^{89}\text{Y}(\gamma, xn\gamma p)$ reaction for $E_0 = 250\text{MeV}$. The curves are same as in Fig. 7.



第9図a. Parameter P as a function of E_0 . The circles denote ^{133}Cs and the triangles denote ^{127}I : open symbols - this work; closed symbols - ref. 9 ($E_0 \leq 900\text{MeV}$) and ref. 10; \bullet - ref. 2; \circ - ref. 12. The dashed lines are obtained from eq. (2) for ^{51}V , ^{127}I , ^{133}Cs .

第1表 Parameter values for eq. (1) obtained from the yield data. The values in brackets are obtained from eqs. (2)~(5).

Target	E_0 (MeV)	$\hat{\sigma}$ (mb)	P	R	S (0.486)	T (0.00038)
^{133}Cs	220	24.4 ± 5.5 (45.8)	0.193 ± 0.038 (0.238)	0.98 ± 0.11 (1.33)	0.453 ± 0.027	0.00017 ± 0.00022
	700	96.5 ± 9.4 (99.3)	0.135 ± 0.017 (0.099)	0.95 ± 0.15 (1.35)	0.564 ± 0.018	0.0011 ± 0.0002
	900	113.3 ± 6.9 (110.9)	0.122 ± 0.011 (0.099)	0.91 ± 0.10 (1.35)	0.553 ± 0.015	0.00097 ± 0.00012
^{127}I	600	96 ± 12 (87.5)	0.155 ± 0.019 (0.110)	1.11 ± 0.09 (1.38)	0.603 ± 0.015	0.0014 ± 0.0001
	1,000	100.7 ± 4.5 (109.9)	0.116 ± 0.011 (0.103)	0.94 ± 0.07 (1.38)	0.579 ± 0.012	0.0012 ± 0.0011
^{89}Y	250	27.0 ± 5.3 (32.9)	0.283 ± 0.041 (0.307)	1.44 ± 0.51 (1.59)	0.53	0.00098
	300	43.9 ± 4.5 (38.2)	0.276 ± 0.035 (0.265)	1.85 ± 0.33 (1.60)	0.53	0.00098
	400	53.8 ± 5.9 (46.6)	0.197 ± 0.037 (0.210)	1.73 ± 0.36 (1.60)	0.517 ± 0.023	0.00082 ± 0.00027
	500	63.5 ± 4.9 (53.2)	0.172 ± 0.022 (0.175)	1.59 ± 0.25 (1.61)	0.520 ± 0.015	0.00084 ± 0.00018
	600	64.5 ± 5.4 (58.5)	0.163 ± 0.015 (0.151)	1.44 ± 0.14 (1.62)	0.519 ± 0.010	0.00084 ± 0.00012
	700	64.6 ± 4.9 (63.1)	0.161 ± 0.014 (0.141)	1.55 ± 0.24 (1.62)	0.520 ± 0.009	0.00085 ± 0.00011
	800	72.2 ± 5.6 (67.0)	0.179 ± 0.017 (0.141)	1.87 ± 0.26 (1.62)	0.533 ± 0.010	0.0010 ± 0.0001
	900	76.7 ± 4.6 (70.4)	0.170 ± 0.011 (0.141)	1.93 ± 0.16 (1.62)	0.531 ± 0.008	0.00098 ± 0.00009
	1,000	73.6 ± 4.9 (73.5)	0.158 ± 0.013 (0.141)	1.68 ± 0.14 (1.62)	0.517 ± 0.008	0.00082 ± 0.00010
^{51}V	250	34.9 ± 6.0 (17.5)	0.535 ± 0.074 (0.504)	2.56 ± 0.19 (2.05)	0.408 ± 0.027	-0.0012 ± 0.0006



第9図b. Parameter P as a function of E_0 . The squares denote ^{51}V and the reverse-triangles denote ^{89}Y : open symbols - this work; closed symbols - ref. 6 and refs. therein; \blacktriangledown - ref. 3. The dashed lines are obtained from eq. (2) for ^{51}V , ^{89}Y , ^{127}I .

すると、 $E_0 = 200\text{ MeV}$ の ^{133}Cs は、 $x + y \leq 13$ では大体一致し、 $x + y > 13$ でも factor 3 以内（前回の収率の方が小さい）での一致を見た。一方 ^{89}Y では、 $E_0 = 100\text{ MeV}$ 及び 200 MeV 共に、前回の収率のほとんどが、今回よりも factor 5~10 小さいという結果になった。以上を総合して考えると、前回の $E_0 = 200\text{ MeV}$ と Kato 等¹²⁾ の 250 MeV の ^{133}Cs に関しては、 E_0 の誤差（-30%）を付ければ今回の傾向とはほぼ一致するが、 $E_0 = 100\text{ MeV}$ の ^{133}Cs 及び $E_0 = 100\text{ MeV}$ と 200 MeV の ^{89}Y では、上と同様に考えると、かなり低い E_0 で生じた形となり、 E_0 の誤差のみでは説明し難い。 $E_0 = 100\text{ MeV}$ と 200 MeV との間で、 π 発生が加わり反応機構が大きく変化することでもあり、 $E_0 = 100\text{ MeV}$ 前後での再実験が望まれる次第である。

3.5 パラメータ・ S , T

平均放出核子数 (ΔA) は $1/P$ で近似され、生成核の平均質量数 (A_m) は、式(12)となる。

$$A_m = A_t - \Delta A \approx A_t - 1/P \quad (12)$$

式(6)より A_m における Z_p を計算し、 A_m に対してプロットしたのが、第10図である。図中の実線は、式(5)の値を用いた場合の Z_p を表す。 S と T は、式(5)の値とは異なった（第1表参照）が、実験データと実線との一致が示す様に、 Z_p には大きくは影響しない。また、 Z_p は入射粒

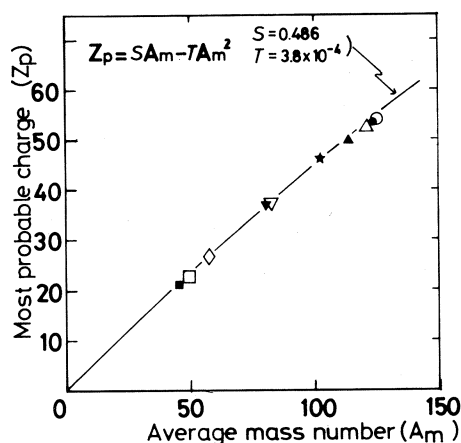
子の種類, エネルギーに無関係であることが分る。

3.6 パラメータ・ R

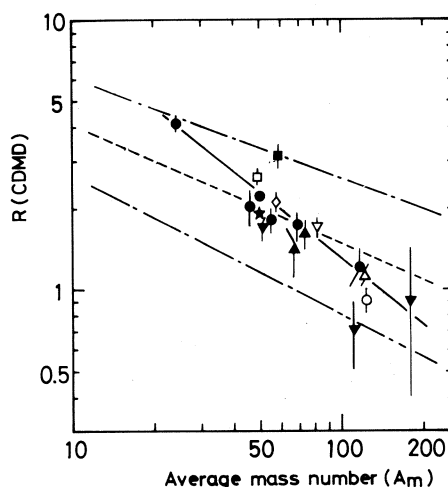
第11図に, A_m と R の関係を示した。図中の破線は, 式(4)の d' と e' の値($d' = 11.8 \pm 3.0$; $e' = 0.45 \pm 0.07$ ⁴⁾)を用いた場合で, その上下の一点鎖線は, d' と e' に付けられた上限と下限を表す。ここで, 入射光子及び電子のエネルギーが種々にわたっている点に注意したい。式(4)も示す様に, R にはエネルギー依存性が無いことを意味する。我々の結果は, 式(4)に示す誤差の範囲に含まれるが, その傾向は破線よりも, 図中の実線(今回の値を含めた最小二乗法による)の方が良さそうに思われる。

3.7 パラメータ・ $\hat{\sigma}$

式(3)の E_0 と A_t 依存性を検討するに足りる解析結果が得られていないので, ここでは特に触れない。現在得られている範囲では, 式(3)との大体の一致は見られているが, $E_0 = 100 \text{ MeV} \sim 300 \text{ MeV}$ 領域では, 測定核種数が少ないためか, 一致は悪い。



第10図 Most probable charge (Z_p) at average mass number (A_m) of products: \circ - $^{133}\text{Cs} + 900 \text{ MeV Br}$; \triangle - $^{127}\text{I} + 600 \text{ MeV Br}$; ∇ - $^{89}\text{Y} + 1,000 \text{ MeV Br}$; \diamond - $^{64}\text{Ni} + 850 \text{ MeV Br}$; \square - $^{51}\text{V} + 250 \text{ MeV Br}$; \bullet - $^{133}\text{Cs} + 200 \text{ MeV Br}$ (ref. 2); \blacktriangle - $^{127}\text{I} + 250 \sim 900 \text{ MeV } r$ (ref. 9); \blacktriangledown - $^{89}\text{Y} + 200 \text{ MeV Br}$ (ref. 3); \blacksquare - $^{51}\text{V} + 250 \sim 400 \text{ MeV } r$ (ref. 7); \star - $^{107}\text{Ag} + 3, 29 \text{ GeV p}$ (ref. 13). The solid curve is obtained from eq. (6) with $S = 0.486$ and $T = 0.00038$ (eq. (5)).



第11図 Parameter R as a function of A_m . The open symbols are same as in Fig. 10. Closed symbols - ref. 5 and refs. therein: \blacksquare - $E_0 = 750 \text{ MeV}$; \bullet - $E_0 = 320 \text{ MeV}$; \blacktriangle - $E_0 = 1 \text{ GeV}$; \blacktriangledown - $E_e = 4 \text{ GeV}$; \star - $E_e = 16 \text{ GeV}$. The dashed and dot-dashed lines are obtained from eq. (4) with $d' = 11.8 \pm 3.0$; $e' = 0.45 \pm 0.07$. The solid line is drawn according to $d' = 54 \pm 21$ and $e' = 0.81 \pm 0.10$ obtained by least squares fit to all the plotted points.

§ 4. 今後

§ 3 で述べた様に, Rudstam の式(1)に含まれるパラメータのうち, P と R は Jonsson and Lindgren による式(2)及び(4)とは詳細な点では一致しない傾向が見受けられた。なお, パラメータのエネルギー依存性を論ずるには, Cs, I 等を含めて $E_0 = 100 \text{ MeV} \sim 250 \text{ MeV}$ 領域のデータの蓄積が望まれる。いずれにしても, Rudstam の経験式は光核破砕についても良い再現性を持ち, 前報¹⁾ で述べた様な特に P に関して, $E_0 = 600 \text{ MeV}$ で E_0 依存性がなくなることは, 今回対象としたような広いターゲット範囲で成立しそうである。従って, パラメータの持つ物理的意味付け(例えば P と励起エネルギーの関係)が出来ても良い筈で, 今後, 陽子や重イオン反応を含めた実験の積み重ねと共に, この方向の検討を考えたい。

本研究に際しては多くの方の助力を必要とした。特に, 核理研の八木益男, 榊本和義, 金研の三頭聡明, 電総研の冨増多喜夫, 河田燕, 檜野良穂, 及び核研の吉田勝英, 宮地孝, 武藤正文の諸氏には, 加速器照射や放射能測定について献身的協力を戴いた。深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) S. Shibata *et al.* : 核理研研究報告 **18** (1985) 281.
- 2) K. Sakamoto *et al.* : 核理研研究報告 **17** (1984) 81 ; Radiochim. Acta **37** (1984) 69.
- 3) K. Sakamoto *et al.* : 核理研研究報告 **17** (1984) 110 ; Radiochim. Acta **37** (1984) 83.
- 4) G. Rudstam : Z. Naturforsch. **21 a** (1966) 1027.
- 5) G. G. Jonsson and K. Lindgren : Phys. Scripta **7** (1973) 49.
- 6) G. G. Jonsson and K. Lindgren : Phys. Scripta **15** (1977) 308.
- 7) B. Bülow *et al.* : Z. Phys. **A 278** (1976) 89.
- 8) V. di Napoli *et al.* : J. Inorg. Nucl. Chem. **40** (1978) 175.
- 9) G. G. Jonsson and B. Persson : Nucl. Phys. **A 153** (1970) 32.
- 10) K. Lindgren and G. G. Jonsson : Nucl. Phys. **A 197** (1972) 71.
- 11) K. Komura : Tech. Rept. Inst. Nucl. Study, Univ. Tokyo, INS - TCH - 9 (1974).

- 12) T. Kato and H. -T. Tsai : J. Inorg. Nucl. Chem. **36** (1974) 1.
- 13) S. Katcoff *et al.* : Phys. Rev. **166** (1968) 1147.

Isotope Yields in $(\gamma, \pi^- xn)$ Reactions in Complex Nuclei

I. Fujiwara, S. Shibata[†], M. Imamura[†], M. Soto^{††},
Y. Kubota^{††}, M. Yoshida^{††}, T. Fukasawa^{††}, T. Hashimoto^{††},
Y. Hamajima^{††} and K. Sakamoto^{††}

Institute of Atomic Energy, Kyoto University, Uji, Kyoto 611

[†]*Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, Tanashi, Tokyo 188*

^{††}*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa*

University, Kanazawa, 920 Japan

Reported are radiochemical yield measurements of $^{133m, g}\text{Xe}$ from ^{133}Cs (γ, π^+) reaction, of barium isotopes from ^{133}Cs $(\gamma, \pi^- xn)^{133-x}\text{Ba}$ for $x=0, 2, 4, 5$ and 7 , of xenon isotopes from ^{127}I $(\gamma, \pi^- xn)^{127-x}\text{Xe}$ for $x=0, 2, 4, 5$ and 6 , of zirconium isotopes from ^{89}Y $(\gamma, \pi^- xn)^{89-x}\text{Zr}$ for $x=0, 1, 2$ and 3 , of ^{62}Zn from ^{63}Cu $(\gamma, \pi^- n)$ and $^{65}\text{Cu}(\gamma, \pi^- 3n)$ reactions and of chromium isotopes from ^{51}V $(\gamma, \pi^- xn)^{51-x}\text{Cr}$ for $x=0, 2$ and 3 for bremsstrahlung end-point energies of $100\sim 1000$ MeV, performed with two electron linacs of maximum energies of 300 MeV and 600 MeV and with a 1.3 GeV electron synchrotron. An emphasis in the present measurements was placed on runs around the pion threshold and on runs for different target thickness to assess the contribution of the interfering secondary particle-induced reactions. The yield curves as a function of the end-point energy and product mass are presented and discussed in terms of their characteristic features. A comparison with the reported data on photopion yields from the ^{51}V $(\gamma, \pi^- xn)$ reactions and the (γ, π^\pm) reactions on other complex nuclei are also given.

§1. Introduction

At energies above the photopion threshold, the Δ (1236) isobar expected to be produced by the interaction of an incoming photon with a single nucleon, N , inside the target nucleus. The isobar decays immediately (10^{-24} sec) into a stable nucleon and a pion, and both particles would usually develop a cascade-evaporation process in

the same nucleus. During the process, one of the two particles or both may have chance to escape from the nucleus. If the pion is emitted forward at small angle, the nucleon would be left with an energy insufficient for developing the cascade-evaporation process. Especially when the isobar production occurs at surface region of the target nucleus, the chance for escape would be high and result in the simple reactions such as (γ, n) , (γ, p) and (γ, π) . These simple reactions have received occasional attentions to gain valuable informations on photo-nuclear interaction and nuclear structure^{1,2}. The primary interaction of $\gamma + N \rightarrow \Delta \rightarrow N' + \pi$ includes (1) $\gamma + n \rightarrow n + \pi^0$, (2) $\gamma + n \rightarrow p + \pi^-$, (3) $\gamma + p \rightarrow p + \pi^0$, (4) $\gamma + p \rightarrow n + \pi^+$, and (5) $\gamma + (np) \rightarrow n + p$ processes. Process (1) leads to (γ, n) , process (2) to (γ, p) , (γ, n) and (γ, π^-) , process (3) to (γ, p) , process (4) to (γ, n) , (γ, p) and (γ, π^+) , and process (5) to (γ, n) , (γ, p) and (γ, np) . Additional emission of nucleons, especially neutrons, will also occur if sufficient energy is left after the primary process.

Absence of high-energy monochromatic photon sources with sufficiently high intensity makes a bremsstrahlung beam of a continuous spectrum characterized approximately by $1/k$ the unique one in photonuclear reaction studies; k being energies of constituent photons ranging from zero up to the endpoint energy E_0 . With bremsstrahlung, the simple reactions are always accompanied with dominated reactions involving single and multiple nucleon emissions, i. e. spallation, due to giant resonance and quasi-deuteron mechanisms by low energy photons up to $k \simeq 100$ MeV and also due to cascade-evaporation process initiated by the Δ decay. Among the simple reactions, (γ, π^\pm) and $(\gamma, \pi^\mp xn)$ reactions of $x \geq 0$ are easily distinguished from the other processes by use of radiochemical methods, and some measurements on (γ, π^\pm) on complex nuclei have been reported in the literature³⁻⁵. However, the study of the latter type of reactions has never been reported, except for $^{51}\text{V}(\gamma, \pi^- 2n)^{49}\text{Cr}$ and $(\gamma, \pi^- 3n)^{48}\text{Cr}$ ^{3,6,7}. A cursed problem in radiochemical methods is the presence of non-mesic interferences; secondary protons and neutrons lead the same products of $(\gamma, \pi^\mp xn)$ and (γ, π^\pm) reactions through (p, xn) and (n, p) reactions, respectively. The emphasis in the present work was placed on runs below and above thresholds for pion production with the 300 MeV Electron Linac of the LNS (Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University) and on runs on

different target thickness at the 1.3 GeV Electron Synchrotron of the INS (Institute for Nuclear Study, University of Tokyo) to assess the contribution of the interfering reactions. A part of the experiments was performed with bremsstrahlung of $E_0 = 300$ MeV from the 600 MeV Electron Linac of the ETL (Electro Technical Laboratory).

§ 2. Experimental

Copper plates (99.999%) of 18 and 450 mg/cm² were cut into disks of 1 cm in diameter and into plates of 2.5cm×2.5cm, respectively. Vanadium and yttrium oxides, KI and CsCl, all of which are of reagent grade, were pressed into disks of 1cm or 2.5 cm in diameter (about 500 mg/cm² for the former and 1–4g/cm² for the latter). The 1cm disks and plates wrapped each with Al foil of 2mg/cm² were stacked in a quartz tube together with beam monitor foils of Al of 6.9 or 16.5mg/cm and nickel of 13mg/cm² at both sides of each target disks or plates, and irradiated for 5 to 10 min in a water-cooled target holder with uncollimated bremsstrahlung of $E_0 = 100, 130, 160, 220$ and 250 MeV from the LNS Linac⁸⁾. Irradiations with the bremsstrahlung of $E_0 = 300$ MeV at the ETL were same as those at the LNS, except that the irradiation was performed in air. The 2.5 cm targets wrapped each with a Mylar envelopes were also stacked with Al beam monitors of 270 mg/cm² and irradiated for 30 min to 8 hr in air with electron-free bremsstrahlung of $E_0 = 300$ to 1000 MeV in 100 MeV steps from the INS Electron Synchrotron. Bremsstrahlung was obtained with use of a platinum converter of 0.5mm in thickness at the LNS and at the ETL and a ribbon of 0.05mm in thickness at the INS. The beam intensity, which was 10^8 to 10^9 equivalent quanta/sec, was monitored with a Wilson-type thick-chamber quantameter at the INS, but the photon intensity used in the calculation was obtained from the monitor reaction $^{27}\text{Al}(\gamma, 2\text{pn})^{24}\text{Na}$; the cross section used was taken from ref. 9). Average beam intensity from the LNS and ETL Linacs was $10^{12} - 10^{13}$ equivalent quanta/sec.

After irradiation, radioactive Zn with carrier was separated from a 2N HCl solution of the Cu target (first dissolved in conc. HNO₃) by an anion exchange

followed by the sulfide precipitation, Cr in the V_2O_5 target was precipitated as $BaCrO_4$ after an oxidation-reduction cycle with chromate carrier, Zr was extracted from a 6–7 N HCl solution of the Y_2O_3 target into TTA-xylene and precipitated as the hydroxide, Ba was precipitated from an aqueous solution of the CsCl target as the carbonate, then the nitrate and again the carbonate, and Xe was adsorbed on cooled charcoal at liquid nitrogen temperature from a melted CsCl disk or a KI disk.

Gamma-ray measurements of the precipitates on millipore filters of 25 mm in diameter and the Xe adsorbed on charcoal in a sealed glass ampoule were performed with high purity Ge detectors of 1.6 to 1.7 keV resolution at 1332 keV coupled with 4 K pulse height analysers. The characteristic photopeaks were evaluated with an automatic peak-search program by Komura¹⁰⁾. The peak assignment was based on energy and half-life, and the detector efficiencies were determined with a calibrated ^{152}Eu source of the same size as the samples. The relevant nuclear data was taken from the Table of Isotopes¹¹⁾ as shown in Table I. The chemical yields were determined by weighing the precipitates (in forms of ZnO $BaCrO_4$ and $BaCO_3$) or by atomic absorption (Zr) and / or by comparison of photopeak counts of relevant gamma-rays with those from a nontreated target

Table I. Nuclear Data.

Nuclide	half-life	γ -ray energy (keV)	Branching ratio (%)
Ba-133 m	38.9 h	276	17.5
Ba-131 m	14.6 m	109	55.2
Ba-131 g	11.8 d	496	47.1
Ba-129 m	2.13 h	182	47.0
Ba-128	2.43 d	273	14.5
Ba-126	1.67 h	234	20.4
Xe-133 m	2.19 d	233	9.95
Xe-133 g	5.29 d	81	35.9
Xe-127	36.4 d	203	68.3
Xe-125	16.9 h	188	54.9
Xe-123	2.08 h	149	48.6
Xe-122	20.1 h	564	17.7
Xe-121	40.1 m	253	17.6
Zr-89	78.5 h	909	99.0
Zr-88	83.4 d	393	97.3
Zr-87	1.6 h	1228	3.0
Zr-86	16.5 h	243	95.9
Zn-62	9.26 h	597	25.7
Cr-51	27.7 d	320	9.83
Cr-49	42.1 m	153	30.9
Cr-48	23.0 h	308	99

from the same irradiation (Ba and Xe).

§ 3. Results and Discussion

3.1 Radionuclide Yields vs. Bremsstrahlung End-point Energies E_0

The measured yields in μ b per equivalent quanta are for $^{51, 49, 48}\text{Cr}$ from ^{51}V , ^{62}Zn from $^{63+65}\text{Cu}$, $^{89, 88, 87, 86}\text{Zr}$ from ^{89}Y , $^{127, 125, 123, 122, 121}\text{Xe}$ from ^{127}I , and $^{133\text{m}, \text{g}}\text{Xe}$ and $^{133\text{m}, 131\text{m}, 131\text{g}, 129\text{m}, 129\text{g}, 128, 126}\text{Ba}$ from ^{133}Cs for bremsstrahlung end-point energies of $E_0 = 100$ to 1000 MeV. The variations of the yields with E_0 are exemplified with some typical results in Figs. 1 to 5. The insets in Figs. 3 and 5 are the expanded ones in the threshold region for pion production, mostly measured at the LNS. The associated errors are one standard deviation due to counting statistics.

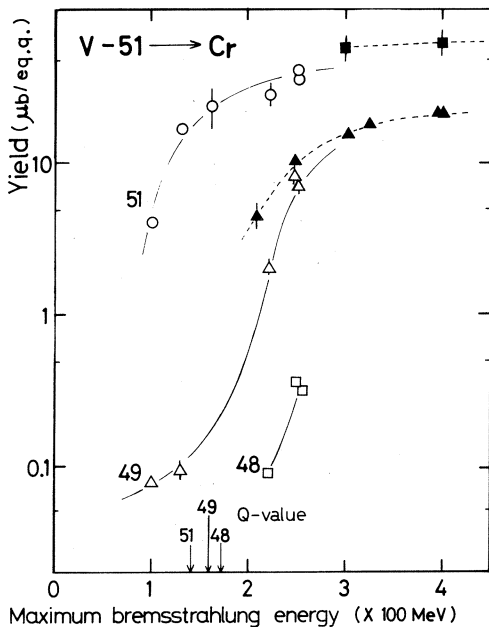


Fig. 1 Yield curves, in unit of μ b per equivalent quanta, for the chromium isotopes (circles: ^{51}Cr , triangles: ^{49}Cr , squares: ^{48}Cr) from ^{51}V as a function of bremsstrahlung end-point energy (E_0) up to 400 MeV. Open symbols are of this work, closed are quoted from refs. 6 and 7. The lines are smoothly connected for eye guide. The error bars due to counting statistics (one standard deviation) are attached to symbols except for those uncertain within the size of the symbols. Arrows on the E_0 axis indicate Q values in MeV for productions of radionuclides noted with their mass numbers from ^{51}V (γ , π^-xn) reactions.

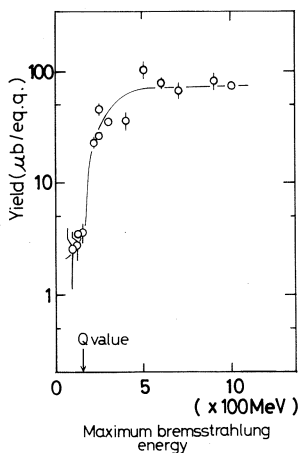


Fig. 2 Yield curve for ^{62}Zn from $^{63+65}\text{Cu}$ as a function of E_0 up to 1000 MeV. See Fig. 1 for other explanations.

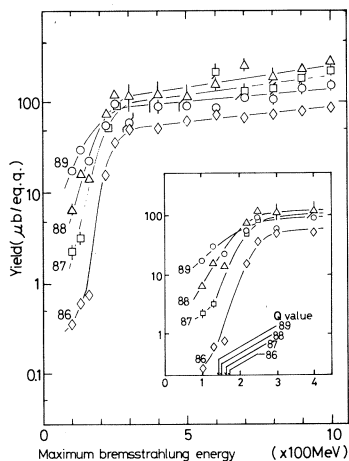


Fig. 3 Yield curves for the zirconium isotopes (circles: ^{89}Zr , triangles: ^{88}Zr , squares: ^{87}Zr , diamonds: ^{86}Zr) from ^{89}Y as a function of E_0 : up to 1000 MeV. The inset is the expanded one in the threshold region for pion production. See text and Fig. 1 for other explanations.

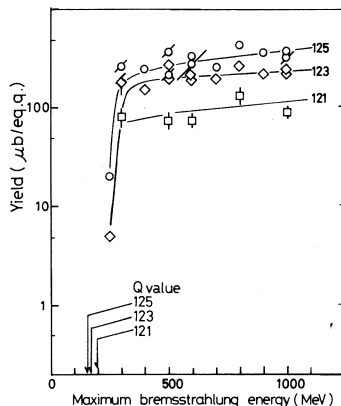


Fig. 4 Yield curves for the xenon isotopes (circles: ^{125}Xe , diamonds: ^{123}Xe , squares: ^{121}Xe) from ^{127}I as a function of E_0 up to 1000 MeV. The data for ^{127}Xe and ^{122}Xe are not shown to avoid complication. See Fig. 1 for other details.

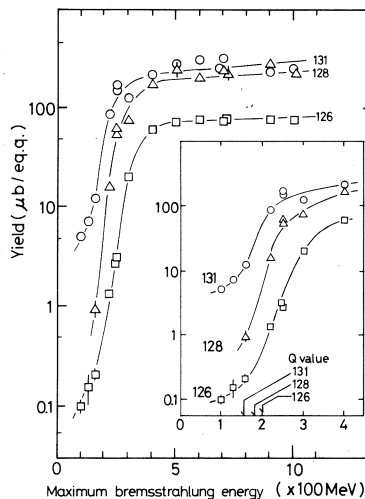


Fig. 5

Yield curves for barium isotopes (circles: ^{131}Ba , triangles: ^{128}Ba , squares: ^{126}Ba) from ^{133}Cs as function of E_0 up to 1000 MeV. The yields for ^{133}Ba and ^{129}Ba are not shown to avoid complication. The inset is an expanded one in the pion threshold and the Q values are shown for ^{131}Ba , ^{128}Ba and ^{126}Ba from ^{133}Cs (τ , $\pi^- n$) reactions. See text and Fig. 1 in other details.

The data points without error bars are uncertain within the size of the symbols. Arrows on the E_0 axis indicate Q values in MeV for productions of radionuclides noted with mass numbers from (γ , $\pi^- xn$) reactions. The presently obtained yields of the Cr isotopes are only for $E_0 = 100$ to 250 MeV and the results for the higher E_0 up to 1000 MeV are preliminary [Figs. 11 and 12 in § 3.(4)]. The closed points in Fig. 1 are parts of the reported ones for ^{48}Cr by di Napoli *et al.*⁶⁾ and for ^{49}Cr by Nydahl and Forkman³⁾, Bülow *et al.*⁷⁾ and di Napoli *et al.*⁶⁾ Our ^{49}Cr yields including the preliminary ones are in good agreement with theirs for $E_0 \geq 250$ MeV, but not for $E_0 \leq 220$ MeV. The reported ^{48}Cr yields are discrepant more than an order of magnitude from our data for $E_0 \leq 250$ MeV and preliminary ones for $E_0 \geq 300$ MeV [see also § 3.(3)].

Appreciable yields were observed for some isotopes at E_0 lower by several to a few tens MeV than the Q 's, though the order of increase of the reaction thresholds, at which a steep rise of the yield begins, is consistent with those of the Q 's. The difference between the observed threshold and Q value for the respective reactions may be interpreted as due to uncertainty in the beam energy E_0 ($\pm 30\%$ at the straight course of the LNS Linac) and/or to ground state Fermi motions in the target nucleus. It is noted that the yields for ^{62}Zn , $^{89-86}\text{Zr}$ and $^{133-126}\text{Ba}$ at $E_0 = 100$ to 250 MeV measured at the LNS are smoothly connected with those at more precise $E_0 = 300$ to 1000 MeV ($\pm 0.3\%$) measured at the INS synchrotron. The yields for Xe isotopes from ^{127}I are available only at $E_0 = 250$ MeV in the LNS experiment and are low compared with their yields at $E_0 = 300$ MeV measured at the INS. A slight change in E_0 results in a large yield difference in this energy region, as shown in Fig. 4. The measurements of ^{62}Zn and $^{133-126}\text{Ba}$ at $E_0 = 300$ MeV measured at the ETL are in agreement with those at the LNS and the INS. The yields at very beginning parts of E_0 lower than the steep rise may be ascribed to secondary proton-induced (p , xn) reactions. The variation of the yields with E_0 in the studied range after the steep rise was found not to be appreciable within experimental uncertainty for all the radionuclides observed and suggests that photons responsible for production of these nuclides are mostly of energies lower than 400 MeV but higher than about 140 MeV

(pion threshold), in accordance with the reported excitation functions for (γ , π^+) reactions and/or (γ , π^-) reactions on complex nuclei³⁻⁵).

3.2 Effect of Target Thickness

Additional measurements of some radionuclides were performed on a number of the target disks of CsCl and the foils of Al and Ni stacked together and irradiated at $E_0 = 500, 700$ and 800 MeV to assess the secondary particle-induced reactions. The results of the depth profiles were essentially same for the three E_0 . The 800 MeV results are shown in Fig. 6, where radioactivities produced per unit weight of the target are normalized to those of the front target. The numbers in parentheses are the Q values in MeV for production of the isotopes of Ni, Co, V and Mn from ^{58}Ni , ^{24}Na from ^{27}Al , and Ba from ^{133}Cs . The two entries for ^{131}Ba and ^{126}Ba are shown; one on the left is for ^{133}Cs (p, xn) and the other on the right is for ^{133}Cs ($\gamma, \pi^- xn$) reactions.

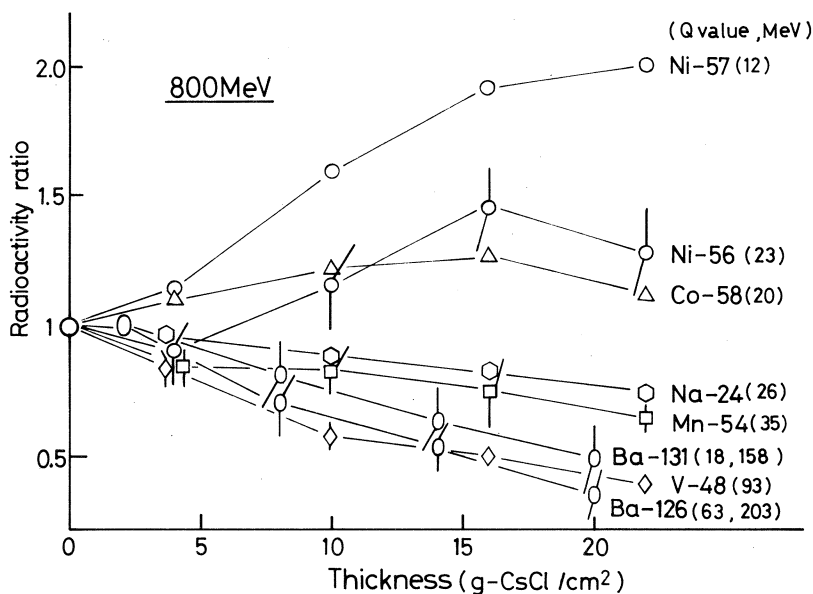


Fig. 6 Depth profiles of the yields in a thick target. A stack of the CsCl disks with Al and Ni foils inbetween were irradiated with bremsstrahlung of $E_0 = 800$ MeV, and radioactivities per unit weight are normalized to those of the front targets. The numbers in parentheses are the Q values in MeV for productions of $^{57, 56}\text{Ni}$, ^{58}Co , ^{54}Mn and ^{48}V from $^{58, 60}\text{Ni}$, ^{24}Na from ^{27}Al , and ^{131}Ba and ^{126}Ba from ^{133}Cs . The two entries for ^{131}Ba and ^{126}Ba are the Q values of ^{133}Cs (p, xn) reactions (left) and of ^{133}Cs ($\gamma, \pi^- xn$) reactions (right). See the text for details.

The yields of the Ba isotopes, together with ^{48}V , ^{54}Mn and ^{24}Na , do not increase but rather decrease with increase of target depth, contrary to the expected trend for secondary particle effects. The degree of the decreases with depths is qualitatively in order of increasing multiplicity or Q value, if the Ba production is assumed to be via the $(r, \pi^- xn)$ reaction. It is noted here that the depth profile of ^{48}V from ^{58}Ni ($r, 5n5p$) reaction is an intermediate of those of ^{131}Ba and ^{126}Ba , though the Q value of 93 MeV is less than those of the latter two, 158 MeV and 203 MeV. The decrease of the yields with depth may be explained as caused by a change of the bremsstrahlung spectrum in the target stack, resulting at depths in suppression by absorption of photons of energies above the pion threshold and in enhancement of, in addition to absorption of, photons responsible for the reactions of smaller Q . This difference in the depth profiles suggests that the Al monitor reaction, the Q value of which is 26 MeV, employed for the Ba yield determination is inadequate for a thick target located deeper than about 5 g-CsCl/cm² in a target stack (The yields presented in Figs. 1 to 5 are those obtained from a front target.).

The yield of ^{57}Ni expected to be produced from the reactions of (r, n) on ^{58}Ni (67.76% ; $Q = 12.2$ MeV) and $(r, 3n)$ on ^{60}Ni (26.42% ; $Q = 32.6$ MeV) increases rapidly with increase of the target depth. The increase of ^{56}Ni from the ^{58}Ni ($r, 2n$) and ^{60}Ni ($r, 4n$) reactions ($Q = 22.5$ MeV and 42.9 MeV) and of ^{58}Co from the ^{60}Ni (r, pn) reaction ($Q = 20$ MeV) is in a less marked manner than the increase of the ^{57}Ni yield. Those depth profiles seem to be ascribable to the expected contribution of secondary reactions to the ^{57}Ni , ^{56}Ni and ^{58}Co productions via $^{58}\text{Ni}(n, 2n)$, $^{58}\text{Ni}(n, 3n)$ and $^{58}\text{Ni}(n, p)$ reactions, the Q values of which are 12.5, 22.5 and 20 MeV, respectively. If this is the case, the (n, p) reaction in ^{133}Cs would be possible with these neutrons, since the threshold energy (Coulomb barrier height) for this reaction is 8.8 MeV. However, the observation that the production of ^{133}Xe via the $^{133}\text{Cs}(n, p)$ reaction was less important is supported by the fact that the yield ratios of ^{133m}Xe and ^{133m}Ba is not inconsistent with the reported $\sigma(\pi^+) / \sigma(\pi^-)$ ratios¹²⁾ [see Fig. 10]. It is, therefore, more reasonable to conclude that the increase of ^{57}Ni as a function of depth

was due to an increase in the number of low energy photons in a disturbed spectrum rather than to secondary neutrons.

A further experiment for the depth effect was performed at $E_0 = 500$ MeV on a target stack consisting of three Y_2O_3 disks of 500 mg/cm^2 each. The Y_2O_3 disk was transparent enough for energetic secondary protons originated in the first disk to incident on the second and/or the third one. The energy degradations of 30 MeV- and 100 MeV-protons, for examples, in a Y_2O_3 of 500 mg/cm^2 are only 6.1 MeV and 2.6 MeV, and the secondary proton effect would be expected on the second and/or third disk. The result is shown in Fig. 7. The yields of the three isotopes of Zr were found not to increase within the experimental uncertainty with increase of the target depth. This result is consistent with those shown in Fig. 6 where no appreciable yield change was observed in the targets of less than about 5 g/cm^2 from the front.

It is, however, not totally excluded the possibility that the secondary-proton induced reactions are effective in production of the radionuclides observed, though not evidenced in the measurements of the yields around the threshold for pion production, except for some at E_0 below the steep rise noted in § 3. (1), and of the depth effects in the target. Based on photo-proton spectra reported mostly for light elements^{13,14} and cross section data on ^{133}Cs (p, xn) reactions^{15,16}, the yields from

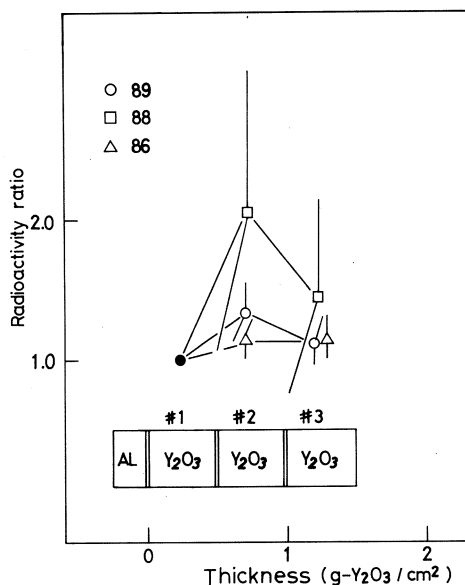


Fig. 7 Depth profiles of zirconium isotopes. A stack of three Y_2O_3 disks of 500 mg/cm^2 each with an Al monitor as shown in the inset was irradiated at $E_0 = 500$ MeV. Radioactivities of ^{89}Zr (circles), ^{88}Zr (squares) and ^{86}Zr (triangles) in #2 and #3 are normalized to those of the front target (#1), and shown for secondary protons not to contribute appreciably to the productions of these isotopes.

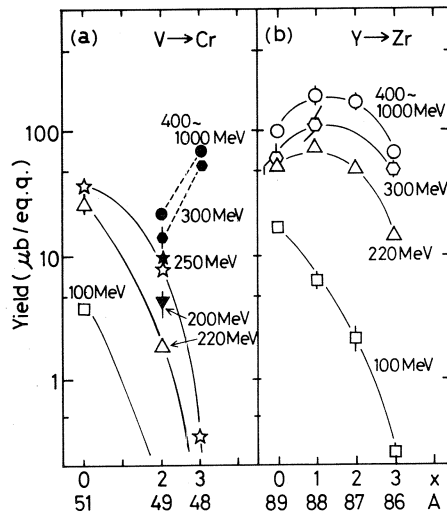
the secondary-proton reactions on ^{133}Cs were calculated and found to happen to reproduce approximately in shape and magnitude the observed yields presented in Figs. 5 and 10 below. The calculation is, however, ambiguous because of several assumptions involved. A direct measurement on the effect is needed before a firm conclusion.

3.3 Mass Yield Curves

The observed yields are plotted against the number (x) of neutrons emitted for several E_0 in Figs. 8, 9 and 10. For $E_0=400$ to 1000 MeV, the averages are taken and shown by circles, to which one standard deviation of the mean is attached.

Fig. 8 Mass yield curves for Cr and Zr isotopes.

- (a) The Cr yields are plotted for $E_0=100$ MeV (square), 200 MeV (reversed triangle), 220 MeV (triangles), 250 MeV (stars), 300 MeV (hexagons) and 400 to 1000 MeV (averaged ones: closed circles) against the number of neutrons emitted [x in $(\gamma, \pi^{-}n)$ reactions; the product masses]. Open symbols are the present work and closed ones are from refs. 3, 6, 7).
- (b) The Zr yields for 100, 220, 300 and 400 to 1000 MeV. The symbols are same for the same E_0 as in (a).



In Fig. 8 for the Cr yields, the reported results by di Napoli *et al.*⁶⁾ and the others are compared by closed symbols with the present results by open symbols, as are in Fig. 2. The mass yield patterns based on the reported results are quite different from ours. It would be surprising that the $(\gamma, \pi^{-}2n)$ reaction is less probable than the $(\gamma, \pi^{-}3n)$ reaction. For barium yields (Fig. 10), those of the high-spin meta-stable isomers (open symbols connected with dotted curves noted as m) and of those plus the low-spin ground state isomers (closed symbols connected with solid curves noted as m+g) are shown separately. Also plotted are the averages of the

$^{133m}\text{I} \rightarrow \text{Xe}$ yields measured at $E_0 = 500$, 700 and 900 MeV. The associated uncertainties to the averages are very large for the 400 and 500 MeV irradiations due to low beam intensities of $(3.6 \text{ to } 5.4) \times 10^7$ equivalent quanta per sec and to low photopeak counts used in the chemical yield evaluation. For this reason, the 400 MeV yields associated with the largest uncertainty are not included in the averages shown in Fig. 10. It is noted that the yield ratios of $(^{133m}\text{Ba} / ^{133m}\text{Xe})$ or $(^{133g}\text{Ba} / ^{133g}\text{Xe})$ from the extrapolated ^{133g}Ba are not inconsistent with the $\sigma(\pi^-) / \sigma(\pi^+) \approx 1.3$ from a compilation by de Almeida *et al.*¹²⁾ This fact is in favor for the conclusion that the contributions from the secondary particle reactions are not appreciable.

The mass yield patterns for high E_0 and the heavy targets studied (^{133}Cs , ^{127}I and ^{89}Y) are bell-shaped, with their maximum yields around $x = 1$ to 3. The curves of the barium isomers for the same E_0 are similar in shape, and are parallel over the entire range of x . The bell-shapes for the heavy targets for the high E_0 studied are very broad and indicate that the excitation energies left in the target nuclei are high enough to evaporate neutrons up to 6 to 7 in number with their emission probabilities comparable to those of the smaller x . The maximum points shift toward the lower multiplicity (x) with decrease of E_0 , as notably indicated by the barium curves in Fig. 10, and with decrease of target mass A_t (compare the widths and shapes of the Zr and Xe curves with those of the Ba curves, for $E_0 \geq 220$ MeV). Note in Fig. 9 that the Xe yields for $E_0 = 250$ MeV are somewhat

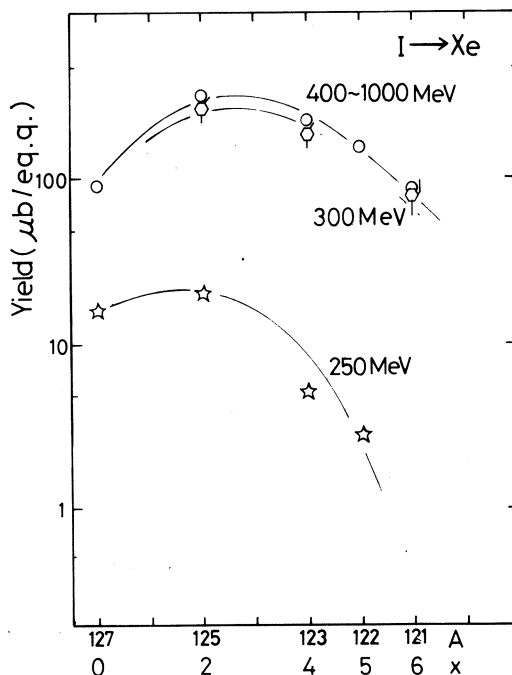


Fig. 9 Mass yield curves for Xe isotopes. The symbols are same for the same E_0 as in Fig. 8. Note that the 250 MeV yields are too low compared to the 300 MeV and 400~1000 MeV yields [see also Figs. 4 and 10].

too small in comparison with the Zr and Ba yields for $E_0 = 220$ MeV shown in Figs. 8 and 10. for the light targets irradiated at low E_0 (the Cr yields for $E_0 = 100 \sim 250$ MeV and Zr yields for $E_0 = 100$ MeV), the mass yield patterns are similar each other, but different from the bell-shapes mentioned above. Their yields decrease simply with increase of the number of neutrons emitted (x), as if the bell-peaks locate at $x < 0$. The shapes of the Ba pattern for $E_0 = 100$ and 220 MeV and of the Xe pattern for 250 MeV are of the intermediate of the two extremes. A theoretical treatment of these features of mass yield patterns would be useful in clarifying the reaction mechanism quantitatively.

3.4 Target Dependence of Reaction Yields

For the photopion reactions, measurements on charged pions were reported to result the cross sections to be dependent on $A_t^{2/3}$ and a surface-production model was proposed in the early fifties^{17,18)}. Later, Walters¹⁹⁾ and McClelland²⁰⁾ have shown that their results on A_t -dependence is about $A_t^{3/4}$ and led to a volume-production model. Theoretical interpretations and statistical treatments of available data for photonuclear reactions at intermediate energies have been published during the seventies^{12, 21, 22)}, and seemed to support the volume-production model with pion absorption in the interior of a nucleus. The transparencies of complex nuclei to pions and nucleons originated in the nucleus^{22, 23)} were taken into consideration in

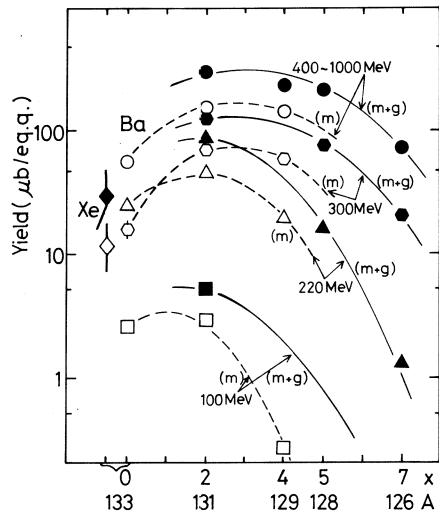


Fig. 10 Mass yield curves for ^{133}Xe and Ba isotopes. The symbols are same for the same E_0 as in Fig. 8. The open symbols are for the high-spin metastable isomers and closed ones for those plus low-spin ground state isomers. The diamonds are the ^{133m}Xe (open) and $^{133m+g}\text{Xe}$ (closed) yields.

the latter model. Theoretical treatments are dependent on nuclear models and parameters included, and a valence nucleon concept based on shell model³⁾ is promising. But, whether the probability of the d -formation is equal or not over the entire nucleons in the nucleus is not known in details.

The present data may be interesting to be examined in terms of the target dependence in these points of view. In Fig. 11, the average yields for $E_0 = 400 \sim 1000$ MeV, which are representative of those caused by photons of energies less than 400 MeV [see § 3. (1)], are plotted against the target mass A_t . The symbols are same for the same neutron numbers emitted (x). A closed triangle in parenthesis is for the ^{130}Ba ($x = 3$) obtained by an interpolation [see Fig. 10]. The broken lines are drawn for eyeguide through $x = 0$ (diamonds), $x = 1$ (closed circles), $x = 2$ (open circles) and $x = 3$ (closed triangles) and the solid lines are the examples of the reference lines for the exponent a in A_t^a . The broken line for $x = 0$ is forced to refer to the line for $a = 0.67$, and the present data are shown to be not inconsistent with the reported values of $a = 0.67 \sim 1.0$ for

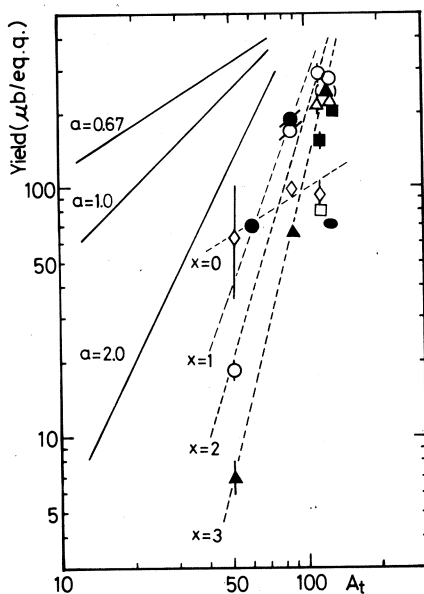


Fig. 11 Target mass dependence of the yields. averaged over those for $E_0 = 400$ to 1000 meV are shown as a function of target mass (A_t). The four broken lines are drawn through the points for $x = 0$ (diamonds), 1 (closed circles), 2 (open circles) and 3 (closed triangles; A parenthesis-sized one is from interpolation in Fig. 10), x being the same as in Fig. 8. The remaining points are for $x = 4$ (open triangles), 5 (closed squares), 6 (open square) and 7 (closed-eggs). The solid lines are for reference of the exponent a in A_t^a .

the (r, π) reactions^{3,21)}. But this result for a is inconclusive for the surface- or volume-production models. For $x = 1, 2$ and 3 , the values of a are indicated to be larger than 2 , and seem to increase with increase of x .

If the yields obtained are assumed as entirely due to the ($r, \pi^{-}xn$) reactions, they might be related to the number of neutrons in the target, N_t , because of the primary process (2) $r + n \rightarrow \Delta \rightarrow p \rightarrow \pi^{-}$ described in the introduction. The same data as in Fig. 11 are plotted by the same symbols against N_t in Fig. 12, where the solid curves are drawn through $x=1, 2$ and 3 . The dotted lines are those extrapolated to $N_t = 0$. The N_t -dependence can be approximated linearly for the intermediate targets studied and not for light and heavy targets. The range of the linearity depends on x , and the slopes of the straight lines for different x , except for $x=0$, appear to be same, but not to be equal to unity.

The implication inferred from the A_t - and N_t -dependences may be interesting in the study of the reaction mechanism. At present, more data accumulations for the large x with high precision are needed before going into a further analysis.

Acknowledgement

The authors are indebted to Drs. M. Yagi and K. Masumoto of the LNS, to Dr. T. Mitsugashira of the Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ., to Drs. T. Tomimasu, Y. Kawada and Y. Hino of the Electro Technical Laboratory, and to Drs. K. Yoshida, T. Miyaji and M. Mutoh of the Institute for Nuclear Study, Univ. of Tokyo for their invaluable cooperations in the accelerator operations and in the radioactivity measurements.

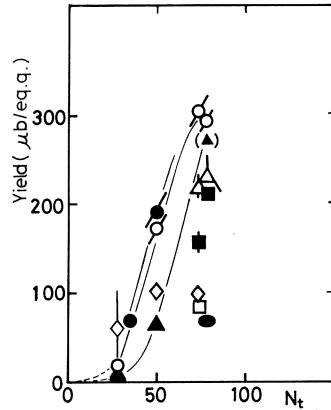


Fig. 12 Target neutron dependence of the yields. The same data as in Fig. 11 are shown as a function of the number of the target neutrons (N_t). The solid lines are drawn through the points for $x=1, 2$ and 3 and the dotted lines are extrapolated to $N_t = 0$. [see Fig. 11 for symbols and text for further details]

References

- 1) S. Homma *et al.*: Phys. Rev. Lett. **45**(1980) 706.
- 2) P. Stoler ed.: *Photopion Nuclear Physics* (Plenum Press, New York and London, 1979).
- 3) G. Nydahl and B. Forkman: Nucl. Phys. **B7** (1968) 97.
- 4) I. Bromqvist *et al.*: Nucl. Phys. **A162** (1971) 193.
- 5) R. A. Meyer and J. P. Hummel: Phys. Rev. **140**(1965) B48.
- 6) V. di Napoli *et al.*: J. Inorg. Nucl. Chem. **40**(1978) 175.
- 7) B. Bülow *et al.*: Z. Phys. **A278**(1976) 89.
- 8) K. Sakamoto *et al.*: Radichim. Acta **37**(1984) 69.
- 9) B. Johnsson *et al.*: Z. Physik **A273** (1975) 97.
- 10) K. Komura: Technical Report of Institute for Nuclear Study, University of Tokyo, INS-TCH-9 (1974).
- 11) C. M. Lederer and V. S. Shireley: *Table of Isotopes, 7th ed.*, (John Wiley and Sons Inc., New York, 1978).
- 12) E. S. de Almeida *et al.*: J. Inorg. Nucl. Chem. **43** (1981) 2589.
- 13) J. L. Matthews *et al.*: Nucl. Phys. **A112** (1968) 654.
- 14) G. Andersson *et al.*: Z. Physik **A272** (1975) 263.
- 15) R. W. Fink and E. O. Wiig: Phys. Rev. **96** (1954) 185.
- 16) K. Sakamoto *et al.*: Int. J. Appl. Radiat. Isot. **36** (1985) 481.
- 17) R. M. Littauer and D. Walker: Phys. Rev. **86** (1952) 838.
- 18) S. T. Butler: Phys. Rev. **87** (1952) 1117.
- 19) J. R. Walters: Phys. Rev. **113** (1959) 1133.
- 20) W. M. McClelland: Phys. Rev. **123** (1961) 1423.
- 21) V. di Napoli *et al.*: Gazz. Chim. Ital. **105** (1975) 317.
- 22) J. B. Martins *et al.*: J. Inorg. Nucl. Chem. **43** (1981) 1115.
- 23) H. G. de Carvalho *et al.*: Lett. Nuovo Cim. **2** (1971) 1139.
- 24) V. di Napoli *et al.*: Lett. Nuovo Cim. **29** (1980) 231.

内標準法による光量子放射化分析—環境 指標物質としての沈積物および土壌にお ける微量多元素の同時定量

核理研

八木益男・榎本和義

In order to examine further effective applications of the new-developed internal standard method for activation analysis, simultaneous determinations of 15 trace elements in sediment and soil samples as index-materials of environmental pollution have been tried by means of photon activation. In these determinations, some major constituent elements in each sample were properly used as effective internal standards. As a result, it was confirmed that accurate and precise determinations of the above 15 elements were achieved easily and favorably.

§ 1. 結 言

産業の急速な発展と社会生活の向上にともない、地域ないし広領域における公害や環境汚染が観測あるいは指摘され始めてから既に久しい。この間に環境科学研究も必然的に多種多様に変化し、このことは同時にまたその観測法や試料分析法にも波及してきた。そして分析対象元素が数元素以下の場合には、より高感度と簡易迅速性が、また多数元素を対象とする場合は同時多元素分析がそこでは強く希求されてきた。それ故、これらの研究手法として前者については原子吸光法を中心に多様な新手法が開発され、後者についてはICP発光分光分析法、放射化分析法などがそれぞれ強力な手法として注目されるにいたった。

一方、公害や環境汚染ではその地域性あるいは特殊性が強く反映されるため、採取試料のマトリックス成分は複雑多岐にわたるといふ問題を含み、これを避けて通ることは許されない。そこで環境科学研究分野では標準物質を使って分析法の信頼性のチェックが広くおこなわれており、また一方においては地域性を強く反映した各種環境標準物質を各国の各研究機関が作製し、それを広く配布することによってデータの信頼性をより一層高めるといふことが鋭意おこなわれてきた。

上記諸分析法のなかでも放射化分析法は試料のいかんを問わず、主成分から微量成分にいたるまでの構成元素に関する大局的な情報を同時にもたらすという、他分析法ではなしえない特色を持っている。さらにまた、これに我々の開発した内標準法¹⁾を適用すれば、地域性を強く反映した試料であっても、そのマトリックス効果はなんら障害にならないという特色と、中性子、荷電粒子あるいは光量子などあらゆる放射化によって多元素絶対濃度同時定量が簡易に達成されるという一大特色を発揮できることになる。

そこで前報^{2,3)}においては、各国各研究機関で作製された多数の環境標準物質のうち、特に国立公害研製NIES CRM-No.2 pond sediment²⁾, IAEA製SL-1 lake sediment²⁾, NBS製SRM-1646 estuarine sediment²⁾, カナダNRCC製marine sediment MESS-1³⁾を試料に選び、上記内標準法による光量子放射化分析法を試み、10数微量元素の高精度同時定量が極めて簡易に達成できることを実証してきた。

今回は引き続き、さらにその適用範囲の拡大をはかるため、NBS製SRM-1645 river sediment およびIAEA製soil-5を試料として、前報と同様10数微量元素の定量を試みた。そこで、ここで得られた結果についてその概略を報告する。

§ 2. 実 験

2.1 試料および試薬

分析試料としてはNBS製SRM-1645 river sedimentおよびIAEA製soil-5が選ばれた。これら試料は105℃で約4時間乾燥し、デシケーター中で冷却保存した。乾燥減量は両者とも1.4%であった。一方、標準添加法による比較標準作成に用いる各分析目的元素標準液は、原子吸光用標準液をそのまま利用した。またそれが入手できなかった元素については、既知濃度酸溶液を調製しそれを用いた。その他の試薬はすべて最純品を用いた。

2.2 照射試料の調製

各乾燥試料約1gを正確に秤量し、テフロン製ビーカーに移したあと、あらかじめ適当な濃度比となるように調製した定量目的元素標準液混合溶液、4M硝酸2mlおよびテトラエチルシリケート2mlを順次添加し、十分にかくはん混合した。この操作によってテトラエチルシリケートは加水分解されてアルコールを遊離しゲル化した。得られたシリカゲルは電子レンジを用いて水分、エタノールおよび硝酸を徐々に蒸発することによって乾燥し、さらに石英皿に移して400℃の電気炉中で2時間加熱し粉末化した。

照射試料は得られた粉末約300mgをとって直径10mmのペレットに加圧成型したのち、高純

度アルミニウム箱で包み、各試料毎にそれぞれ4ケづつ調製した。

一方、未処理試料についても上記と同様にペレットに加圧成型したあと、アルミニウム箱で包み照射試料とした。

2.3 照射および放射能測定

調製された照射用ペレットは石英管に封入し、水冷式照射ホルダー内の2 mm厚白金コンバーターの後方10~15cmに固定し¹⁾、加速エネルギー 30 MeV、平均電流 150 μ A の電子線による制動輻射で3時間づつ照射した。

放射能測定はGe(Li) 検出器を4 k多重波高分析器に接続し、マイクロ・ロボットで試料交換をさせる全自動測定装置⁴⁾を用いておこなった。各照射試料はあらかじめ包装してあったアルミニウム箱を新しい箱に取りかえたあと、測定器の不感時間が10%以下になるよう注意して測定された。

§ 3. 結果と考察

3.1 分析目的元素

光量子放射化分析で比較的感度良く分析できるAs, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Y, ZnおよびZrが分析対象元素として選ばれた。これら元素から生成する放射性核

第1表 Available photonuclear reactions for 15 elements to be determined.

Element	Reaction	Half-life	Principal γ -ray (keV)
As	$^{75}\text{As}(\gamma, n)^{74}\text{As}$	17.78 d	596
Ba	$^{136}\text{Ba}(\gamma, n)^{135\text{m}}\text{Ba}$	28.7 h	268
Ce	$^{140}\text{Ce}(\gamma, n)^{139}\text{Ce}$	137.2 d	166
Co	$^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$	70.8 d	811
Cr	$^{52}\text{Cr}(\gamma, n)^{51}\text{Cr}$	27.70 d	320
Cs	$^{133}\text{Cs}(\gamma, n)^{132}\text{Cs}$	6.47 d	668
Nb	$^{93}\text{Nb}(\gamma, n)^{92\text{m}}\text{Nb}$	10.15 d	935
Ni	$^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$	36.0 h	1378
Pb	$^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}$	52.0 h	279
Rb	$^{85}\text{Rb}(\gamma, n)^{84}\text{Rb}$	32.9 d	882
Sb	$^{123}\text{Sb}(\gamma, n)^{122}\text{Sb}$	2.68 d	564
Sr	$^{88}\text{Sr}(\gamma, n)^{87\text{m}}\text{Sr}$	2.80 h	388
Y	$^{89}\text{Y}(\gamma, n)^{88}\text{Y}$	106.6 d	898, 1836
Zn	$^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$	61.9 h	185
Zr	$^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$	78.4 h	909

種のうち、本実験において利用された核種とそれらの核特性は第1表に示した。

3.2 内標準元素

本実験においては、試料中の主要成分元素のうちNa, Ca, Ti, MnおよびFeの5元素を内標準元素として利用することにした。これら元素から生成する放射性核種のうち、内標準に利用された核種とそれらの核特性は第2表に示した。

第2表 Usable photonuclear reactions for internal standard elements.

Element	Reaction	half-life	Principal γ -ray (keV)
Na	$^{23}\text{Na} (\gamma, n)^{22}\text{Na}$	2.602 y	1275
Mg	$^{25}\text{Mg} (\gamma, p)^{24}\text{Na}$	15.02 h	1369
Ca	$^{44}\text{Ca} (\gamma, p)^{43}\text{K}$	22.3 h	373, 618
Ca	$^{48}\text{Ca} (\gamma, n)^{47}\text{Ca}$	4.536 d	1297
Ti	$^{47}\text{Ti} (\gamma, p)^{46}\text{Sc}$	83.80 d	889, 1121
Ti	$^{48}\text{Ti} (\gamma, p)^{47}\text{Sc}$	3.42 d	159
Ti	$^{49}\text{Ti} (\gamma, p)^{48}\text{Sc}$	43.7 h	984, 1038, 1312
Mn	$^{55}\text{Mn} (\gamma, n)^{54}\text{Mn}$	312 d	835
Fe	$^{57}\text{Fe} (\gamma, p)^{56}\text{Mn}$	2.579 h	847

この表から明らかのように利用した核種の半減期は数時間から数年にわたっている。それ故分析目的元素からの生成核半減期に近い、複数の核種を内標準として有効に利用することにした。すなわち、Srの分析には ^{24}Na , ^{47}Sc および ^{54}Mn が、Ba, Cs, Nb, Ni, Pb, Sb, ZnおよびZrの分析には ^{22}Na , ^{24}Na , ^{43}K , ^{46}Sc , ^{48}Sc および ^{54}Mn が、またAs, Ce, Co, Cr, RbおよびYの分析には ^{22}Na , ^{46}Sc および ^{54}Mn が内標準として用いられた。

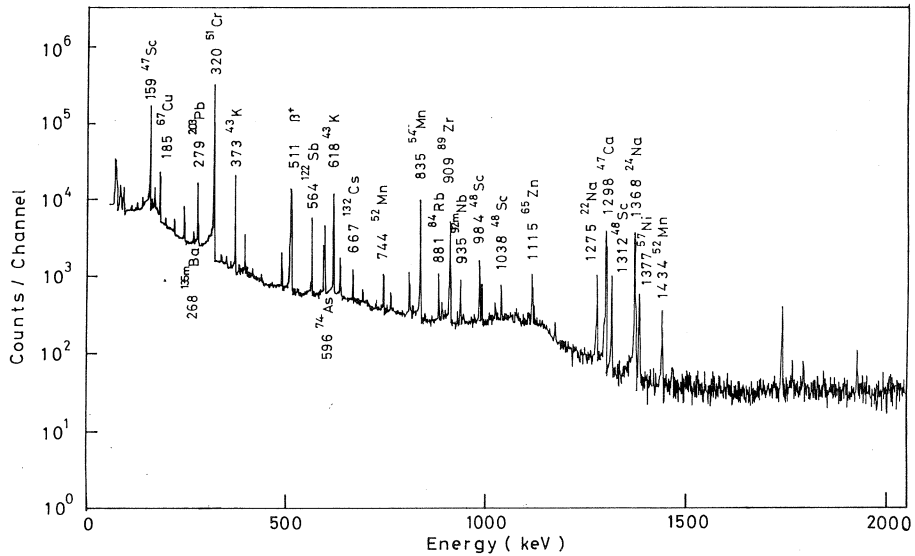
3.3 照射試料のガンマ線スペクトル

照射試料のガンマ線スペクトルは、例としてriver sedimentの4日後に測定されたそれを第1図に示した。

この図では最早や消失しているが、Srの分析のための $^{87\text{m}}\text{Sr}$ は、照射3時間後に得られたガンマ線スペクトルを基礎にして定量された。第1図は第2ラウンドの測定で得られたガンマ線スペクトルであって、ここではBa, Cs, Nb, Ni, Pb, Sb, ZnおよびZrがこれを基礎にして定量された。さらにこれら生成後の減衰をまって第3ラウンドの測定が約1ヶ月後に実施され、そこではAs, Ce, Co, Cr, RbおよびYが定量された。

3.4 ブランク・テスト

本研究における比較標準はシリカゲル中にドーブされペレットに成型されたが、これらの化



第1図 Gamma-ray spectrum of river sediment, obtained 4 days after the end of irradiation.

学操作の過程で定量目的元素のいずれかが混入汚染すると、その元素の定量値は大きな誤差をとまらうことを余儀なくされる。それ故、全化学操作のブランク・テストが各元素の定量に先立ち必要になってくる。

そこで、最終生成物であるシリカゲル中に定量目的元素による何等かの汚染が生じなかったかを、制動輻射照射による放射化で検討した。その結果、全化学操作を通してその様な汚染は一切なかったことが確かめられた。

3.5 妨害反応

放射化分析において注意しなければならない妨害反応は大別すると、(1)定量目的元素からの生成核が、隣接元素の異なった核反応による生成核と同じになってしまう場合、(2)定量目的元素の生成核からのガンマ線が、他元素の生成核のそれと重なり合う場合に分類される。本研究での定量目的元素のうちCrの定量に際しては前者による、またAs, Co, Cs, Nb, ZnおよびPbの定量に際しては後者による妨害が考慮されなければならない。これら定量目的元素とそれぞれの妨害反応は第3表にまとめて示した。

Crを ^{51}Cr で定量する場合は、 $^{56}\text{Fe}(\gamma, \alpha n)$ 反応により ^{51}Cr が生成しそれを妨害する。それ故、あらかじめFeの含有量を定量しておき、この妨害反応による寄与が差引かれねばならない。そこでFeの定量は $^{57}\text{Fe}(\gamma, p)^{56}\text{Fe}$ 反応を利用した通常の放射化分析法でおこない、

第3表 Interferences in the presented photon activation analysis.

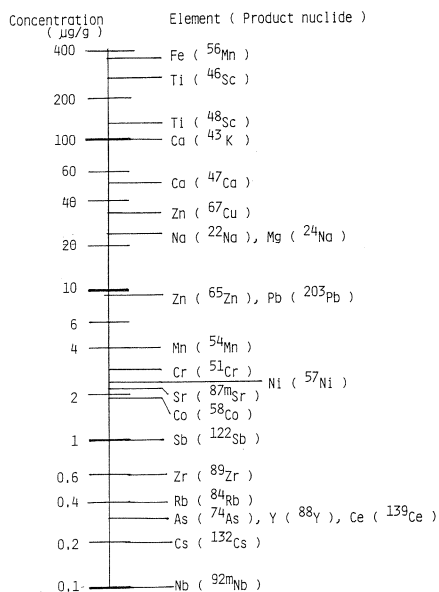
Element to be determined				Interference			
Element	Product	Half-life	γ -ray(keV)	Element	Product	Half-life	γ -ray(keV)
Cr	^{51}Cr	27.70 d	320	Fe	^{51}Cr	27.70 d	320
As	^{74}As	17.78 d	597	Ca	^{43}K	22.3 h	594
Co	^{58}Co	70.8 d	811	Ca	^{47}Ca	4.536d	808
Cs	^{132}Cs	6.47 d	668	I	^{126}I	13.0 d	666
Nb	$^{92\text{m}}\text{Nb}$	10.15 d	935	Fe	^{52}Mn	5.59 d	936
Zn	^{67}Cu	61.9 h	185	Ga	^{67}Ga	78.3 h	185
Pb	^{203}Pb	52.0 h	279	Hg	^{203}Hg	46.8 d	279

上記妨害反応の寄与は以前求めておいた基礎データを利用して補正することにした。

As を ^{74}As の 597 keV ガンマ線で定量する場合は、Ca からの ^{43}K による 594 keV ガンマ線が、また Co を ^{58}Co の 811 keV ガンマ線で定量する場合は、Ca からの ^{47}Ca による 808 keV

ガンマ線が重複し妨害する。しかし、これらの妨害は ^{74}As と ^{58}Co を ^{43}K と ^{47}Ca が減衰してから測定することで排除された。

Cs を ^{132}Cs の 668 keV ガンマ線で定量する場合は、I からの ^{126}I による 666 keV ガンマ線が、Nb を $^{92\text{m}}\text{Nb}$ の 935 keV ガンマ線で定量する場合は Fe からの ^{52}Mn による 936 keV ガンマ線が、また Zn を ^{67}Cu の 185 keV ガンマ線で定量する場合は、Ga からの ^{67}Ga による 185 keV ガンマ線が重複し妨害する。これらはそれぞれの半減期が互に近く、一方の減衰をまって測定するというのではその妨害を排除することができない。しかし、幸なことにこれら妨害核種は複数のガンマ線を高い分岐比で放出しているの、あらかじめ



第2図 Detection limits of 15 elements to be determined, 6 elements used as internal standards and others.

め分岐比の高い2本のガンマ線の強度比を測定しておくことによって、その妨害を補正することが可能となる。そこで前もって¹²⁶Iからの389および666 keVガンマ線比、⁵²Mnからの744および1434 keVガンマ線比、また⁶⁷Gaからの185および300 keVガンマ線比を同様条件で測定しておき、これら核種による妨害を補正することにした。

一方、Pbを²⁰³Pbによる279 keVガンマ線で定量する場合は、Hgからの²⁰³Hgによる279 keVガンマ線が重複し妨害する。しかし、これは両者の半減期がかなり異なっているため、²⁰³Hgを1ヶ月後に測定することで補正することができた。

3.6 定量結果

River sediment および soil-5における15元素の定量結果は第4表および第5表にそれぞれ示した。

一方、本実験における定量元素および内標準元素等の電子線電流値150 μ A, 3時間照射の場合の検出限界($N = 3.0\sqrt{B}$, B :自然計数)は第2図のように示される。

各試料中の濃度が低いか、または検出感度が良くないなどの理由で測定の際、S/N比が悪かった元素としてはBaおよびPbがあげられる。Baは^{135m}Baからの268 keVガンマ線を測定することで定量されたが、ScおよびTiから生成する^{44m}Scのガンマ線が271 keVでその半減期が^{135m}Baのそれより長いため、測定時期を逸するとS/N比が低下することを余儀なくされ

第4表 Concentrations of trace elements in NBS SRM 1645 river sediment (μ g/g).

Element	This Work				Average	Certified
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4		
As	64.9	65.7	68.7	65.9	66.3 \pm 1.7	66*
Ba	420	330	330	470	390 \pm 70	
Ce	21.2	20.9	21.6	22.2	21.5 \pm 0.6	
Co	8.64	9.18	9.13	8.91	8.97 \pm 0.25	10.1 \pm 0.6
Cs	2.81	2.92	2.86	2.81	2.85 \pm 0.05	
Nb	9.8	8.7	8.8	7.9	8.8 \pm 0.8	
Ni	47.7	44.9	45.7	43.0	45.3 \pm 1.9	45.8 \pm 2.9
Pb	697	703	701	701	701 \pm 3	714 \pm 28
Rb	45.4	45.3	44.8	45.8	45.3 \pm 0.4	
Sb	32.6	35.6	34.6	34.8	34.4 \pm 1.3	51*
Sr	875	967	907	928	919 \pm 39	
Y	6.51	6.39	6.64	6.91	6.61 \pm 0.22	
Zn	1640	1736	1718	1721	1704 \pm 43	1720 \pm 170
Zr	36.2	39.5	38.0	37.8	37.9 \pm 1.4	

*: Noncertified value.

第5表 Concentrations of trace elements in IAEA soil-5 ($\mu\text{g/g}$).

element	This work								Average	Certified
	Run-1				Run-2					
As	94	126	100	121	111	98	100	126	110 \pm 13	93.9 \pm 7.3
Sa	540	660	520	600	490	480	410	530	529 \pm 76	562 \pm 53
Ce	51.7	69.4	57.1	65.5	61.2	56.3	55.9	74.4	61.4 \pm 7.7	59.7 \pm 3.0
Co	14.9	19.7	15.2	17.8	14.1	12.5	11.4	16.4	15.3 \pm 2.7	14.8 \pm 0.8
Cr	25.7	45.3	30.4	38.4	36.1	24.3	39.7	35.4	34.4 \pm 7.2	28.9 \pm 2.8
Cs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	12.1	13.6	11.5	14.4	13.3	12.2	14.0	14.6	13.2 \pm 1.2	9*
Ni	7.9	8.3	7.5	9.6	10.5	9.1	8.4	10.2	8.9 \pm 1.1	13*
Pb	128	214	152	189	154	115	124	177	157 \pm 35	129 \pm 26
Rb	121	142	125	148	145	129	136	162	139 \pm 14	138 \pm 7.4
Sb	13.1	15.6	13.8	16.9	14.7	13.6	13.5	17.0	14.8 \pm 1.6	14.3 \pm 2.2
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Y	20.6	26.3	22.1	25.2	23.1	19.7	20.0	27.0	23.0 \pm 2.9	21*
Zn	407	347	353	464	385	464	366	463	406 \pm 51	368 \pm 8.2
Zr	196	238	215	218	230	222	256	232	226 \pm 18	221*

* : Noncertified value.

た。また、Pbは ^{203}Pb からの279 keVガンマ線を測定することで定量されたが、試料にBaが含まれていると、生成 $^{133\text{m}}\text{Ba}$ からの276 keVガンマ線によってSN比が低下することを同様にまた余儀なくされた。したがって、river sedimentのBa、またsoil-5のBaとPbの定量値における再現性の悪さは、それらが強く反映された結果といえよう。

一方、river sediment試料の分析では、前報における各種sediment^{2,3)}と同様、かなり精度の高い定量値がえられた。しかし、今回始めて試みたsoil-5試料の分析においては、各元素の定量値とも再現性が悪く、今後一層の検討が必要とされることが示唆された。

参 考 文 献

- 1) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **83** (1984) 319.
- 2) K. Masumoto and M. Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. (in press).
- 3) 榭本和義, 八木益男 : 核理研研究報告 **18** (1985) 108.
- 4) M. Yagi, K. Masumoto and M. Muto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **98** (1986)

光量子放射化—LEPSによる 生物試料の微量分析

都神経科学総研，教養部*

佐藤武雄・加藤豊明*

§ 1. 緒 言

生物試料の放射化分析は，その基礎および応用の双方に関して，これまでに多数の報告がみられ，原子炉熱中性子による放射化とGe(Li)を主とする検出器系を組み合わせた機器的方法は主成分から微量成分に至るまでの存在度情報を得るのに最も適した方法の一つになっている。たとえば，動物・植物組織などの比較分析においても，この方法は少なくとも30数種の元素の正確な定量法として活用されており¹⁾，現在のところ分析できる元素数と非破壊分析の可能性において，原子吸光法やICPなどの機器分析法を凌いでいると思われる。

他方，放射線検出器にSi(Li)や高純度Ge素子(HpGe)を用い，X線や低エネルギー γ 線を測定対象とするLEPS(Low Energy Photon Spectroscopy)が盛んとなり，熱中性子放射化との組合せで多元素分析に効果を挙げた報告²⁻³⁾，あるいは荷電粒子や^{14, 15)}光量子放射化分析への適用の例¹⁶⁻¹⁹⁾もみられる。光量子放射化分析法による生物試料の分析については，Ge(Li)による γ 線スペクトロメトリーによって種々の生物体標準試料^{20, 21)}，タバコ葉²²⁾などの分析結果が既に報告されており，分析できる元素，感度，信頼度などの一般的特徴は明らかにされている。しかし，この光量子放射化とLEPSを組合せて生物試料を分析した例はこれまでになく，未開拓の分野であった。既報²³⁾では，必要な基礎検討として生物試料中に常時微量に存在するCo, Ni, Cu, Znなどの諸元素を選んで，それぞれ30 MeV制動輻射で放射化しHpGeによるLEPスペクトルを求め，主要なピーク強度より各元素の検出定量の感度を算出した。また，試料調製と測定条件による吸収の影響や，生物体標準試料を用いた感度と分析結果の信頼度についても若干の検討を行った。

既報²³⁾にも示したように，本法では巨大共鳴収領域の γ 線を吸収した核から最も高い収率で起る(γ, n)反応の残留核を利用する。この中性子不足核種のEC壊変の β^+ 壊変に対する割合は原子番号と共に増加するから原子番号が10附近までの軽元素からのX線発生は少ないが，これ以上では顕著なX線の発生を伴ない原理的にはこの領域の全元素の定量が可能となる。生物試料の場合，軽元素がマトリックスとなるのでこの特長は大変好都合である。また，HpGe

によるLEPSのエネルギー領域は高エネルギー γ 線に起因するバックグラウンドの影響は少なく、S/N比の高い測定条件が得られる点も有利である。

本研究では、ヒトの腎臓組織の他数種の生物試料を選び30MeV制動輻射による放射化とHpGeによるLEPSでCd, Pb, Cuなどの定量に好結果を得たので報告する。

§ 2. 実 験

試料の調製および制動輻射による照射は、これまで光量子放射化分析で行なってきたように乾燥粉末試料を加圧成型して直径10mmのペレットとして供試し、東北大学LINACで加速した30MeV電子ビームを厚さ2mmの白金コンバーターで制動輻射 γ 線に変換し、線束内に設置した水冷式試料ホルダーの中で2～3時間照射した。線束強度は試料の照射位置で約 10^6 R min^{-1} である。

生物試料はNBSのSRMs, Orchard Leaves, Bovine Liver, Spinach, Tomato Leaves およびIAEAのSRM H-8 Horse Kidneyの他にラット, マウスの肝臓組織を使用した。ヒトの腎臓組織は東京都監察医務院および慶応大学医学部より放射線医学研究所・湯川雅枝氏を通じて提供をうけたものである。これらはすべて200mgのペレットにした。比較試料は定量目的元素の酸化物の一定量をセルローズ粉末と均一に混和し, その200mg(各元素について $100\sim 200\ \mu\text{g g}^{-1}$)を同様に10mm ϕ のペレットとして用いた。これらのペレットを同時に照射する場合, 線束強度の差異は金箔をモニターとして添附し(γ, n)反応で生成する ^{196}Au の356keV γ 線ピークの面積計数率で補正した。照射後, 短半減期の ^{15}O , ^{11}C などが減衰すればペレットのまま測定できる。

HpGeはCanberra社の有効体積 $100\text{mm}^2 \times 10\text{mm}$ のものを同社Series 30波高分析器につないで用いた。エネルギー分解能は ^{55}Fe の5.9keV $\text{MnK}_{\alpha}\text{X}$ 線で半値幅170eV(2.9%), ^{57}Co の122keV γ 線では483eV(0.4%)である。比較のために, Canberra社Ge(Li)検出器7229-7600-1721型と同社8100型波高分析器による γ 線スペクトルの測定も併せて行った。

§ 3. 結果および考察

生物体中の微量元素の存在度レベルは試料による特異性が著しく, 本法の感度内で正確に定量できる元素も試料によって異なる。本実験に供した試料でもこの傾向は顕著に現われ, LEPSスペクトルに一般に検出されるピークはCu, Brの核種によるものであり, 他にRb, Ba,

第1表 Nuclear data for the products used for quantitations.

Nuclear reaction	Product half-life	Decay mode	Principal LEP, keV	Competing reaction	Spectral overlap, keV
$^{63}\text{Cu}(\gamma, 2n)^{61}\text{Cu}$	3.41 h	EC, β^+	Ni- $K_{\alpha 1}$, 7.48 γ -ray, 67.2	$^{64}\text{Zn}(\gamma, p2n)^{61}\text{Cu}$	Co- $K_{\beta 1}'$, 7:69
$^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$	12.70 h	EC, β^+ , β^-	Ni- $K_{\alpha 1}$, 7.48	$^{66}\text{Zn}(\gamma, pn)^{64}\text{Cu}$	Co- $K_{\beta 1}'$, 7.69
$^{79}\text{Br}(\gamma, 2n)^{77}\text{Br}$	57.0 h	EC, β^+	Se- $K_{\alpha 1}$, 11.2	$^{78}\text{K}(\gamma, p)^{77}\text{Br}$	Ag- $K_{\beta 1}'$, 11.7
$^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80\text{m}}\text{Br}$	4.42 h	IT	Br- $K_{\alpha 1}$, 11.9 γ -ray, 37.2	$^{82}\text{Kr}(\gamma, pn)^{80\text{m}}\text{Br}$	Se- $K_{\beta 1}'$, 12.5
$^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80}\text{Br}$	17.6min	EC, β^+ , β^-	Se- $K_{\alpha 1}$, 11.2	$^{82}\text{Kr}(\gamma, pn)^{80}\text{Br}$	As- $K_{\beta 1}'$, 11.7
$^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$	78.4 h	EC, β^+	Y- $K_{\alpha 1}$, 15.0	$^{94}\text{Mo}(\gamma, \alpha n)^{89}\text{Zr}$	Rb- $K_{\beta 1}'$, 15.0
$^{108}\text{Cd}(\gamma, n)^{107}\text{Cd}$	6.5 h	EC, β^+	Ag- $K_{\alpha 1}$, 22.2	None	Rh- $K_{\beta 1}'$, 22.7
$^{111}\text{Cd}(\gamma, \gamma')^{111\text{m}}\text{Cd}$ $^{112}\text{Cd}(\gamma, n)^{111\text{m}}\text{Cd}$	} 48.6min	IT	Cd- $K_{\alpha 1}$, 23.2	$^{113}\text{In}(\gamma, pn)^{111\text{m}}\text{Cd}$	Pd- $K_{\beta 1}'$, 23.8
$^{116}\text{Cd}(\gamma, n)^{115\text{m}}\text{Cd}$				44.8 d	β^- , IT($^{115\text{m}}\text{In}$)
$^{116}\text{Cd}(\gamma, n)^{115}\text{Cd}$	53.4 h	β^- , IT($^{115\text{m}}\text{In}$)	In- $K_{\alpha 1}$, 24.2	$^{119}\text{Sn}(\gamma, \alpha)^{115}\text{Cd}$	Ag- $K_{\beta 1}'$, 24.9
$^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}$	52.1 h	EC	Tl- $K_{\alpha 1}$, 72.9 Tl- $K_{\alpha 2}$, 70.8	None None	Pb- $K_{\alpha 2}'$, 72.8 Hg- $K_{\alpha 1}'$, 70.8

Sr などの核種も検出された。ヒトの腎臓組織では Zr, Cd, Pb などの重金属核種も定量に利用できた。本実験で定量に用いた核種の主要な核データを第1表に掲げた。照射直後の生物質試料では ^{11}C ($T_{1/2} = 20.38$ min) の放射能レベルが高いから2時間程度の冷却を要する。したがって、 ^{62}Cu (9.73 min), ^{78}Br (6.46 min), $^{89\text{m}}\text{Zr}$ (4.18 min) などの短寿命核種は測定していない。本実験では、 ^{64}Cu の 7.48 keV Ni- K_{α} X線, $^{80\text{m}}\text{Br}$ の 37.2 keV γ 線, ^{89}Zr の 15.0 keV Y- $K_{\alpha 1}$ X線, ^{203}Pb の 72.9 keV Tl- $K_{\alpha 1}$ X線が利用でき、Cd の定量には ^{107}Cd の 22.2 keV Ag- $K_{\alpha 1}$, $^{111\text{m}}\text{Cd}$ の 23.2 keV Cd- $K_{\alpha 1}$ あるいは ^{115}Cd の 24.2 keV In- $K_{\alpha 1}$ X線が利用できた。妨害となり得る競合反応ならびに定量に用いるピークと重なり合う可能性のあるピークは第1表のとおりである。競合反応については目的元素と妨害元素の相対的存在度と、(γ, n) 反応に対する (γ, pn), (γ, α), ($\gamma, \alpha n$) 反応などの相対収率を考慮すると妨害量は無視できる。たとえば、 $^{116}\text{Cd}(\gamma, n)^{115}\text{Cd}$ と $^{119}\text{Sn}(\gamma, \alpha)^{115}\text{Cd}$ 反応で等しい量の

第2表 Contents of Cu and Br in several biological materials determined by photon activation analysis with LEPS.*

Material	Cu, $\mu\text{g g}^{-1}$	Br, $\mu\text{g g}^{-1}$
Bovine Liver	202 (189 \pm 21)	11.2 (8.7 \pm 7.2)
Horse Kidney	19.7 (32.3 \pm 2.7)	98.3 (108 \pm 20)
Rat Liver	22.6	27.1
Mouse Liver	21.6	16.1
Orchard Leaves	13.0 (11.7 \pm 1.4)	8.6 (9.3 \pm 1.2)
Spinach	11.4 (11.5 \pm 1.4)	53.5 (46.8 \pm 1.5)
Tomato Leaves	—	22.5 (22.7 \pm 2.3)

* Values in parentheses are the reference values.

^{115}Cd を生じるSn/Cd比は 4.5×10^3 であり、また、 $^{90}\text{Zr}(r, n)^{89}\text{Zr}$ と $^{94}\text{Mo}(r, rn)^{89}\text{Zr}$ 反応で等量の ^{89}Zr を生じるMo/Zr比は 2.3×10^5 などであって²⁴⁾妨害を考慮する必要はない。また、 K_α X線に対する K_β X線の相対強度²⁵⁾より、ピークの重なりに起因する妨害も無視できる程度である。第2表にCuとBrの分析値を示した。Horse Kidney中のCuはIAEAのreference valueよりもやや低いがBr値は良い一致を示し、NBS試料のCuおよびBrの結果はGladneyの編集値¹⁾と良く一致している。

つぎに、CdOを含むセルローズペレットを30MeV制動輻射で2時間照射した後のLEPSスペクトルから定量感度を検討し、第3表に示したとおりの結果を得た。検出下限は所定の冷却な

第3表 Detectability of the cadmium nuclides by LEPS.

Decay time, h	Counting time, s	X-ray detected, keV	Detection limit, μg
4	2000	^{107}Cd Ag- K_α , 22.2	0.67
		^{111}Cd Cd- K_α , 23.2	4.6
		^{115}Cd In- K_α , 24.2	2.1
8	10000	^{107}Cd Ag- K_α , 22.2	0.37
		^{115}Cd In- K_α , 24.2	0.51
50	10000	^{115}Cd In- K_α , 24.2	0.22

らびに測定時間において、ピーク位置のバックグランド強度の計数に伴う統計誤差の3倍(3 σ , 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。短かい冷却時間で¹⁰⁷Cdまたは^{111m}Cd, 長い冷却時間では¹¹⁵Cd(^{115m}In)のピークを用いることができる。この程度の感度ではOrchard Leavesなどの植物質試料のスペクトルにはCd核種は検出されない。しかし、動物の臓器には一般に感度以上に濃縮されているものが多く、本法で非破壊的に分析できる。

第4表 Cadmium contents of the IAEA Horse Kidney. *

Method	Nuclide detected	Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$
IPAA(HpGe)	¹⁰⁷ Cd 22.2 keV Ag-K α X-ray	183 \pm 5
IPAA(HpGe)	^{111m} Cd 23.2 keV Cd-K α X-ray	196 \pm 13
IPAA(HpGe)	¹¹⁵ Cd 24.2 keV In-K α X-ray	190 \pm 8
IPAA(Ge(Li))	¹¹⁵ Cd 530 keV γ -ray	175 \pm 8
INAA(Ge(Li))	¹¹⁵ Cd(^{115m} In) 336 keV γ -ray	185

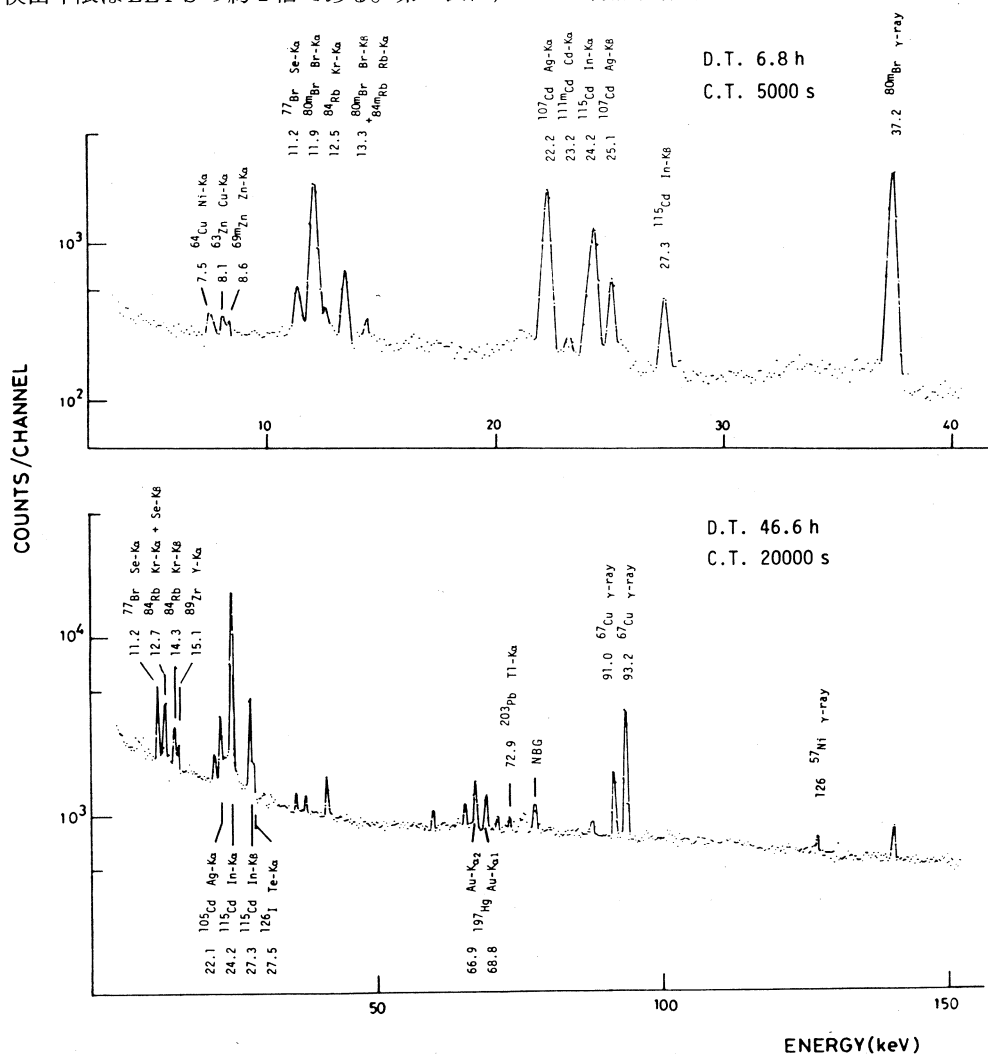
* IAEA reference value : (189 \pm 23) $\mu\text{g g}^{-1}$

第5表 Abundances of several elements in human kidney.

Age	Sex	Abundance, $\mu\text{g g}^{-1}$ (dry basis)			
		Br	Zr	Cd	Pb
149 d	Male	40.2	0.3	ND	0.8
8 m	Male	40.3	ND	3.6	2.0
13 y	Female	27.4	ND	81	1.4
20 y	Female	42.4	1.8	112	2.1
41 y	Female	157	1.3	175	2.1
45 y	Female	35.7	3.1	163	2.9
71 y	Female	34.6	ND	286	2.6
Compilation values for adults ²⁸⁾ *		330(a) 6.7(f)	0.015-2.7(f)	1300-5100(a) 12.0-33.1(f)	36-140(a) 3.62-18(d) 0.27-1.27(f)

* a : ash basis, d : dry basis, f : fresh basis.

まず、Horse Kidney によって定量結果の信頼度を検討した。この試料は、IAEAのreference value は $(189 \pm 23) \mu\text{g g}^{-1}$ であり、別に原子吸光法で $(180 \pm 10) \mu\text{g g}^{-1}$ と求められている。また、原子炉熱中性子による放射化分析では $^{114}\text{Cd}(n, \gamma)^{115}\text{Cd}$ 反応の ^{115}Cd ($^{115\text{m}}\text{In}$ 336 keV γ 線) を測って $185 \mu\text{g g}^{-1}$ を得ている試料である。本法による定量結果は第4表のとおりである。3回の分析値は ^{107}Cd 、 $^{111\text{m}}\text{Cd}$ および ^{115}Cd のピークを使って、いずれも精度、reference value との一致度とも良好であった。同じ試料で、Ge(Li)による γ 線スペクトロメトリーでは ^{115}Cd の530 keV γ 線 を測って $(175 \pm 8) \mu\text{g g}^{-1}$ が得られ、一致度は良いが検出下限はLEPSの約2倍である。第5表に、ヒトの腎臓組織中の微量成分として検出され



第1図 Typical low-energy photon spectra taken with a HpGe detector after a 2-h irradiation of human kidney.

た Br, Zr, Cd および Pb の分析値を掲げた。また, LEP スペクトルの例を第 1 図に示した。Pb と Zr は, 熱中性子放射化分析法が適用し難い元素である。一般に, ヒトの肝臓や腎臓中の Cd は幼児には検出されないが, 年齢と共に蓄積されるといわれているが, 本結果にもその傾向は顕著に現われている。生物体中の Zr の存在度データはこれまで非常に少ないが, 本検体では $1 \sim 3 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。Schroeder ら^{26, 27)} は種々の生物試料中の Zr を吸光光度定量しているが, そのデータはたとえばヒトの臓器組織の湿重量当り $0.76 \sim 18.7 \mu\text{g g}^{-1}$ と異常に高い。Zr の生物学的役割については, これまで特に定説はないが, 解釈の基本となる存在度データに関しては正確を期する必要がある。動物組織では前記の定義による Zr の検出下限は $0.13 \mu\text{g}$ であった。比較のために, Iyengar ら²⁸⁾ が収集した成人腎臓組織中の諸元素存在度を第 5 表に記した。灰分重量あるいは湿重量当りの値とは直接の比較はできないが, 含水分量を考慮すると存在度レベルとしては妥当な結果を得たと思われる。Pb は検出下限が $0.3 \mu\text{g}$ であるが, 腎臓組織で $3 \sim 18 \mu\text{g g}^{-1}$ (d), 肝臓組織で $5 \sim 12 \mu\text{g g}^{-1}$ (d) などの文献値²⁸⁾ からみて本法は動物組織中の Pb の分析に有効に利用できよう。

以上のように, 本法は生物試料に含まれる Cd や Pb のような環境科学的に重要な重金属を含む微量元素の分析に, Ge(Li) による γ 線スペクトロメトリーの不足を補う方法として, あるいはデータの信頼度を比較検討するのに活用できるものである。また, 本法は生物体中の Hg, Zn, Ni, As, I などの定量にも利用できるので, 今後, 研究を継続したい。

本研究にあたり, 御協力を賜った東北大学原子核理学研究施設・八木益男助教授, 榎本和義助手, 同施設マシングループの皆様, ならびに東北大学教養部・鈴木昴子助手に厚く御礼申し上げる。また, ヒトの腎臓試料を提供して下さった放射線医学研究所・湯川雅枝氏に深く謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) E. S. Gladney : Anal. Chim. Acta **118**(1980)385.
- 2) J. Hertogen and R. Gijbels : Anal. Chim. Acta **56**(1971)61.
- 3) M. Mantel and S. Amiel : Anal. Chem. **44**(1972)548.
- 4) R. D. Giauque, F. S. Goulding, J. M. Jaklevic and R. H. Pehl : Anal. Chem. **45**(1973)671.

- 5) M. Mantel and S. Amiel : Anal. Chem. **45**(1973)2393.
- 6) M. H. Friedman, E. Miller and J. T. Tanner : Anal. Chem. **46**(1974)236.
- 7) N. Lavi : Anal. Chim. Acta **74**(1975)269.
- 8) P. Voldet and W. Haerdi : Anal. Chim. Acta **87**(1976)227.
- 9) P. A. Baedeker, J. J. Rowe and E. Steiness : J. Radioanal. Chem. **40**(1977)115.
- 10) S. Amiel, M. Mantel and Z. B. Alfassi : J. Radioanal. Chem. **37**(1977)189.
- 11) T. Nakanishi and B. Sansoni : J. Radioanal. Chem. **37**(1977)945.
- 12) P. Voldet and W. Haerdi : Anal. Chim. Acta **97**(1978)185.
- 13) M. Mantel, Z. B. Alfassi and S. Amiel : Anal. Chem. **50**(1978)441.
- 14) V. Krivan : Anal. Chem. **47**(1975)469.
- 15) J. R. McGinley and E. A. Schweikert : Anal. Chem. **48**(1976)429.
- 16) H. -P. Weise and Chr. Segebade : J. Radioanal. Chem. **37**(1977)195.
- 17) Chr. Segebade and H. -P. Weise : J. Radioanal. Chem. **45**(1978)209.
- 18) H. -P. Weise and Chr. Segebade : J. Radioanal. Chem. **49**(1979)95.
- 19) Chr. Segebade, H. -U. Fusban and H. -P. Weise : J. Radioanal. Chem. **59**(1980)399.
- 20) A. Chattopadhyay and R. E. Jervis : Anal. Chem. **46**(1974)1630.
- 21) T. Kato, N. Sato and N. Suzuki : Anal. Chim. Acta **81**(1976)337.
- 22) N. Sato, T. Kato and N. Suzuki : J. Radioanal. Chem. **36**(1977)221.
- 23) 佐藤武雄, 加藤豊明 : 核理研研究報告 **18**(1985)98.
- 24) T. Kato, K. Nagase and H. Yokobayashi : Anal. Sci. **1**(1985)307.
- 25) C. M. Lederer and V. S. Shirley : *Table of Isotopes*, 7th ed. (J. Wiley & Sons, New York, 1978).
- 26) H. A. Schroeder and J. J. Balassa : J. chron. Dis. **19**(1966)573.
- 27) H. A. Schroeder, M. Mitchener and A. P. Nason : J. Nutrition **100**(1970)59.
- 28) G. V. Iyengar, W. E. Kollmer and H. J. M. Bowen : *The Elemental Composition of Human Tissues and Body Fluids* (Verlag Chemie, Weinheim, West Germany, 1978).

Photon — activation Analysis of GSJ Standard Rocks

Takeyoshi Yoshida and Ken-ichiro Aoki

*Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Faculty
of Science, Tohoku University, Aobayama, Sendai 980, Japan*

§1. Introduction

In view of the increasing interest in trace element material balances in the geological sciences, much effort has gone into the measurement of concentrations of many elements in geological materials. The Geological Survey of Japan has issued a series of geochemical rock samples as reference materials. JG-1 was prepared in 1967 and JB-1 in 1968. Recently, seven more GSJ rock samples, JA-1, JB-2, JB-3, JGb-1, JR-1, JR-2 and JP-1 were produced and a tentative report of major and some trace element concentrations was reported^{1,2)}. A description of these GSJ rock reference samples is given in Table I. They span a very wide range of composition among igneous rocks, thereby posing a challenge for simultaneous instrumental analysis.

Activation analysis is now frequently used as a powerful tool for the simultaneous

Table I. A list of nine GSJ rock reference samples.

JR-1	Rhyolite.	Wada-Toge obsidian, northern part of Wada-Toge, Chiisagata-Gun, Nagano Prefecture, Japan.
JR-2	Rhyolite.	Wada-Toge obsidian, southern part of Wada-Toge, Suwa, Nagano Prefecture, Japan.
JG-1	Granodiorite.	Sori, Azuma, Seta-Gun, Gumma Prefecture, Japan.
JA-1	Andesite.	Hakone Volcano (somma), Manazuru, Ashigarashimo-Gun, Kanagawa Prefecture, Japan.
JB-1	Alkali basalt.	Myokanji-Toge, Sasebo, Nagasaki Prefecture, Japan.
JB-2	Tholeiitic basalt.	O-shima Volcano, northern rim of the central pit of the Mihara crater, O-shima, Japan.
JB-3	High alumina basalt.	Fuji Volcano (Aokigahara lava flow), Narusawa, Minamitsuru-Gun, Yamanashi Prefecture, Japan.
JGb-1	Gabbro.	Utsushigatake, Mt. Utsushigatake, Abukuma, Fukushima Prefecture, Japan.
JP-1	Peridotite.	Horoman, Samani-Gun, Hokkaido, Japan.

determination of a number of trace elements non-destructively. Photon activation shares with thermal neutron activation the advantages of homogeneous activation, but produces an entirely different range of nuclides by (γ, n) and (γ, p) photonuclear processes. Products induced by these processes have, in some cases, more convenient half-lives or gamma-ray energies than those produced by (n, γ) reactions. Of the elements determinable by photon activation analysis, Nb, Y and Zr are rarely determined by thermal-neutron activation analysis because of adverse nuclear properties^{3,4)}. Because of its multi-element capability and reasonable sensitivity and reliability, photon-activation analysis has been used successfully to analyze a broad range of geological materials, usually as a complement to other analytical methods.

The purposes of the present paper are two-fold. One is to present photon-activation analyses for nine GSJ standard rocks together with four USGS standard rocks. The second is to discuss some geochemical implications of the data.

§ 2. Experimental

An instrumental photon activation analysis with a γ -ray spectrometer automated by a micro-robot^{5,6)} has been used to determine thirteen trace elements: Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Y, Zn, and Zr in standard rocks. 300 mg of rock materials were packed in small pieces of aluminium foil (27-28mg); then they were compacted into disks 10 mm in diameter and 2-3 mm thick. The calibration standards were multi-element standards, MSTD and ST-2^{7,8)}. The analytical samples and the calibration standards were stacked in a silica tube for simultaneous irradiation.

A linear electron accelerator at Tohoku University was the bremsstrahlung source. The irradiation was performed with a 150 mA beam of 30 MeV electrons over a period of 3 hrs. The gamma rays were measured at the Cyclotron and Radioisotope Center of Tohoku University using an automatic γ -ray spectrometer system. It consists of a sample changer operated by a micro-robot, a desk top computer with input/output devices, a hyperpure germanium detector with auxiliary electronics,

and a multichannel analyzer. The details of the counting and data treatments for quantifications are the same as those described in other papers^{6,7)}.

§ 3. Results

Thirteen trace elements in nine GSJ and four USGS rock reference samples were analyzed using the routine procedures. The results are presented in Table II together with the "recommended value" reported for GSJ and USGS standards^{1,2,4,9,10,11,12)}. Major elements also have been analyzed for the GSJ rock samples by conventional wet chemical methods, and flame photometry for sodium and potassium. These results and the "recommended value" for the four USGS standards from the references above are given in Table III.

Table II. Analytical results of thirteen trace elements in standard rocks, ppm.

	JR-1	JR-2	JG-1	G-2	GSP-1	JA-1	AGV-1	JB-1	JB-2	JB-3	ECR-1	JGb-1	JP-1
n	4	3	11	3	3	5	3	11	5	3	3	3	4
Ba	-	-	508	1987	1370	369	1182	444	277	275	908	205	-
Literature	40 ¹	-	462 ¹	1900 ³	1300 ³	307 ¹	1200 ³	490 ¹	208 ¹	-	680 ³	-	-
Ce	45.4	31.7	46.5	167	443	10.6	65.5	60.5	4.7	18.8	44.3	7.0	-
Literature	55 ¹	-	43 ¹	150 ³	394 ³	22.4 ¹	63 ³	67 ¹	6.6 ¹	-	53.9 ³	-	-
Co	0.9	0.5	3.2	4.2	7.1	10.8	15.6	37.9	39.0	36.2	37.3	61.3	107
Literature	0.6 ¹	0.4 ¹	4 ¹	5.5 ³	6.4 ³	12 ¹	14.1 ³	38.4 ¹	40 ¹	37 ¹	38 ³	62 ¹	116 ¹
Cr	3.0	4.9	52.1	9.1	17.4	7.4	8.6	407	27.6	52.0	20.7	47.5	2830
Literature	2 ¹	-	53 ¹	7 ¹	12.5 ³	6 ¹	12.2 ³	405 ¹	28 ¹	-	17.6 ³	-	-
Cs	20.5	25.7	10.4	1.51	1.25	0.45	1.02	1.11	0.53	0.56	0.73	0.21	-
Literature	21.6 ¹	27.2 ¹	10 ¹	1.4 ³	1.0 ³	0.67 ¹	1.4 ³	1 ¹	0.9 ¹	1.26 ¹	0.95 ³	0.27 ¹	-
Nb	17.2	20.5	12.4	13.8	28.8	1.6	14.9	38.8	0.93	2.4	13.0	2.7	-
Literature	16.5 ³	20.6 ³	15 ¹	13.7 ⁴	29 ³	1.9 ³	15 ³	39.7 ⁴	0.8 ³	1.8 ³	13.5 ³	2.8 ³	-
Ni	0.9	1.2	6.4	4.6	6.3	2.5	15.3	144	10.4	35.9	7.2	23.7	2401
Literature	0.6 ¹	0.8 ¹	6.0 ¹	4 ³	9 ³	1.9 ¹	15 ³	139 ¹	14.6 ¹	38.5 ¹	10 ³	25.7 ¹	2850 ¹
Rb	270	328	183	175	261	10.3	70.1	40.0	6.4	13.0	45.9	4.4	-
Literature	254 ¹	297 ¹	181 ¹	168 ³	254 ³	11.8 ¹	67 ³	41.2 ¹	6.2 ¹	13 ¹	46.6 ³	4 ¹	-
Sc	4.6	3.7	6.2	4.5	8.0	23.8	14.1	25.7	45.9	29.7	32.4	30.7	-
Literature	-	-	6.5 ¹	3.7 ³	7.1 ³	28.4 ¹	13.4 ³	27 ¹	50.4 ¹	-	33 ³	-	-
Sr	29.2	8.1	189	482	232	268	656	439	178	385	325	305	-
Literature	30 ¹	8 ¹	184 ¹	479 ³	233 ³	266 ¹	657 ³	435 ¹	173 ¹	395 ¹	330 ¹	321 ¹	-
Y	44.6	50.7	30.7	10.2	27.3	29.9	19.9	23.6	24.1	26.2	35.1	9.0	-
Literature	39.7 ³	47.4 ³	30.8 ¹	10.2 ⁴	30.4 ³	26.7 ³	21.3 ²	21.9 ⁴	22.1 ³	25.4 ³	37.1 ³	9.2 ³	-
Zn	36	28	45	78	94	93	90	92	112	108	109	100	-
Literature	28.8 ¹	27.3 ¹	41 ¹	85 ³	98 ³	88.3 ¹	84 ²	84 ¹	106 ¹	103 ¹	120 ³	103 ¹	33.2 ¹
Zr	96.5	91.3	118	336	581	80.0	219	132	45.6	88.8	169	26.7	8.2
Literature	101 ¹	-	111 ¹	300 ³	500 ³	90 ¹	230 ³	153 ¹	50 ¹	-	185 ³	-	-

¹ Ando et al.²⁾, ² Flanagan³⁾, ³ Abbey¹¹⁾, ⁴ Kato and Masumoto⁴⁾ and ⁵ Kato¹²⁾.

n : number of analysis

- : not determined

Table III. Major element compositions of standard rocks, wt. %.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	JR-1	JR-2	JG-1	G-2	GSP-1	JA-1	AGV-1	JB-1	JB-2	JB-3	BCR-1	JGb-1	JP-1
SiO ₂	75.17	75.40	72.11	69.11	67.38	63.79	59.00	51.88	53.19	51.00	54.50	43.65	42.39
TiO ₂	0.11	0.07	0.25	0.50	0.66	0.89	1.04	1.34	1.27	1.50	2.20	1.70	<0.01
Al ₂ O ₃	12.95	13.13	14.07	15.40	15.25	14.97	17.25	14.37	14.52	16.91	13.61	17.45	0.62
Fe ₂ O ₃	0.23	0.18	0.37	1.08	1.77	2.58	4.51	2.26	3.19	3.38	3.68	4.92	1.97
FeO	0.61	0.59	1.81	1.45	2.31	4.01	2.05	6.21	10.08	7.84	8.80	9.54	5.73
MnO	0.10	0.11	0.08	0.034	0.042	0.16	0.097	0.17	0.21	0.18	0.18	0.19	0.12
MgO	0.12	0.04	0.74	0.76	0.96	1.59	1.53	7.70	4.72	5.30	3.46	7.95	44.72
CaO	0.61	0.45	2.18	1.94	2.02	5.69	4.90	9.11	9.87	9.84	6.92	11.73	0.56
Na ₂ O	4.02	4.02	3.43	4.07	2.80	3.88	4.26	2.75	2.06	2.76	3.27	1.23	0.021
K ₂ O	4.45	4.52	3.94	4.51	5.53	0.76	2.89	1.41	0.44	0.76	1.70	0.25	0.003
H ₂ O+	1.25	0.98	0.73	0.55	0.57	1.15	0.81	1.18	0.42	0.17	0.77	1.16	2.68
H ₂ O-	0.14	0.39	0.06	0.11	0.12	0.27	0.16	0.89	0.02	0.09	0.80	0.20	0.40
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.08	0.14	0.28	0.15	0.49	0.23	0.09	0.22	0.36	0.04	0.00
Total	99.78	99.89	99.86	99.65	99.69	99.89	98.99	99.50	100.08	99.95	100.25	100.01	99.21
Analyst	Aoki	Aoki	Aoki	Lit.	Lit.	Aoki	Lit.	Aoki	Aoki	Lit.	Lit.	Aoki	Lit.

Lit.: Literature data from Flanagan⁹⁾.

§4. Precision and accuracy

Reproducibility is expressed in terms of relative single standard deviations (Table IV) and is primarily a function of counting statistics which vary by element and concentration. Accuracy is examined by comparing the present results with the recommended values. As shown in Table II, when the results from the replicate analyses for the standard rock samples were averaged and compared to the reported data, the results agree within our analytical uncertainties in most cases.

In order to illustrate the precision and accuracy of data, diagrams showing the difference between the "recommended values" and the present results, and relative deviation vs ppm for each sample have been plotted in Fig. 1. Precision and accuracy are exceptional for Sr (1 to 5% for concentrations >50ppm). They are generally better than $\pm 5\%$ (1σ) for concentrations >10ppm for Nb, Ni, and Y, and comparably good for Co, Cr, Rb, and Zr at concentrations >25 to 40ppm, depending on the element. Ce and Sc analyses are slightly less good, at $\pm 3 - 15\%$ for concentrations >5 and 10ppm, respectively. Somewhat large deviations (± 10 to 30%) were obtained for Ba, Cs and Zn, although Ba and Cs analyses were better than $\pm 10\%$ at concentrations >1000 and 5ppm, respectively. It is important that

Table IV. Relative deviations of the results of photon-activation analysis.

	JR-1	JR-2	JG-1	G-2	GSP-1	JA-1	AGV-1	JB-1	JB-2	JB-3	BCR-1	JGb-1	JP-1
n	4	3	11	3	3	5	3	11	5	3	3	3	4
%													
Ba	-	-	13	8.2	7.4	22	8.0	21	44	44	1.8	59	-
Ce	15.0	3.0	12.0	18.0	16.0	7.6	8.4	2.8	21.3	2.4	11.7	3.0	-
Co	48.9	92.0	20.6	26.2	9.3	5.1	10.3	3.3	5.4	6.6	4.0	1.2	2.2
Cr	45.3	21.6	25.1	32.6	19.7	28.1	39.3	2.1	5.4	8.4	33.6	18.7	1.5
Cs	4.7	8.2	11.9	22.5	15.2	26.7	12.7	26.1	32.1	3.6	49.3	42.9	-
Nb	5.3	7.8	8.9	4.3	2.9	37.5	6.7	4.0	18.3	28.8	7.2	7.4	-
Ni	22.6	17.5	23.4	21.7	9.8	40.0	6.5	4.5	43.3	9.5	70.8	6.0	3.0
Rb	5.2	9.1	3.8	5.7	1.0	13.6	6.3	4.6	17.2	9.2	4.4	20.5	-
Sc	18.9	11.4	29.0	14.9	37.5	8.0	7.1	17.2	11.8	16.2	4.6	10.7	-
Sr	6.5	14.8	5.0	0.8	3.6	4.1	2.0	2.1	5.4	1.3	2.2	0.4	-
Y	3.1	8.3	5.9	3.5	4.8	6.0	8.0	4.9	6.2	12.2	5.1	4.8	-
Zn	25	7.5	31	12	18	24	16	24	6.3	20	51	22	-
Zr	3.6	3.7	15.3	7.1	6.0	5.1	5.5	2.3	6.1	3.4	3.1	2.9	23.2

n: number of analysis.

-: not determined.

analyses of the geochemically important elements Cs, Nb, Rb, and Y are accurate to within 0.5ppm at all concentrations below 10ppm. It is difficult to define the detection limits since they depend on both experimental conditions and the nature of the matrix.

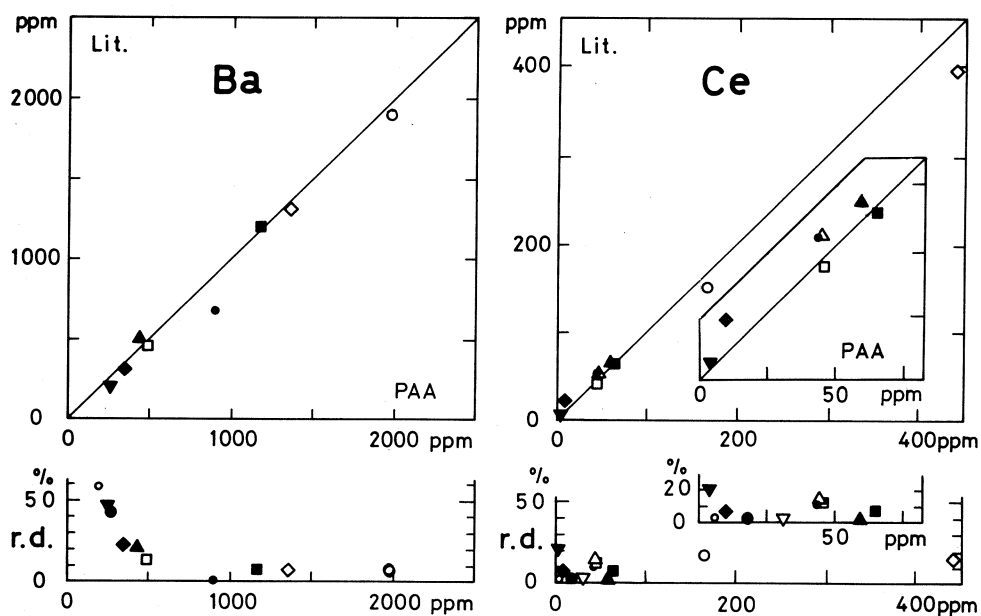


Fig. 1. Relative deviations vs ppm of thirteen trace elements and the accuracy of photon-activation analysis.

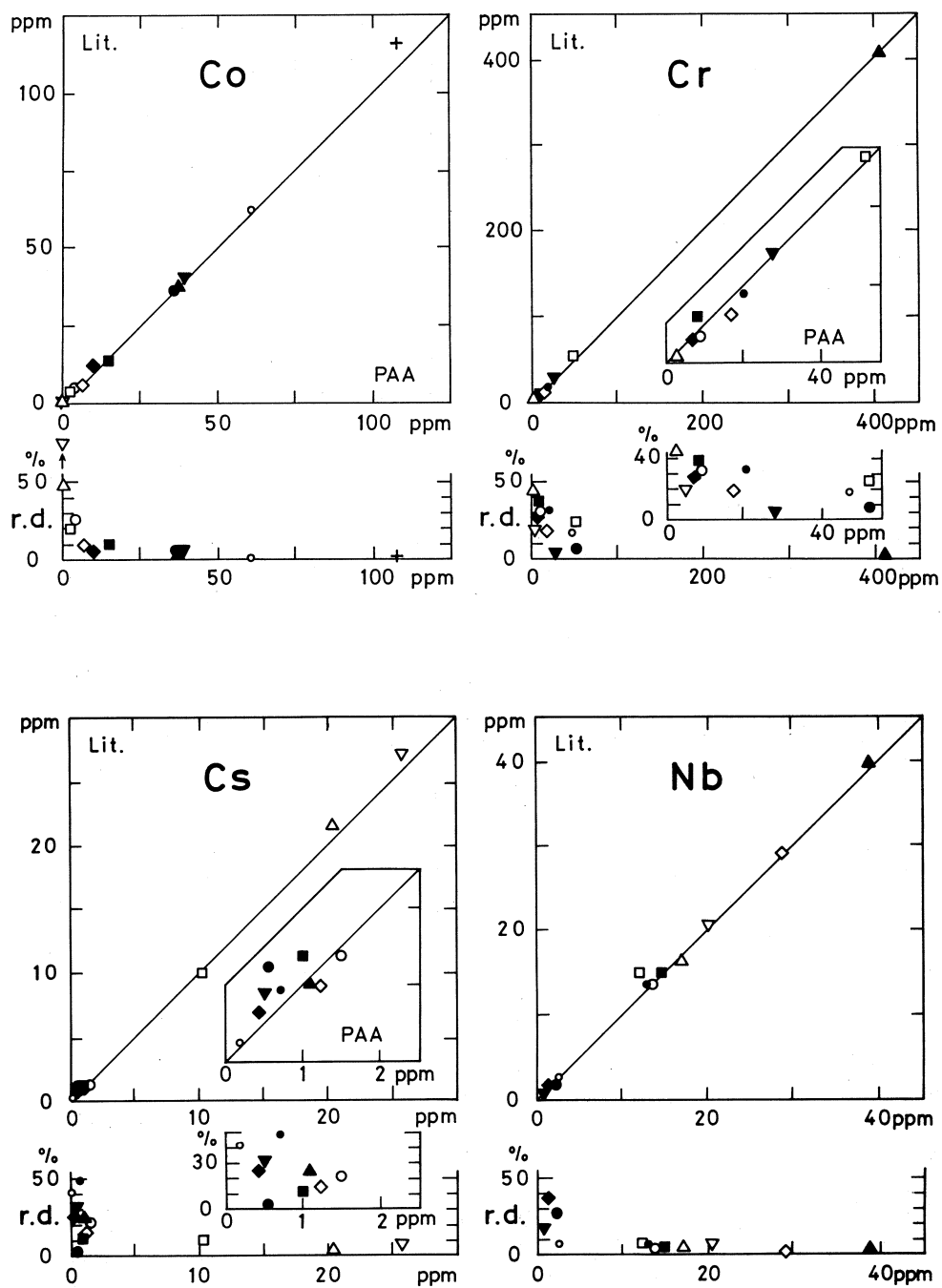


Fig. 1. (Continued.)

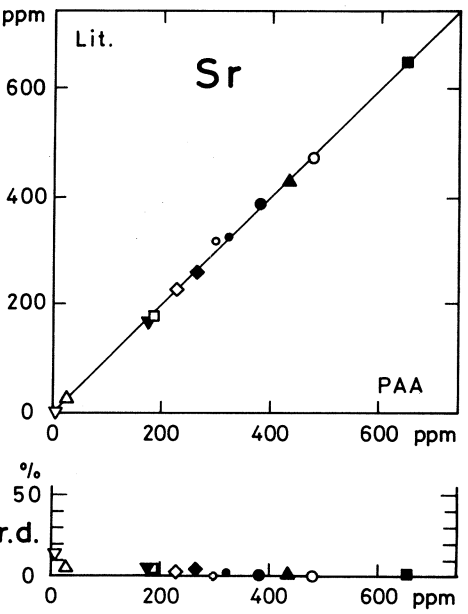
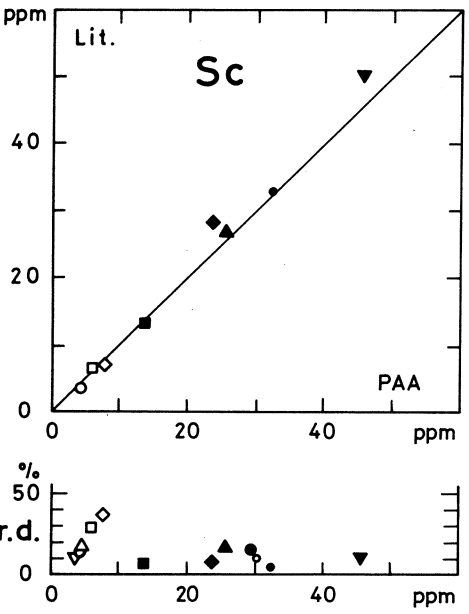
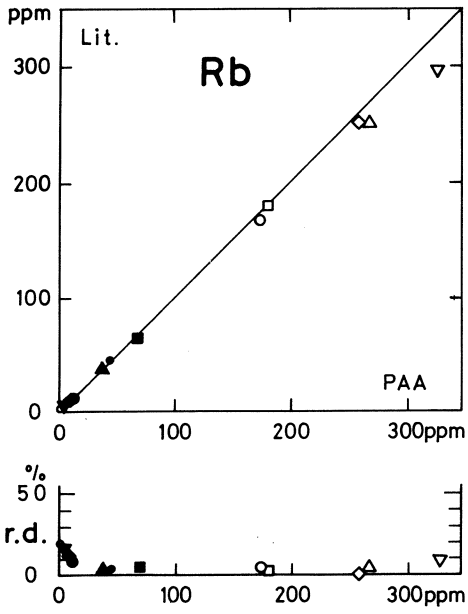
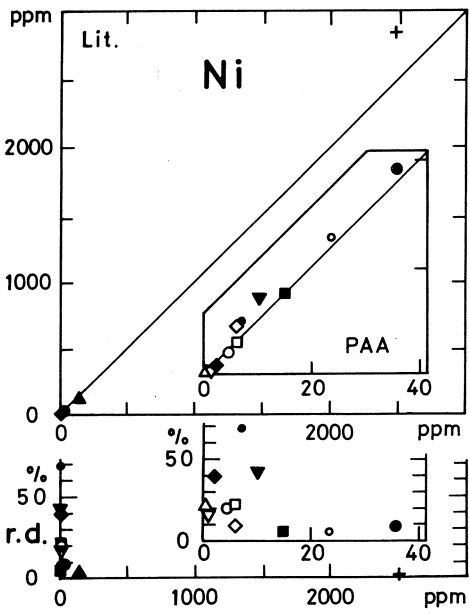


Fig. 1. (Continued.)

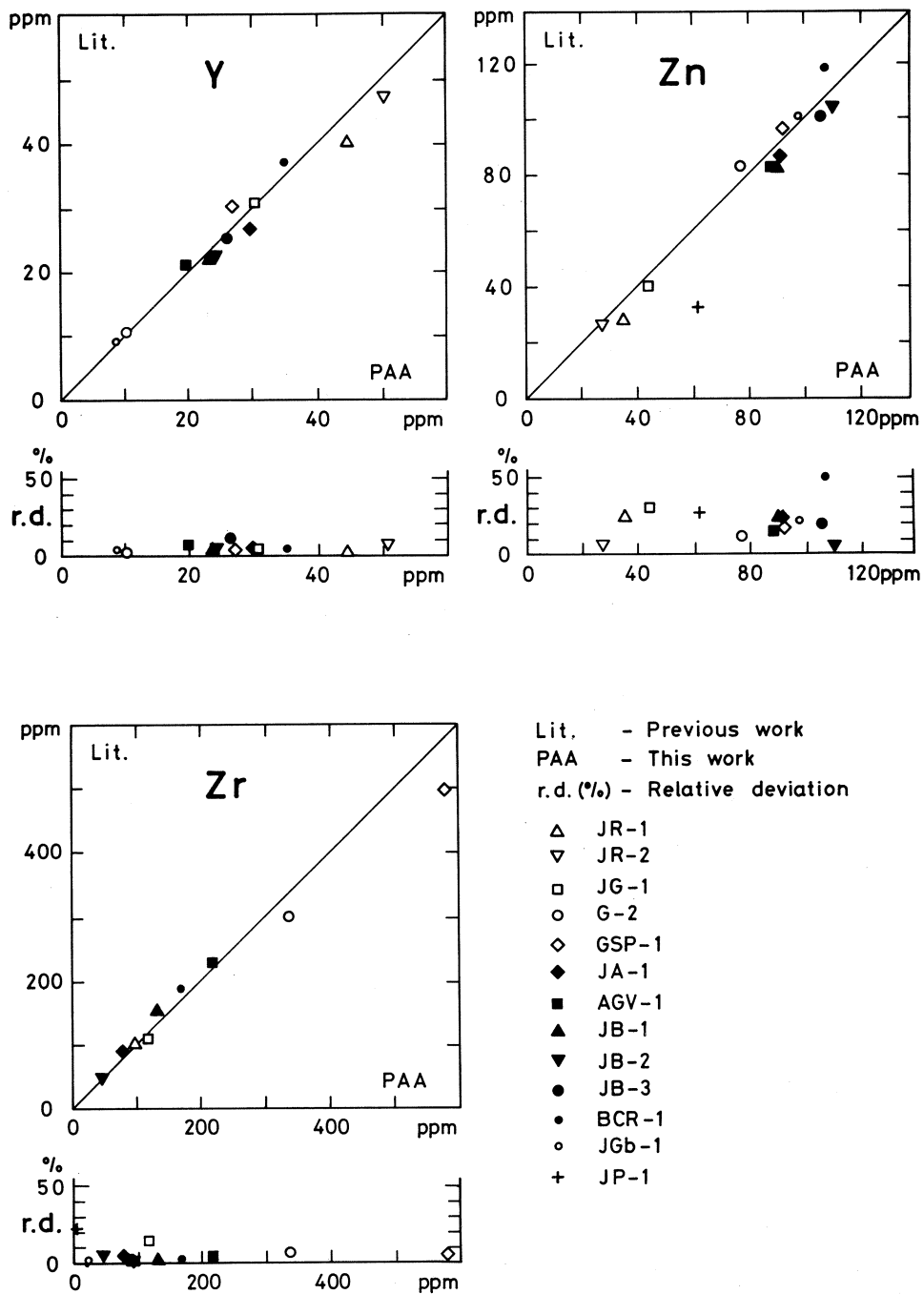


Fig. 1. (Continued.)

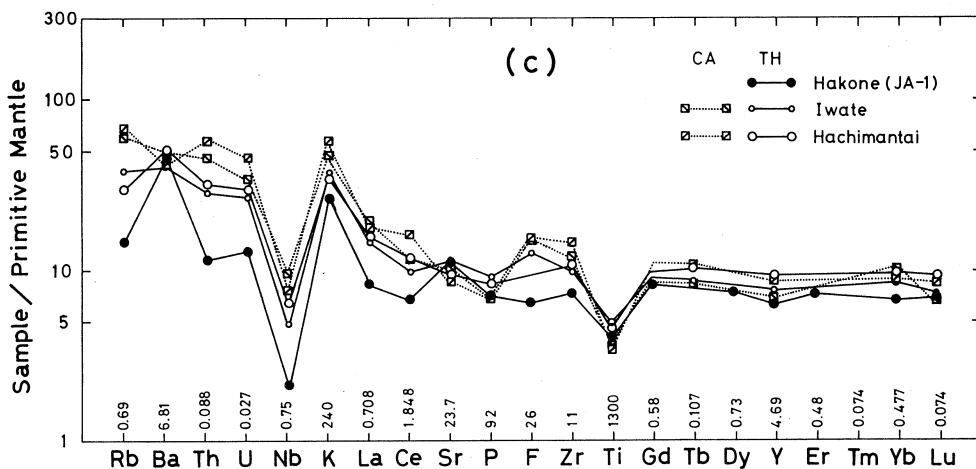
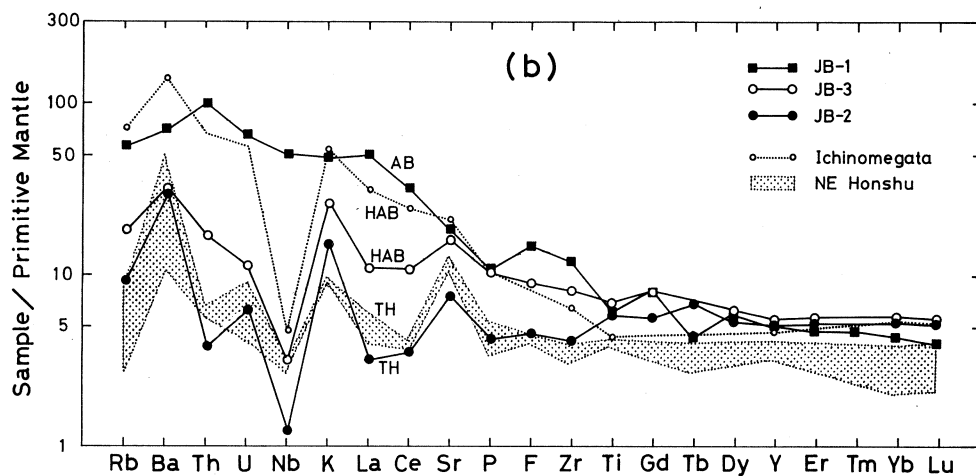
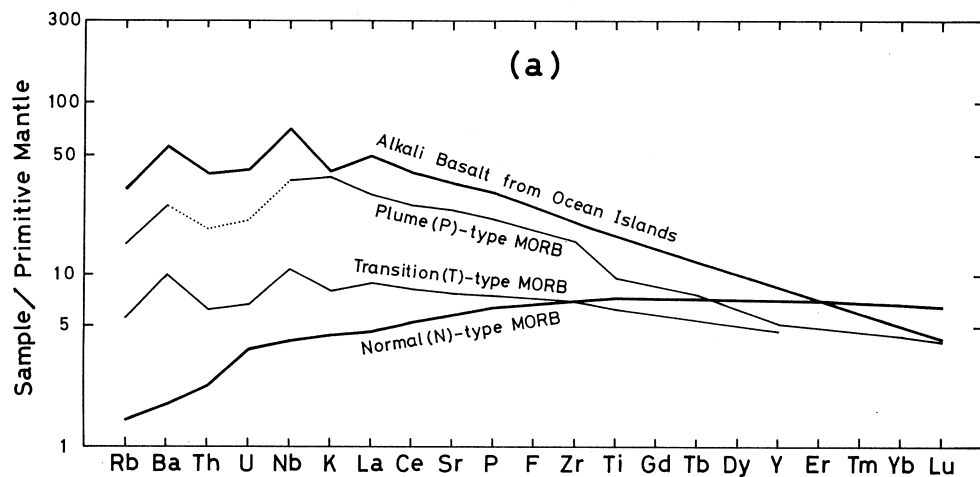
§5. Elemental abundance patterns of Island Arc volcanics

Although the analytical results are not a related series of rocks, we will discuss briefly some geochemical implications of the data. In Japan, there are four active island arcs, namely the Kurile, North-east Honshu, Izu-Mariana and Ryukyu arcs. The first three arcs are jointed together in the eastern part of Japan and are convex toward the Pacific Ocean. The across-arc change of magma chemistry related to subduction is one of the most important problems of petrology.

JB-2 and JA-1 were collected from O-shima and Hakone volcanoes, respectively, situated in the outer volcanic zone along the volcanic front of the Izu-Mariana arc. JB-3, belonging to the high alumina basalt series, was collected from Fuji volcano situated at the just north of the meeting point of three plates. Incompatible elements in these Quaternary volcanic rocks (Table II)^{1,2,13)}, together with JB-1, an alkali basalt of 8 M. A. collected NNW of Sasebo City, Kyushu, are normalized to primitive mantle values and their patterns are shown in Fig. 2 (b) and 2 (c) with previously reported data⁸⁾. These diagrams show abundance patterns for moderately to highly incompatible elements normalized to their concentrations in the primitive mantle^{14,15,16,17,18)}. The elements are arranged systematically in order of increasing incompatibility with the most incompatible elements on the left. Primitive mantle normalized patterns of typical normal (N)^{14,15)}, plume (P) - type¹⁹⁾, and transition (T) - type^{14,15)} MORB together with alkali basalt from ocean islands^{14,15)} are also presented in Fig. 2 (a) for reference.

The dotted area in Fig. 2 (b) shows the region of tholeiites normalized to $\text{SiO}_2 = 52\%$ in Hachimantai and Iwate volcanoes^{20,21)} from NE Honshu. High alumina basalt from Ichinomegata volcano normalized to $\text{SiO}_2 = 52\%$ also is shown in the figure for reference^{8,22)}. The shapes of the normalized pattern of both JB-2 and NE Honshu tholeiites differ only subtly.

A feature of the Quaternary volcanic rocks from Northeast Japan is that they are more enriched in K, Ba, Rb and Sr and more depleted in Nb and Ti than the adjacent elements in the diagrams^{8,18,23)}. Many authors consider that the enrichment of K, Ba, Rb, and Sr is due to metasomatism of a mantle source region by aqueous



fluids driven off subducted oceanic crust^{23,24,25}). Nakamura et al.¹⁸⁾ showed that alkali basalts from the vicinity of the trench are enriched in K, Sr, Ba and Rb, but depleted in Ta, Nb and Ti as compared with the samples collected from the location far from the trench on the Japan Sea side. They concluded that the alkali basalts of island arc type were derived from a mantle source contaminated by metasomatic solutions bearing K, Ba, Sr, and Rb and / or melts released from the underlying subducted Pacific plate.

Island arc type magmas show low absolute abundance of the elements which have high ionic potentials, including the Ti-group, relative to mid-ocean ridge basalts. In this respect, island arc tholeiitic magmas are more primitive than mid-ocean ridge basalts. Possible explanations for this are high degrees of melting, minor residual oxide phases, and remelting of depleted mantle, and each of these models can be explained in terms of the presence of water derived from subduction zone in the mantle source region²³).

Masuda and Aoki²⁶⁾ have classified the island arc tholeiites from Japan into two types, one with high La / Yb ratios (1.2 - 2.1) and another with low La / Yb ratios (0.55-0.95). Then, Fujimaki and Kurawasa²⁷⁾ showed that tholeiites with upward convex REE patterns occur closer to the Japan trench, and the light REE in tholeiites increase gradually with increasing of distance from the trench. The tholeiites from the Izu-Mariana arc are generally poorer in REE compared to the tholeiites from the NE Honshu arc. The higher contents of heavy REE and K of JB-2 than those of tholeiites from the NE Honshu arc imply that it is more fractionated relative to silica, although JB-2 is poor in Nb, Th, light REE and Sr.

The patterns for high alumina basalt from Fuji and Ichinomegata volcanoes are

Fig. 2. Normalized abundance patterns for moderately to highly incompatible elements in Mid-ocean ridge and Ocean island basalts (a), and in basaltic rocks (b), and andesitic rocks (c) from Japanese island arc.

Elemental concentrations are normalized to the "primitive" mantle abundances^{14,15,16,17,18)}. See text for further explanation.

subparallel with those of the tholeiites, although the absolute abundances are higher. The Ichinomegata high alumina basalt²²⁾ from the NE Honshu arc is enriched in LIL elements and depleted in HFS and HREE relative to the Fuji high alumina basalt from north of the Izu peninsula. The Ichinomegata high alumina basalt is extremely enriched in light REE²⁷⁾. Its REE pattern is similar to that for the JB-1 alkali basalt, and as far as the REE pattern concerned, they cannot be distinguished. The Ichinomegata high alumina basalt, however, can be distinguished from JB-1 by its distinct depletion in Nb.

The mantle normalized abundances of incompatible elements in JA-1 tholeiitic andesite (or dacite) are shown in Fig. 2 (c) together with tholeiitic and calc-alkaline andesites normalized to $\text{SiO}_2 = 64\%$ from Hachimantai and Iwate volcanoes^{20, 21)}. The shapes of elemental pattern of these tholeiitic andesites are subparallel with those of tholeiitic basalts, although their absolute abundances are higher, and they show less distinct Sr enrichment and distinct Ti depletion. This pattern implies that all of these elements except Ti and Sr are incompatible during the derivation of andesites from tholeiitic magmas by crystallization differentiation. Fractionation of plagioclase and oxide minerals from tholeiitic magma may cause the depletion of Sr and Ti in the andesitic to dacitic magma.

At a given SiO_2 content, the concentrations of compatible elements (Ni, Cr, Co, and MgO) and also incompatible elements (Rb, Th, U, Cs, K, Hf, Zr, Nb, La and Ce) in calc-alkaline andesites are higher than those in associated tholeiitic andesites. Calc-alkaline andesites are depleted in heavy REE, Eu, P_2O_5 , Na_2O , TiO_2 , Sr and Sc relative to tholeiitic andesites^{8, 20, 21, 28)}. These geochemical relations between island arc tholeiites and calc-alkaline rocks are also shown in Fig. 2 (c) for andesitic rocks of $\text{SiO}_2 = 64\%$. The normalized patterns of tholeiitic basalt and dacite cannot be related to those of calc-alkaline rocks by simple mixing processes.

§ 6. Conclusion

Nondestructive multi-element photon-activation analysis has been used to determine

thirteen trace elements : Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Y, Zn, and Zr in nine GSJ standard rocks (JR-1, JR-2, JG-1, JA-1, JB-1, JB-2, JB-3, JGb-1 and JP-1) together with four USGS standard rocks (G-2, GSP-1, AGV-1 and BCR-1). Rock samples and multi-element calibration standards were irradiated simultaneously with 30 MeV bremsstrahlung. The (γ , n) and (γ , p) reaction products were measured with a γ -ray spectrometer automated by a micro-robot.

The abundance values obtained for the rock standards are in good agreement with the reported data in most cases. Precision is better than $\pm 5\%$ (1σ) for concentrations >10 ppm for Nb, Ni, and Y, and for Sr at concentrations >50 ppm. It is comparably good for Co, Cr, Rb, and Zr at concentrations >25 to 40ppm, depending on the element.

The abundances of elements analyzed here appear capable of yielding significant data for use in discussions of the petrogenesis of igneous rocks. Especially, it is very important to determine Nb, Y, and Zr together with Rb and Sr accurately for volcanic geochemistry in island arcs.

Acknowledgement

The authors thank Prof. M. Yagi and Dr. K. Masumoto, Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University, for great cooperation and kind advice during all the stages of this study. We also thank the members of the linac machine group at the Laboratory of Nuclear Science, and the staff of the Radioisotope Center of Tohoku University, for their help with the irradiation and counting. The authors are indebted to Dr. A. Ando who provided these geochemical standards. The authors are grateful to Prof. T. Kato, Prof. K. Onuma, Dr. H. Fujimaki, Dr. K. Ishikawa and Mr. Y. Kim of Tohoku University, and Prof. J. B. Gill of the University of California Santa Cruz for critical reading of the manuscript and for useful suggestions.

A part of expenses of this study was defrayed with a Grant-in-Aid for Scientific Research (No.59540509, 60121003) from the Ministry of Education, Science and

Culture of Japan.

Reference

- 1) A. Ando, T. Ohmori and S. Terashima : *Proc. Annual Meeting, Geochemical Society of Japan* (1983) p. 168.
- 2) A. Ando : private comm. (1984).
- 3) N. Sato, T. Kato and N. Suzuki : *Radiochem. Acta* **21** (1974) 63.
- 4) T. Kato and K. Masumoto : *Geostandards Newsletter* **5** (1981) 167.
- 5) K. Masumoto, M. Muto and M. Yagi : *Res. Rep. Lab. Nuc. Sci. Tohoku Univ.* **17** (1984) 236.
- 6) T. Yoshida, K. Masumoto and K. Aoki : (in preparation).
- 7) T. Yoshida, H. Fujimaki and K. Aoki : *Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III* **15** (1981) 101.
- 8) T. Yoshida and K. Aoki : *Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III* **16** (1984) 1.
- 9) F. J. Flanagan : *Geochim. Cosmochim. Acta* **37** (1973) 1189.
- 10) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori and E. Takeda : *Geochim. Jour.* **8** (1974) 175.
- 11) S. Abbey : *Geological Survey of Canada, Paper* 85-15 (1983) 114.
- 12) T. Kato : private comm. (1984).
- 13) S. Terashima, T. Yamashige and A. Ando : *Bull. Geol. Surv. Japan* **35** (1984) 171.
- 14) S. S. Sun, R. W. Nesbitt and A. Y. Sharaskin : *Earth Planet. Sci. Lett.* **44** (1979) 119.
- 15) S. S. Sun : *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **297** (1980) 409.
- 16) S. S. Sun : *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46** (1982) 179.
- 17) S. S. Sun and R. W. Nesbitt : *Earth Planet. Sci. Lett.* **35** (1977) 429.
- 18) E. Nakamura, I. H. Campbell and S. S. Sun : *Nature* **316** (1985) 55.
- 19) A. P. le Roex, H. J. B. Dick, A. M. Reid, F. A. Frey, A. J. Erlank and S. R. Hart : *Cont. Min. Petrol.* **90** (1985) 367.
- 20) T. Yoshida, H. Watanabe and K. Aoki : *Res. Rep. Lab. Nuc. Sci. Tohoku Univ.* **16** (1983) 309.
- 21) K. Ishikawa, T. Yoshida and K. Aoki : *Res. Rep. Lab. Nuc. Sci. Tohoku Univ.* **17** (1984) 330.

- 22) K. Aoki and H. Fujimaki : *Am. Min.* **67** (1982) 1.
- 23) J. A. Pearce : *Andesite : Orogenic Andesites and Related Rocks*, ed. R. S. Thorpe, (John Wiley & Sons, Chichester, 1982) p. 525.
- 24) M. G. Best : *Geology* **3** (1975) 429.
- 25) J. B. Gill : *Orogenic Andesites and Plate Tectonics* (Springer-Verlag, Berlin, 1981) 390.
- 26) Y. Masuda and K. Aoki : *Earth Planet. Sci. Lett.* **39** (1978) 298.
- 27) H. Fujimaki and H. Kurasawa : *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* **75** (1980) 313.
- 28) Y. Masuda and K. Aoki : *Earth Planet. Sci. Lett.* **44** (1979) 139.

東北日本，秋田駒ヶ岳火山噴出物の地球化学的研究

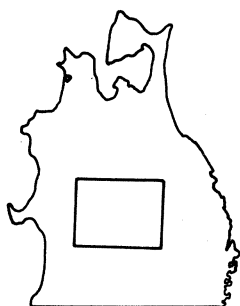
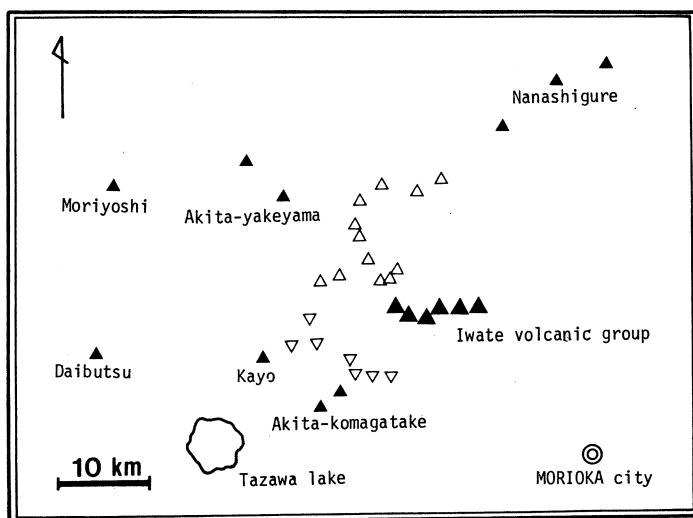
—島弧型ソレイト系列の化学組成変化—

理学部地学

中川光弘・吉田武義・青木謙一郎

§ 1. はじめに

東北本州弧の火山フロント沿いには、大量の第四紀火山噴出物が分布する。この地域の火山噴出物を特徴づけるものとして島弧型ソレイト系列火山岩がある。これは、世界的にみた場合、その産出する場所は限られているが、Jakeš and Gill¹⁾以来、岩石学的に注目されている。Kawano and Aoki²⁾と Kawano et al.³⁾は東北日本においてソレイト（島弧型ソレ



- ▲ Iwate v.g.
- ▽ Nyutou-Takakura v.g.
- △ Hachimantai v.g.
- ▲ other volcanoes
(v.g., volcanic group)

第1図 Index map showing the locality of Akita-komagatake volcano.

アイト)を見出し、その平均トレンドを示した。また、近年、単一の火山体での島弧型ソレイトの組成変化が藤縄ら⁴⁾、および石川ら^{5,6)}によって論じられているが、組成変化に乏しかったり、サンプル相互の地質学的関係が必ずしも明らかではない等の問題点がある。

秋田駒ヶ岳火山は秋田-岩手県境に位置し、周辺の岩手火山群⁷⁾、八幡平火山群や乳頭-高倉火山群とともに第四紀火山群を構成している(第1図)。秋田駒ヶ岳火山は、隣接する湯ノ森火山活動後、0.07 Ma以降活動を続けている小規模な独立した成層火山である。その噴出物は、島弧型ソレイト系列の玄武岩および玄武岩質安山岩が中心であり、その他に量的には少ないが安山岩から珪長質安山岩が連続的に認められる。著者の一人(中川)は本火山の地質調査を行い、地質学的関係の明らかな500以上のサンプルを採集した。本報告では、そのなかから選んだ代表的なサンプルの主成分および微量成分組成を示し、さらに、得られた島弧型ソレイト系列火山岩の化学組成変化について検討する。

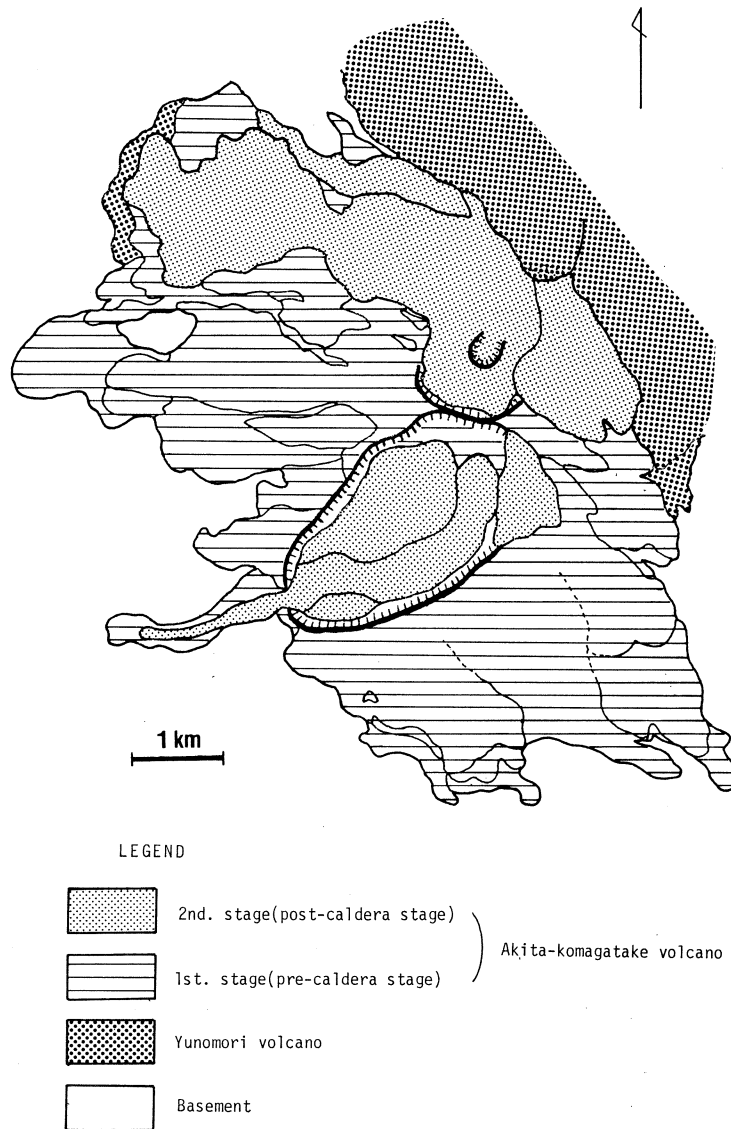
§ 2. 地質概説

秋田駒ヶ岳火山は、乳頭-高倉火山群からNE-SW方向に伸びる火山列の南西端に位置する(第1図)。本火山の基盤岩は第三紀の火山岩類、堆積岩類および第四紀湯ノ森火山である。本火山活動前の基盤高度は1000 mから1300 mに達していたと考えられる。本火山はそれらの基盤岩類の上に薄く(最大500 m)堆積しており、現在は標高1600 mを超える火山体であるが、その噴出物の体積は比較的少ない(約4 km³)。

秋田駒ヶ岳火山の地質図を第2図に、その火山活動史を第3図に示す。秋田駒ヶ岳噴出物に覆われる湯ノ森火山噴出物については0.07 MaのK-Ar年代⁸⁾が報告されており、本火山の活動は、後期更新世に開始されたと考えられる。最初に、山体中心部から大量の降下火砕岩および溶岩流が噴出し、成層火山が形成された(I期:成層火山体形成期)。この成層火山体の山頂は現在の男岳の南400 m程のところにあったと推定され、ここが噴出中心と考えられる。このことを支持する岩脈群が現在の男岳周辺に認められる。

成層火山体形成後、山頂付近に二つのカルデラが形成された。それは北秋田駒ヶ岳カルデラおよび南秋田駒ヶ岳カルデラである。これらのカルデラ形成に伴ったと考えられる火砕流堆積物が山麓部に認められ⁹⁾、また降下火砕岩類が東方に30-50 km以上離れた雫石盆地や岩手山東麓で確認されている^{10,11)}。

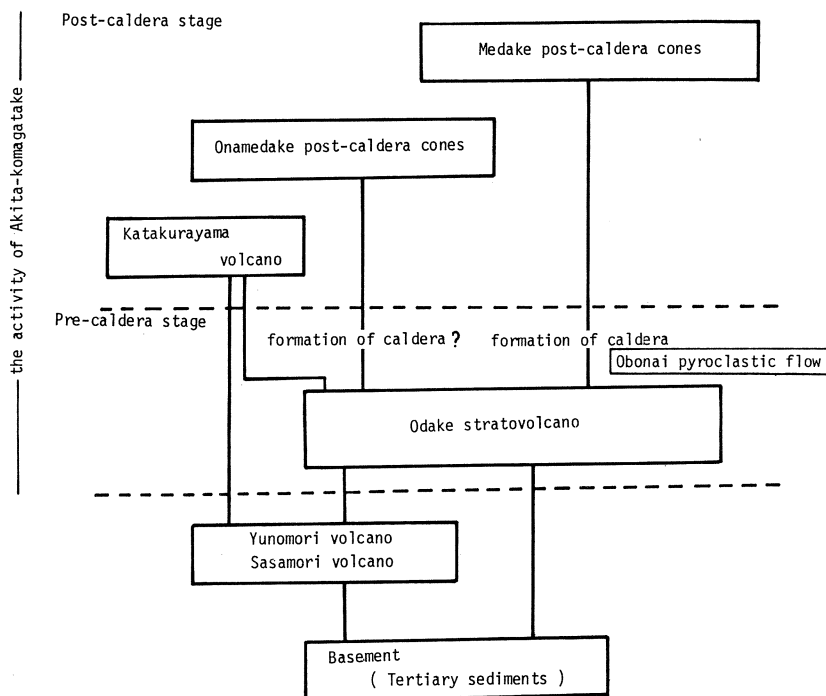
カルデラ形成後、北秋田駒ヶ岳カルデラ内で女目岳後カルデラ火山群が、南秋田駒ヶ岳カルデラ内で女岳後カルデラ火山群が活動した(II期:後カルデラ火山群活動期)。それぞれ火砕丘を形



第2図 Generalized geological map of Akita-komagatake volcano.

成し、溶岩流の噴出も行われた。最近の活動として、女岳後カルデラ火山群の一つである女岳から、1970年に溶岩流が流出している。

東北本州弧の第四紀火山では、近接した噴出中心から長期にわたって複数の成層火山体が形成されていることが多く、例えば、岩手火山では100年以上にわたって火山活動が継続している。それに対して、秋田駒ヶ岳火山は比較的活動が短く、単純な発達史をもつ典型的な複式



第3図 Generalized block diagram of the activity of Akita-komagatake volcano.

第1表 Modal composition (vol. %) of the rocks from Akita-komagatake volcano.

	A-1	A-2	A-5	A-7	A-9	A-11	A-12	A-17	A-21	A-23
O1	9.7	7.5	1.3	2.2	tr	4.0	2.6	tr	0.2	tr
Cpx	0.7	3.1	0.2	-	-	tr	-	1.6	2.1	3.4
Opx	-	0.5	4.6	-	4.4	5.1	0.2	2.5	5.1	4.1
Mt	-	-	-	-	-	-	-	0.4	0.6	0.7
Pl	19.8	20.5	25.0	16.4	26.8	20.4	24.6	25.4	21.9	19.8
Gm	69.8	68.4	68.9	81.4	68.6	70.5	72.6	69.9	70.2	72.0
	A-24	A-27	A-28	A-30	A-31	A-34	A-35	A-36	A-37	
O1	-	1.2	-	0.9	4.6	2.1	1.7	-	-	
Cpx	0.7	2.2	1.5	0.9	0.3	0.9	1.1	2.6	1.4	
Opx	1.3	1.8	1.5	0.3	-	-	-	4.2	1.8	
Mt	0.3	0.6	0.8	-	-	-	-	1.1	0.9	
Pl	19.5	10.5	7.6	30.3	9.6	6.5	4.8	13.7	17.3	
Gm	78.1	83.7	88.5	67.6	85.5	90.4	92.4	78.4	78.6	

成層火山であると言える。

§ 3. 岩石記載

秋田駒ヶ岳火山の噴出物は玄武岩から安山岩におよぶ。第1表に代表的な岩石の記載表を示した。玄武岩の斑晶鉱物組み合わせは、かんらん石、単斜輝石+かんらん石、斜方輝石+かんらん石、単斜輝石+斜方輝石+かんらん石である。安山岩になると、かんらん石は斜方輝石と反応関係になり、岩石はかんらん石含有単斜輝石斜方輝石安山岩および単斜輝石含有斜方輝石安山岩へと変化する。その際、磁鉄鉱が微斑晶として認められるようになる。更に珪長質になると、岩石は磁鉄鉱を含んだ単斜輝石斜方輝石安山岩となる。安山岩中ではかんらん石の出現はごく稀になる。斜長石はすべての岩石中に斑晶として存在している。石基輝石の組み合わせは大部分の岩石において普通輝石+ピジョン輝石であり、一部の安山岩においてのみ普通輝石+紫蘇輝石の組み合わせが認められる。

斑晶鉱物組み合わせから判断すると、苦鉄質斑晶の晶出順序として、かんらん石→単斜輝石とかんらん石→斜方輝石の2種が存在する。同一火山で、この様に2種類の晶出経路を示す岩石が共存する例は、岩手火山を除いて知られていない^{7,12)}。

§ 4. 分析方法

400枚を超える岩石薄片の観察に基づいて、今回、秋田駒ヶ岳火山から37個、基盤の湯ノ森火山から4個の代表的な試料を選び、主成分元素の分析を行った。このうちの、秋田駒ヶ岳からの20試料、湯ノ森火山からの3試料については微量元素の分析も行った。主成分元素組成は湿式分析法により、またFを除く、Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Y, Zn, Zrの12元素については東北大学理学部原子核理学研究施設の電子ライナックを利用し、30 MeVの加速電子を用いて、光量子放射法により定量した¹³⁾。Fは東北大学教養部においてイオン電極法により定量した¹⁴⁾。

§ 5. 分析結果

分析結果を第2, 3表に示した。SiO₂を横軸にとった各元素の組成変化図を第4図に、また、AFM図を第5図に示す。秋田駒ヶ岳の火山岩は、Gill¹⁵⁾の定義に従えば、低カリウム系列であり、AFM図に認められる鉄の濃集および低いMg, Ni, Cr量から、典型的な島弧型ソレイト系列に属することがわかる。

第2表 Major element compositions of the rocks from Akita-komagatake volcano.

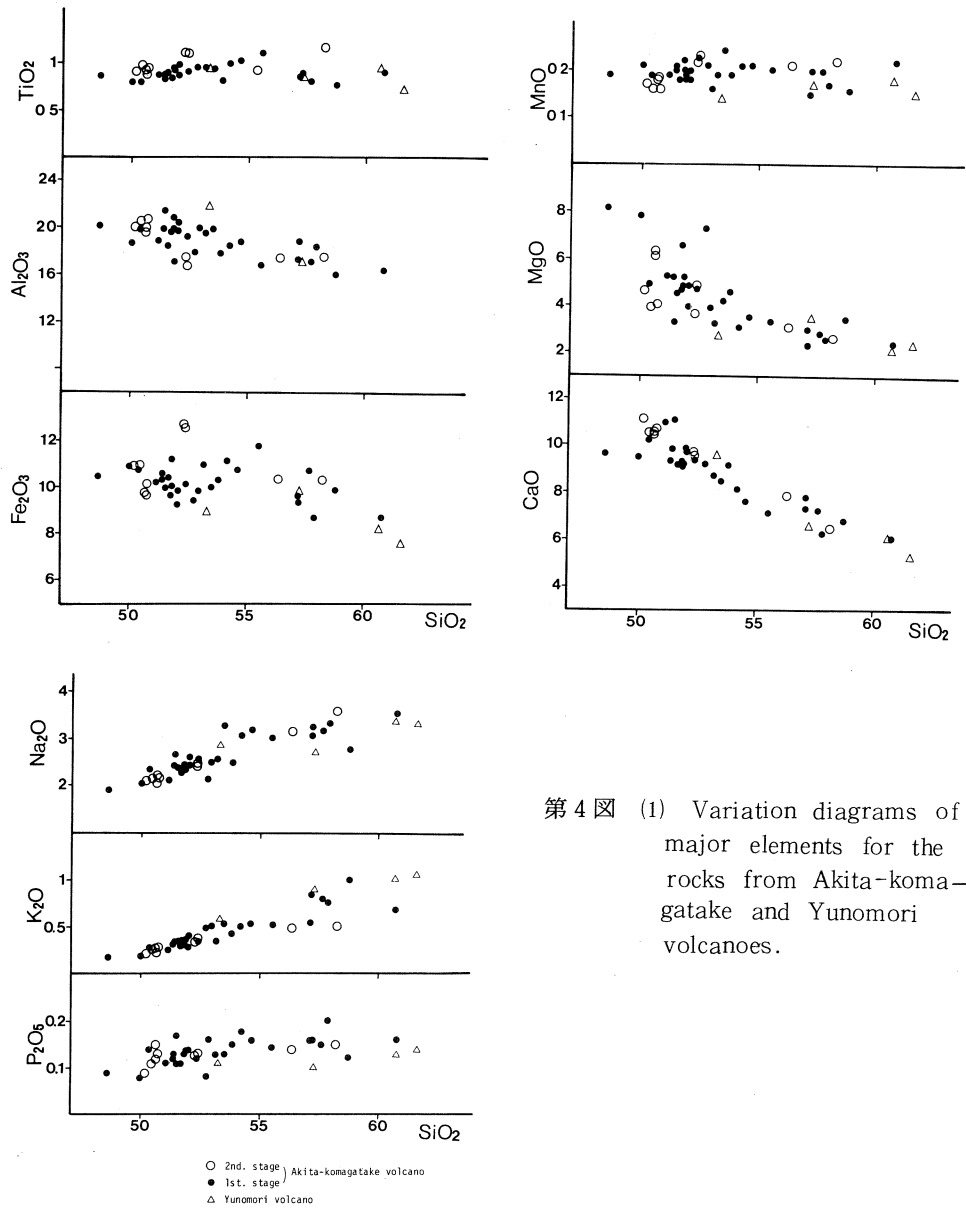
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
SiO ₂	48.61	50.00	50.37	51.13	51.39	51.40	51.54	51.70	51.79	51.81	51.82	52.01	52.02	52.38	52.76
TiO ₂	0.86	0.79	0.80	0.87	0.82	0.88	0.89	0.83	0.94	0.89	0.89	0.97	0.85	0.90	0.94
Al ₂ O ₃	20.19	18.70	19.94	18.90	19.89	21.14	18.45	19.51	19.85	17.02	20.83	20.38	19.72	19.20	17.90
Fe ₂ O ₃	5.85	3.34	4.66	5.11	3.90	4.86	4.05	4.79	3.84	4.79	4.73	4.69	4.12	4.91	3.95
FeO	4.13	6.82	5.48	4.58	5.78	5.08	5.31	5.01	5.20	5.79	4.74	4.03	5.18	4.69	4.91
MnO	0.19	0.21	0.19	0.19	0.21	0.20	0.18	0.22	0.20	0.18	0.19	0.18	0.20	0.23	0.21
MgO	8.16	7.85	4.92	5.26	5.19	3.29	4.52	4.63	4.86	6.57	5.19	3.96	4.84	4.70	7.25
CaO	9.67	9.51	10.24	11.01	9.32	9.87	11.10	9.13	9.31	9.04	9.06	9.85	9.70	9.38	9.28
Na ₂ O	1.91	2.05	2.35	2.12	2.43	2.65	2.37	2.29	2.36	2.36	2.45	2.60	2.45	2.57	2.15
K ₂ O	0.18	0.19	0.28	0.26	0.32	0.34	0.34	0.30	0.36	0.37	0.32	0.41	0.29	0.35	0.48
H ₂ O ⁺	0.60	0.54	0.38	0.24	0.44	0.11	0.66	0.84	0.45	0.34	0.10	0.90	0.24	0.08	0.63
H ₂ O ⁻	0.05	0.15	0.15	0.11	0.14	0.20	0.05	0.39	0.39	0.15	0.20	0.22	0.08	0.10	0.03
P ₂ O ₅	0.09	0.08	0.14	0.11	0.12	0.13	0.11	0.11	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.12	0.08
Total	100.49	100.23	99.90	99.89	99.95	100.15	99.57	99.75	99.68	99.44	100.64	100.34	99.83	99.61	100.49
	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26	A-27	A-28	A-29	A-30
SiO ₂	52.96	53.16	53.49	53.82	54.19	54.63	55.55	57.13	57.16	57.66	57.87	58.77	60.77	50.17	50.41
TiO ₂	0.68	0.94	0.92	0.80	0.97	1.02	1.09	0.83	0.89	0.79	0.88	0.76	0.89	0.91	0.97
Al ₂ O ₃	19.93	19.47	19.86	17.80	18.42	18.72	16.78	17.34	18.79	17.12	18.41	16.01	16.38	19.98	20.50
Fe ₂ O ₃	4.28	4.85	4.63	5.23	4.77	4.43	5.54	6.91	3.54	5.46	7.40	5.22	3.22	5.08	5.69
FeO	4.98	5.50	4.84	4.55	5.72	5.65	5.58	2.45	5.21	4.71	1.13	4.19	4.90	5.23	4.71
MnO	0.16	0.19	0.24	0.19	0.21	0.21	0.20	0.15	0.20	0.20	0.17	0.16	0.22	0.17	0.16
MgO	3.94	3.25	4.22	4.63	3.08	3.55	3.33	3.00	2.30	2.81	2.56	3.47	2.40	4.63	3.93
CaO	9.22	8.73	8.48	9.17	8.11	7.64	7.16	7.33	7.79	7.25	6.25	6.79	6.11	11.18	10.56
Na ₂ O	2.49	2.56	3.28	2.49	3.07	3.20	3.01	3.25	3.06	3.17	3.35	2.77	3.53	2.10	2.14
K ₂ O	0.50	0.36	0.53	0.43	0.49	0.53	0.51	0.84	0.53	0.80	0.75	1.01	0.67	0.22	0.27
H ₂ O ⁺	0.46	0.32	0.14	0.39	0.42	0.41	0.61	0.21	0.54	0.04	0.59	0.81	0.07	0.28	0.59
H ₂ O ⁻	0.23	0.77	0.07	0.14	0.15	0.08	0.14	0.21	0.17	0.07	0.21	0.24	0.14	0.08	0.16
P ₂ O ₅	0.16	0.13	0.13	0.15	0.18	0.16	0.14	0.16	0.16	0.15	0.20	0.12	0.16	0.09	0.11
Total	99.99	100.23	100.83	99.79	99.78	100.23	99.64	99.81	100.34	100.23	99.77	100.32	99.46	100.08	100.20
	A-31	A-32	A-33	A-34	A-35	A-36	A-37	Y-1*	Y-2*	Y-3	Y-4*	Y-5	Y-6	Y-7	Y-8*
SiO ₂	50.63	50.64	50.68	52.31	52.37	56.33	58.21	50.19	53.08	53.30	54.45	57.26	60.68	61.58	63.84
TiO ₂	0.92	0.87	0.92	1.10	1.10	0.90	1.16	0.65	0.85	0.94	1.11	0.85	0.91	0.70	0.46
Al ₂ O ₃	19.57	19.87	20.67	17.43	16.70	17.38	17.51	17.43	17.59	21.70	16.36	17.01	17.02	17.76	14.75
Fe ₂ O ₃	2.50	2.33	4.48	5.48	4.41	3.91	4.23	3.68	2.36	4.22	2.81	4.30	2.53	4.32	2.61
FeO	6.50	6.57	5.08	6.50	7.31	5.72	5.46	6.26	8.06	4.20	7.61	4.95	5.08	2.86	4.53
MnO	0.18	0.18	0.16	0.21	0.23	0.21	0.22	0.10	0.10	0.14	0.12	0.17	0.18	0.15	0.07
MgO	6.09	6.33	4.03	3.65	4.85	3.04	2.62	6.64	4.74	2.73	4.44	3.47	2.11	2.36	2.58
CaO	10.46	10.49	10.74	9.71	9.52	7.89	6.51	11.20	8.55	9.61	9.29	6.58	6.15	5.31	5.60
Na ₂ O	2.21	2.06	2.19	2.48	2.44	3.16	3.59	1.76	2.36	2.74	2.32	2.69	3.36	3.31	3.11
K ₂ O	0.27	0.23	0.28	0.35	0.36	0.48	0.49	0.25	0.42	0.57	0.52	0.89	1.02	1.06	1.14
H ₂ O ⁺	0.84	0.20	0.72	0.79	0.35	0.52	0.10	0.53	0.78	0.35	0.55	1.03	0.56	0.70	0.68
H ₂ O ⁻	0.09	0.09	0.00	0.04	0.08	0.00	0.03	0.65	0.91	0.16	0.52	0.43	0.08	0.23	0.20
P ₂ O ₅	0.12	0.15	0.13	0.13	0.13	0.14	0.15	0.05	0.10	0.11	0.08	0.10	0.13	0.12	0.14
Total	100.38	100.01	100.08	100.18	99.85	99.68	100.28	99.39	99.90	100.77	100.18	99.73	99.81	100.46	99.71

A : Akita-komagatake volcano. Y : Yunomori volcano.

* : data from Kawano and Aoki²⁾

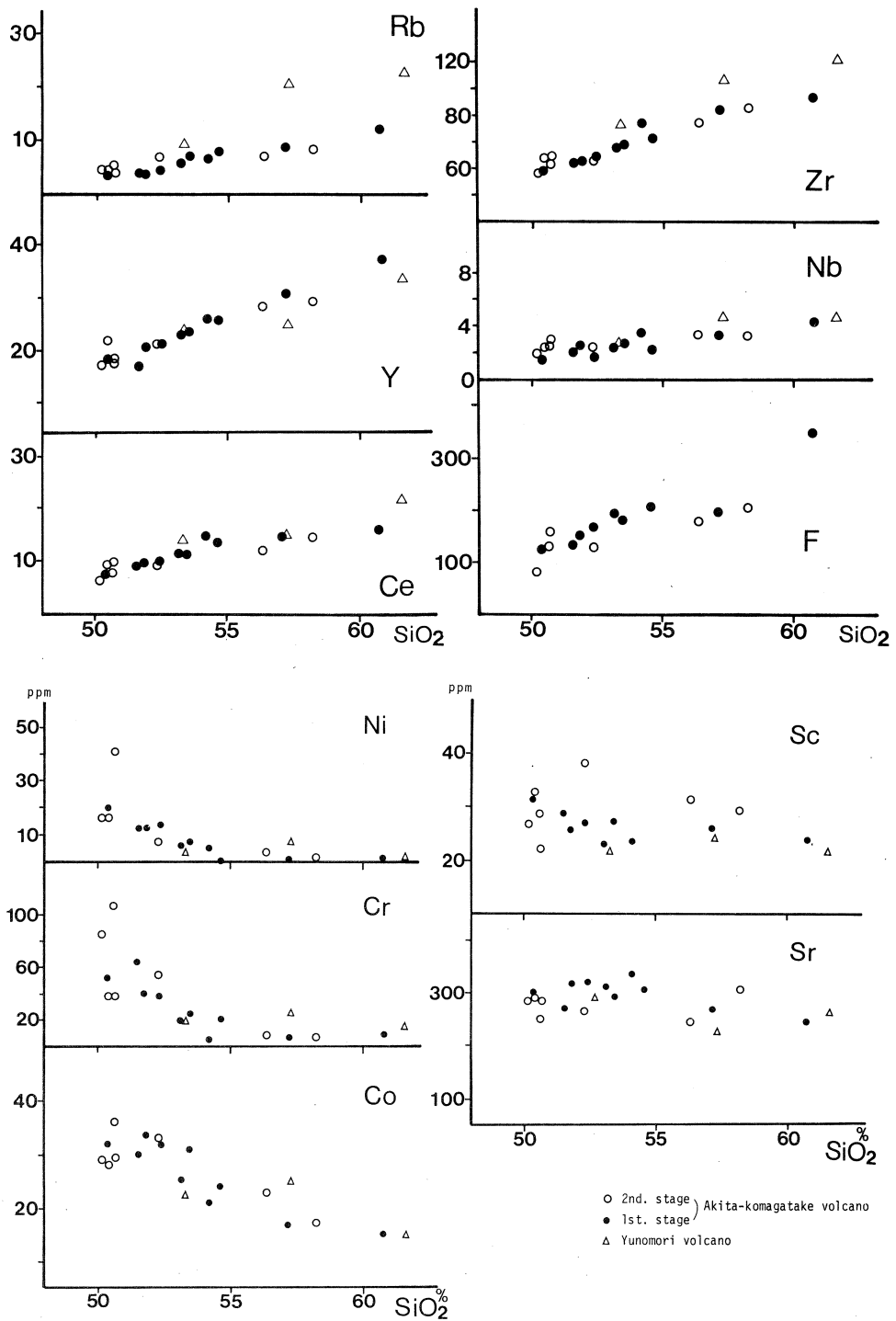
第3表 Trace element compositions of the rocks from Akita-komagatake volcano.

	A-3	A-7	A-11	A-14	A-17	A-18	A-20	A-21	A-24	A-28
Ce	7.7	9.2	9.9	10.1	11.6	11.3	14.9	13.7	15.0	16.3
Co	32.0	30.1	33.8	32.0	25.2	31.0	21.0	23.9	16.8	15.0
Cr	52.7	64.7	40.9	38.4	19.7	24.7	5.9	20.7	7.0	9.9
Cs	0.16	tr	tr	-	tr	0.19	-	0.18	0.09	-
F	127	137	154	167	197	181	-	208	195	348
Nb	1.5	1.9	2.5	1.6	2.4	2.7	3.5	2.3	3.3	4.3
Ni	19.8	12.2	12.5	13.8	6.0	7.3	5.1	tr	1.1	1.4
Rb	3.7	4.2	3.8	4.6	5.9	7.3	6.8	8.1	8.9	12.5
Sc	31.2	28.7	25.7	26.6	22.8	27.2	23.3	34.4	25.9	23.7
Sr	300	270	317	320	310	291	333	303	265	242
Y	18.2	17.1	20.6	21.4	23.4	23.9	26.2	25.9	31.0	37.7
Zn	94	103	92	88	87	96	82	72	85	121
Zr	38.3	44.9	46.5	49.3	56.4	58.7	75.1	64.0	82.4	93.9
	A-29	A-30	A-31	A-33	A-34	A-36	A-37	Y-3	Y-5	Y-7
Ce	6.4	9.5	7.7	9.9	9.2	12.2	14.8	14.1	15.2	21.9
Co	29.2	28.2	36.1	29.4	33.1	22.8	17.6	22.3	24.8	14.9
Cr	85.3	38.6	107	38.5	54.3	8.8	7.1	19.1	16.6	11.5
Cs	tr	0.21	0.17	-	0.54	0.37	0.45	-	1.28	0.41
F	82	-	131	159	128	178	202	-	-	-
Nb	1.9	2.4	2.5	3.0	2.4	3.4	3.3	2.7	4.6	4.7
Ni	16.0	16.4	41.1	14.8	7.2	3.3	1.5	3.2	7.4	1.8
Rb	4.7	4.4	5.2	3.8	7.0	7.3	8.6	9.5	21.0	23.0
Sc	26.7	32.6	28.6	21.9	38.1	31.1	29.2	21.4	24.0	21.2
Sr	282	290	248	283	264	241	304	302	222	255
Y	17.2	22.1	17.6	18.4	21.3	28.5	29.7	23.9	25.1	34.0
Zn	83	74	72	76	89	98	87	64	86	62
Zr	36.1	47.9	43.5	49.5	46.4	75.0	86.0	71.5	107	122

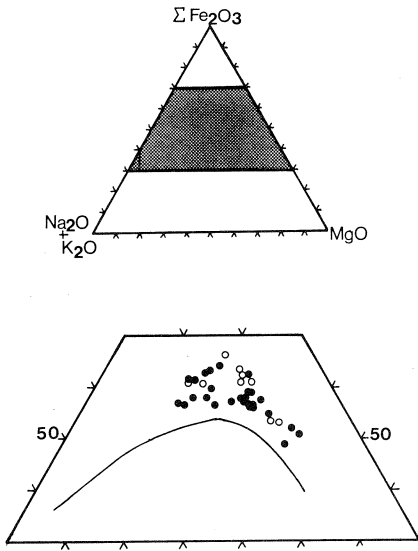


第4図 (1) Variation diagrams of major elements for the rocks from Akita-komagatake and Yunomori volcanoes.

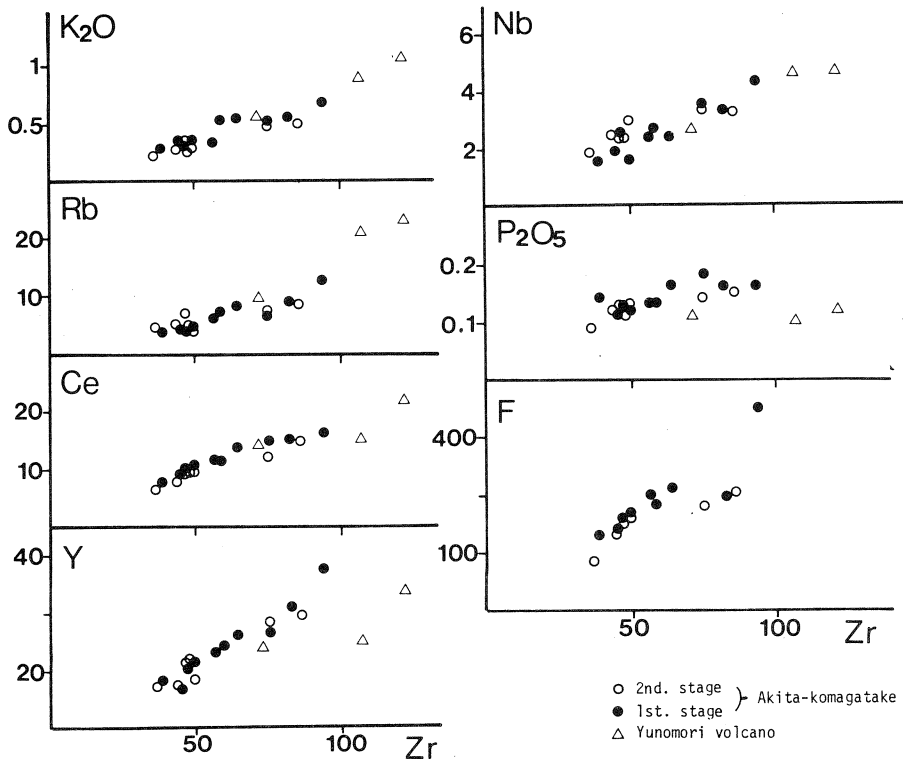
各元素のSiO₂の増加に伴う組成変化は次のとおりである。MgOは指数関数的に減少し、CaOとAl₂O₃は単調に減少する。Na₂OとK₂Oは単調に増加している。全鉄ははじめ増加し、SiO₂が55%を超えると減少する。TiO₂、MnO、P₂O₅は明瞭な変化傾向を示さない。微量元素のうち、Rb、Y、Ce、Zr、Nb、Fは単調に増加し、一方、NiとCrは指数関数的に減少



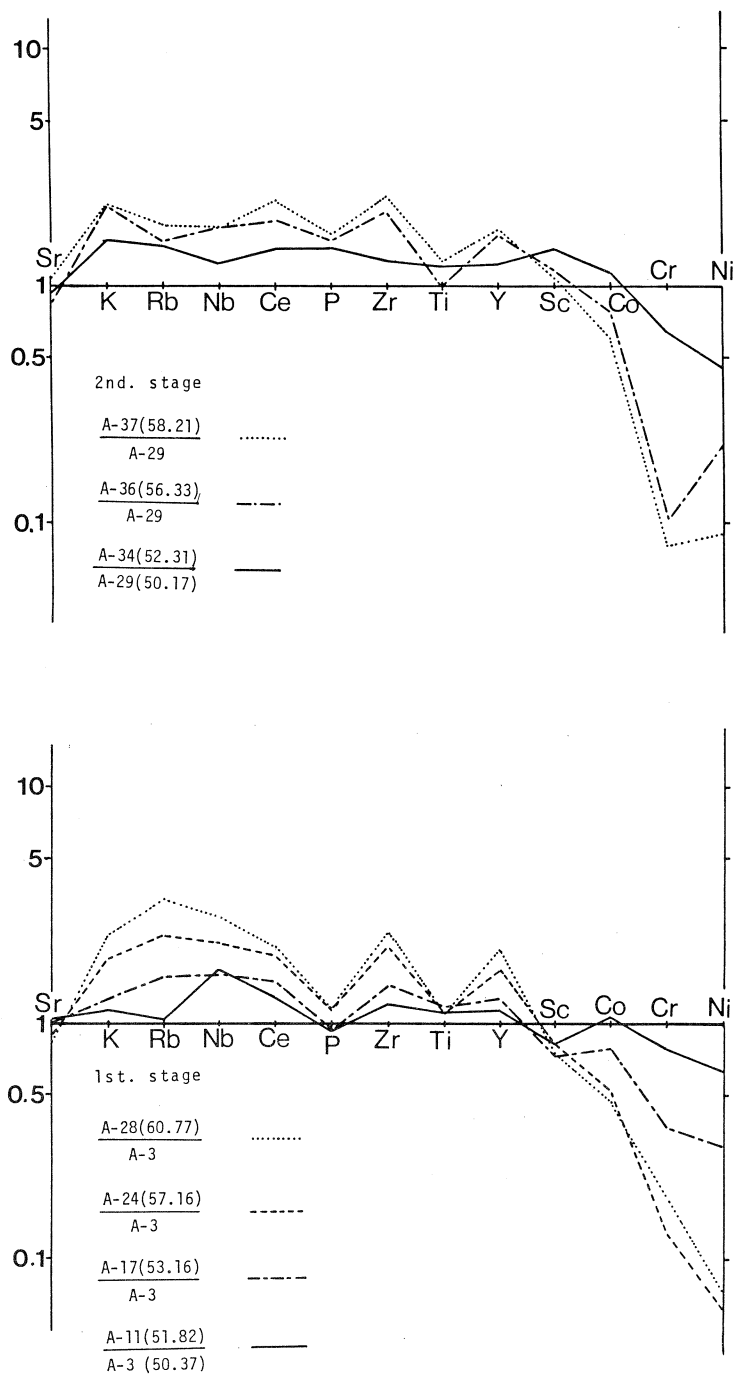
第4図 (2) Variation diagrams of trace elements for the rocks from Akita-komagatake and Yunomori volcanoes.



第5図 AFM diagram for the rocks from Akita-komagatake volcano. solid line is the boundary between the tholeiitic and the calc-alkaline rocks. Symbols are the same as those of Fig. 4.



第6図 Zr-Incompatible elements diagrams for the volcanic rocks from Akita-komagatake and Yunomori volcanoes.



第7図 Normalized element patterns of the rocks from 1st. stage (pre-caldera) and 2nd. stage (post-caldera).

している。Coは SiO_2 が52%を超えると単調に減少する。Srは SiO_2 が54%前後でピークを持ち、その後減少している。Scは明瞭な傾向を示していない。

§ 6. 議 論

6.1 秋田駒ヶ岳火山と湯ノ森火山の噴出物組成の比較

第6図に、インコンパティブル元素であるZrを横軸にとり、縦軸にその他のインコンパティブル元素をとった組成変化図を示す。この様な図上では、玄武岩質マグマが結晶分化作用を行った場合、その結果生じる分化物は初生マグマとともに原点を通る直線上にプロットされる。同源マグマからの派生物がマグマ混合した場合も同様である。この図上で秋田駒ヶ岳火山噴出物は、示されたすべての元素について原点を通る一本の直線を描いている。湯ノ森火山噴出物は、 K_2O 、Rb、Ce、Nbについては、ほぼ秋田駒ヶ岳噴出物の作るトレンドの延長上に点示されるが、Yと P_2O_5 は明らかにそれから外れたところに点示される。このことは、湯ノ森火山噴出物の初生マグマが秋田駒ヶ岳のそれとは異なっていたか、あるいは両者の間で分化のタイプが異なっていたことを示している。この問題を明らかにすることは岩石学的には興味深いですが、湯ノ森火山のデータが少なく、また本報告の主題からも外れるので、ここではこれ以上は触れない。

6.2 秋田駒ヶ岳噴出物の同源性

既に述べたように、第6図において、秋田駒ヶ岳火山の噴出物は一本の原点を通る直線を描いている。この事実は、秋田駒ヶ岳火山噴出物がある初生マグマから一連の結晶分化作用、あるいは同源マグマ同士のマグマ混合によって導かれたことを強く示唆している。すなわち、これらのマグマの成因として、起源の異なるマグマの混合あるいは寄与、ならびに地殻物質の混成作用は除外される。

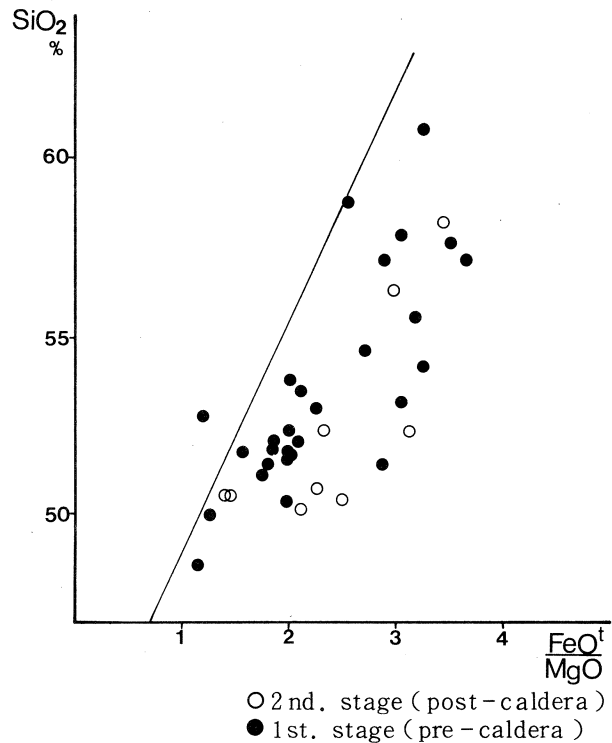
6.3 秋田駒ヶ岳火山噴出物の組成変化

秋田駒ヶ岳火山の噴出物は、一部にマグマ混合の証拠を示す岩石があるものの、ほとんどの岩石は通常の結晶分化作用の産物であることが、それらの斑晶鉱物組成から、中川により示されている¹⁶⁾。また、かんらん石斑晶と石英斑晶の共存という様な、組成差の大きなマグマ同士の混合を示す斑晶鉱物組み合わせも認められない。従って、秋田駒ヶ岳火山噴出物においては同源マグマ同士の混合は仮にあったとしても量的にごくわずかなものであり、妙高火山¹⁷⁾や森吉火山¹⁸⁾の場合のように、それが噴出物組成の変化経路に大きな影響を与えているとは考えられない。先に述べたようなインコンパティブル元素の挙動、ならびに鉱物組成の検討¹⁶⁾か

ら、秋田駒ヶ岳火山噴出物が示す全岩化学組成変化は主として結晶分化作用で生じたものと考えられる。

第7図にカルデラ形成前とカルデラ形成後とに分けて、それぞれ最も苦鉄質な玄武岩の組成を用いて規格化した分化物の組成を示す。いずれのステージにおいても、K, Rb, Ce, Nb, Zr と Y は分化とともに増加し、Cr と Ni は急激に減少している。そして、P と Ti は安山岩組成になるとほとんど増加しない。これらの岩石中に斑晶鉱物として認められる、かんらん石、輝石、斜長石、磁鉄鉱において、K, Rb, Nb, Ce, Zr, Y の分配係数は小さく、これらはほぼ完全なインコンパティブル元素としてふるまう。一方、Ni と Cr はかんらん石に、Ti は磁鉄鉱に、P は燐灰石に主に分配される。従って、第7図における各元素の挙動から、玄武岩質岩石においてはかんらん石が、安山岩質岩石では磁鉄鉱の分別が効果的になされたと推定される。カルデラ形成前では、Sc はすみやかに減少するが、Co は安山岩質組成から減少する。それに対してカルデラ形成後は、Co はカルデラ形成前と同様に増加するが、Sc は最初増加し、のち減少している。Co は主としてかんらん石と斜方輝石に、Sc は単斜輝石に主に分配

される。このことはカルデラ形成前には、かんらん石とともに単斜輝石の分別がなされたのに対して、カルデラ形成後においては先ずかんらん石が分別し、その後単斜輝石と斜方輝石の分別が行われたことを示唆している。Sr はいずれのステージにおいても明瞭な傾向を示していないが、Banno and Yamasaki¹⁹⁾ が指摘した、斜長石へのSrの分配の組成依存性ととも、斜長石班晶の濃集の結果であると考えられる。実際、秋田駒ヶ岳火山噴出物においては、斜長石班晶のモードが一般に高く、また、安山岩質の岩石においてもCaに富んだ斜長石班晶が認められる。



第8図 $\text{SiO}_2 - \text{FeO}^*/\text{MgO}$ diagram for the rocks from Akita-komagatake volcano.

第8図に $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$ 図²⁰⁾を示す。この図上で、秋田駒ヶ岳火山噴出物は玄武岩から玄武岩質安山岩まで Fe に富み、その後 FeO^*/MgO 比はほとんど一定となる。この変化経路から判断して、磁鉄鉱の分別は玄武岩質安山岩から始まったと推定される。

§ 7. ま と め

今回、秋田駒ヶ岳火山噴出物の主成分組成ならびに微量成分組成について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 秋田駒ヶ岳火山噴出物は、 $\text{SiO}_2 = 49 - 61\%$ の島弧型ソレイト系列岩からなる。
- 2) 秋田駒ヶ岳火山噴出物は、基盤をなす湯ノ森火山噴出物とは岩石学的に異なっている。
- 3) 秋田駒ヶ岳火山噴出物は、カルデラ形成の前後に関係なく、すべて同一初生マグマに由来すると考えられる。
- 4) 秋田駒ヶ岳火山噴出物が示す組成変化は主に結晶分化作用によって形成されたと考えられる。
- 5) その分化トレンドは、玄武岩質安山岩まではかんらん石+輝石+斜長石の分別によって鉄に富んでゆき、その後、磁鉄鉱の効果的な分別により FeO^*/MgO 比がほとんど一定のまま SiO_2 に富んでゆく。

本研究にあたり、御助力を賜った東北大学理学部原子核理学研究施設の八木益男助教授、榎本和義博士ならびにライナックマシングループの皆様、東北大学サイクロトロン RI センターの藤田稔教授、山寺亮博士ならびに職員の方々、そして、F 分析にあたり、御指導いただいた東北大学教養部地学教室蟹沢聰史教授ならびに石川賢一博士に深謝する。なお、本研究の一部に、文部省科学研究費 (No. 60121003, No. 59420015) を使用した。

参 考 文 献

- 1) P. Jakeš and J. B. Gill : Earth Planet. Sci. Let. **9** (1970) 17.
- 2) Y. Kawano and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III **6** (1960) 409.
- 3) Y. Kawano, K. Yagi and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III **7** (1962) 1.
- 4) 藤縄明彦, 吉田武義, 青木謙一郎 : 核理研研究報告 **17** (1984) 356.

- 5) 石川賢一, 吉田武義, 青木謙一郎 : 核理研研究報告 **15** (1982) 257.
- 6) 石川賢一, 吉田武義, 青木謙一郎 : 核理研研究報告 **17** (1984) 330.
- 7) 中川光弘 : 岩鋳 (1986) (印刷中).
- 8) 須藤茂 : 火山 **28** (1983) 177.
- 9) 井上克弘 : 地球科学 **33** (1979) 68.
- 10) 遠藤良二 : 日本地理学会予稿集 **12** (1977) 22.
- 11) 大上和良, 土井宣夫 : 岩手大工研究報告 **31** (1978) 63.
- 12) 中川光弘 : 火山 **30** (1985) 115.
- 13) T. Yoshida , H. Fujimaki and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III
15 (1981) 101.
- 14) 蟹沢聰史 : 岩鋳 **73** (1978) 78.
- 15) J. B. Gill : Geochim. Cosmochim. Act. **42** (1978) 709.
- 16) 中川光弘 : 火山 (1985) (印刷中)
- 17) M. Sakuyama : J. Petrol. **22** (1981) 553.
- 18) 中川光弘 : 岩鋳 **80** (1985) 136.
- 19) S. Banno and T. Yamasaki : Chemical Geol. **24** (1974) 243.
- 20) A. Miyashiro : Amer. J. Sci. **275** (1974) 265.

東北本州弧，岩手県七時雨火山 の地球化学的研究

教養部，理学部地学*

秋田市役所**，岩手大資源開発工学***

石川賢一・吉田武義*・北川嘉彦**

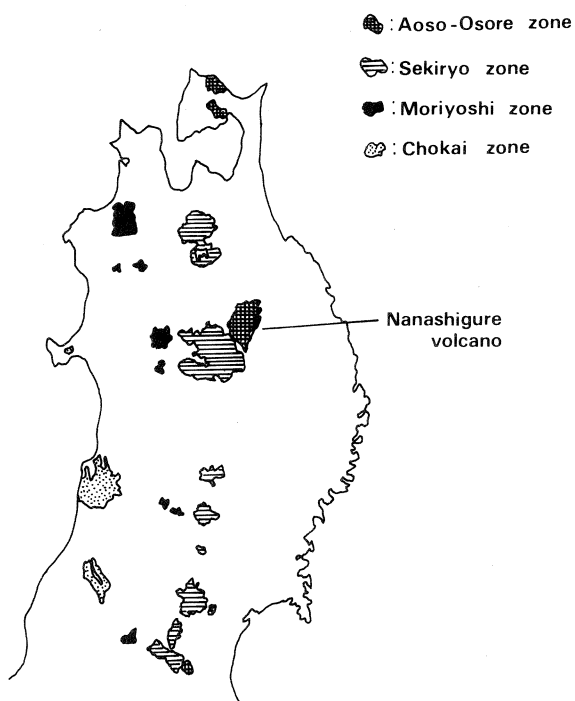
青木謙一郎*・大上和良***

§ 1. はじめに

東北本州弧第四紀火山については，最近多数の火山地質学的，岩石学的研究がなされ，従来のものとはかなり異なる見地が示されている。その一つが，従来の那須帯と鳥海帯の，恐—青麻火山列，脊梁火山列，森吉帯，鳥海帯への細分である。七時雨火山はこのうちの恐—青麻火山列に属する火山である（第1図）¹⁾。霜鳥ら²⁾は，脊梁山脈の東側に位置する恵山，恐山，稲庭岳，七時雨，七ツ森そして青麻の諸火山が K_2O 量において脊梁火山列とは区別できることを示し，この最も海溝に近い

火山列を新しく火山フロントと認識することを提唱した。その特徴として次のような点を挙げ，この火山フロントが脊梁火山列に比べ，より低温のマグマの，より低い供給量で特徴づけられると述べている。

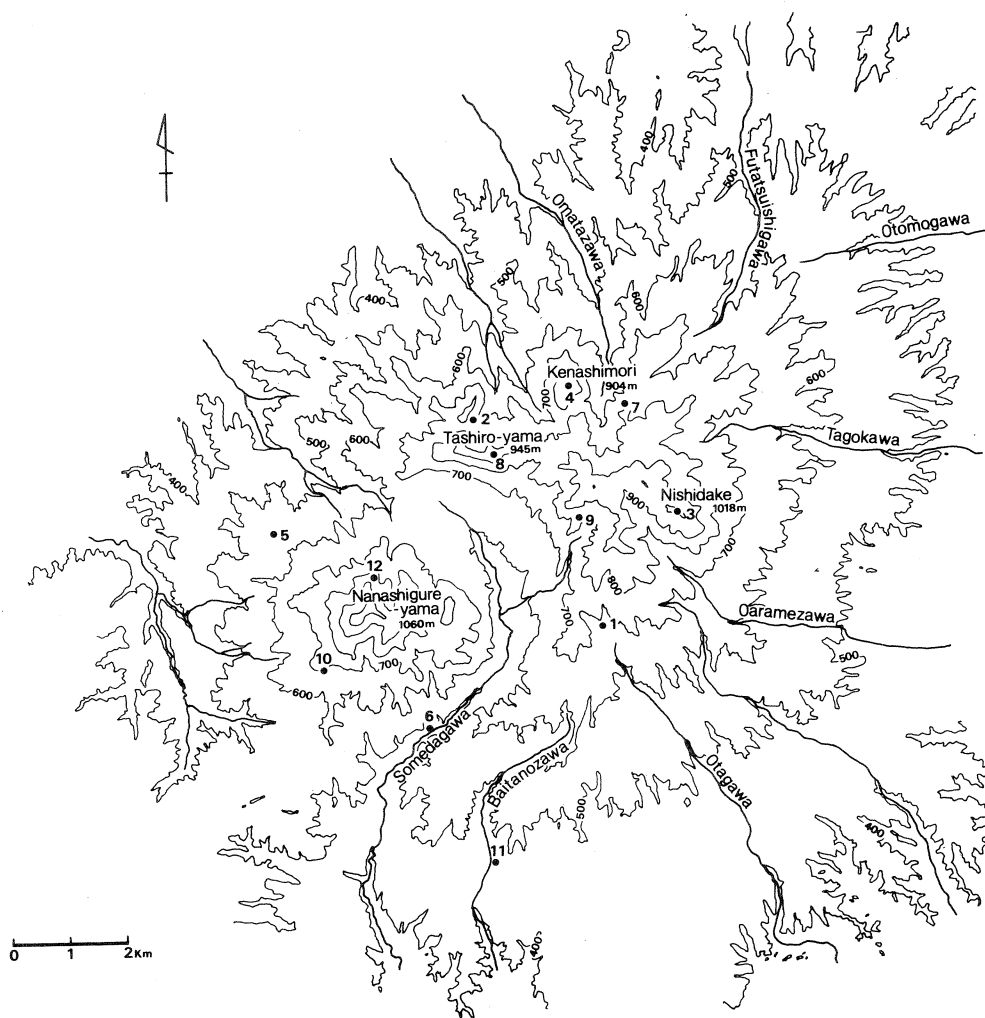
(1)脊梁火山列と比べて火山体の数は少なく火山列として明瞭ではない。(2)単一の火山体を形成する。(3)総噴出量は脊梁火山列と比べて少ない。(4)脊梁火山列と同時期に活動を開始したが活動は短期間であった。(5)火砕岩類の活動が卓越する。(6)安山岩～石英安山岩が卓越する。(7)



第1図 Index map of the Nanashigure volcano. Other areas represent the Quaternary volcanoes ¹⁾.

角閃石斑晶を有する。(8) K_2O , $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$ 比では区別できるが, 他の主成分元素では区別できない。

このような恐-青麻火山列のもつ特徴は蟹沢³⁾が最近報告した愛島軽石についても認められ, この火山列の性格を明らかにし, その意義を検討することが急務になってきた。本論では, そのような立場から恐-青麻火山列に属する七時雨火山について, 主に主成分ならびに, 光量子放射化法等による微量成分元素の分析結果を示し, その地球化学的特徴を明らかにすることを試みた。



第2図 Topography of the Nanashigure volcano.
Numbers indicate the locality of analyzed samples.

§ 2. 七時雨火山

七時雨火山は開析のかなり進んだ第四紀成層火山である。火山体中央部に、多数の軽石流の活動に伴って形成されたクラカトア型カルデラを有する(第2図)。七時雨火山地域の基盤のうち最も新しいものは、そのなかに大滝溶結凝灰岩⁴⁾(4.6 ± 1.2 Ma: K-Ar年代)⁵⁾を含む五日市層であり⁶⁾、これを覆って七時雨火山の噴出物が活動している。なお、七時雨火山の西方において、同じく五日市層を覆っている荒木田山安山岩については 2.9 ± 1.4 MaのK-Ar年代⁵⁾が得られている⁶⁾が、その山体は七時雨火山よりもさらに開析が進んでいる。七時雨火山の活動は前期、中期と後期に分けられる⁷⁾。前期活動の噴出物は溶岩流が卓越しており、カルデラ形成前の成層火山体を構成していたと考えられ、現在は主にカルデラの北東側外輪をなしている。中期活動は主に軽石流の噴出で、これに伴いカルデラが形成されたと推定される。その後の後期活動期に七時雨溶岩流や毛無森溶岩円頂丘などが形成された。

§ 3. 七時雨火山噴出物の岩石学的特徴

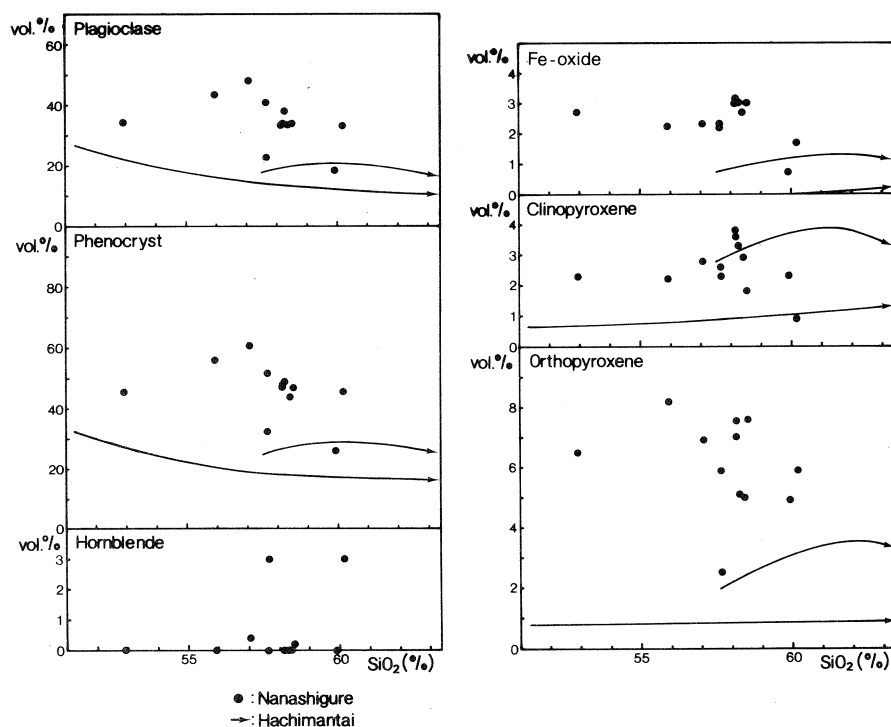
前期活動期噴出物の岩質は、普通輝石含有紫蘇輝石安山岩から、普通輝石含有紫蘇輝石デイサイトである。これらはその石基輝石組み合わせから紫蘇輝石質岩系に属する。斑晶鉱物は、斜長石(33~40%:モード組成,以下同じ)、紫蘇輝石(4~7%)、普通輝石(1~4%)、石英(0.1~0.7%)および不透明鉱物(1~3%)である。斜長石は2~10 mm程度で自形~他形である。累帯構造をもち、これに調和的に塵状包有物が認められるのが普通である。また、包有物として、不透明鉱物、普通輝石を含む。斑晶苦鉄質鉱物としては紫蘇輝石が最も多く、2 mm前後(最大6 mm程度)の自形結晶として産する。普通輝石は平均1 mm(最大3 mm程度)の大きさで自形~他形を呈する。弱い累帯構造を有し、斜長石、紫蘇輝石、不透明鉱物を包有物として含む。石英は最大2 mm、平均1 mm以下の大きさで、すべて融食形を呈する。

中期活動の噴出物は普通輝石・紫蘇輝石含有安山岩~普通輝石・紫蘇輝石含有デイサイトである。この時期の最後の噴出物は角閃石を斑晶として含む。岩石系列は石基輝石組み合わせから紫蘇輝石質岩系である。斑晶鉱物は、斜長石(20~35%)、紫蘇輝石(2~5%)、普通輝石(2~4%)、普通角閃石(2~3%)、石英(0.2~0.3%)そして不透明鉱物(2%)である。斜長石は最大3 mm位の大きさで、ほとんどは半自形~他形であり累帯構造と調和的に塵状包有物を含む。包有物としては普通輝石と不透明鉱物を含む。紫蘇輝石は半自形~他形を示し、不透明鉱物を包有物として含む。普通輝石は半自形~他形で、不透明鉱物、斜長石および紫蘇輝石を包有物として含む。普通角閃石は最大1 mm位の大きさで、オパサイト化を受けて

いる。石英は最大 2 mm 位（平均 1 mm 以下）ですべて融食形を示す。

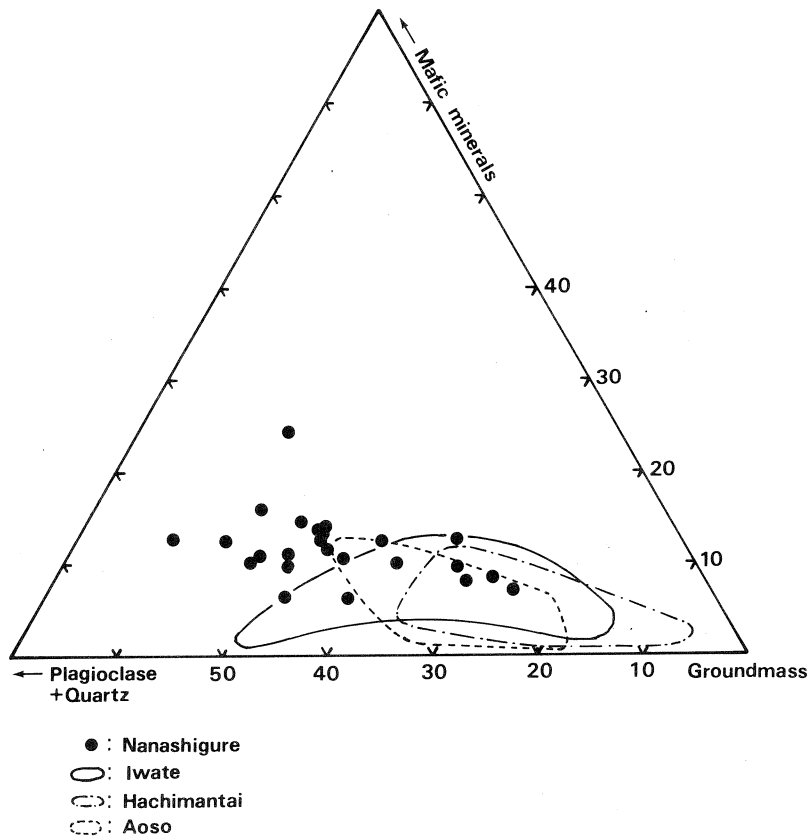
後期活動噴出物の岩質は、普通輝石含有紫蘇輝石安山岩および普通角閃石・普通輝石含有紫蘇輝石デイサイトである。すべて紫蘇輝石質岩系に属する。斑晶は、斜長石（27～48%）、紫蘇輝石（3～8%）、普通輝石（1～3%）、普通角閃石（0.2～3%）、石英（0.4～2%）および不透明鉱物（1～3%）である。斜長石は平均 1 mm 前後（最大 5 mm 程度）の自形結晶であり、累帯構造と調和的に塵状包有物を含む。不透明鉱物と普通輝石を包有物として含む。紫蘇輝石は最大 3 mm 位（平均 1 mm 以下）の自形結晶で不透明鉱物を包有物として含む。普通輝石は最大 1 mm 位の自形結晶であり、不透明鉱物と斜長石を包有物として含む。普通角閃石はオパサイト化を受けているものが多い。石英はすべて融食形を示す。

七時雨火山噴出物の特徴の一つである角閃石斑晶は前期活動噴出物にはほとんど含まれず、中期から後期噴出物になって顕著となる。そのほとんどは石英斑晶と共生している。また、他の火山フロント寄りの火山と同じく、斜方輝石斑晶の方が共存する単斜輝石斑晶より多い。七



第3図 Silica variation diagrams vs. modal compositions of phenocrysts in volume percent for the rocks of the Nanashigure volcano. The long and short curved lines indicate the trends of tholeiitic and calc-alkaline rocks from Hachimantai volcano⁸⁾.

時雨火山噴出物における斑晶鉄量物の全岩組成変化に伴う変化を、横軸に SiO_2 をとった第3図に示す。図には比較のため、八幡平火山のソレライト系列ならびにカルクアルカリ系列における変化⁸⁾についても示してある。七時雨火山噴出物における斑晶量は、単斜輝石が八幡平火山のカルクアルカリ系列のものと同程度であることを除けば、すべてそれより多い。総斑晶量は $\text{SiO}_2 = 57\%$ 前後まで増加し、その後減少する。斑晶量の減少にあたっては角閃石が出現することを除けば、すべての斑晶が同様に減っている。七時雨火山噴出物中、最も分化した $\text{SiO}_2 = 60\%$ 程度の岩石になると角閃石を有し、単斜輝石量が少ないことを除くと、八幡平火山のカルクアルカリ系列とあまりモード組成の差がなくなる。従って、七時雨火山噴出物のモード組成上の特徴は苦鉄質組成側で、斜長石、斜方輝石そして鉄鉄物が著しく富んでいることである。このことは第4図に示した苦鉄質鉄物-斜長石-石基モード組成三角図において明瞭に示



第4図 Modal ratio groundmass-phenocryst mafic minerals-phenocryst quartz and plagioclase for the rocks of the Nanashigure volcano together with Iwate⁹⁾, Hachimantai⁸⁾ and Aoso¹⁰⁾ volcanoes.

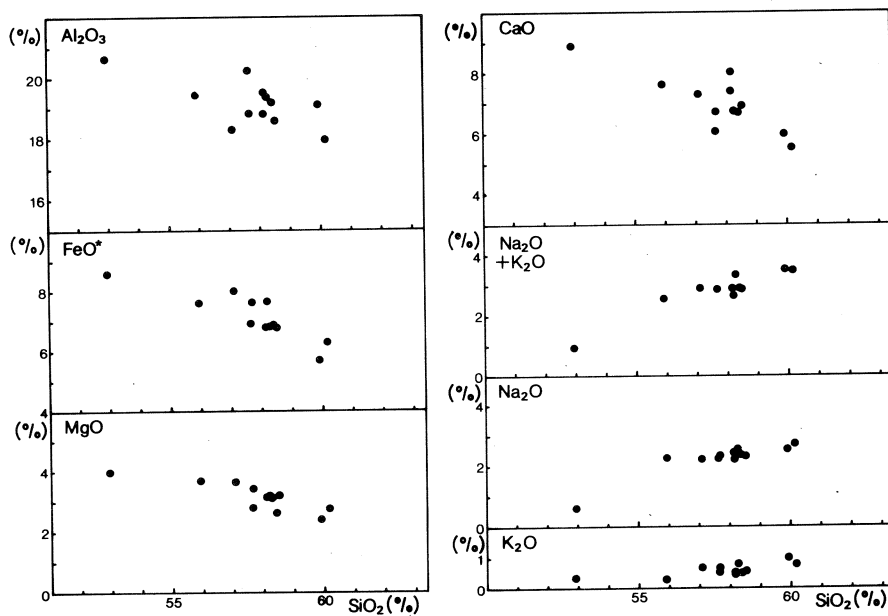
され、七時雨火山噴出物が、他火山の噴出物^{9,10)}とはかなり異質の結晶作用を行ったことを示唆している。

§ 4. 分析方法と分析結果

七時雨火山噴出物から代表的試料12個を選び、湿式分析法により主成分元素を、光量子放射法により13微量元素を定量した。岩石の放射化には東北大学理学部原子核理学研究施設の電子ライナックを利用し、30 MeV 加速電子を用いた¹¹⁾。得られた結果を第1表に示す。これら試料の採取地点は第2図に示したとおりである。

§ 5. 七時雨火山噴出物の地球化学的特徴

七時雨火山噴出物の地球化学的特徴を示すために、 SiO_2 -酸化物図(第5図)と SiO_2 -微量元素図(第6図)を作成した。主成分元素のうち、 Al_2O_3 、 FeO^* 、 MgO および CaO は、 SiO_2 の増加とともに単調に減少し、アルカリは単調に増加している。後期噴出物は、前、中期噴出物に比べてわずかではあるが Al_2O_3 に乏しく、 FeO^* および MgO に富む傾向がみられ



第5図 Silica variation diagrams vs. some oxides for the rocks from the Nanashigure volcano.

第1表 Compositions of volcanic rocks from the Nanashigure volcano.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
wt. %												
SiO ₂	52.91	55.91	57.06	57.64	57.65	58.14	58.15	58.25	58.39	58.51	59.90	60.15
TiO ₂	0.72	0.74	0.81	0.56	0.66	0.57	0.65	0.64	0.73	0.61	0.59	0.54
Al ₂ O ₃	20.65	19.43	18.32	18.81	20.08	19.51	18.81	19.52	19.18	18.56	20.09	17.98
Fe ₂ O ₃	3.93	3.45	2.76	3.31	3.34	3.81	5.80	2.80	4.21	4.79	2.10	3.00
FeO	5.08	4.51	5.55	4.65	3.94	3.37	2.44	4.33	3.09	2.46	3.80	3.60
MnO	0.19	0.18	0.18	0.18	0.18	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.14	0.15
MgO	3.98	3.71	3.67	3.44	2.83	3.13	3.15	3.11	2.61	3.19	2.40	2.76
CaO	8.87	7.61	7.27	6.67	6.05	7.99	7.36	6.68	6.67	6.90	5.96	5.47
Na ₂ O	0.59	2.30	2.22	2.29	2.35	2.43	2.20	2.54	2.38	2.32	2.55	2.72
K ₂ O	0.32	0.27	0.67	0.56	0.51	0.46	0.45	0.79	0.52	0.54	0.97	0.75
H ₂ O ⁺	1.81	1.02	0.93	1.13	1.39	0.53	0.81	0.65	1.05	1.20	1.93	1.27
H ₂ O ⁻	0.42	0.60	0.45	0.55	1.00	0.17	0.28	0.34	0.85	0.66	0.37	1.07
P ₂ O ₅	0.17	0.13	0.13	0.13	0.14	0.10	0.13	0.11	0.10	0.15	0.18	0.11
Total	99.64	99.86	100.02	99.92	100.12	100.36	100.39	99.92	99.94	100.05	100.98	99.03
ppm												
Sc	19.3	23.1	22.0	11.7	20.7	18.1	21.3	20.7	24.0	13.5	21.1	13.7
Cr	16.9	17.6	9.9	3.1	9.9	2.3	9.5	10.5	8.8	10.2	11.3	9.0
Co	21.8	19.6	19.4	17.9	13.9	12.7	16.2	16.1	14.7	18.2	13.5	15.2
Ni	5.4	5.5	4.5	4.7	1.9	2.6	5.0	2.5	2.4	4.7	5.9	5.3
Zn	69	71	70	57	84	69	78	63	80	60	65	51
Rb	7.0	5.0	20.5	15.1	7.3	8.8	22.9	22.9	5.4	14.4	25.5	23.7
Cs	0.59	0.12	0.43	0.56	-	0.48	1.66	0.78	1.17	1.58	2.03	0.48
Sr	323	331	310	296	318	317	304	294	324	314	296	299
Ba	254	250	189	213	320	195	107	194	135	262	275	196
Ce	8.9	9.7	13.3	10.8	14.9	9.6	13.2	12.3	12.6	12.2	13.6	14.1
Y	13.8	15.3	15.7	13.9	15.1	12.4	16.3	15.0	10.0	15.7	13.4	13.9
Nb	2.2	2.8	3.5	3.0	3.8	3.0	4.2	2.7	3.4	2.9	2.1	2.9
Zr	28.9	32.7	43.6	37.7	49.2	33.8	47.1	49.0	46.6	50.1	54.7	52.4
F	125	106	85	83	98	47	107	109	80	100	66	146

Rock name and sample locality

1. Augite-hypersthene andesite, Yakedake II lava flow, 670m.
2. Augite-hypersthene andesite, Tsutizawa lava flow, 550m point NNE from the summit of Tashiroyama.
3. Hornblende-bearing augite-hypersthene andesite, Nishidake lava flow, the summit of Nishidake.
4. Augite-hypersthene andesite, Kenashimori lava dome, the summit of Kenashimori.
5. Augite-hypersthene-hornblende andesite, Aziro pumice flow.
6. Augite-hypersthene andesite, Tashirotai-bashi pyroclastic flow.
7. Augite-hypersthene andesite, Jundaira lava flow.
8. Augite-hypersthene andesite, Tashiroyama lava flow, Tashiroyama 980m peak.
9. Augite-hypersthene andesite, Yakedake lava flow.
10. Hornblende-bearing augite-hypersthene andesite, Kurumanohashiri-toge lava flow, Kurumanohashiri-toge 690m.
11. Augite-hypersthene andesite, Terada pumice flow, Baitanozawa 450m.
12. Augite-bearing hornblende-hypersthene andesite, Nanashigure lava flow, 550m point N from the summit of Nanashigure.

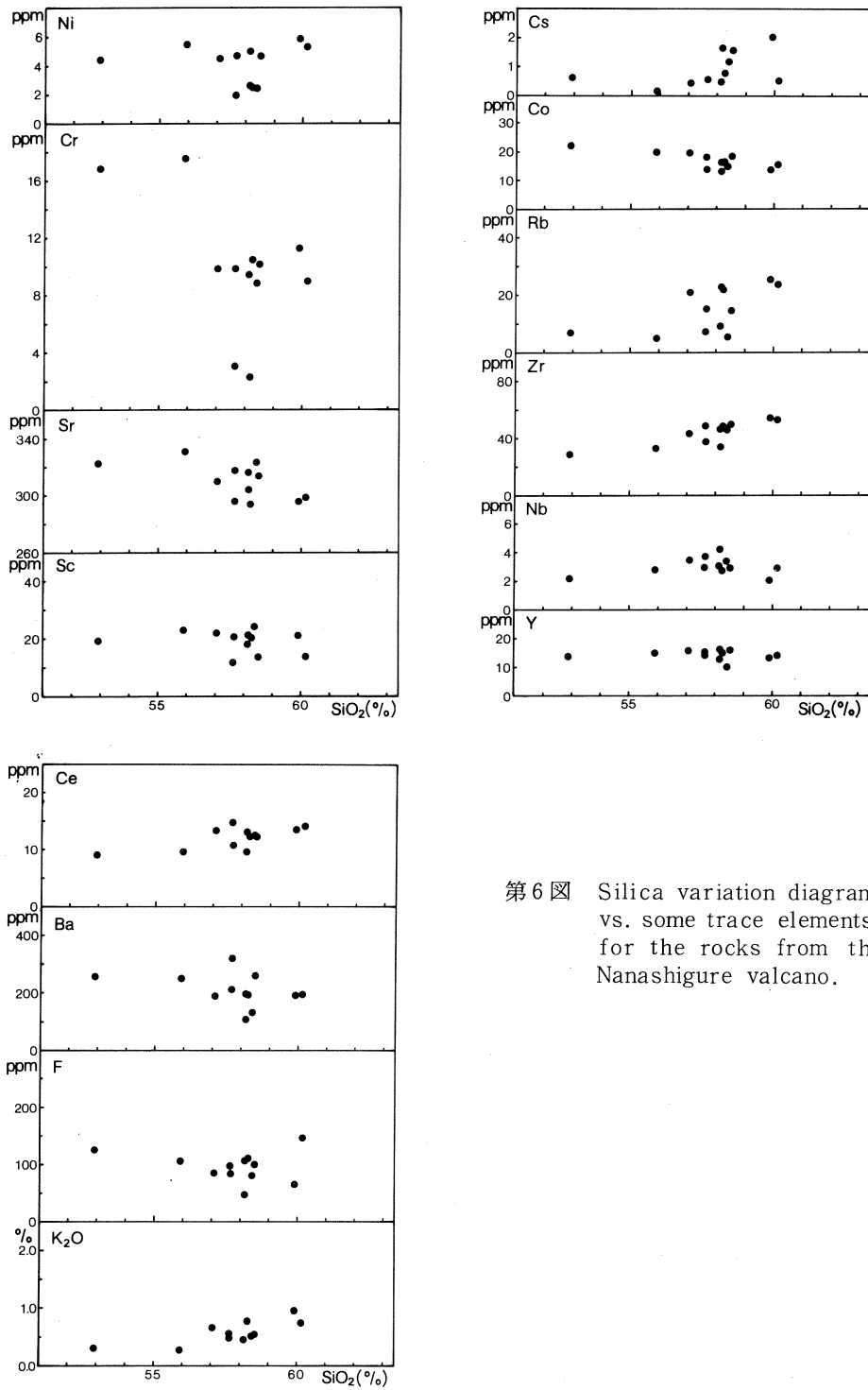
る。微量元素の挙動について言えば、 SiO_2 の増加とともに、Sr や Co は減少し、Ce, Cs, Rb そして Zr は増加する傾向を示すが、F, Nb, Y および Ni はほぼ一定で、明瞭な増減を示さない。

七時雨火山噴出物は岩石記載学的には紫蘇輝石質岩系に属し、第7図(a)に示すように SiO_2 の増加に伴う鉄の濃集を示さない典型的なカルクアルカリ系列の組成変化経路をたどる。しかしながら、脊梁火山列において認められるカルクアルカリ系列の示す特徴とはかなり異なる組成変化傾向を示している。まず、その組成変化経路は第7図(a)において鉄の濃集は確かに示さないが、都城¹²⁾によってひかれた CA-TH 境界線の上をまたいでおり、苦鉄質な側は TH 領域に、珪長質な側は CA 領域におちる。このような漸移的性質は青麻火山噴出物¹⁰⁾や、有珠火山噴出物¹³⁾のうちの珪長質組成のものについても認められる。

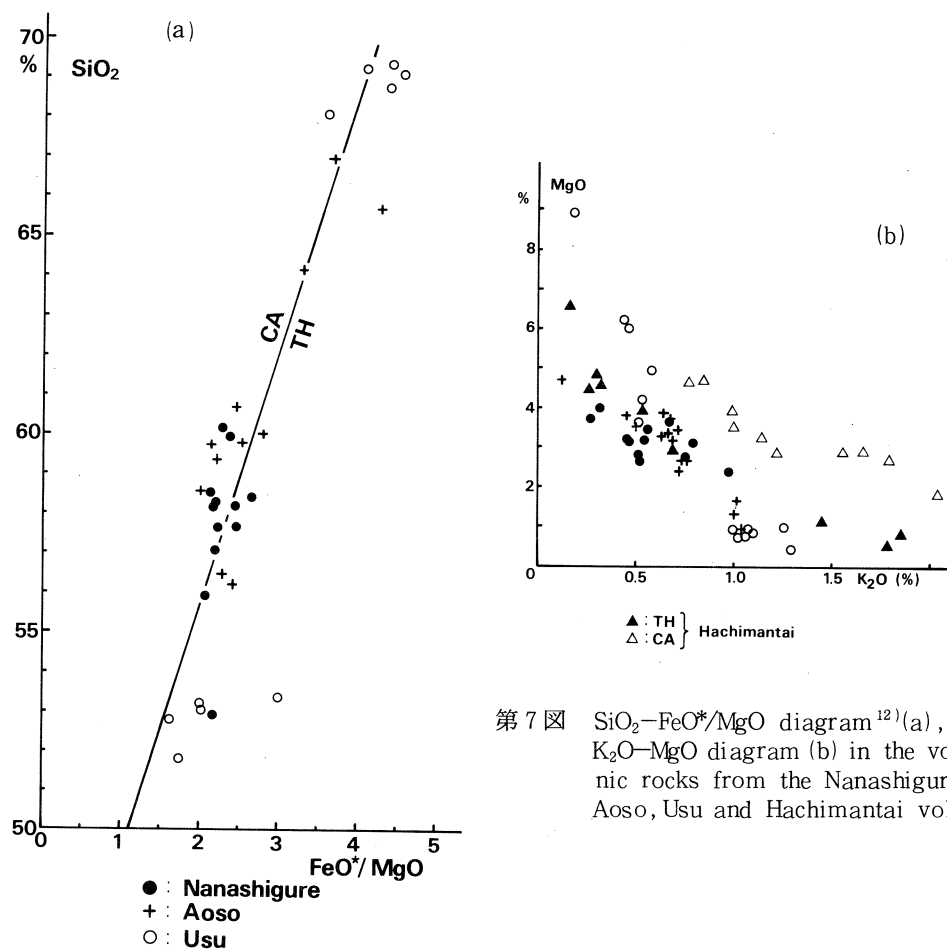
Masuda and Aoki¹⁴⁾は脊梁火山列からのピジョン輝石質岩系岩と紫蘇輝石質岩系岩とは $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}$ 図上で明瞭に識別できることを示すとともに、少量ではあるが、前者の領域におちる珪長質紫蘇輝石質岩系岩や、後者の領域におちる苦鉄質ピジョン輝石質岩系岩が存在することを示し、マグマの固化温度における異常がこれらの例外的岩石を形成したと考えた。恐-青麻火山列を構成する七時雨火山、青麻火山噴出物の組成を有珠火山噴出物の組成とともに $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}$ 図に点示した(第7図(b))。比較のため、脊梁火山列に属する八幡平火山のソレイトならびにカルクアルカリ系列岩の組成も示してある。この図からも明らかのように有珠火山ならびに七時雨火山、青麻火山の紫蘇輝石質岩系岩の組成は、脊梁火山列のカルクアルカリ岩系ではなく、ソレイト岩系の組成変化トレンドにほとんど重なる。

主成分元素組成に見られるこれらの七時雨火山噴出物の示す特徴は微量成分元素間の組成関係についても認められる。七時雨火山、青麻火山ならびに有珠火山紫蘇輝石質岩系岩の Ni や Cr 等のコンパティブル元素量は脊梁火山列からのカルクアルカリ系列岩における値に比べて著しく低く、同ソレイト系列岩と同じか、それより低い(第8図(a))。

一方、七時雨火山あるいは青麻火山噴出物は有珠火山噴出物を含む脊梁火山列からの噴出物とは明瞭に異なる性格も有している。それを最も際立たせるのが第8図(b)に示した HFS 元素 (Zr)-LIL 元素 (Rb) 関係である。脊梁火山列に属する火山からの噴出物組成が基本的には原点に収束する Zr-Rb 関係¹⁵⁾を示しているのに対して、恐-青麻火山列に属する火山からの噴出物組成は Zr 軸を切るトレンド¹⁶⁾を有する。但しこの場合も、苦鉄質側組成は脊梁火山列におけるソレイト系列岩のトレンド付近に点示される。



第6図 Silica variation diagrams vs. some trace elements for the rocks from the Nanashigure volcano.

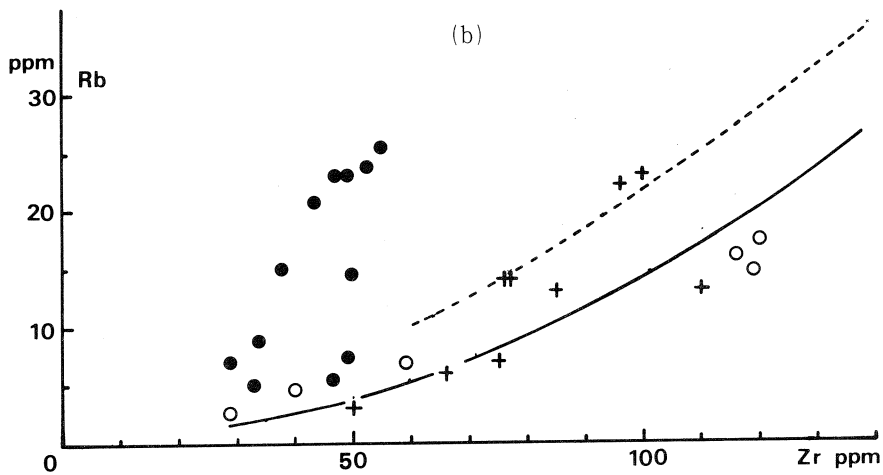
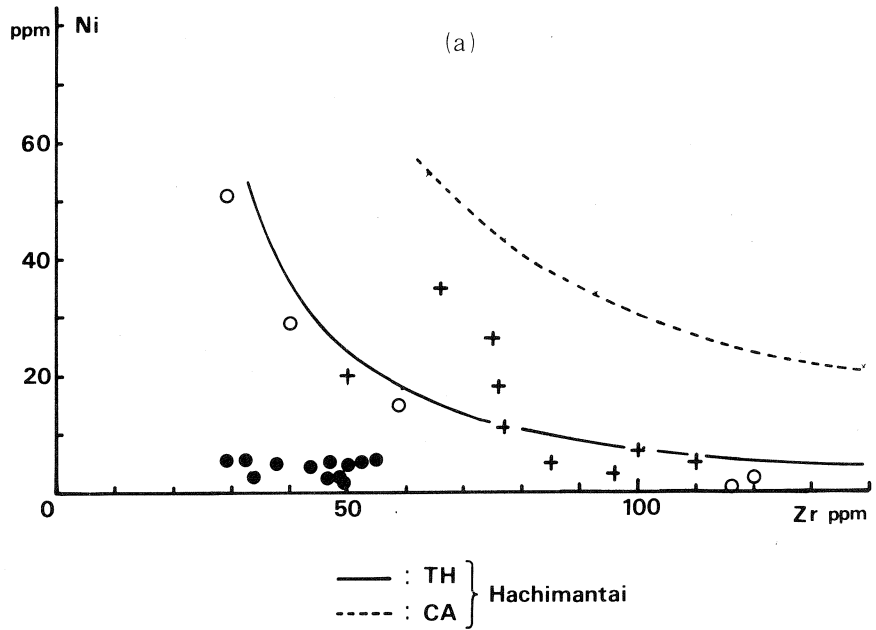


第7図 SiO₂-FeO*/MgO diagram¹²⁾(a), and K₂O-MgO diagram (b) in the volcanic rocks from the Nanashigure, Aoso, Usu and Hachimantai volcanoes.

§ 6. 七時雨“低カリウム”カルクアルカリ岩の成因

東北本州弧第四紀火山岩に関する議論のうちでも、ソレイト系列岩とカルクアルカリ系列岩との成因関係は最も重要なものの一つである。そのような議論はこれまで主として脊梁火山列に属する火山からの噴出物についてなされてきた。そこでは両岩系の示す組成変化トレンド、あるいは同位体組成が一般には明瞭に異なり、両者が初生的にも異なるマグマから由来した可能性を示唆している^{9,17)}。それに対して、本論で取り扱った恐-青麻火山列に属する七時雨火山噴出物は、岩石記載学的には明瞭な紫蘇輝石質岩系岩の特徴を有し、SiO₂の増加に伴う鉄の濃集を示さないカルクアルカリ系列岩としての性質を示すにもかかわらず、特に、苦鉄質側において脊梁火山列の低アルカリソレイト系列岩と酷似しており、それらが初生的には低アルカリソレイト系列岩の組成的特徴を有していたことを強く示唆している。このような特徴

を有する岩石をここでは、脊梁あるいは背弧側火山列に分布する通常のカルクアルカリ岩と区別する意味で“低カリウム”カルクアルカリ岩と呼ぶことにする。



第8図 Diagrams of Zr-Ni (a) and Zr-Rb (b) for the rocks of the Nanashigure, Aoso, Usu and Hachimantai volcanoes.

七時雨“低カリウム”カルクアルカリ岩が示す全岩組成変化経路は脊梁火山列に属する火山からの噴出物が示す組成変化経路とはかなり異なる。その一つは Ni や Cr が極端に少ないことで、早期におけるかんらん石等の効果的な分別を示唆している。また、 K_2O や Rb, Ce が増加するにもかかわらず、F, Nb, Y 等が増加せず、LIL 元素-HFS 元素図上でトレンドが原点に収束しないという特徴をもつ。F や HFS 元素の多くは、かんらん石、輝石や斜長石などの主要無水鉱物が結晶分別する際にはインコンパティブル元素としてふるまうが、角閃石や鉄鉱物にはかなり取り込まれることが知られている^{18,19)}。鉄が濃集せずに SiO_2 が増加する“カルクアルカリ”トレンドを含む七時雨火山噴出物の全岩組成変化経路が示す特徴の多くは、それらの斑晶としてかなり多量に、しかも普遍的に認められる鉄鉱物、ならびに一部に見られる角閃石斑晶等が晶出分別したと考えると矛盾なく説明できる。このことは初生的には低アルカリソレアイトの性質をもっていた七時雨マグマが、脊梁火山列のソレアイト系列に比べて、より低温、高酸素分圧というカルクアルカリ系列の形成条件に相当する物理的条件のもとで固結して、鉄鉱物、角閃石を斜長石、輝石とともに晶出し、その結果、鉄の濃集を示さない全岩組成変化経路を辿るに至ったと推定される。

§ 7. さいごに

七時雨火山は東北本州弧、恐一青麻火山列に属する、かなり開析の進んだ第四紀成層火山である。紫蘇輝石質岩系に属する本火山噴出物は斑晶に富み、角閃石斑晶を含有することと、早期から比較的少量の鉄鉱物斑晶を含有することで特徴づけられる。七時雨火山噴出物は初生的には低アルカリソレアイト系列の組成的特徴を有していたと推定されるが、脊梁火山列のソレアイト系列に比べて、より低温、高酸素分圧下で、鉄鉱物、角閃石を斜長石、輝石とともに結晶分別した結果、鉄、F や HFS 元素の濃集を示さない全岩組成変化経路を辿るに至ったと推定される。このような特異な岩石をここでは“低カリウム”カルクアルカリ岩と呼んだ。

本研究にあたり、御助力を賜った東北大学理学部原子核理学研究施設の八木益男助教授、榊本和義博士ならびにライナックマシングループの皆様、東北大学サイクロトロン RI センターの藤田稔教授、山寺亮博士ならびに職員の方々、そして東北大学理学部岩鉱教室、大沼晃助教授、藤巻宏和博士、中川光弘氏、同教養部地学教室蟹沢聰史教授に深謝する。なお、本研究の一部に、文部省科学研究費 (No.60121003, No.59740412) を使用した。

参 考 文 献

- 1) 中川光弘, 青木謙一郎: 岩鉱 **80** (1985) 136.
- 2) 霜鳥洋, 黒木嘉彦, 中川光弘, 青木謙一郎: 火山第2集 **29** (1984) 155.
- 3) 蟹沢聰史: 岩鉱 **80** (1985) 352.
- 4) 橘行一: 岩手大教育研報 **30** (1970) 101.
- 5) 須藤茂: 日本地熱学会誌 **4** (1982) 159.
- 6) 大口健志ほか: 北村総研成果報告書 (1986) (印刷中)
- 7) 黒木嘉彦: 東北大学理学部卒論 (1984) p. 85 (手記)
- 8) 吉田武義, 渡部均, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **16** (1983) 309.
- 9) 石川賢一, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1985) 330.
- 10) 霜鳥洋, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **16** (1983) 301.
- 11) T. Yoshida, H. Fujimaki and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III. **15** (1981) 101.
- 12) A. Miyashiro : Am. J. Sci. **274** (1974) 321.
- 13) 大場与志男, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **18** (1985) 189.
- 14) Y. Masuda and K. Aoki : Earth Planet. Sci. Let. **44** (1979) 139.
- 15) 中川光弘, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **18** (1985) 351.
- 16) K. Aoki, T. Yoshida, K. Yusa and Y. Nakamura : J. Volcanol. Geotherm. Res. **25** (1985) 1.
- 17) 藤縄明彦, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 356.
- 18) K. Ishikawa, S. Kanisawa and K. Aoki : J. Volcanol. Geotherm. Res. **8** (1980) 161.
- 19) J. B. Gill : *Orogenic andesites and plate tectonics* (Springer-Verlag, Berlin, 1981) p. 390.

韓国，鬱陵島の火山岩中に包有される深成岩岩片の地球化学

理学部地学

金 允圭・吉田武義・青木謙一郎

§ 1. はじめに

鬱陵島火山のカルデラ形成に伴って噴出したステージⅣの降下軽石層には多くの深成岩包有物が含まれている¹⁾。これらの包有物は岩石学的にも興味深く、マグマの成因及び地下深所構成物質に関する情報源として重要である。鬱陵島の深成岩包有物に関しては春本^{2,3)}の岩石記載があるのみで詳細な研究はなされていない。本論では、これら鬱陵島産深成岩包有物についての、主成分元素ならびに光量子放射化法などによる微量成分元素の分析結果を示し、それに基づいて、これらの包有物と火山岩類との成因的な関係について言及する。

§ 2. 深成岩包有物の産状及び分類

鬱陵島は成層火山(ステージⅠ, Ⅱ, Ⅲ), カルデラ(ステージⅣ)そして中央火口丘(ステージⅤ)を持つ二重式火山である¹⁾。噴出物は第四紀に活動したピクライト質玄武岩, アルカリ玄武岩, 粗面玄武岩, 粗面安山岩, 粗面岩及びフォノライト等のアルカリ火山岩類からなる。包有物はステージⅣの多量の粗面岩質降下軽石層に含まれている。また, 軽石層には粗面岩及び粗面安山岩の岩片も含まれている。粗面安山岩の岩片中にはハンレイ岩質の包有物と巨斑晶がしばしば見られる。包有物はその産状と組織から次の2つのタイプに分けられる。

タイプⅠ: 半自形-他形粒状を示すもので, 降下軽石層中に単独の岩片として産する。

タイプⅡ: 自形-半自形のキュムラス組織を示すもので, 粗面安山岩の岩片中に包有されている。

タイプⅠ包有物の大きさはカルデラの南壁では20-70 cmで, カルデラから離れるに従って小さくなる。これらの包有物はIUGS分類法によってアルカリハンレイ岩, ソーダライト含有モンゾニ岩及び準長石含有アルカリ長石閃長岩に分類される。量的にはアルカリ長石閃長岩が最も多く, ハンレイ岩, モンゾニ岩の順である。タイプⅡのものはほとんどが7 cm以下で, 非常に稀にしか産しない。

§ 3. 深成岩包有物の岩石学的特徴

3.1 タイプ I 深成岩包有物

深成岩包有物の構成鉱物、そのモード比と色指数を第1表に示す。アルカリハンレイ岩は中一粗粒、灰黒色の岩石で、他形粒状を示す。主成分鉱物は、斜長石、単斜輝石、黒雲母、角閃石であり、ときにカンラン石が認められる。副成分鉱物として、燐灰石と磁鉄鉱が認められる。ソーダライト含有モンゾニ岩は灰黒色の完晶質斑状組織を示す。角閃石、黒雲母と燐灰石が集斑晶をなし、斜長石、アルカリ長石、単斜輝石も斑状を呈する。基質部は他形粒状で、斜

第1表 Modal analyses of selected plutonic inclusions.

	Alkali gabbro				Foid-bearing monzonite		Foid-bearing alkali feldspar syenite						Cumulated gabbro	
	U-01	U-02	U-11	U-03	U-08	U-12	U-05	U-04	U-10	U-07	U-06	U-13	C-01	C-02
Plagioclase	36.8	27.7	47.9	50.1	29.3	36.0	-	0.4	-	-	-	-	14.3	44.4
Alkali-feldspar	-	-	-	-	43.2	40.8	88.5	84.5	89.7*	86.3	90.2	88.8	-	-
Olivine	11.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	-
Clinopyroxene	35.1	45.6	35.9	16.4	3.0	1.4	0.6	2.0	2.0	1.8	2.4	2.1	52.6	-
Amphibole	tr	11.8	tr	8.7	16.4	11.9	2.3	5.2	1.2	5.2	2.7	0.2	8.7	40.6
Biotite	14.7	4.7	9.5	21.5	5.0	5.2	7.9	0.5	4.5	0.8	-	-	-	-
Nepheline	-	-	-	-	-	-	tr	3.2	0.3	2.9	3.6	-	-	-
Sodalite	-	-	-	-	2.4	3.7	tr	1.7	-	2.7	0.4	6.7	-	-
Magnetite	1.3	9.7	5.3	1.4	tr	0.2	tr	2.1	2.1	tr	0.6	2.2	14.7	12.7
Apatite	0.3	0.5	0.5	1.9	0.2	tr	0.2	0.2	0.2	tr	tr	-	0.3	2.3
Sphene	-	-	0.9	tr	0.5	0.8	0.5	0.2	tr	0.3	0.1	-	-	-
Color index (M)	63.2	72.3	52.1	49.9	25.1	19.5	11.5	10.2	10.0	8.1	5.8	4.5	85.7	55.6

tr, trace (less than 0.1 %); -, absent; *, perthite.

長石、アルカリ長石、角閃石、黒雲母、単斜輝石、ソーダライト及び少量の磁鉄鉱、燐灰石、スフェーンからなる。準長石含有アルカリ長石閃長岩は白色-灰白色の半自形-他形粒状を呈する。粒度は粗粒(U-05, U-10)、中粒(U-04, U-06, U-09, U-14, U-15)及び細粒(U-07)で、中粒のものが最も多い。主成分鉱物はアルカリ長石、単斜輝石、角閃石、黒雲母で、他に少量のネフェリン、ソーダライト、斜長石、磁鉄鉱、燐灰石、スフェーンを含む。

3.2 タイプ II 深成岩包有物

タイプ II 深成岩包有物の鉱物組み合わせには斜長石-単斜輝石-ケルスート角閃石-磁鉄鉱-燐灰石と斜長石-ケルスート角閃石-磁鉄鉱-燐灰石の2種類が認められる。これらは、半自形-自形の斜長石、単斜輝石、ケルスート角閃石を多量に含み、それらの間に充填的に少量のケルスート角閃石と磁鉄鉱が見られる。この組織は Wager et al.⁴⁾ のメソキュームレート

に相当するキュムラス組織である。ときに鉄に富むケルスート角閃石、黒雲母、燐灰石やアルバイト等からなるメソスタシスが見られる。

3.3 造岩鉱物の化学組成

深成岩包有物を構成する造岩鉱物を日立X560-Sエネルギー分散形EPMA⁵⁾を用いて分析した(第1図)。単斜輝石はすべてがCaに富むタイプで、その組成はサーライト-チタンサーライト-鉄サーライト-ヘデン輝石へと鉄に富むようになる($\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{42}\text{Fe}_{10}-\text{Ca}_{47}\text{Mg}_{00}\text{Fe}_{53}$)。ただし、分化の最後におけるNaの濃集は認められない。タイプI包有物中の単斜輝石の組成は輝石台形のCaMg-CaFe線に沿って変化している。タイプII包有物中の単斜輝石の組成範囲は狭く($\text{Ca}_{48-49}\text{Mg}_{40-38}\text{Fe}_{12-13}$)、結晶の核部とリムとの組成差は認められない。角閃石はすべて、calcic potassian角閃石⁶⁾であり、組成はケルスート角閃石-鉄ケルスート角閃石-マグネシアン-ヘスチング角閃石-ヘスチング角閃石へと変化する。タイプII包有物中の角閃石はサブシリックケルスート角閃石である。

黒雲母のMg-値は76-16の範囲で変化し、チタン金雲母(Mg-値67以上)とチタン黒雲母に分類され⁷⁾、TiO₂の量は8.8%から3.8%までMg-値の減少とともに減少する。タイプI包有物のうち、アルカリハンレイ岩中の斜長石はAn₈₄₋₂₇の広い組成範囲をもつ。一般に正果帯を示し、核部とリムの組成差はAnモルで5から25%である。ソーダライト含有モンゾニ岩中の斜長石はAn₄₂₋₁₇で、アルカリ長石はOr₅₉₋₄₁である。アルカリ長石閃長岩中の長石の組成はAn_{38}Ab_{59}Or₃からAn_{1}Ab_{39}Or₆₀まで連続的に変化する。また、パーサイト中のアルバイトの組成(U-10)はAn_{11-5}Ab_{84-88}Or₅₋₇である。タイプII包有物中の斜長石の組成は}}}}}}

	Cumulated gabbro	Alkali gabbro	Foid-bearing monzonite	Foid-bearing alkali feldspar syenite
SiO ₂ wt. %		39-45	55-57	58-62
Plagioclase	An ₈₇₋₈₂	An ₈₄₋₂₇	An ₄₂₋₁₇	An ₃₉₋
Alkali feldspar			Or ₅₉₋₄₁	Or ₅₈₋₁₈
Olivine	Fo ₇₅	Fo ₇₃₋₇₁		
Clinopyroxene	Mg.V 76-74	Mg.V 80-63	Mg.V 72-46	Mg.V 62-0.5
Amphibole	Mg.V 70-66	Mg.V 69-46	Mg.V 37-32	Mg.V 32-8
Biotite		Mg.V 76-46	Mg.V 38-30	Mg.V 36-16
Nepheline				Qz _{11-7} Ne_{79-76} Ks₁₆₋₁₃}}
Sodalite				
Magnetite	Usp ₅₇₋₄₃	Usp ₃₉₋₆		Usp ₃₁₋₂₀

第1図 Summary of crystallization and compositional range of rock forming minerals for the plutonic inclusions.

第2表 Chemical analyses and CIPW norms of plutonic inclusions.

Rock	Alkali gabbro				So-monzonite		Foid-bearing alkali feldspar syenite								
Sample	U-01	U-02	U-11*	U-03	U-08	U-12*	U-05	U-04	U-10	U-09*	U-14*	U-07	U-15*	U-06	U-13*
wt. %															
SiO ₂	43.98	39.10	42.34	44.72	55.99	56.26	59.53	58.57	59.69	59.00	60.66	59.34	60.57	59.67	62.21
TiO ₂	2.63	4.55	4.12	3.04	1.20	1.25	1.15	0.78	0.77	0.82	0.65	0.53	0.28	0.34	0.14
Al ₂ O ₃	10.03	14.53	16.19	18.15	18.78	19.10	18.45	19.26	18.77	19.41	19.38	19.55	19.48	19.15	19.98
Fe ₂ O ₃	5.52	8.82	5.88	4.56	2.00	1.32	1.41	3.16	1.58	2.74	2.02	1.71	2.05	2.04	0.76
FeO	6.36	7.54	7.33	5.81	3.46	3.60	2.33	1.06	2.53	1.23	0.92	1.96	1.74	1.65	1.16
MnO	0.18	0.18	0.16	0.16	0.16	0.14	0.12	0.14	0.14	0.14	0.10	0.17	0.15	0.20	0.09
MgO	13.33	6.97	5.87	5.11	1.62	1.40	0.93	0.77	0.79	0.71	0.45	0.35	0.24	0.14	0.03
CaO	12.18	13.19	12.20	9.17	3.93	3.34	1.88	2.46	1.86	2.34	1.60	1.79	1.43	1.36	0.69
Na ₂ O	1.60	1.69	2.43	3.31	5.96	6.33	5.68	5.44	5.94	5.73	5.57	6.68	6.39	7.57	7.33
K ₂ O	1.41	1.35	1.51	2.66	5.27	5.88	6.98	7.08	6.33	7.26	8.19	6.79	6.97	6.29	6.91
H ₂ O ⁺	1.96	1.57	0.95	2.13	0.62	0.67	0.42	0.34	0.57	0.30	0.23	0.51	0.53	0.56	0.32
H ₂ O ⁻	0.22	0.16	0.30	0.17	0.08	0.38	0.07	0.16	0.15	0.17	0.13	0.09	0.11	0.15	0.38
P ₂ O ₅	0.34	0.24	0.48	0.66	0.40	0.33	0.30	0.21	0.25	0.15	0.10	0.10	0.06	0.07	0.00
Total	99.74	99.79	100.00	99.65	99.47	100.00	99.25	99.43	99.37	100.00	100.00	99.57	100.00	99.19	100.00
CIPW norms (wt. %)										a			b		
or	8.54	8.14	9.04	16.15	31.53	35.12	41.77	42.29	37.92	42.85	48.42	40.54	41.18	37.74	41.23
ab	9.51	3.94	11.08	16.99	35.21	31.40	39.64	35.43	43.65	33.82	33.55	36.93	40.37	41.28	44.10
an	16.42	28.35	29.17	27.54	9.04	6.40	4.28	7.30	5.94	5.84	3.62	3.34	3.89	-	1.11
ne	2.37	5.77	5.28	6.38	8.59	12.31	4.89	6.01	3.95	7.81	7.39	10.94	7.39	12.56	9.95
di	33.97	28.63	23.47	11.68	6.60	6.77	2.59	2.84	1.47	3.90	2.38	4.20	2.60	3.24	1.95
ol	14.05	3.11	4.28	6.97	2.85	2.89	1.85	0.44	2.68	-	-	0.30	0.34	-	0.20
mt	8.20	11.93	8.63	6.79	2.94	1.93	2.07	1.63	2.32	2.08	1.39	2.51	3.01	2.75	1.16
hm	-	0.76	-	-	-	-	-	2.07	-	1.28	1.12	-	-	-	-
il	5.12	8.81	7.92	5.93	2.31	2.40	2.21	1.50	1.48	1.52	1.21	1.02	0.61	0.66	0.30
ap	0.81	0.57	1.13	1.57	0.94	0.77	0.70	0.49	0.59	0.34	0.34	0.23	0.16	0.16	-
ppm															
Ba	186		846	258	538	799	437					251		150	107
Ce	45.3		61.7	71.2	121	110	115					150		164	72.7
Co	67.7		50.6	37.8	8.8	8.7	1.6					1.0		0.4	0.3
Cr	483		101	76.5	14.5	17.5	3.1					15.4		10.4	13.5
Cs	0.38		0.25	0.67	0.64	0.97	0.73					n.d.		2.43	0.57
F**	483	575		885	793		746	675	907			545		846	
Nb	33.3		47.9	67.2	126	119	92.9					181		245	77.0
Ni	216		57.2	59.1	11.5	4.7	2.2					2.2		1.7	1.8
Rb	33.5		35.0	78.9	146	144	98.8					165		195	180
Sc	23.1		36.4	23.6	5.9	8.2	3.8					3.5		1.3	n.d.
Sr	431		929	845	448	463	217					62.6		n.d.	10.0
V***	237			265	68		23					12		4.0	
Y	15.5		21.6	18.0	24.3	21.6	22.7					22.7		29.6	14.6
Zn	86		114	139	125	83	82					84		108	72
Zr	129		160	254	375	400	282					560		755	357

*, X.R.F. analysis; **, ion-electrode analysis; ***, colorimetric analysis; n.d., not detected;

So-monzonite, sodalite-bearing monzonite; a, includes wo=0.23 %; b, include wo=1.09, ac=0.52 %.

An₈₇からAn₈₂で、組成範囲は狭く、結晶の核部とリムとの間に明瞭な組成差は認められない。準長石類としてネフェリンとソーダライトが認められる。ネフェリンは不定比化合物としての特徴を有する。分析値から得られるSi/(Al+Fe³⁺)と(Al+Fe³⁺)/(Ca+Na+K)比はそれぞれ1.08-1.19と1.05-1.12でやや高い“excess Si”を有する。これらネフェリンの端成分は75.6-77.9 wt. % NaAlSiO₄ (Ne), 13.7-16.4 wt. % KAlSiO₄ (Ks)と7.1-10.7 wt. % SiO₂ (Qz)である。ソーダライトはモンゾニ岩と一部のアルカリ長石閃長岩中に間隙充填鉱物として認められる。カンラン石はタイプIのアルカリハンレイ岩(U-01)では単独結晶、タイプII(C-01)包有物では単斜輝石中に包有される結晶として産する。その組成は前者でFo₇₂₋₇₃, CaO=0.03-0.11%, 後者でFo₇₅, CaO=0.25%である。Fe-Ti酸化物のほとんどすべてが磁鉄鉱であり、チタン鉄鉱はタイプIのアルカリハンレイ岩(U-01, U-03)に極めてまれに認められるのみである。磁鉄鉱の組成はタイプIアルカリハ

ンレイ岩で組成幅が大きいことを除けば比較的均質である。

§ 4. タイプ I 包有物の全岩化学組成

タイプ I 包有物15試料について主成分元素の定量を行い、そのうち、9試料について微量元素を定量した。主成分元素は主に湿式法で分析し、一部は蛍光X線法によった。アルカリについては炎光光度法、FeOは過マンガン酸カリ滴定法により求めた。Vは有機抽出分離後比色法により、Fはイオン電極法⁸⁾により定量し、その他の13微量元素については光量子放射法によった。試料の放射化には東北大学理学部原子核理学研究施設の電子ライナックを利用し、30 MeVの加速電子を用いた⁹⁾。

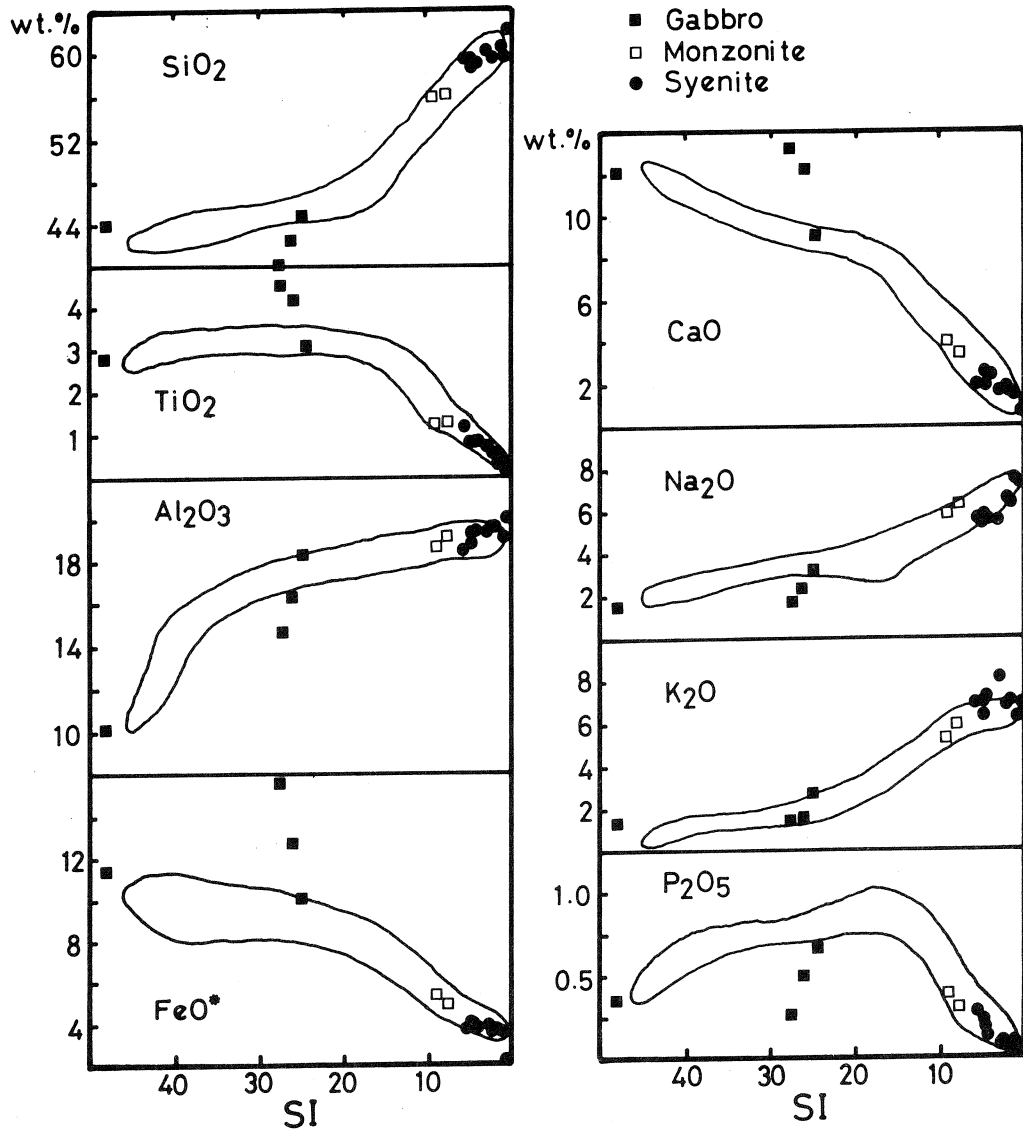
主成分元素および微量元素の分析結果とノルム組成を第2表に示し、組成変化図を第2, 3, 4図に示した。図には比較のため、火山岩類の組成変化経路^{10, 11)}についても示してある。これら深成岩包有物はすべてSiO₂-アルカリ図上でアルカリ岩の領域に点示され、SiO₂の増加に伴ってアルカリが急激に増加する火山岩類と同じトレンドを描く。ノルムNeはSiO₂やFeO*/MgO比(0.85-61.5)の増加とともに2.4から12.6%まで増える。SIの減少にともない、SiO₂、Al₂O₃、Na₂OとK₂Oは連続的に増加し、TiO₂、FeO*とCaOは連続的に減少する(第2図)。その組成変化トレンドは火山岩類とほぼ一致するが、一部、アルカリハンレイ岩(U-02, U-11)がトレンドからはずれている。これは、それらがモードで比較的多くの(5.3, 9.7%)磁鉄鉱を含有するためであろう。

微量元素のうち、Ni、CrとCoは、火山岩類と同様に、SIの減少にともない減少する。Sc、V、SrとBaは、SIが20以上のアルカリハンレイ岩では、SIの減少にともない、わずかに増加するが、その後減少する。F、Rb、Y、Ce、NbとZrは火山岩同様に増加し、最末期のアルカリ長石閃長岩(U-13)で急に減少する。また、最もインコンパティブルな元素であるNbとZrの関係も、包有物と火山岩は同様な比率で変化する(第5図; Nb/Zr=0.25-0.33)。

これらタイプ I 深成岩包有物の化学組成は、基本的には、それらを包有する火山岩類と同じ特徴を示している。

§ 5. 鬱陵島深成岩包有物の成因

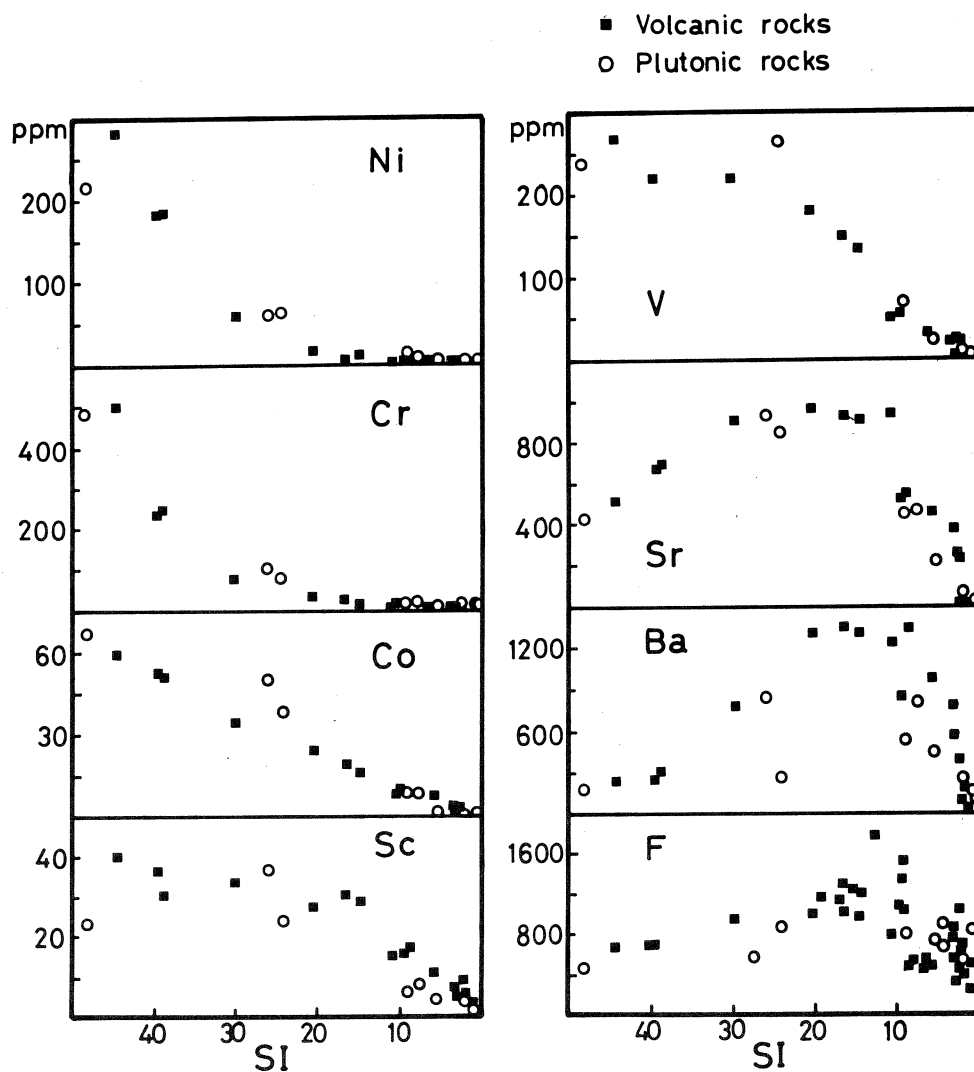
アルカリ岩に伴って産する塩基性～酸性深成岩包有物の多くはキュムラス組織を呈し、一般に、それらを包有する火山岩マグマからの集積相であると考えられている^{12, 13)}。鬱陵島のタ



第2図 SI-major oxides variation diagram of type I inclusions.
 FeO*; total iron as FeO.
 Enclosed area shows the field of volcanic rocks.

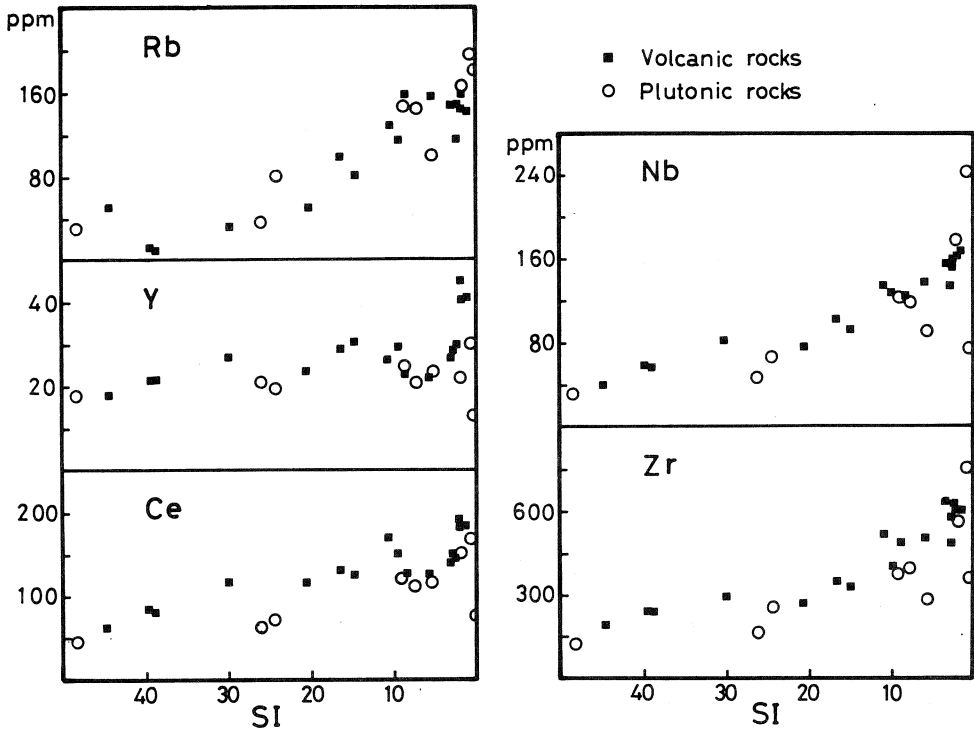
イブII包有物はメソキユムライト組織を呈し、また、構成鉱物の組成範囲は狭く、累帯構造も明瞭ではない。おそらく、これらは、マグマから早期晶出鉱物である斜長石、チタン普通輝石およびケルスート角閃石が集積して形成された集積岩であろう。

一方、タイプI深成岩包有物は、ときに斑状の、半自形～他形粒状組織を呈し、同一鉱物でも粒度の変化が著しく、またしばしば鉱物間の反応あるいは包有関係が認められ、単純な集積

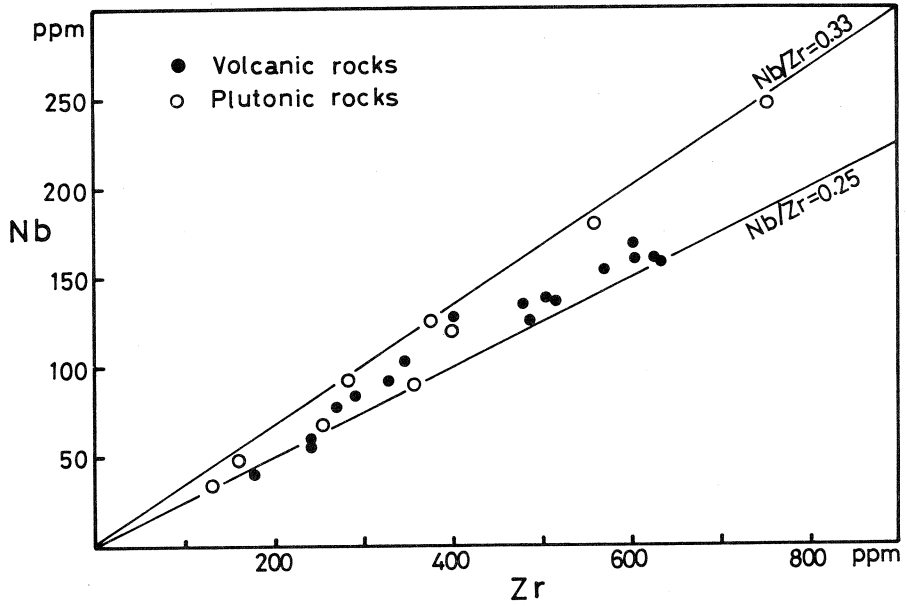


第3図 SI - some trace elements variation diagram.

岩とは考えられない。これらは、その全岩組成の系統的な変化(第2-4図)、構成鉱物の晶出順序と組成変化(第1図)から判断して、アルカリ玄武岩質マグマからの一連の晶出分化生成物であると考えられる。そのうち最も未分化なアルカリハンレイ岩(U-01)はMg-値($100 \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{+2})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} = 0.25$)が72, Ni = 216 ppm, Cr = 483 ppmであり、これらを包有する火山岩中で最も未分化なアルカリ玄武岩(Mg-値 = 66-67, Ni = 178-185 ppm, Cr = 231-244 ppm)よりもさらに未分化な組成を示している。これらのアルカ

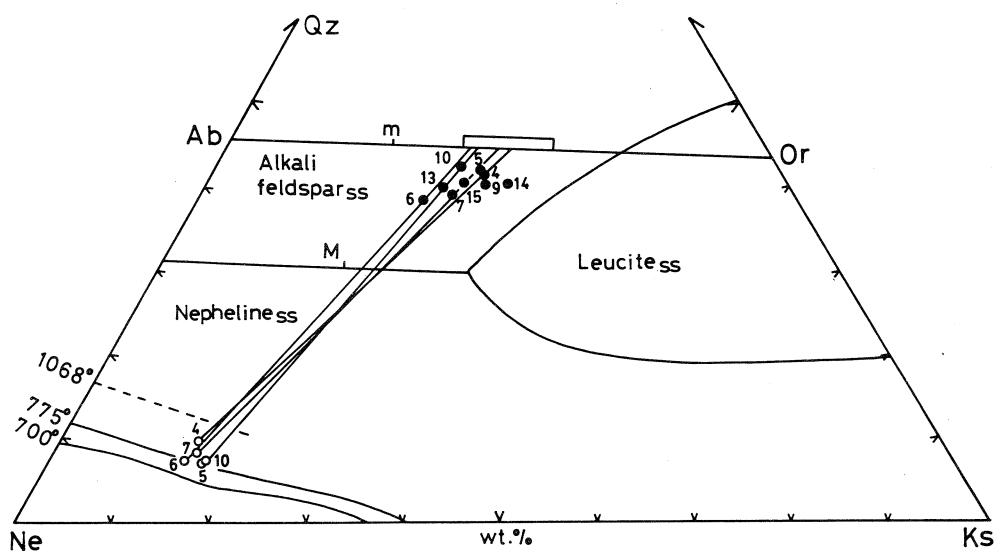


第4图 SI - some trace elements variation diagram.



第5图 Zr - Nb diagram.

リハンレイ岩には初生的な角閃石や黒雲母が多く含まれることから、それを形成したマグマは比較的水に富んでいたと推定される。タイプ I 深成岩包有物は、そのうちモード組成が異常な岩石や極端に分化した岩型を除くと、その主成分ならびに微量成分組成とその変化経路において、鬱陵島火山岩類と多くの共通性を有している。このことは両者が基本的には共通の初生マグマからの一連の結晶分化作用により形成されたことを示唆している。このようなアルカリ火山岩に伴う深成貫入岩体は、太平洋のタヒチ島¹⁴⁾やCampbell島¹⁵⁾及びケニアのMt. Kenya¹⁶⁾に見られ、特にタヒチ島の貫入岩の岩石学的性格は鬱陵島のタイプ I 深成岩包有物のそれによく似ている。タイプ I 包有物のうち、アルカリ長石閃長岩の組成を共存するアルカリ長石およびネフェリンの組成とともに $\text{SiO}_2(\text{Qz})-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{Ne})-\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{Ks})$ 系¹⁷⁾ ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ bars}$) に点示したのが第 6 図である。この図上でアルカリ長石閃長岩の組成はアルカリ長石固溶体領域に落ち、Hamilton and MacKenzie¹⁷⁾ が示したアルカリ長石分別曲線を描い



第 6 図 Analyses of the foid-bearing alkali feldspar syenite plotted in the residua system in terms of normative quartz-nepheline-kalsilite. Phase boundaries for $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ bars}$ are from Hamilton and MacKenzie¹⁷⁾. Symbols m and M show the alkali feldspar and ternary minima, respectively. Isotherms of 700°C , 775°C and 1068°C are after Hamilton¹⁸⁾. The line connect nepheline (open circle)-rock (solid circle) and range of alkali feldspar (open square) compositions.

て、ネフェリン-アルカリ長石共融点に向かっている。

これら、タイプ I 深成岩包有物はおそらく、アルカリ玄武岩質マグマから分化した一連のマ

マグマが地表ではなく、マグマ溜り上方の地下深所に貫入し、そこで徐冷、固結して形成され、その後の降下軽石の噴出に伴い地表にもたらされたものであろう。タイプⅠ深成岩包有物のうち分化が極端に進んだ岩型では、火山岩組成との組成差が顕著になるが、これはおそらく地下深所への貫入後に独自の分化を行った結果と考えられる。

§ 6. ま と め

鬱陵島に産する深成岩包有物には、降下軽石層中に単独の岩片として産する半自形～他形形状のアルカリハンレイ岩、ソーダライト含有モンゾニ岩および準長石含有アルカリ長石閃長岩からなるタイプⅠ包有物と、火砕岩中の粗面安山岩岩片中にゼノリスとして含まれるハンレイ岩質集積岩であるタイプⅡ包有物とがある。

タイプⅠ深成岩包有物は、一部を除いて、それを包有する鬱陵島火山岩類とほとんど同じ主成分ならびに微量成分組成変化を示すアルカリ深成岩である。構成鉱物の組成変化は全岩組成の変化に伴って連続的に変化し、これらが火山岩類とともに一連の結晶分化作用で形成されたことを示唆しているが、構成鉱物の種類、モード組成および組成範囲は火山岩類とはかなり異なっている。おそらく、タイプⅠ包有物は鬱陵島火山岩類を形成したのと一連のマグマがマグマ溜り上方の地下深所に貫入し、そこで徐冷、固化して形成されたものであろう。それに対してタイプⅡ包有物は、早期晶出鉱物が集積して形成されたものと推定され、構成鉱物の組成変化幅も狭く、累帯構造も著しくない。

岩石試料の光量子放射化にあたっては、東北大学理学部原子核理学研究施設の八木益男助教授、榊本和義博士、ライナックマシングループの皆様、東北大学サイクロトロンRⅠセンターの藤田稔教授、山寺亮博士や職員の方々に多大の御協力を賜った。また、東北大学理学部岩鉱教室の大沼晃助助教授、藤巻宏和博士、東北大学教養部地学教室の蟹沢聰史教授、石川賢一博士には終始変わらぬ暖い御指導を賜った。これらの方々に深謝する。なお、本研究の一部に、文部省科学研究費（No.59420015, No.60121003）を使用した。

参 考 文 献

- 1) 金 允圭：岩鉱 80 (1985a) 128.
- 2) 春本篤夫：火山 1 (1933) 21.

- 3) A. Harumoto : " *Volcanic rocks and associated rocks of Utsuryoto Island, (Japan sea)* ". (Dept. Geol. Min., Kyoto Univ., 1970) p. 39.
- 4) L. R. Wager , G. M. Brown and W. J. Wadsworth : *J. Petrol.* **1** (1960) 73.
- 5) H. Fujimaki and K. Aoki : *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III* **14** (1980) 261.
- 6) B. E. Leake : *Amer. Mineral.* **63** (1978) 1023.
- 7) N. M. S. Rock : *Contrib. Mineral. Petrol.* **81** (1982) 64.
- 8) 蟹沢聰史 : 岩鉱 **73** (1978) 26.
- 9) T. Yoshida , H. Fujimaki and K. Aoki : *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III* **15** (1981) 101.
- 10) 金 允圭 : 岩鉱 **80** (1985b) 292.
- 11) 金 允圭, 吉田武義, 青木謙一郎 : 核理研研究報告 **18** (1985) 139.
- 12) K. Aoki : *Am. Mineral.* **53** (1968) 241.
- 13) C. Harris : *J. Petrol.* **24** (1983) 424.
- 14) A. R. McBirney and K. Aoki : *Geol. Soc. Amer. Mem.* **116** (1968) 523.
- 15) P. A. Morris : *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.* **21** (1984) 119.
- 16) R. C. Price, R. W. Johnson, C. M. Gray and F. A. Frey : *Contrib. Mineral. Petrol.* **89** (1985) 394.
- 17) D. L. Hamilton and W. S. MacKenzie : *Mineral. Mag.* **34** (1965) 214.
- 18) D. L. Hamilton : *J. Geol.* **69** (1961) 321.

福島盆地東縁，霊山層火山岩中の花崗 岩質捕獲岩の融解現象とその地球化学

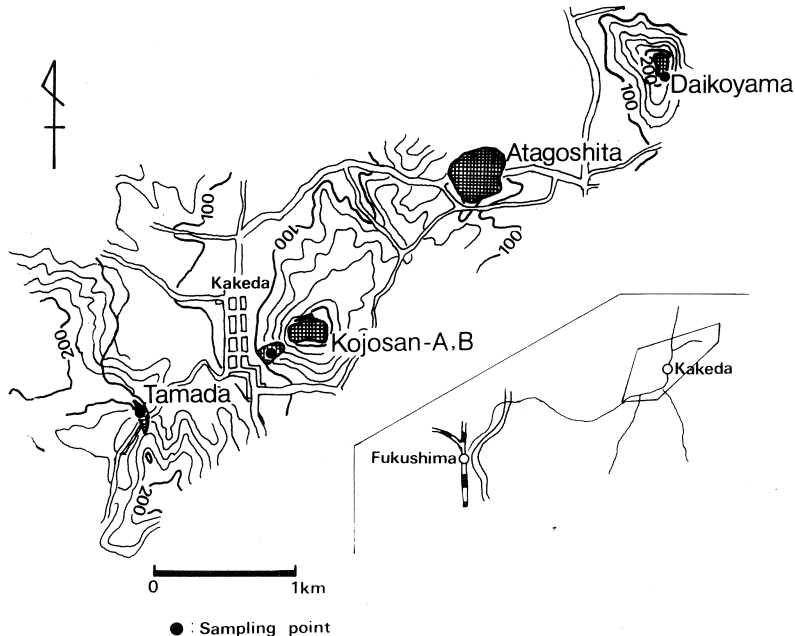
教養部，理学部地学*

石川賢一・蟹沢聰史・吉田武義*・青木謙一郎*

§ 1. はじめに

福島盆地東縁に分布する新第三紀，霊山層は主に無斑晶質安山岩，かんらん石玄武岩および両輝石安山岩などの溶岩とそれらの火山砕屑岩から成る¹⁻³⁾。本層の火山岩類の特徴の一つは，これらの溶岩や火山砕屑岩類を噴出したと考えられる代皇山，古城山，玉田などの火道群がしばしばみられることである(第1図)。これらの各火道岩体は，しばしばその縁辺部に基盤の白亜紀花崗岩質岩石を捕獲岩として包有している。それらの捕獲岩には，マグマによる加熱によって，種々の程度に融解をこうむったものがあり，ときにその後の冷却過程に生じたガラス相や急冷結晶をもつものもある¹⁻³⁾。

このような主に苦鉄質マグマ中に取り込まれた珪長質捕獲岩の融解現象については，外国ではいくつかの興味ある研究が報告されている^{4,5)}。このような現象は珪長質岩の成因の一つとして考えられている既存岩石の部分融解の機構と，それに伴う元素の挙動を研究するうえで貴



第1図 花崗岩質捕獲岩試料の採集地点³⁾。

重要な情報を提供するものと思われる。本報告では、そのような観点から、これら苦鉄質マグマ中に取り込まれた花崗岩質捕獲岩の融解によって生じたガラスおよびその冷却過程で生じた鉱物に関する、光量子放射化法などを用いた分析結果を示し、若干の考察を行う。

§ 2. 各火道における捕獲岩の産状と融解現象

今回の研究に用いられた試料は、八島^{2, 3)}による、古城山B火道、玉田火道および代皇山火道からのものである。試料採取地点を第1図に示す。

2.1 古城山B火道

古城山では頂上部と南西斜面にA, B, 2つの火道が識別されている。このうち古城山B火道は無斑晶安山岩から成る。その南端部において、安山岩と花崗岩との接触部に灰黒色のガラス質岩石が産し、その中に中粒～細粒の黒雲母花崗岩起源と考えられる捕獲岩ならびに捕獲結晶が多量に認められる。捕獲結晶のうち、石英は典型的な融食形を呈する。斜長石も融食されており、その内部はfinger print structureを呈し、時には微小な褐色ガラスを多数生じている。起源はおそらく黒雲母と思われる苦鉄質鉱物が分解して、微細な不透明鉱物、斜方輝石、斜長石およびガラスの集合体となっている。そしてこれらの捕獲結晶の間をガラスが埋めている。このガラス中にはいずれも冷却過程に形成されたとみられる微細な長柱状斜長石と斜方輝石が点在する。このうち斜方輝石は微細な不透明鉱物をしばしば伴う。ガラスは一般に褐色～濃褐色を呈する(B glass)が、急冷苦鉄質鉱物の周囲では薄い褐色～無色(PB-C glass)となっている。

2.2 玉田火道

玉田火道は、花崗岩質捕獲岩や捕獲結晶を多量に含むかんらん石玄武岩からなる部分と、火山砕屑岩類または基盤岩を貫いてくる無斑晶苦鉄質安山岩からなる部分とが認められる。前者中に取り込まれる黒雲母花崗岩起源とみられる捕獲岩の融解の程度は低く、ガラスは鉱物の粒界に沿ってのみ形成されている。捕獲岩の周縁部では、鉱物に破断面がみられ、一般に、内部に比べて融解の程度が高い。捕獲岩中の斜長石は比較的清楚であり、石英とともに融食の程度も小さい。苦鉄質鉱物は普通、不透明鉱物などからなる分解生成物になっている。ガラス中にはその冷却時に晶出した微細な長柱状～針状の斜長石や単斜輝石がみられ、この場合も、苦鉄質鉱物の周囲は他の部分に比べて色が薄くなっている。

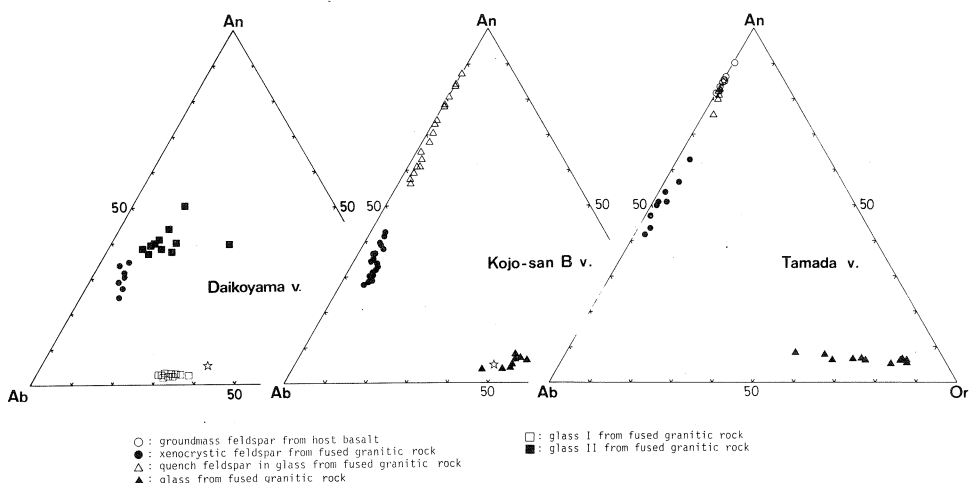
2.3 代皇山火道

基盤の花崗閃緑岩とこれを貫く無斑晶苦鉄質安山岩との接触部に黒色のガラス質岩石を産

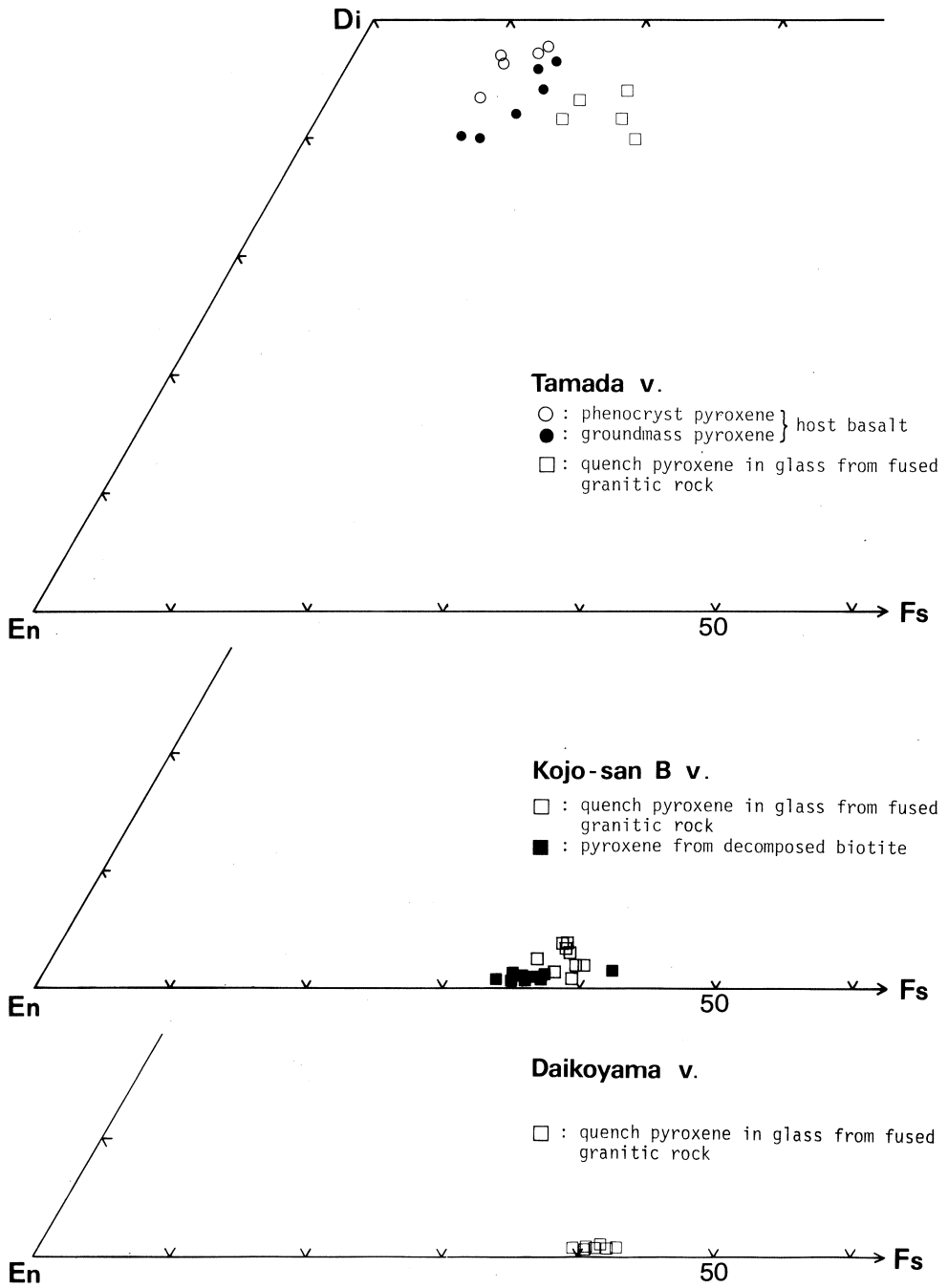
し、この中に多数の花崗岩質捕獲岩および捕獲結晶が認められる。また、黒色ガラスがネットワーク状に花崗岩中に分布している。捕獲岩中の石英は斜長石とともに融食されており、後者には finger print structure がみられる。おそらく、黒雲母と思われる苦鉄質鉱物は、分解して微細な不透明鉱物や輝石の集合体になっている。この試料には部分融解によって生じたガラスに2相ある。すなわち、ガラスの大部分を構成している部分(ガラスI)と、融け残った石英とガラスIとの間の幅数 $10\ \mu\text{m}$ の部分にみられるガラスIIとである。後者中には微細な斜方輝石結晶が生じていることがある。これらのガラス相は一般に鏡下で薄い褐色~無色に近い色を呈する。

§ 3. 捕獲岩を構成する造岩鉱物の化学組成

古城山B火道、玉田火道および代皇山火道からの代表的捕獲岩試料について、X線マイクロアナライザーによる造岩鉱物の分析を行った。その結果を第2図と第3図に示す。花崗岩質捕獲岩中の融け残った斜長石の組成は $\text{An}_{43}\text{Ab}_{53}\text{Or}_4 \sim \text{An}_{27}\text{Ab}_{67}\text{Or}_6$ (古城山B火道), $\text{An}_{63}\text{Ab}_{35}\text{Or}_2 \sim \text{An}_{41}\text{Ab}_{56}\text{Or}_3$ (玉田火道) と Ab 成分に富むが、部分融解液の冷却中に晶出した斜長石は $\text{An}_{87}\text{Ab}_{12}\text{Or}_1 \sim \text{An}_{56}\text{Ab}_{41}\text{Or}_3$ (古城山B火道); $\text{An}_{82}\text{Ab}_{17}\text{Or}_1 \sim \text{An}_{76}\text{Ab}_{22}\text{Or}_2$ (玉田火道) とかなり An に富む。同じく、冷却中に輝石が晶出しているが、それは玉田火道では普通輝石であり、あとの二者では斜方輝石である。この斜方輝石は Wo 成分が 1~2 モル%程度であり、東北日本第四紀火山岩中の石基斜方輝石 (Wo % は 4 程度) に比べて低い(第3図)。



第2図 古城山B、玉田および代皇山火道からの花崗岩質捕獲岩中の斜長石およびガラスの化学組成(☆は湿式分析法による全ガラス組成、その他は斜長石、ガラスともにEPMA分析結果)。



第3図 古城山B, 玉田および代皇山火道からの花崗岩質捕獲岩中の輝石の化学組成。(EPMA分析法による)

§ 4. 花崗岩質捕獲岩中のガラス相の化学組成

花崗岩質捕獲岩の部分融解によって生じたガラス相についても、微小部の主成分組成をX線マイグロアナライザーにより分析した。また、このガラス相を重液分離して湿式分析法により主成分元素を、光量子放射化法によりSc, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Cs, Sr, Ba, Ce, Y, Nb, Zrの13微量元素を定量した。試料の放射化には東北大学理学部原子核理学研究施設の電子ライナックを利用し、30 MeVの加速電子を用いた⁶⁾。それらの結果を、和田峠流紋岩(JR-1)の組成⁷⁾とともに、第1, 2, 3表、ならびに第4, 5図に示す。

第1表 古城山B火道からの花崗岩質捕獲岩中のガラスの主成分化学分析値。
(EPMA分析による、無水にして100%に再計算)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	B-02(wet anal.)
SiO ₂	75.83	76.14	76.31	76.52	75.84	76.30	76.69	78.35	77.91	76.64	74.21
TiO ₂	0.16	0.21	0.29	0.30	0.31	0.36	0.29	0.28	0.20	0.25	0.21
Al ₂ O ₃	12.85	13.04	12.86	12.93	12.93	13.63	12.73	10.79	12.92	12.99	14.13
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.18
FeO	1.57*	1.53*	1.69*	1.44*	1.93*	1.48*	1.83*	2.74*	0.58*	0.96*	0.57
MnO	0.07	0.02	0.02	0.05	-	0.12	-	-	-	0.01	0.05
MgO	0.45	0.32	0.60	0.52	0.47	0.46	0.43	0.34	0.30	0.34	0.32
CaO	0.61	0.58	0.54	0.73	0.73	0.71	0.57	0.80	0.41	0.50	0.58
Na ₂ O	3.30	3.14	2.79	2.30	2.62	2.22	2.50	2.20	2.80	3.43	3.35
K ₂ O	5.15	5.03	4.90	5.21	5.18	4.71	4.96	4.50	4.88	4.89	5.38
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Colour	PB	B	B	B-G	B	PB	B	B	C	C	

B : Brown. PB : Pale brown. B-G : Brownish green. C : Colourless.

* Total Fe as FeO.

Specimen Nos.1-10 B-03 (Kojo-san B vent).

古城山B火道からの捕獲岩中のガラスはSiO₂の範囲が75.8~78.3であり、その増加に伴い、FeO*, Al₂O₃, MgOならびにアルカリが減少している。この場合K₂Oのばらつきは大きくない。それに対して玉田火道のもは、SiO₂の範囲が小さい(77.2%~78.3%)にもかかわらずアルカリの量は大きくばらつき、特にK₂Oは4.8から7.4%に及ぶ。代皇山火道からの捕獲岩中にみられる、産状が異なる2種類のガラスの組成は著しく異なっている。すなわち、ガラスIはガラスIIに比べて、よりK₂Oに富み、CaOに乏しい。石英からガラスII, ガラスIを横切る線に沿った点分析結果を第6図に示す。以上のようにガラス相は幅広い組成を示すが、概してSiO₂に富み、また、Na₂OよりK₂Oに富むという特徴が認められる。

ガラス中のSc, Co, Ni, Crはいずれも数ppmで低いが、イオン半径の大きなRb, Ba, Cs, Ceの含有量は比較的多い。

第2表 玉田火道からの花崗岩質捕獲岩中のガラスの主成分化学分析値
(EPMA分析による, 無水にして100%に再計算)。

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	77.98	78.03	77.27	78.34	77.46	77.84	77.70
TiO ₂	0.21	0.17	0.41	0.27	0.41	0.23	0.20
Al ₂ O ₃	12.39	12.22	12.90	12.69	12.05	12.58	12.27
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
FeO	1.33*	0.78*	0.58*	0.94*	1.03*	1.70*	0.88*
MnO	-	0.03	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01
MgO	0.20	0.22	0.23	0.14	0.20	0.20	0.36
CaO	0.65	0.67	0.72	0.83	0.55	0.76	0.63
Na ₂ O	1.55	0.59	1.21	1.97	0.83	1.49	0.64
K ₂ O	5.69	7.30	6.69	4.79	7.45	5.13	7.31
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-
Total	100.00	100.01	100.02	99.98	99.99	99.98	100.00
Colour	PB	C	PB	B	B	PB	B

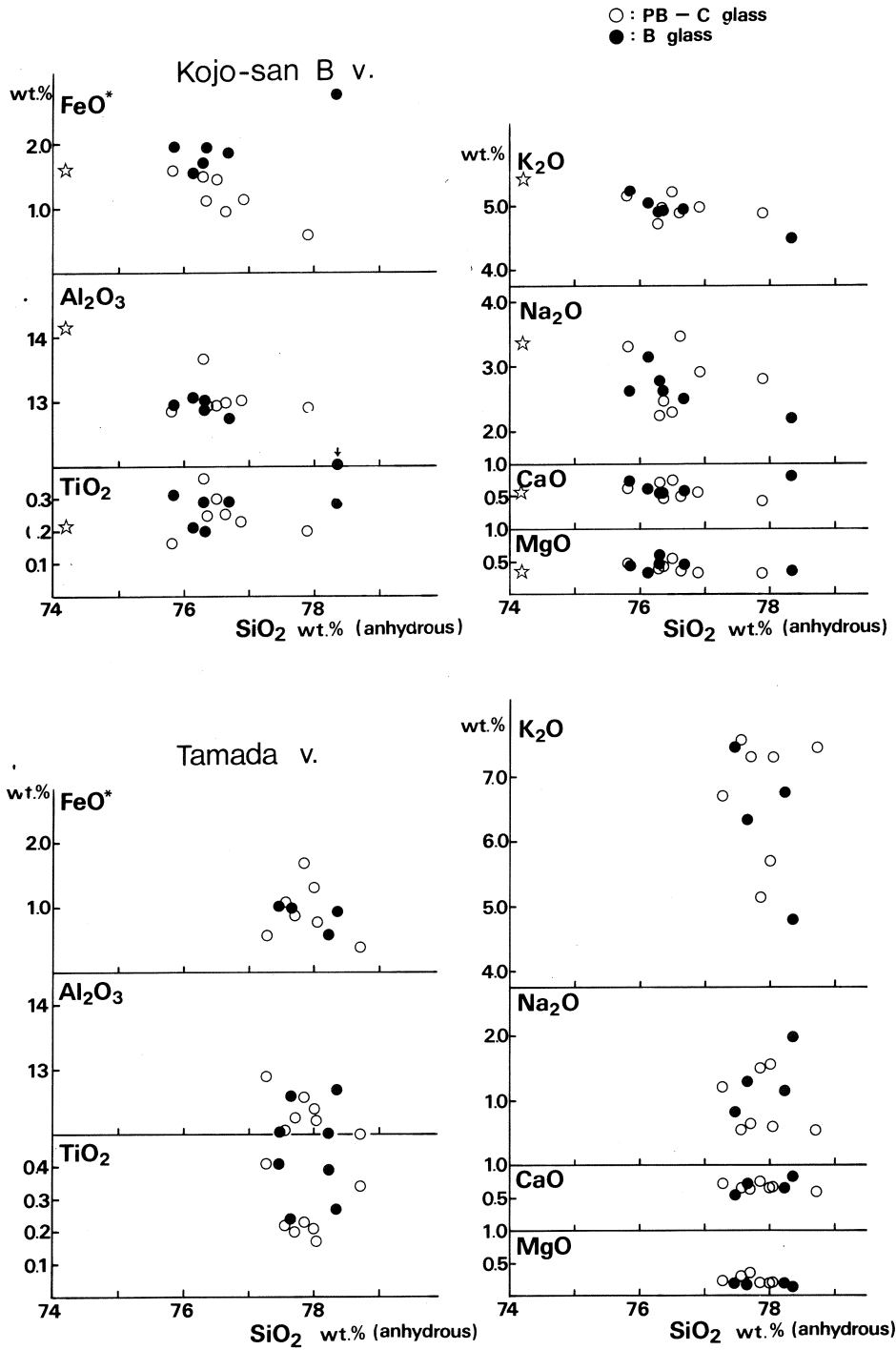
B : Brown. PB : Pale brown. C : Colourless.

* Total Fe as FeO.

第3表 代皇山火道からの花崗岩質捕獲岩中のガラスの主成分化学分析値
(EPMA分析による, 無水にして100%に再計算)。

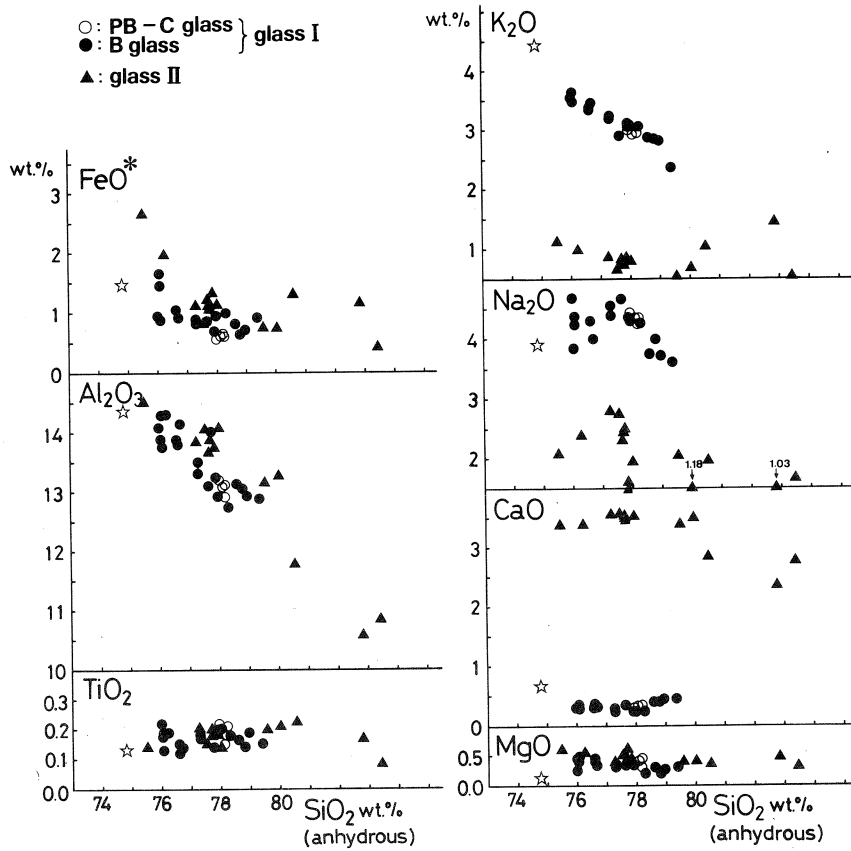
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10(wet anal.)
SiO ₂	75.99	77.30	77.94	78.17	78.95	76.24	78.31	80.14	83.42	74.80
TiO ₂	0.22	0.17	0.22	0.18	0.19	0.19	0.24	0.21	0.08	0.13
Al ₂ O ₃	14.09	13.51	13.22	13.12	12.92	14.31	14.08	13.25	10.84	14.36
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.68
FeO	0.93*	0.82*	0.56*	0.59*	0.71*	1.96*	0.81*	0.78*	0.40*	0.85
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
MgO	0.26	0.35	0.33	0.30	0.26	0.53	0.35	0.71	0.32	0.12
CaO	0.30	0.23	0.30	0.33	0.44	3.39	3.87	3.40	2.78	0.67
Na ₂ O	4.68	4.38	4.43	4.36	3.71	2.38	1.78	1.03	1.66	3.89
K ₂ O	3.53	3.24	2.99	2.94	2.82	0.98	0.57	0.47	0.49	4.43
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
Total	100.00	100.00	99.99	99.99	100.00	99.98	100.01	99.99	99.99	100.00

* Total Fe as FeO.



第4図 ガラス相のSiO₂-各酸化物図(古城山Bおよび玉田火道からの花崗岩質捕獲岩, ☆は湿式分析法による全ガラス組成, 他はEPMA分析法による)。

Daikoyama v.



第5図 ガラス相の SiO_2 -各酸化物図(代皇山火道からの花崗岩質捕獲岩, ☆は湿式分析法による全ガラス組成, 他はEPMA分析法による)。

§ 5. 部分融解液の組成と花崗岩質岩の溶融実験結果

花崗岩質岩の溶融に関しては, これまでに数多くの実験がなされている。その中でも特に重要なものが第7図に示した $Q-Or-Ab-H_2O$ 系である。図には, $P_{H_2O} = P_{total}$ の場合のリキダス面上の相境界^{8,9)}を今回得られた部分融解ガラスの組成とともに示してある。古城山B火道からの捕獲岩中のガラスの組成はほぼ本系における最低溶融点付近に点示される。また, 代皇山火道からのガラスIもほぼ $P_{H_2O} = 500$ barにおける相境界線付近に点示されている。これらに対して玉田火道からのガラスは石英とアルカリ長石との相境界線付近には点示されるが, より $Q-Or$ 線側に分布している。また, 代皇山火道からのガラスIIは他のガラスと異なり, Or 成分に乏しく石英に富んだ側に点示される。

一般にガラスの量が多い場合には, その組成は最低溶融点近辺に点示され, それに対して部分融解ガラスの量が少ないときは非常に異常な組成を示している。その原因としては, 部分融

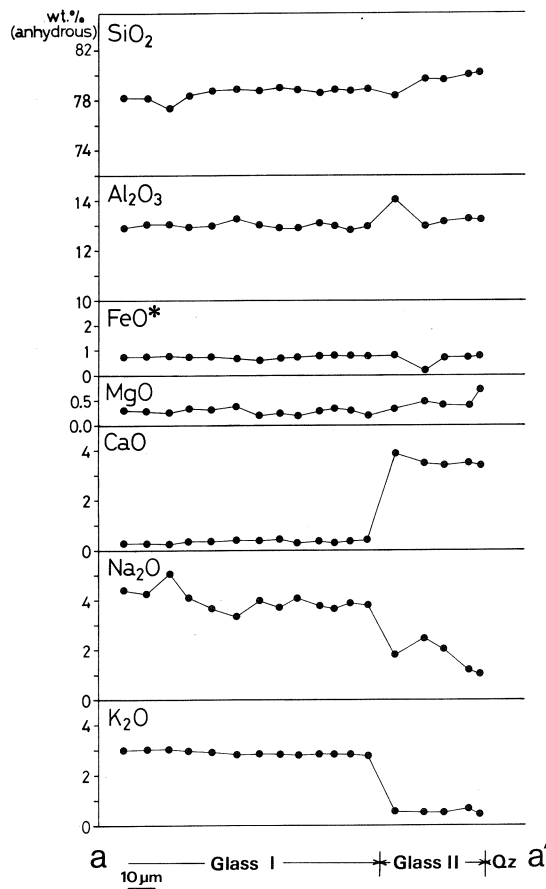
解過程において、液の量が非常に少ない時点では系全体の平衡が得られず、非常に限られた範囲内でのみ平衡関係が成立し、その結果場所毎に組成の違いがあるためか、あるいは、もともと部分融解液の量が少ないため、冷却過程において晶出相の種類とその量比に場所毎の違いがあれば、残液であるガラス組成は大きく変化するためなどが考えられる。残留結晶の周囲におけるガラス相の局所的な組成異常には両者の間での拡散現象に起因するものもあるかもしれない¹⁰⁾。

部分融解液量の増加とともに液は捕獲岩全体が関与する系における最低溶融点の組成を持つに至り、溶融の程度が増加するとともに相境界線を高温側へと移動すると考えられる。いずれにしても、今回得られた花崗岩質捕獲岩の部分融解によって形成された液の組成は、基本的には花崗岩質岩系での最低溶融点近傍の組成を有していると言える。

§ 6. 部分融解液の組成と珧長質火山岩組成との比較

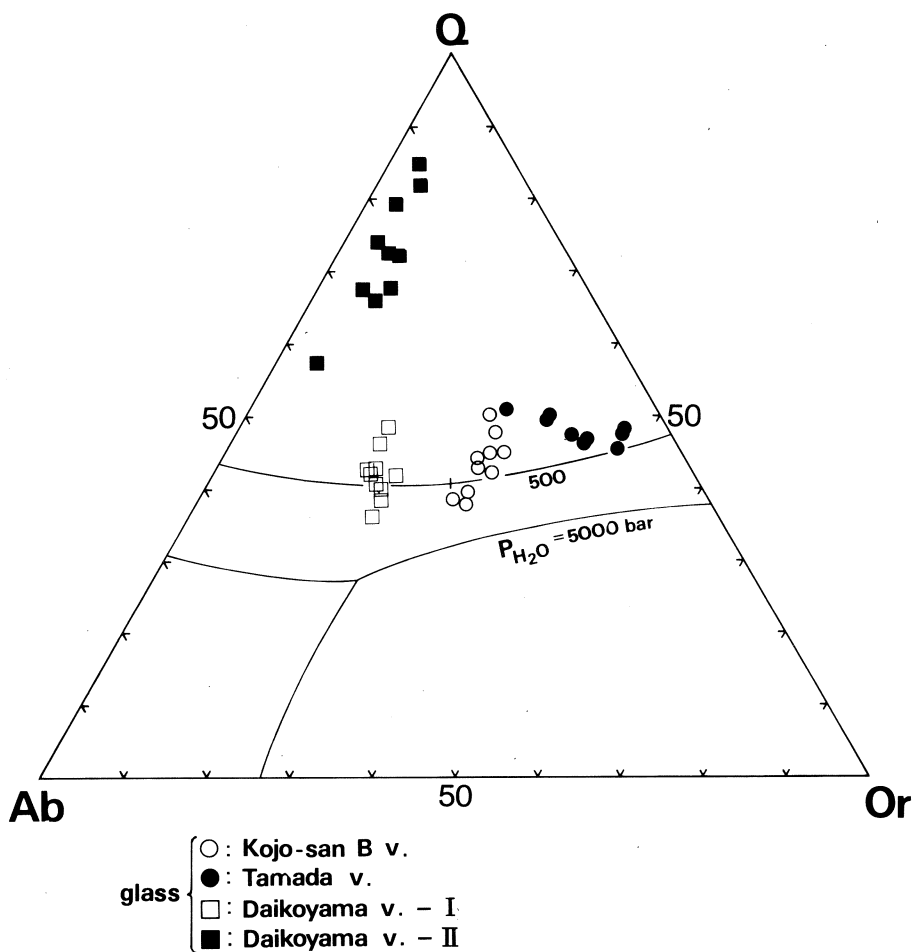
花崗岩質捕獲岩の部分融解によって形成されたガラス相の組成を、珧長質火山岩類の組成と比較した。部分融解液の組成を標準岩石試料 JR-1 の組成⁷⁾と比較した場合、前者が後者より SiO₂ にやや乏しく、Al₂O₃ に富む点を除けば、両者は主成分ならびに微量元素成分を通じてかなり共通点がある(第4表)。前者の微量元素組成を後者の値で規格化した図を第8図に示す。

第9(a)図と第9(b)図に、東北本州弧の火山フロント沿いに活動した更新世前期珧長質火砕流中の本質岩片(ONK, SK, SA)¹¹⁾ならびに第四紀珧長質火山岩類(C-7, AYC, NM)^{11, 12)}の組成を JR-1 組成で規格化し



第6図 代皇山火道からの花崗岩質捕獲岩中の2種類のガラス(ガラスI, II)。

たものをそれぞれ示す。部分融解で出来たガラスやJR-1と異なり、これらの火山フロント沿いに活動した珩長質火山岩類の多くはかなりの斑晶を含んでおり（最大45%）、その全岩組成に及ぼす効果を見無視することは出来ない。しかしながら、その効果を考慮しても、火山フロント沿いからの珩長質岩石中の K_2O を始めとするインコンパティブル元素の濃度はJR-1あるいは花崗岩質岩の部分融解で形成されたガラスの組成よりもかなり低い。一方、コンパティブル元素であるNi, Cr およびSr 含有量は前者の方が高い。火山フロント沿いからの珩長質火山岩類において、Sr 含有量が高いのは、一部は斑晶斜長石に富むことと関係すると推定され



第7図 Q-Ab-Or図。図中の線は $P_{H_2O} = P_{total}$ におけるリキダス面上の境界線^{8, 9)}。

	B-02	DAK	JR-1
SiO ₂	74.21	74.80	76.42
TiO ₂	0.21	0.13	0.10
Al ₂ O ₃	14.13	14.36	13.06
Fe ₂ O ₃	1.18	0.68	0.41
FeO	0.57	0.85	0.51
MnO	0.05	0.02	0.10
MgO	0.32	0.12	0.09
CaO	0.58	0.67	0.64
Na ₂ O	3.35	3.89	4.15
K ₂ O	5.38	4.43	4.50
P ₂ O ₅	0.01	0.05	0.02
Total	100.00	100.00	100.00
ppm			
Sc	2.5	4.3	4.6
Cr	0.7	8.5	3.8
Co	0.3	0.7	0.9
Ni	1.4	1.4	0.9
Zn	41	15	36
Rb	209	154	270
Cs	10.23	29.22	20.5
Sr	42	61.4	29.2
Ba	741	380	-
Ce	41.4	49.7	45.4
Y	14.3	33.6	44.6
Nb	13.3	13.5	17.2
Zr	95.0	92.2	96.5

B-02 : Kojosan B vent

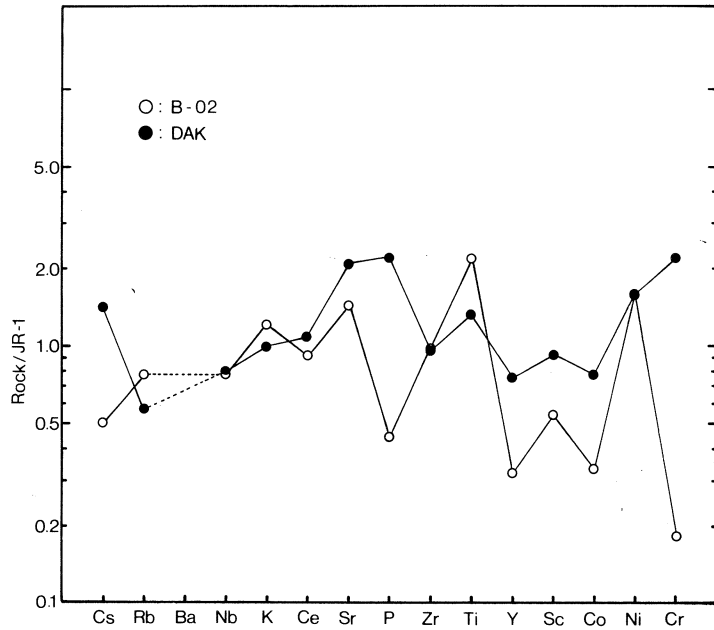
DAK : Daikoyam vent

第4表 B-02(古城山B火道からの花崗岩質捕獲岩中の全ガラス)およびDAK(代皇山火道からの花崗岩質捕獲岩中の全ガラス)の主成分元素組成と微量元素組成

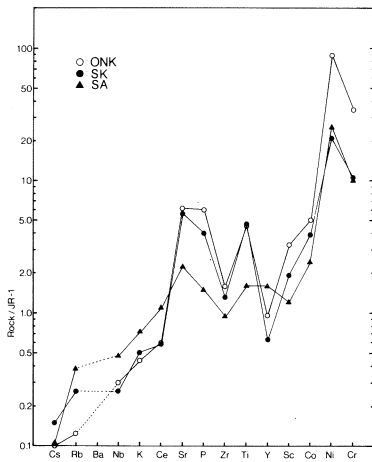
るが、ほとんど無斑晶質な岩石においても Sr が CaO とともに高いことから、おそらく、液自体におけるそれらの含有量が高かったものと思われる。結局、花崗岩質捕獲岩の部分融解で形成されたガラス相の組成は、明らかに、東北本州弧の火山フロント沿いに産する珪長質火山岩類の組成とは異なり、より K₂O に富んだ花崗岩質岩系の最低溶解点組成に近い組成を示している。このことは東北本州弧の火山フロント沿いに産出する第四紀珪長質火山岩類が、一般には花崗岩質地殻の部分あるいは全溶融によって生じたものではなく、

より苦鉄質な低アルカリマグマの結晶分化作用の産物であると考えられていることと調和的である。

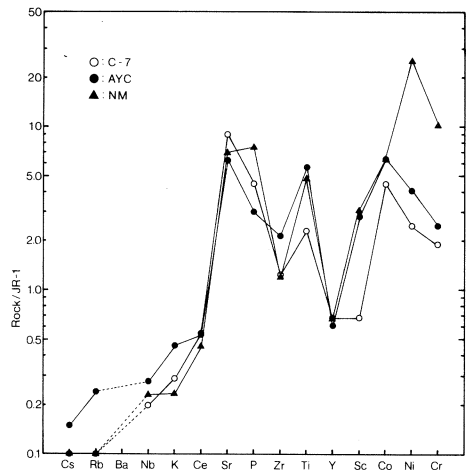
本研究にあたり、御協力を賜った東北大学原子核理学研究施設の八木益男助教授、榎本和義博士ならびにライナックマシニンググループの皆様、および東北大学サイクロトロンRIセンターの藤田稔教授、山寺亮博士に深謝する。なお、本研究の一部に、文部省科学研究費(No.59740412, No.59340054)を使用した。



第8図 花崗岩質捕獲岩中の部分融解ガラスについてのJR-1による規格化パターン。



第9図(a) 東北本州弧更新世前期珪長質火砕流堆積物中の本質岩片¹¹⁾についてのJR-1による規格化パターン。



第9図(b) 東北本州弧第四紀珪長質火山岩類^{11,12)}についてのJR-1による規格化パターン。

参 考 文 献

- 1) 八島隆一：福島大学芸学部理科報告 No.11 (1962) 31.
- 2) 八島隆一：岩鉱 **42** (1958) 64.
- 3) 八島隆一：地質雑 **65** (1959) 725.
- 4) R. W. Le Maitre : J. Petrol. **15** (1974) 403.
- 5) C. Harris and J. D. Bell : Contrib. Mineral. petrol. **79** (1982) 107.
- 6) T. Yoshida, H. Fujimaki and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III **15**
(1981) 101.
- 7) A. Ando : personal communication.
- 8) D. F. Tuttle and N. L. Bowen : Geol. Soc. Amer. Memoir. No. 74 (1958) 153.
- 9) W. C. Luth, R. H. Jahns and O. F. Tuttle : J. Geophys. Res. **69** (1964) 759.
- 10) H. Sato : Contrib. Mineral. Petrol. **50** (1975) 49.
- 11) 青木謙一郎、吉田武義、金 義沢：核理研研究報告 **17** (1984) 169.
- 12) 大場与志男、吉田武義、青木謙一郎：核理研研究報告 **18** (1985) 189.

北上山地ペルム系登米統頁岩中の含磷酸塩岩 および炭酸塩岩の地球化学的特徴

教養部地学，理学部地学*

蟹沢聰史・永広昌之・吉田武義*・青木謙一郎*

§ 1. はじめに

筆者等は、北上山地における中・古生層堆積岩の化学組成の垂直変化から、後背地の地質の変化の復元を試みつつあるが、その過程で、上部ペルム系登米統頁岩中に、特異な磷酸塩にとむ岩石とそれに密接に伴われるマンガンにとむ炭酸塩岩がかなりひんぱんに挟在することを見出した。これらの岩石は、これまでには不純石灰岩としてほとんど注意が払われていなかったか、あるいは見逃がされていたものであるが、現世の海底における磷酸塩堆積物やマンガンノジュールに関する研究結果との比較検討によって登米統の堆積環境の解明につながる重要な資料となるものと考えられる。

これらの岩石についての詳細は別報で述べたが¹⁾、今回は微量成分のデータを加えて本地域の頁岩および磷酸塩岩の地球化学的特徴について述べる。

§ 2. 登米統頁岩の岩石学および地球化学的性質

登米統はその分布域が南部北上山地に限られていること、きわめて細粒・均質・層理不明の独特の真黒な「粘板岩」を主体として層厚 1500 - 2000 m に達すること、他には数 m の砂岩および部分的に砂質の石灰岩をわずかに挟むのみであることなどが特徴であると考えられてきた。従来、登米統は上部ペルム系とされていたが、その単調な岩相と化石の産出の乏しいことから詳しい層序や時代は必ずしも明らかではなかった。最近の詳しい古生物学的ならびに層位学的研究²⁾によれば登米統は上部ペルム系の Dzhulfian および Dorashamian に対比されることが明らかにされた。

南部北上山地の中・古生層についての堆積学的あるいは地球化学的見地からの堆積環境や後背地の地質を推定する試みは、多くの研究者によってなされている。湊³⁾は、その特徴的な黒色の外観を示す化石に乏しい頁岩相と分布域から、外海の影響をほとんど受けなかった一種の無気帯、あるいは溶存酸素の著しく少ない嫌氣的な場であったと考え、このような内海的な水域を「登米海」とよんだ。片田ら^{4,5)}の成果によれば、南部北上山地ペルム系堆積物は、日本の

他地域のペルム系—ジュラ系地向斜堆積物と比較して、供給源地の性質がかなり異なっていたらしいといわれている。神戸ら⁶⁾は、頁岩中の鉄鉱物は大半が酸化物であり、硫化物は大半が局所的にしか存在しないと述べた。その後、遠藤ら⁷⁾は、模式的登米統中では、鉄鉱物の大半は黄鉄鉱であり、頁岩中のものはほとんどがフラムボイド状集合体をなすこと、地層によっては黄鉄鉱の量比が比較的顕著に存在すると訂正した。そして、頁岩中の黄鉄鉱のイオウ同位体組成比はいずれも負の $\delta^{34}\text{S}$ 値を示し、 -6.8% から -32.2% まで変化することから、これらは嫌気性細菌の活動に伴う生物起源のものであると結論した。さらに、金谷らは炭素の少ないこと、U、Thは強還元下で沈殿した頁岩層にみられるほど多くはないことなどから、古くから考えられているように還元的環境で堆積した積極的証拠は見当たらないと述べている^{8,9)}。また碎屑物としては石英が少なく斜長石が多いこと、カリ長石や白雲母が少なく、緑泥石の多いことから供給源地の地質は塩基性火山岩が多かったと述べている。さらに片田ら⁵⁾は微量元素の存在量から、堆積面より上位の海水が還元的であったことはなく、堆積物中の間隙水だけが還元的であったとしている。

§ 3. 含磷酸塩岩および炭酸塩岩の産状と特徴

含磷酸塩岩と炭酸塩岩がよく観察される地域は、主として宮城県歌津町末の崎から田の浦にかけての海岸沿いの露頭である¹⁾。歌津地域の登米統に関するかぎり、従来からいわれているように決して均質・無層理なものではない。含磷酸塩岩と炭酸塩岩は鉱物学的にも化学組成の面からも漸移的であり、磷酸塩、炭酸塩その他の鉱物の割合も種々に変化する。

一般に、厳密な意味での phosphorite (磷灰土)あるいは phosphate rock (磷灰岩)といわれるものは構成鉱物のほとんど全てが磷灰石から成るもので、 P_2O_5 37% 以上を含むものを指すが、Pettijohn, Bentor らは P_2O_5 20% 以上 (磷灰石含有量 50% とすると、 P_2O_5 19.5% となる) を含む岩石を便宜的に phosphorite と定義している^{10, 11)}。今回報告する歌津地域の岩石では P_2O_5 17.7% に達するものもあり、Pettijohn らの定義する phosphorite に近いものから phosphatic と呼ばれるものに相当するものが大部分である。本稿では P_2O_5 が重量パーセントではほぼ 2% 以上のものを含磷酸塩岩と呼ぶことにする。登米統中の含磷酸塩岩および炭酸塩岩については、その外観と化学組成から、ノジュール、A、B および C タイプの 4 つの型に分類されている¹⁾。但し、これら相互の間の諸性質は漸移的であるが、含磷酸塩岩はノジュールおよび A タイプに多く、B タイプは炭酸塩鉱物を多く含み、C タイプは炭酸塩岩のみである。

このような含磷酸塩岩や炭酸塩岩は、歌津地域のほか、宮城県本吉町平磯海岸の登米統およ

び岩手県東磐井郡藤沢町大籠地区の上部登米統千松層中にも発達することが確認されている。

§ 4. 含磷酸塩岩および炭酸塩岩の主成分化学組成の特徴

登米統頁岩の化学的特徴については、すでに多くの報告がある。また、歌津地域と岩手県大籠地区の登米統の頁岩中に発達する含磷酸塩岩および炭酸塩岩とそれらを含む頁岩についての主成分の特徴については既に報告した¹⁾。今回あらたに、歌津地域の登米統最上部および最下

第1表 登米統頁岩・含磷酸塩岩および炭酸塩岩の主成分および微量成分組成。

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	58.05	60.90	29.56	22.72	n.d.	n.d.
TiO ₂	0.87	0.75	0.25	0.23	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	17.28	17.55	8.65	8.10	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	2.34	1.14	1.41	1.21	}5.26*	}1.31*
FeO	5.92	4.41	5.53	4.86		
MnO	0.10	0.05	0.06	0.82	0.42	1.49
MgO	2.99	1.93	2.39	1.84	1.33	0.51
CaO	1.46	0.68	24.87	30.64	13.85	46.61
Na ₂ O	3.21	3.34	1.14	0.65	2.89	0.56
K ₂ O	1.99	3.44	0.71	0.58	1.90	0.48
H ₂ O+	5.00	5.22	4.76	3.39	n.d.	n.d.
H ₂ O-	0.63	0.44	0.15	0.13	n.d.	n.d.
P ₂ O ₅	0.16	0.15	17.73	12.51	0.22	0.08
F	0.05	0.09	1.40	0.69	0.05	0.01
CO ₂	n.d.	n.d.	1.15	11.15	11.02	37.46
Total	100.00	100.00	99.76	99.52	-	-
-F=0	-	-	0.59	0.29		
Total			99.17	99.23		
CaO ^{II}	-	-	23.45	17.08	0.14	0.05
Ba	324	482	190	119	227	246
Ce	36.1	74.4	956	534	23.6	16.3
Co	20.8	12.7	5.9	12.6	15.8	3.0
Cr	70.2	51.4	42.9	34.1	41.4	3.6
Cs	3.39	9.55	-	-	4.22	0.50
Nb	6.1	14.1	4.4	4.0	3.7	1.2
Ni	49.1	27.9	18.7	28.9	26.0	2.1
Rb	67.0	120	27.3	24.3	60.4	14.8
Sc	16.9	12.4	7.9	4.3	14.7	4.0
Sr	215	112	1003	770	439	323
Y	25.7	35.1	837	692	18.1	13.9
Zn	78	79	74	83	43	33
Zr	120	196	75.7	85.7	167	22.8

*Total iron as FeO. Major element analyses 1-2; XRF 3-6; S. Kanisawa (wet analyses)

Specimen No.

1; Toyoma shale (T-41). 2; Toyoma shale (T-66). 3; Noudule (UP-59A). 4; A type (OP-3). 5; B type (UP-4). 6; C type (UP-56).

部の頁岩 2 個 (UT-41, UT-66) については蛍光 X 線法により全岩分析を行った。また、代表的な岩石については東北大学理学部原子核理学研究施設の電子ライナックを利用して光量子放射化法によって微量化学組成の分析を行った。第 1 表に代表的な分析値を示す。主成分についての特徴は Kanisawa and Ehiro¹⁾ にしたがって記述する。

(1) 頁岩の化学組成

黒色の頁岩の化学組成は、従来公表されている資料も併せて考えると CaO の少ないことが特徴であり、一般には $\text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ で、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 比は片田ら¹²⁾による粘土岩～シルト岩質粘土岩の値とほぼ一致する。主成分相互の間には FeO^*-MgO , $\text{CaO}-\text{MnO}$, $\text{K}_2\text{O}-\text{F}$ について正の相関がみられる。また、 $\text{MgO}-\text{MnO}$, FeO^*-MnO の間にも弱いながら正相関がみられる。さらに黒色頁岩の組成は下位から上位に向かって連続的な成分変化が認められる特徴があり、 FeO^* , MgO および MnO の減少と K_2O , F の増加がみられる。 P_2O_5 は他の酸化物との間にはほとんど相関がみられない。片田ら¹²⁾も述べている様に本頁岩中には碎屑性カリ長石や白雲母はほとんど認められず、 K_2O の大部分はマトリックス中の絹雲母に由来するものと考えられる。したがって、 $\text{K}_2\text{O}-\text{F}$ の正相関は絹雲母中の (OH) の F による置換をあらわしている。登米統頁岩中での FeO^* , MgO , K_2O の明瞭な垂直変化は、後背地の地質の変化と考えられる。片田ら¹²⁾は後背地には塩基性火山岩が多かったと考えたが、下位から上位に向かっての FeO^* , MgO の減少と K_2O の増加は登米統頁岩の堆積時における後背地の火山岩の性質が侵食の進行に伴ってわずかではあるが酸性に変化したかまたは風化が次第に進み、風化殻の成熟が進行したことを反映するのかもしれない。

(2) 含磷酸塩岩および炭酸塩岩の化学組成

含磷酸塩岩および炭酸塩岩は、先に述べた頁岩とは著しく異なった化学組成を有している。まず塊状のノジュールは一般に FeO^* , CaO および P_2O_5 にとみ、これに対して Na_2O , K_2O とくに K_2O が非常に少ないという特徴をもつ。 MnO はややばらつくが、頁岩に比べて多く、しかも炭酸塩の量に比例して多くなる傾向を示す。 CO_2 は A, B および C タイプよりは少なく、鏡下での炭酸塩鉱物の少ないことと対応している。全岩分析の結果をみると、 SiO_2 の増加にしたがい Al_2O_3 も増加している。 FeO^* , MgO も増加するが CaO は減少する。注目すべきことは P_2O_5 の範囲が 17.7～0.47% にわたっており、周囲の黒色頁岩の 0.2% 前後と比べてきわだって多いことであり、特に UP-59A のノジュールはノルム計算値から燐灰石が 42% に達することが分る。炭酸塩鉱物の量は 4 つのタイプの中で最も少ない。

A タイプは広範な組成変化を示し、著しく FeO^* にとみ CaCO_3 に乏しいものから、 FeO^* に

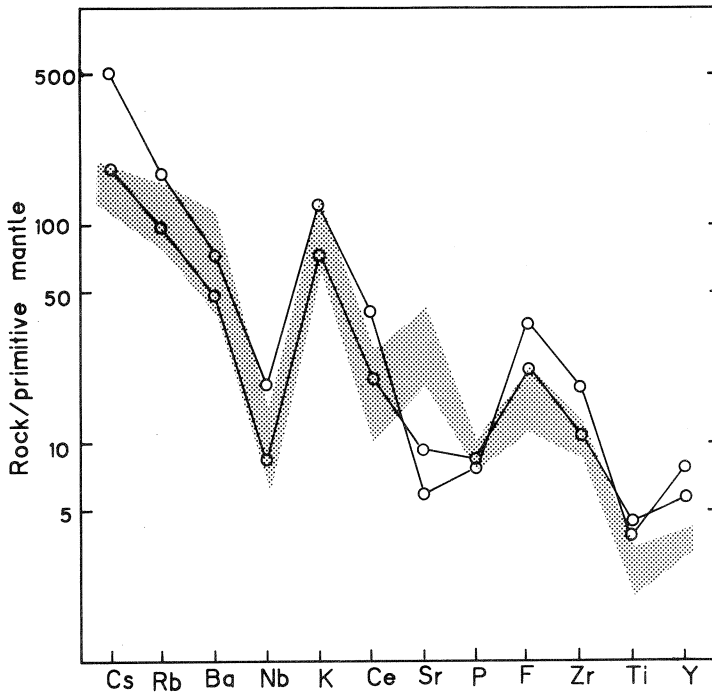
乏しく CaCO_3 にとむものまでである。 MgO は大きな変化は示さないが、 P_2O_5 と F は広い組成変化を持ち、 P_2O_5 は 12.51～0.38% を占める。 Na_2O と K_2O は頁岩に比べて著しく少なく、さらに大きな特徴は MnO にとむことである。 SiO_2 の組成は、全岩分析を行ったものについて 13.90%～49.42% の範囲にわたっており、ノジュールと同様、 SiO_2 の増加にしたがい、 Al_2O_3 の増加と CaO 、 CO_2 の減少がみられる。

F と P_2O_5 はいずれもノジュール、A、B、Cタイプ の順で減少していることが明らかに認められ、それぞれの含有量は F 14000 ppm～85 ppm、 P_2O_5 17.73～0.09% の広い範囲にわたって明瞭な直線関係が認められる。この直線はフッ素磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) の化学量論値、すなわち、 $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5=0.09$ にはほぼ一致している。また周囲の頁岩の P_2O_5 - F 関係を同一図上にプロットすると、上の関係 ($\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5=0.09$) から外れ、より F にとむ位置に集中してプロットされる。このことは含磷酸塩岩～炭酸塩岩では F と P_2O_5 はフッ素磷灰石として存在するのに対し、頁岩中では磷灰石よりも絹雲母などによる F の寄与が大きいことを示すものである。 MnO - CaO の関係も正の相関を示し、これらの成分は FeO^* 、 MgO とは逆にノジュールで最も少ない。さらに、後述のように、含磷酸塩岩および炭酸塩岩を通じて、 MnO の含有量はかなり広範囲にわたるが CaCO_3 に対する MnCO_3 の割合はいずれのタイプでもほぼ一定で、かなりの MnCO_3 を固溶している。以上のように、ノジュール、A、B、およびCタイプを通じて、化学組成には変化があるものの成分間の割合など各タイプには種々の点で共通点が認められる。含磷酸塩岩～炭酸塩岩において各成分間で良い相関を示すものは FeO^* - MgO 、 P_2O_5 - F 、 CaO'' - F 、 CaO - CO_2 、 CaO'' - P_2O_5 、 MnO - CO_2 、 MnO - CaO の組合せであり、負相関を示すものは FeO^* - MnO 、 MgO - MnO の組合せである。 FeO^* - MgO の相関の良いのは、緑泥石中の FeO^*/MgO 比はほぼ一定で (およそ 0.25～0.30)、その量比が変化するためであろう。 P_2O_5 - F 、 CaO - F 、 CaO'' - P_2O_5 の相関の非常に高いことはフッ素磷灰石が生じているため、 P_2O_5 、 F 、 CaO'' はすべてフッ素磷灰石の生成に関与していることを示す。 MgO - MnO 、 FeO'' - MnO の負相関は MnO が緑泥石中に FeO^* や MgO と共に入っているのではなく、 CaO - MnO 、 MnO - CO_2 正相関と共に考えると、炭酸塩中に MnCO_3 として存在することを示唆するものである。また、炭酸塩と緑泥石の量は相補関係にあるものと言える。 Na_2O および K_2O と他の成分との相関があまりないことは、これらの成分が碎屑性の長石類やマトリックス中の絹雲母中に含まれるもので、 FeO^* 、 MgO 、 MnO 、 CaO 、 F 、 P_2O_5 、 CO_2 とは独立して存在するためである。これらの岩石中の ($\text{FeO}^* + \text{MgO}$) の殆どは緑泥石に含まれる。 P_2O_5 の全ては磷灰石に含まれる。 ($\text{CaO} - \text{CaO}''$) は全 CaO から炭酸塩以外の鉱物 (磷灰石や碎屑

性斜長石)に含まれるCaOを差し引いたもの、すなわち炭酸塩鉱物の量をあらわすことになる。したがって、これらの比から、ノジュールでは燐灰石と緑泥石が多いこと、Aタイプは組成範囲がひろく緑泥石にとむものから炭酸塩にとむものまで存在し、燐灰石もかなり多い。BタイプはノジュールやAタイプに比較して燐灰石は少なく、緑泥石も少ない。Cタイプは大部分が炭酸塩である。

(3) 含燐酸塩岩および炭酸塩岩中のマンガン含有量について

本地域の含燐酸塩岩および炭酸塩岩には、かなりの量のMnOが含まれており、その値は周囲の頁岩にくらべると10~25倍に達する。0.1 N酢酸への可溶成分について原子吸光法で定量し



第1図 登米統頁岩の微量成分の primitive mantle 組成¹³⁾で規格化したパターン。

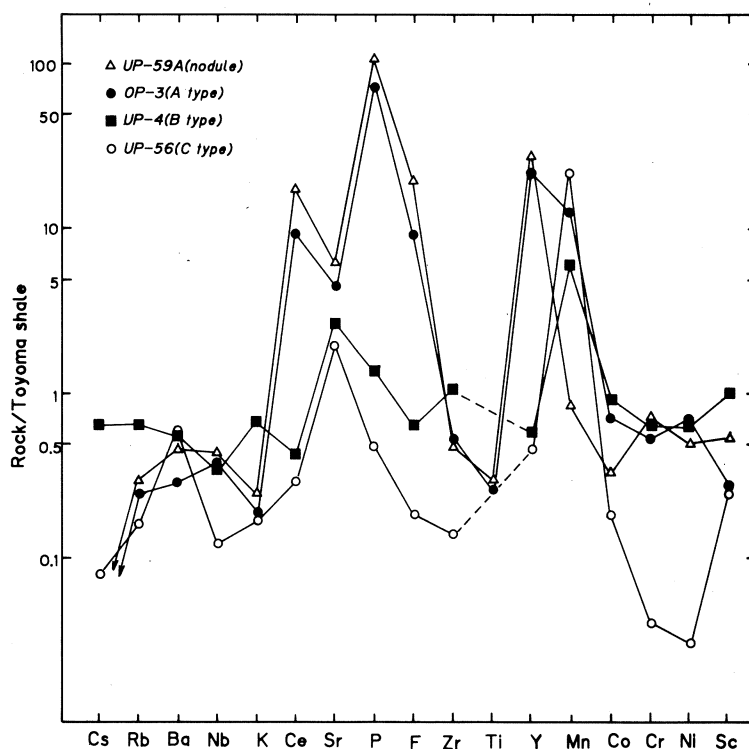
シャドウ部は北上山地白亜紀花崗岩類のSiO₂60%前後のもの primitive mantle 組成で規格化したパターンの範囲。

た結果、MnOのみはほぼ90%が炭酸塩中に含まれており、これらの岩石中の方解石は、いずれのタイプも2~4%のMnCO₃を固溶していることが明らかとなった。なお、下部三疊系大沢層石灰質頁岩中の方解石にはこの1/10程度のMnCO₃を固溶しているにすぎない。

§ 5. 登米統頁岩および含磷酸塩岩の微量化学組成

微量成分の定量結果は頁岩はCs, Rbにとみ, Srに乏しいが, このことは K_2O にとみCaOに乏しいという主成分の特徴を反映している。頁岩類におけるshale/primitive mantleのパターンを示すとSrに乏しいこと以外は島弧火山岩類¹³⁾, あるいは北上山地の花崗岩類のパターンに似ており, とくにNbの負の異常が顕著である(第1図)。これは片田らの「後背地は塩基性火山岩類であった」という説や, 主成分化学組成の変化から「後背地の地質が次第に酸性に変化している」と考えたことと調和的であり, また今回の大陸縁辺に発達する堆積物という考えにとっても好都合である。

また, 含磷酸塩岩は著しくCe, Yにとむものがある(第1表)。この値はナミビアなどの現世の磷酸塩岩のそれ¹⁴⁾と比べると, Ceで4~35倍, Yでは3~170倍も高く, とくに現世



第2図 登米統中の含磷酸塩岩および炭酸塩岩の微量成分の頁岩による規格化パターン。

の未固結のものよりも著しく高い。Ce/Y比もナミビアの未固結のものでは62.3~1.35とかなり異なる。含磷酸塩岩のCe/Y比は0.7~1.3であるが頁岩のそれは1.4~2.1を示す。また,

含磷酸塩岩～炭酸塩岩の $10^3 \times \text{Sr}/\text{Ca}$ 比は 5.64～0.97 で、この比は磷灰石にとむものほど大きく、長岩層石灰岩の平均値 1.53¹⁵⁾ よりもかなり大きい。UP-59A のノジュールはほぼ 42% が磷灰石であり、CaO のほとんどは磷灰石中に含まれることから、この Sr はほとんどが Ca を置換して磷灰石中に存在するものであろう。磷酸塩岩中の Ce や Y については埋没変成作用の過程で増加するという説明がなされており、Ce/Y 比や Sr/P₂O₅ 比は風化過程や二次的な移動によっても変化するという¹⁶⁾。一部のものではこれらの元素に比較的乏しいものもあり、今後これらを含めてさらに考察する必要がある。含磷酸塩岩と炭酸塩岩の微量元素存在量を登米頁岩のそれ (UT-41, UT-66 の平均値) との比 (Rock/Toyama shale パターン) でみると (第 2 図), A タイプでは P 以外に Ce, Sr, F, Y および Mn にとみ、K₂O の少いことを反映して Cs と Rb などには乏しいことが分る。Ba および Zr, および Co, Cr, Ni, Sc などは大差ない。これに対して B タイプはやや Sr と Mn に富むほかは、ほぼ平坦であり、頁岩のそれと大差ない。これは B タイプの特徴が Na₂O にやや富んでおり、斜長石の多いことと炭酸塩鉱物に富むためである。C タイプの岩石は Sr, Mn にとみ、さらに Ba にやや富む以外はいずれの元素にも乏しく、特に Cr, Ni, Cs が少い。これは C タイプは炭酸塩鉱物が殆どであるということ反映している。

§ 6. おわりに

宮城県歌津地域の登米統は、主として黒色頁岩から構成されているが、その中には砂岩、含磷酸塩岩およびこれと密接に伴う炭酸塩岩がひんぱんに挟まれている。本地域の含磷酸塩岩は、いわゆる典型的な phosphorite ではないが、MnCO₃ を含む炭酸塩岩の存在とともに、その堆積環境を考える上で重要な指針となるものである。

最近、世界各地における各地質時代の地層中の磷酸塩堆積物の堆積作用の要因を湧昇流に結び付けた説明がなされている。一方では、チリー・ペルー西岸、アフリカ西南岸ナミビア地域、オーストラリア東岸などの大陸縁辺における海洋性磷酸塩堆積物 (marine phosphorite deposits) についての報告があいついでなされている。このような地域は強い湧昇流のみられる地帯であり、磷酸塩の高い生産性をも示している。また、このような地域では有機物の存在のため、還元的な条件における堆積がおこっており、堆積深度はペルー・チリー沖で 200～400 m, ナミビアで 60～120 m である。磷灰石は堆積物表面よりも上層の海水中では結晶せず、おそらく有機物が P の主な保持体であるような堆積物中で形成されたものと考えられている。これらの地域の大陸斜面では現世の磷酸塩堆積物の観察が直接行える場所であり、これらの観察

結果と古い時代の地層中のそれとの比較によって古環境の推定が可能になる。磷酸塩岩中の磷酸石灰石はフッ素磷酸石灰石ないしフッ素炭酸塩磷酸石灰石であることがこれまでに明らかにされている。海水中における磷酸石灰石の沈積の条件については海域における有機物生産性の高いこと、海水の示す弱アルカリ性の範囲でのpHの上昇の傾向が有効であるとの考えが一般的である。このような環境での磷酸塩沈殿の例として、カリフォルニア中新世Monterey層中のものがあり、これは半遠洋斜面堆積物としてoxygen minimum zone付近で形成されたと考えられ、おそらく大陸棚外縁と大陸斜面の間の環境と考えられている¹⁷⁾。一方pHの低下が磷酸石灰石の安定領域を拡大するという説もあり、海水中での磷酸石灰石の生成についての統一の見解はない。しかし、基本的には高い有機物の活動による異常に高いPの供給が磷酸石灰石の生成に有効であるという考え¹⁸⁾が一般的である。現世の海成磷酸塩堆積物と古い時代のそれらとを比較すると、前者においては炭酸塩とは共存しないが後者では共存することなど、両者の間には異なった性質がみられ、したがって生成時の環境もかなり異なっていた可能性がある¹¹⁾が、この点については、続成作用の影響についても考慮しなければならない。

本地域の主体をなす黒色頁岩は一般に炭酸塩に乏しく、かつCaOにも乏しいものである。ところが挟在する磷酸塩にとむ岩石では種々の程度に炭酸塩が共存し、磷酸塩にとむAタイプと、スプライト質石灰岩からなるCタイプが重なりあうこと、あるいはBタイプ中にも炭酸塩鉱物が多量に含まれることなどの現象がみられる。これらの炭酸塩中には数パーセントの $MnCO_3$ 成分が固溶している。CaCO₃中に固溶する $MnCO_3$ の量は石灰岩の生成深度に関係し、深所で形成された場合ほど、その量は大きくなるといわれている¹⁹⁾。またMnが炭酸塩相に入るのは還元的な堆積条件下で生じたことの反映であるといわれている^{19, 20)}。

一方、浅海～湖底堆積物中에서도マンガン炭酸塩が発見されており、このような場合は鉄-マンガン炭酸塩として見いだされ、鉄-マンガン酸化物と共存している^{20, 21)}。このようなマンガン炭酸塩は種々の割合でMn, Ca, Mg, Feを含んでおり、非酸化的条件下での沈積作用によるものと考えられるが、その生成を条件づける物理的要因は充分解明されていない。以上述べたように、マンガンにとむ炭酸塩岩や磷酸塩堆積物の生成条件については、まだ意見の一致をみていないのが現状であるが、少なくとも海水に接する堆積物表面より下位の堆積物中においては還元的環境であったこと、そのためにはある程度の有機物の存在が必要なことなどはほぼ一致しているようである。また、現世の磷酸塩岩の生成環境からみて、湧昇流が大きな役割を果たしていることは疑いない。今回の登米統中の含磷酸塩岩および炭酸塩岩の地球化学的性質は、片田ら⁵⁾による頁岩についての研究から導かれた結論、すなわち、登米統頁岩の堆積環境はそれ

程還元的なものではなく、間隙水のみが還元的であったという結論とは矛盾しない。 P_2O_5 が典型的な燐酸塩岩ほど多くはないことなどは有機物の生産性とそれに伴ってのPの生産性がそれ程大きくはなかったことで説明される。湧昇流が燐酸塩形成に大きな役割を果すことを考慮に入れると、従来考えられていた登米海のような、閉ざされた内海性の環境よりも大陸棚～大陸斜面のような環境を考えたほうが適当である。最近の登米統からの比較的多数のアンモナイト化石の発見²⁾はこの考えを裏づけている。しかしながら、燐酸塩生成の機構に関して、未解決の問題が多い現在ではなお一層の地球化学的・堆積学および古生物学的研究が登米統堆積時の環境を明らかにするためには必要とされる。今回報告した登米統中の炭酸塩岩は固溶している $MnCO_3$ も数パーセントにすぎないが、普通の石灰岩と比較すればかなり多く、これらの性質を明らかにすることは海底におけるマンガンの挙動を解明するためにも有効であろう。

また、今回の結果から明らかなように、堆積環境や後背地の地質を推定するのにも堆積岩中の微量元素の挙動がかなり有効である。

光量子放射化分析にあたり、東北大学核理研の八木益男助教授、榎本和義博士ならびにライナックマシングループの方々、東北大学サイクロترونRIセンターの藤田稔教授、山寺亮博士をはじめ職員の方々にお世話になった。また、蛍光X線分析を行うにあたり、東北大学理学部岩鉱教室の藤巻宏和博士にお世話になった。以上の方々に深謝する。なお、本研究の一部には文部省科学研究費 (Nos. 59340054, 59470041) を使用した。

参 考 文 献

- 1) S. Kanisawa and M. Ehiro : J. Japan. Assoc. Pet. Min. Econ. Geol. **81** (1986)(in press).
- 2) M. Ehiro and Y. Bando : Trans. Proc. Paleont. Soc. Japan. No.137(1985)25.
- 3) 湊正雄 : 地質雑 **51** (1944)169.
- 4) 片田正人, 小野千恵子 : 地質雑 **84** (1978)141.
- 5) 片田正人, 後藤隼次, 吉井守正, 東野徳夫 : 岩手大教育研究年報 **41** (1982)97.
- 6) 神戸信和, 片田正人, 大森貞子 : 地調月報 **20** (1969)1.
- 7) 遠藤祐二, 片田正人, 佐々木昭 : 地調月報 **24** (1973)11.

- 8) 金谷弘, 片田正人 : 地調月報 **26**(1975)13.
- 9) H. Kanaya and M. Katada : J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. **70**
(1975)286.
- 10) F. J. Pettijohn : *Sedimentary Rocks* (3rd ed.). Harper & Row, New York
(1975)pp. 628.
- 11) Y. K. Bendor : Soc. Econ. Paleontol. Min. Spec. Publ. No.29(1980)3.
- 12) 片田正人, 松井和典 : 地調報告 No.246(1973)35p
- 13) T. Yoshida and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III. **16** (1984) 1.
- 14) N. B. Price and S. E. Calvert : Chem. Geol. **23**(1978)151.
- 15) 武蔵野実 : 地質雑 **79**(1973)481.
- 16) J. M. McArthur : Chem. Geol. **21**(1978)89.
- 17) K. A. Pisciotto and R. E. Garrison : Proc. *the Pacific Section Society
of Economic Paleontologists and Mineralogists, L. A. California* (1981)
p. 97.
- 18) J. W. Berge : Econ. Geol. **67**(1972)824.
- 19) A. Bencini and A. Turi : J. Sed. Petrol. **44**(1974)77.
- 20) T. F. Pederson and N. B. Price : Geochim. Cosmochim. Acta **46**(1982)5.
- 21) S. E. Calvert and N. B. Price : Contrib. Mineral. Petrol. **29**(1970)21.

長鎖8-キノリノールによるウランの抽出と液体膜輸送

選研, 茨城大理学部*

秋葉健一・大橋弘三郎*

Extraction and liquid membrane transport of Uranium(VI) have been studied by the use of derivatives of 8-quinolinol, 5-octyloxymethyl-8-quinolinol (HO_8Q) and 5-dioctylaminomethyl-8-quinolinol (HN_8Q). Uranium was extracted from weak acid media above pH 5 by HO_8Q and above pH 4 by HN_8Q . The supported liquid membrane containing HO_8Q as a mobile carrier transported uranium from the acetate buffer solution (pH 4.5 - 5.6) to 0.01 M nitric acid up to 95%, while that containing HN_8Q transported uranium up to 75%. The concentration of the stripping acid was limited above pH 2 to avoid protonation of the reagents.

§ 1. はじめに

適当な輸送担体を含む液体膜は金属イオンを選択的に能動輸送できることから、金属の分離濃縮への応用に関心が持たれている。液体膜輸送においては金属イオンの輸送担体の選択が重要であり、今までいくつかの抽出試薬の輸送担体としての適合性が調べられてきた。特に、これらの担体を多孔質膜に保持させた含浸型液体膜においては、膜の両側が多量の水相と接しており、水相への担体の溶解による膜の劣化を極力抑えなければならない。そのため、液-液抽出において水相への分配が少ない比較的分子量の大きいオキシム系抽出試薬や高分子量アミン抽出試薬などが輸送担体として用いられてきた。¹⁾ 著者らも5, 8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム(LIX 63),²⁾ トリオクチルアミン³⁾ および酸化トリオクチルホスフィン(TOPO)⁴⁾ がウランの輸送担体として有効であることを明らかにしてきた。

8-キノリノール(オキシム)は古くから汎用されているすぐれた抽出試薬であるが、有機相-水相間の試薬の分配定数はそれ程大きくなく、液体膜輸送の担体としては不十分である。長鎖のアルキル基を付加した7-ドデセニル-8-キノリノール(Kelex 100)は疎水性を増し、二相間分配定数も大きな値をとり、液体膜の輸送担体として適していることが示された。⁵⁾

最近, 8-キノリノールの5位に長鎖を有する5-オクタチロキシメチル-8-キノリノール⁶⁾および5-ジオクタチルアミノメチル-8-キノリノール⁷⁾を合成し, 銅の抽出挙動について調べた。これらの長鎖を有する8-キノリノール誘導体は含浸型液体膜の担体としても有望であると考えられる。これらの試薬によるウランの液-液抽出挙動を調べたうえ, さらに, 液体膜によるウランの輸送担体としての適用性について検討した。

§ 2. 実 験

2.1 試 薬

5-オクタチロキシメチル-8-キノリノール (HO_8Q) および5-ジオクタチルアミノメチル-8-キノリノール (HN_8Q) は既報にしたがって合成した。^{6,7)} 試薬の構造式を第1図に示す。

2.2 含浸型液体膜によるウランの輸送

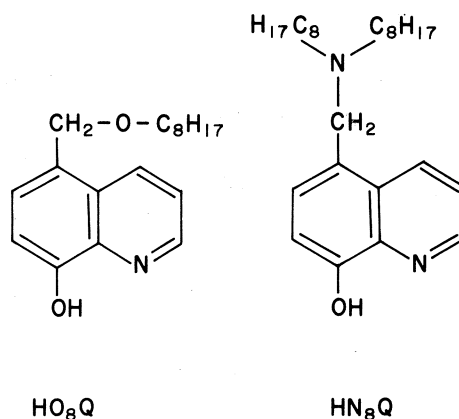
液体膜輸送の実験には前報で述べた内部容器と外部容器よりなる装置を用いた。²⁾

内部容器の底部にテフロン製多孔質膜, フロロポア FP 045 (住友電工) を装着し, それに担体のケロシン溶液を浸み込ませて含浸型液体膜 (SLM) とする。

外部容器に ^{237}U でラベルした 10^{-5}M (=mol dm^{-3}) ウランを含む緩衝液 (feed とする) を入れる。この溶液上に膜を隔てて逆抽出用の薄い硝酸 (product とする) の入った内部容器を浮

べる。この二つの容器からなる装置全体を 25°C の恒温槽に入れ, 150回/分で振とうする。

一定時間毎に feed および product の一定量を取り, それぞれの ^{237}U の γ -放射能を NaI (Tl) シンチレーションカウンターで測定して feed から product へのウランの移動を調べた。水相の pH は 10^{-2}M のぎ酸塩あるいは酢酸塩緩衝溶液により調節した。



第1図 Derivatives of 8-quinolinol.
 HO_8Q : 5-octyloxymethyl-8-quinolinol;
 HN_8Q : 5-diocetylaminomethyl-8-quinolinol.

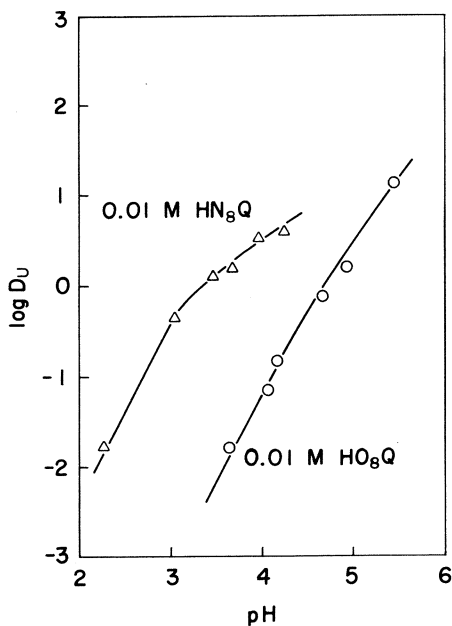
§ 3. 結果と考察

3.1 液-液抽出

長鎖8-キノリノールによるウランの抽出曲線の例を第2図に示す。5-オクタチロキシメ

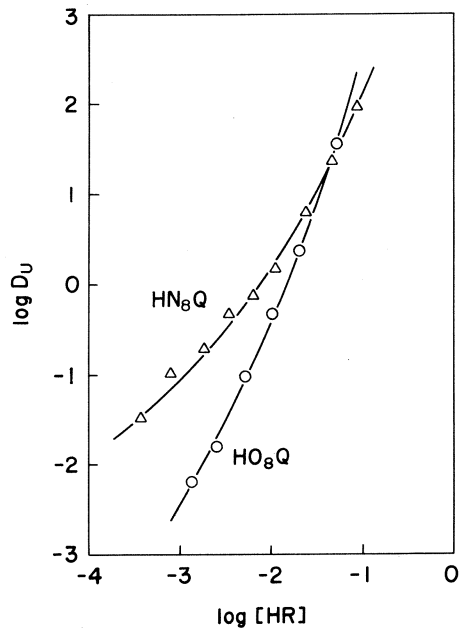
チル-8-キノリノール(HO_8Q)では勾配2に近い変化を示す。5-ジオクチルアミノメチル-8-キノリノール(HN_8Q)では HO_8Q より低いpHから抽出され、低pH領域でのみ勾配2に近いがpHの増大とともに頭打ちとなる。なお0.1M試薬溶液を用いた場合にはいずれの試薬でも最大 10^3 に近い分配比が得られた。

抽出されたウランはより強い酸と振り混ぜることにより容易に逆抽出できる。ただし、 HO_8Q では0.1M以上の鉱酸と振り混ぜると有機相と水相界面に黄色沈殿の生成が認められた。この沈殿は酢酸緩衝液と振り混ぜるとほとんど無色になって有機相に溶解する。これは試薬の分解



第2図 Distribution ratio of uranium as a function of pH.

(○) HO_8Q ;
(△) HN_8Q .



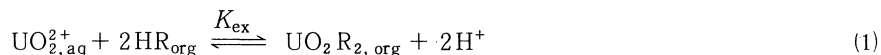
第3図 Distribution ratio of uranium as a function of extractant concentration.

(○) HO_8Q , pH 4.7 ;
(△) HN_8Q , pH 3.7.

生成物ではなく、試薬のプロトネーションによる溶解度の低下で界面に析出したものと考えられる。 HN_8Q の場合は HO_8Q に比べてより高いpH領域(pH-2)ですでにプロトネーションによるとみられ同様の現象が認められた。

試薬濃度のウランの分配比への影響を第3図に示す。 HO_8Q では低濃度で勾配2, 高濃度領域で勾配3に近くなることから、ウラン:試薬が1:2と1:3の錯体として抽出されると考えられる。

一方、 HN_8Q では高濃度領域でのみ勾配 2 を示すが低濃度領域では勾配は減少する。それぞれ複数の錯体が抽出されると考えられるが、勾配が 2 に近い領域では(1)式の反応が支配的とみなせる。



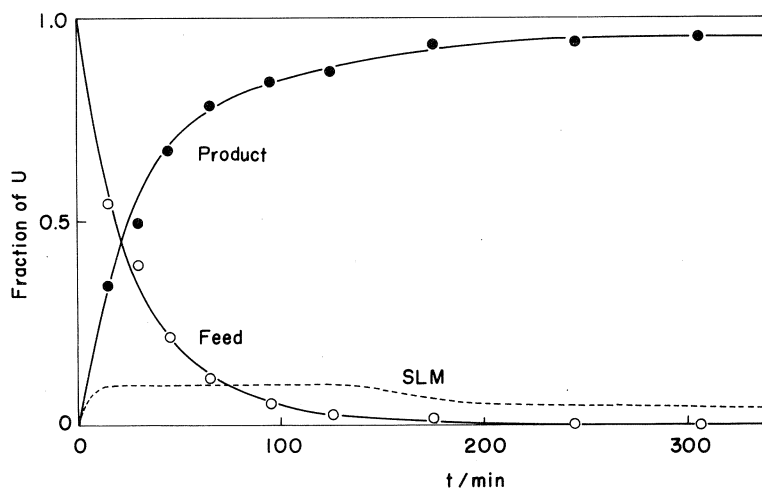
試みに(1)式にもとづく抽出平衡定数を実験データから見積ると、おおよそ HO_8Q で $K_{\text{ex}} = 3.5 \times 10^{-6}$ および HN_8Q で $K_{\text{ex}} = 4.6 \times 10^{-4}$ となり HN_8Q の方が約 2 桁大きな抽出定数を示し、ウランに対してより強力な抽出試薬であることがうかがえる。

3.2 HO_8Q による液体膜輸送

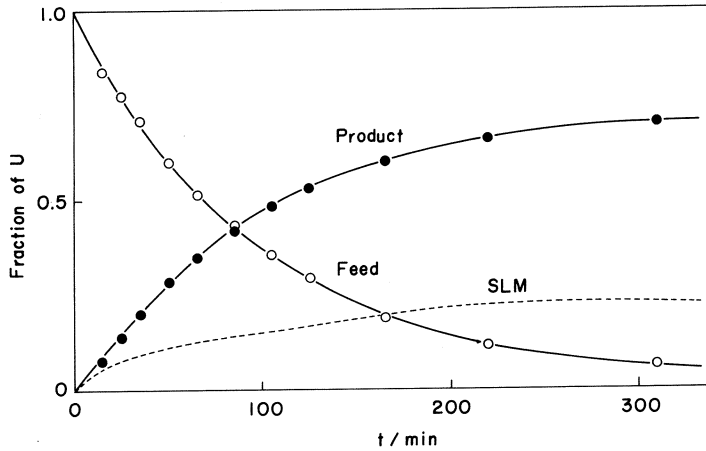
これらの 8-キノリノール誘導体を担体として液体膜輸送を行うためには、膜の片側では金属の抽出および膜の反対側では金属の逆抽出が可能ないように、水素イオン濃度を調節しなければならない。たとえば、0.01M HO_8Q ケロシン溶液を含む液体膜を用いる場合には、第 1 図の結果をもとに feed 側を $\text{pH} > 5$ および product 側を 0.01 M 硝酸とすれば上記の抽出と逆抽出の条件が満たされる。

この条件下でのウランの液体膜輸送の結果を第 4 図に示す。振とう時間が増すにつれて、feed 側のウランの割合は減少し product 側へ移動していることがわかる。

ここで、feed および product のウランの濃度は ^{237}U の γ -放射能の測定から求めたものである。一方、全ウラン量からこれら両水相中のウラン量を差引いた残りは液体膜中に存在するものとみなして、膜中に残存するウランの割合を見積り第 4 図に点線で示してある。たとえ



第 4 図 Transport of uranium across SLM containing 0.01 M HO_8Q . Feed : $\text{pH} 5.1$, 50 cm^3 ; Product : 0.01 M HNO_3 , 10 cm^3 .



第5図 Transport of uranium across SLM containing 0.01 M HN_8Q . Feed : pH 4.2, 50 cm^3 ; Product : 0.01 M HNO_3 , 10 cm^3 .

ば、5時間の振とうで feed 側のウランは全体の 0.1% 以下に低下し 95% は product 側へ逆抽出されている。しかし、なお含浸型液体膜 (SLM) 中には 5% 程度のウランが残存している。

product 側の酸濃度を 0.01 M 硝酸 (10 cm^3) に保ち、担体濃度および feed 側の pH を変化させて、ウランの液体膜輸送を調べその結果を第 1 表に示す。みかけの輸送速度定数 (k_{obs}) は feed 側のウラン濃度の減少より (2) 式で示される。

$$\ln \frac{[\text{U}]_{\text{f,t}}}{[\text{U}]_{\text{f,o}}} = -k_{\text{obs}} t \quad (2)$$

第 1 表 Transport of uranium(VI) across the supported liquid membrane containing HO_8Q at 25 $^{\circ}\text{C}$.

$\frac{[\text{HO}_8\text{Q}]}{\text{M}}$	pH	D_u	$\frac{k_{\text{obs}}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{[\text{U}]_p}{[\text{U}]_f}$ 5h	Recovery %
0.01	5.10	3	5.5×10^{-4}	1600	95
0.04	5.10	190	6.9×10^{-4}	950	95
0.10	5.10	2000	8.1×10^{-4}	860	92
0.01	4.47	0.4	4.1×10^{-4}	870	90
0.01	5.59	20	5.8×10^{-4}	960	90

Feed : 10^{-2} M acetate buffer solution, 10^{-5} M U(VI), 50 cm^3
 SLM : HO_8Q in kerosene/Fluoropore FP 045, 26 cm^2
 Product : 0.01 M HNO_3 , 10 cm^3 .

ここで $[U]_{f,0}$ および $[U]_{f,t}$ はそれぞれ feed のウランの初期濃度および時間 t (sec) 振とう後の濃度である。

第1表に示すように、pH 5.10 に保って担体濃度を 0.01 M から 0.1 M へ変化させた場合、液-液抽出平衡の分配比は $D_u=3$ から 2000 へ数百倍となるのに対し、速度定数は $k_{obs}=5.5 \times 10^{-4}$ から 8.1×10^{-4} にわずかに約 1.5 倍に増加する。速度への担体濃度の影響は極めて小さいことは興味深い。

また担体濃度を 0.01 M に一定にし、feed の pH を 4.47 から 5.59 に変化させても k_{obs} 値は 4.1×10^{-4} から 5.8×10^{-4} に増加するにすぎない。

このように抽出側の実験条件、すなわち、feed 側の pH 値および担体濃度が変わっても、ウランの feed から product への移動はそれ程影響を受けないことがわかる。ちなみに、5 時間振とう後の product と feed のウラン濃度の比をとると、第1表の第5欄に示すように、実験条件が変わっても $[U]_p/[U]_f$ は 10^3 前後の値をとっている。すなわち、ウランは低濃度領域から高濃度領域へ効果的に能動輸送されていることを示している。

なおウランの回収率は90%台にとどまっているが、これは 0.01 M 硝酸による逆抽出が不十分なためと考えられる。しかし、酸濃度を上げるとは試薬のプロトネーションをもたらすことから、酸濃度の増加には制約がある。もしプロトネーションの影響をさけてより効果的な逆抽出が可能ならば、回収率の向上も図れるであろう。

3.3 HN_8Q による液体膜輸送

液-液抽出平衡においては HN_8Q はウランに対して HO_8Q より強い抽出剤である。0.01 M 担体を含む SLM により pH 4.2 のウランを含む feed 溶液から 0.01 M 硝酸溶液へのウランの輸送を第5図に示す。feed 側のウラン濃度の低下および product 側のウラン濃度の増加とともにその速度は HO_8Q の場合よりおそい。5 時間振とう後でも数パーセントのウランが feed 側に残っており、また product へ移動したウランは約70%で頭打ちとなり、液体膜中に滞留するウランも20%を越えることになる。 HN_8Q の場合は HO_8Q に比べてより高い pH 領域ですでにプロトネーションによるとみられる黄色沈殿を生ずることから、第4図においても、 HN_8Q の一部がプロトネーションして、輸送に与える担体濃度が低下している恐れがある。これらのことから、さらに product の酸濃度を増すことは困難であり、また担体濃度を増すことはさらに逆抽出を困難にさせることになる。このように担体濃度や酸濃度の設定の範囲は狭く、輸送の向上を図るには制約が多く、 HN_8Q はウランの輸送担体としては HO_8Q におとっているといえよう。

§ 4. おわりに

高分子量の5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール(HO_8Q)は pH 5 付近からウランを抽出でき、また含浸型液体膜におけるウランの輸送担体としても有効であることが明らかとなった。一方、5-ジオクチルアミノメチル-誘導体(HN_8Q)は HO_8Q よりも低い pH 領域からウランを抽出できるものの、試薬のプロトネーションのため逆抽出に制約があり、ウランの輸送担体としては HO_8Q におとるとみられる。

いずれの試薬の場合も担体の溶出による膜の劣化は少ないことから、pH 2 以上で十分逆抽出が可能な金属イオンに対しては輸送担体としての可能性は大きいと考えられる。

本研究にあたり、 ^{237}U の製造に御協力いただきました八木益男助教授、榎本和義助手ならびにマシングループの方々に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 片岡健：化学工学 **41** (1977) 178.
- 2) K. Akiba and T. Kanno：Sep. Sci. Tech. **18** (1983) 831.
- 3) 秋葉健一，菅野卓治：核理研研究報告 **16** (1983) 105.
- 4) 秋葉健一，橋本裕之：第46回分析化学討論会講演要旨集 (1985) p. 65.
- 5) K. Akiba and H. Hashimoto：Talanta **32** (1985) 824.
- 6) 大橋弘三郎，中田昭二，勝目正道，中村啓治，山本勝巳：第46回分析化学討論会講演要旨集 (1985) p. 137.
- 7) 大橋弘三郎，中田昭二，勝目正道，中村啓治，山本勝巳：分析化学会第34年会講演要旨集 (1985) 716.

^{236}Pu の 製 造

日本原子力事業, 金研*

平山文夫・高橋正人・湯浅嘉之

佐藤伊佐務*・三頭聡明*・鈴木 進*

§ 1. 緒 言

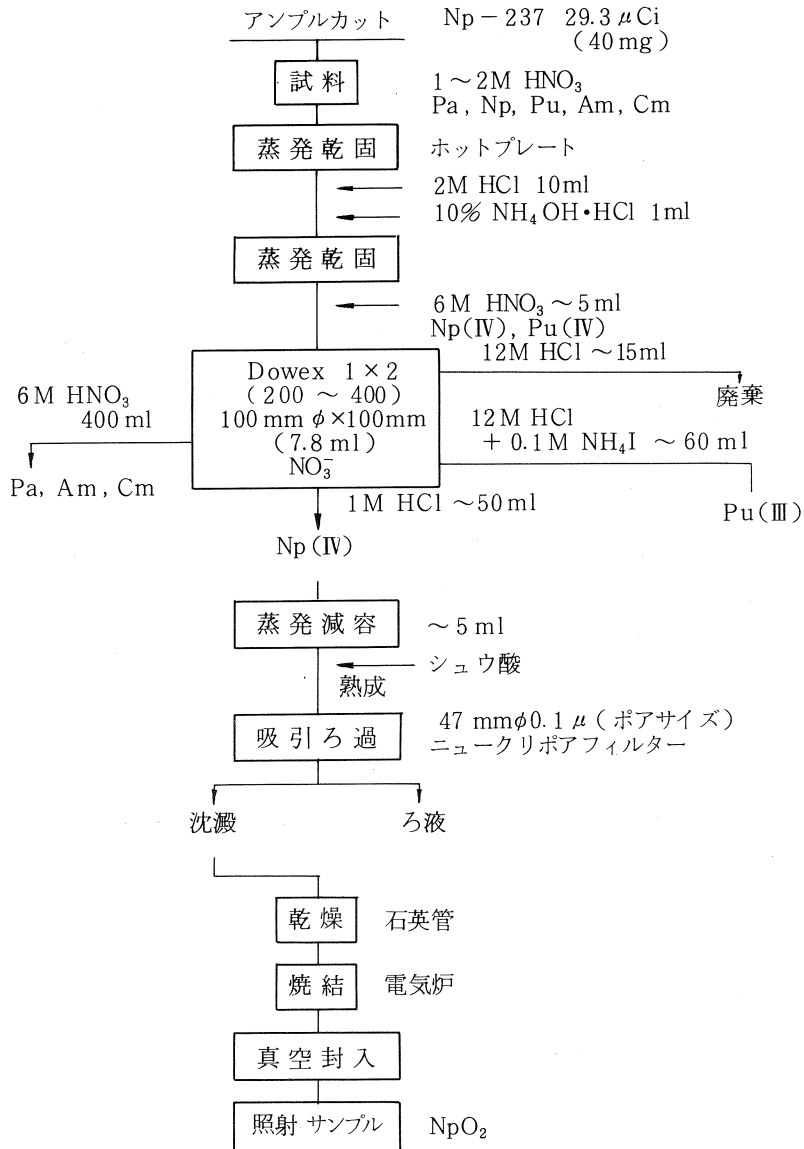
環境中に存在する微量の Pu 等の α 放射性核種の定量には, 放射化学的分離が不可欠であり, 分離にあたっては目的元素の収率評価が必要である。Pu の分析に関しては, 現在地表環境中に存在しない ^{236}Pu を収率トレーサとして添加する方法が最も合理的であり, 科学技術庁の環境放射能測定マニュアルにもその方法が採用されている。しかし, ^{236}Pu は製造販売されておらず, 半減期が 2.85 年と比較的短いため, 測定者側にて定期的に製造する必要がある。

^{236}Pu は, ^{236}Np ($t_{1/2} = 22.5 \text{ h}$) の娘核であるので, $^{237}\text{Np}(\gamma, n)$ 反応によって製造できる。しかし, ^{236}Np の生成反応はより優勢な ^{237}Np の光子核分裂反応と競合するので, 多量の核分裂生成物が ^{236}Np (及び ^{236}Pu) と同時に生成する。そこで ^{236}Pu の製造に関する基礎データの入手を目的として, ^{237}Np を制動放射光子で照射し, ^{236}Pu の生成率及びこれに伴って生ずる核分裂生成物に対する評価を行った。

§ 2. 照射試料の作製

ターゲット核種の ^{237}Np は, 再処理廃液から回収され, ^{238}Pu の製造にも用いられる。市販されている ^{237}Np は十分な品質管理を受けておらず, 多くの場合 Pu 同位体を放射能比で数% 以上含んでいる。従って純粋な ^{236}Pu を得るには, ターゲットの ^{237}Np を十分に精製する必要がある。

^{237}Np の精製は, 第 1 図に示したイオン交換法により¹⁾ 行った。6 M 硝酸で処理した陰イオン交換樹脂 (Dowex 1 X 8, 200~400 mesh) を用い, Pu, Pa, Am, Cm を含む Np (IV) の 6 M 硝酸溶液から Np (IV) と Pu (IV) を吸着させ, 次いで 6 M 硝酸を 400~500 ml 流し Pa, Am, Cm を除去した。その後, 12M 塩酸約 15 ml を流した後に 12M 塩酸・0.1 M NH_4I 60 ml で Pu を III 価に還元溶離した。残った Np は, 1 M 塩酸 50 ml で溶離した。このイオン交換分離を繰返し, 20 mg のターゲット ^{237}Np 中に含まれる Pu の放射エネルギーが $1 \times 10^{-7} \mu\text{ci}$ 以下になるまで精製した。

第1図 照射用試料 (NpO₂) の作成法。

上記のように精製した ²³⁷Np は、シュウ酸塩沈澱として限外ろ過し、これを石英管に入れ電気炉にて加熱乾燥後酸化し NpO₂ として、石英管に真空封入し照射試料とした。

§ 3. 照 射

公開されている ²³⁷Np (r, f) 反応のデータ^{2), 3)}との比較のため、電子の入射エネルギー25MeV、

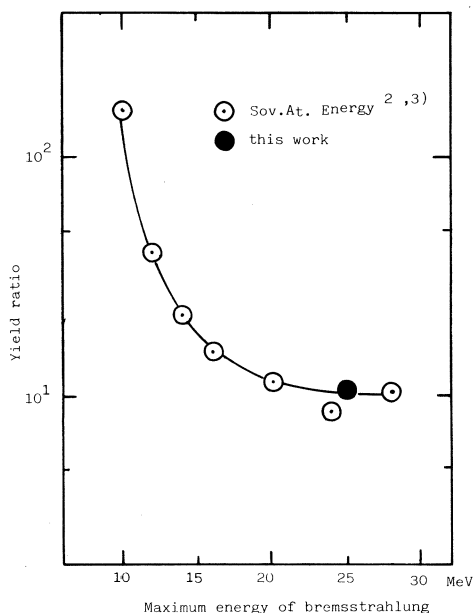
平均電流約 160 μA で 5.6 時間照射した。照射終了後、試料の γ 線測定を非破壊で行ない、核分裂生成核種と ^{236}Np の生成比を求めた。核種は、 γ 線エネルギーと半減期から同定した。今回の照射では、照射試料位置での光子フルエンスが正確に得られなかったので、 ^{140}Ba の生成放射エネルギーを基準として ^{236}Np および他の核分裂生成核種の生成量の相対値を求めた。核分裂核種の質量収率は、電荷分布の補正を行った。⁴⁾ 第 1 表に、今回の実験で測定された核分裂生成核種と ^{236}Np の生成量(原子数)の比を示した。また、第 2 図には、今回の実験で得られた $^{140}\text{Ba}/^{115}\text{Cd}$

第 1 表 電子線エネルギー 25 MeV の制動放射における核分裂収率の比。

	本 実 験 値	文 献 値 ^{2), 3)}
$^{97}\text{Zr}/^{140}\text{Ba}$	0.96	1.08
$^{99}\text{Mo}/^{140}\text{Ba}$	1.11	1.21
$^{103}\text{Ru}/^{140}\text{Ba}$	0.94	0.92
$^{115}\text{Cd}/^{140}\text{Ba}$	0.09	—
$^{127}\text{Sb}/^{140}\text{Ba}$	0.27	0.30
$^{121}\text{I}/^{140}\text{Ba}$	1.02	0.90
$^{236}\text{Np}/^{140}\text{Ba}$	8.79	—

の生成比(核分裂質量分布の peak to trough ratio)を、電子線エネルギーの関数として、文献^{2), 3)}と比較して示した。第 1 表、第 2 図に見られるように、本実験結果は文献^{2), 3)}と良く一致している。

^{236}Np の生成量は ^{140}Ba の生成量の約 8.8 倍である。今後は、 ^{236}Pu を分離精製し、生成量の評価を行いたい。また、電子線エネルギーを変えた照射を行ない、 ^{236}Pu 製造の最適条件を検討する予定である。



第 2 図 peak to trough ratio for the photofissions of ^{237}Np .

参 考 文 献

- 1) T. Ishimori and E. Akatsu : J. Nucl. Sci. Technol. **6** (1969) 480.
- 2) M. Ya. Kondrat'ko, A. V. Mosesov, K. A. Petrzhak and O. A. Teodorovich : Sov. At. Energy **53** (1982) 164.
- 3) M. Ya. Kondrat'ko, V. N. Korinets and K. A. Petrzhak : Sov. At. Energy, **34** (1973) 52.
- 4) A. C. Wahl, R. L. Ferguson, D. R. Nethaway, D. E. Troutner and K. Wolfsberg : Phys. Rev. **126** (1962) 1112.

編 集 委 員

齋 藤 悌二郎 (委員長) 寺 沢 辰 生
山 田 和 芳 榎 本 和 義

核 理 研 究 報 告 第18卷 第2号

1985年12月発行

発行所 東北大学理学部附属原子核理学研究施設
 仙台市三神峯1-2-1 (郵便番号982)
 電話 0222-45-2151 (代)

印刷所 株式会社 東北プリント
 仙台市立町24番24号
 TEL (63) 1166 (代)

RESEARCH REPORT OF
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE
TOHOKU UNIVERSITY

Volume 18 Number 2 December 1985

Laboratory of Nuclear Science,
Tohoku University,
1-2-1, Mikamine, Sendai 982, Japan