

RESEARCH REPORT
OF
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE
TOHOKU UNIVERSITY

核 理 研 研 究 報 告

第 19 卷 第 1 号

1986 年 6 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19巻 第1号 目次

I 原子核物理

- I-1 アウト・オブ・プレーンにおける $^2\text{D}(e, e'p)$ 同時計数実験…………… 1
(核理研, 教養部*, 情教センター**)
玉江 忠明, 川原 英明, 田中 陽, 野村 昌弘
坪田 博明*, 宮瀬 晴久*, 川添 良幸**
菅原 真澄
- I-2 巨大共鳴領域における $^{40}\text{Ca}(e, e'p)$ 反応の研究(I)…………… 7
(核理研, 教養部*, 情教センター**)
田中 陽, 日野 威, 川原 英明, 野村 昌弘
菅原 真澄, 玉江 忠明, 坪田 博明*
宮瀬 晴久*, 川添 良幸**
- I-3 $^{65}\text{Cu}(e, e'p)$ 実験…………… 19
(教養部, 情教センター*, 核理研**)
宮瀬 晴久, 坪田 博明, 川添 良幸*
菅原 真澄**, 玉江 忠明**, 田中 陽**
川原 英明**, 野村 昌弘**
- I-4 Measurement of $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ with Polarized Tagged Photon…………… 23
(核理研, 教養部*, メルボルン大**)
野村 和泉, 藤井 芳昭, 今野 収, 須田 利美
鈴木 敏司, 寺沢 辰生, 鳥塚 賀治, 横川 淳
前田 和茂*, G.O'Keefe**, R. Rassool**
M.N. Thompson**
- I-5 束縛条件付統計モデルによる $^{63,65}\text{Cu}(\gamma, p_0)$ 反応の解析…………… 39
(理学部物理, 情教センター*, 教養部**)
塚本 龍男, 川添 良幸*, 宮瀬 晴久**
坪田 博明**
- I-6 $^{89}\text{Y}(e, p_0)$ 角分布…………… 42
(教養部, 情教センター*, 理学部物理**)

宮瀬 晴久, 坪田 博明, 川添 良幸*

塚本 龍男**

I-7 ${}^7\text{Li}(e, \pi^+){}^7\text{He}$ 高励起状態の研究(II) 44

(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 TbFe_3 中 ${}^{156}\text{Gd}$ 核の超微細磁場 51

(金研, 新潟大理学部*, 理学部物理**)

篠原 猛, 古沢 昭*, 林部 昭吾**

金沢 正明**

II-2 Ni 過剰 TiNi 合金における準安定析出相 $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ の構造解析 57

(選研, 核理研*)

貝沼 亮介, 山田 和芳*, 松本 実,

堀 春彦, 本間 敏夫

III 放射化学

III-1 水溶性金属ポルフィリン錯体会合系固相における反跳化学 63

(筑波大化学系)

小川 公也, 荘司 準, 池田 長生

III-2 ピロガロール-テトラフェニルアルソニウム抽出系による無機ヒ素(V)の
選択的不足当量分析法と海藻試料への適用 80

(理学部化学)

鈴木 信男, 慈道 文治, 井村 久則

III-3 内標準法による光量子放射化分析 - 環境試料分析における 2, 3 の考察 - 88

(核理研)

榎本 和義, 八木 益男

III-4 銅金属中の微量炭素の光量子放射化分析 98

(三菱金属中研, 核理研*)

	吉岡 明, 野村 紘一, 竹谷 実, 志村 和俊 八木 益男*, 榎本 和義*	
III-5	β -ジケトン含浸型液体膜によるウランの輸送……………	105
	(選 研)	
	大木 淳子, 秋葉 健一	
III-6	^{236}Pu の製造(II)……………	113
	(日本原子力事業, 金研*)	
	高橋 正人, 平山 文夫, 湯浅 嘉之, 佐藤伊佐務*	
	三頭 聡明*, 鈴木 進*	
III-7	上部マントルかんらん岩中のクロムスピネルの主成分と微量成分について……………	121
	(理学部地学)	
	青木謙一郎, 吉田 武義	
III-8	仙台周辺の安達-愛島軽石, およびトータル岩質石質岩片の微量成分 -安達火山の提唱とその意義-……………	130
	(教養部, 理学部地学*)	
	蟹沢 聡史, 吉田 武義*, 青木謙一郎*	
III-9	那須北帯・第四紀恐山火山の微量元素……………	139
	(地質調査所, 理学部地学*)	
	富樫 茂子, 吉田 武義*, 青木謙一郎*	
III-10	韓国, チュガ嶺アルカリ玄武岩の地球化学的研究……………	149
	(韓国江原大学校, 理学部地学*)	
	元 鍾寛, 吉田 武義*, 金 允圭*	
	李 文遠, 青木謙一郎*	
III-11	東北地方西部の後期白亜紀~中新世火山岩類の地球化学的研究……………	163
	(理学部地学, 秋田大鉱山学部*, 国立科学博物館**)	
	吉田 武義, 大口 健志*, 千葉とき子**	
	青木謙一郎	
IV 加速器・測定器		
IV-1	(e, e'r)実験装置(I)……………	179

(核理研, 教養部*, 情教センター**)

野村 昌弘, 川原 英明, 田中 陽, 玉江 忠明

菅原 真澄, 坪田 博明*, 宮瀬 晴久*

川添 良幸**

V 加速器・データ処理装置稼働状況

V-1 昭和60年度マシン報告..... 185

(核理研マシングループ)

栗原 亮, 高橋 重伸, 柴崎 義信, 武藤 正勝

小山田正幸, 浦澤 茂一

V-2 データ処理装置稼働状況..... 187

(核理研計測グループ)

武藤 正勝, 小田島明美, 小山田正幸

VI 論文リスト..... 189

I. 原 子 核 物 理

アウト・オブ・プレーンにおける $^2D(e, e'p)$ 同時計数実験

核理研, 教養部*, 情教センター**

玉江忠明・川原英明・田中 陽

野村昌弘・坪田博明*・宮瀬晴久*

川添良幸**・菅原真澄

アウト・オブ・プレーン($\phi_p=45^\circ$ および 135°)において $^2D(e, e'p)$ 同時計数断面積を測定し, その結果を用いて, 縦成分形状因子と横成分形状因子の干渉項を求めた。結果を Paris ポテンシャルを用いた計算と比較する。今回報告する実験値は予備的なものであり, 追実験の結果も含めた最終的な実験値は次回報告する。

§ 1. はじめに

($e, e'p$) 同時計数実験の断面積は4つの成分に分けて,

$$\frac{d^3\sigma}{dk'd\Omega_e'd\Omega_p} = \frac{d^3}{dk'd\Omega_e'd\Omega_p} (\sigma_L + \sigma_T + \sigma_{LT} \cos \phi_p + \sigma_{TT} \cos 2\phi_p) \quad (1)$$

と書く事が出来る。4項のうち, 縦成分断面積(σ_L)と横成分断面積(σ_T)は電子散乱実験

からも求める事が出来るが, 縦成分

-横成分干渉項(σ_{LT}), 横成分-横成分

干渉項は同時計数実験や偏極実験の

断面積の中にのみ現われる項である。

角度 ϕ_p は, 電子の散乱面と, 陽子の運動

量ベクトルおよび移行運動量ベクトル

を含む面のなす角である(第1図)。

式(1)から分かる様に, ϕ_p を変化させな

がら断面積を測定すれば, σ_{LT}, σ_{TT} の

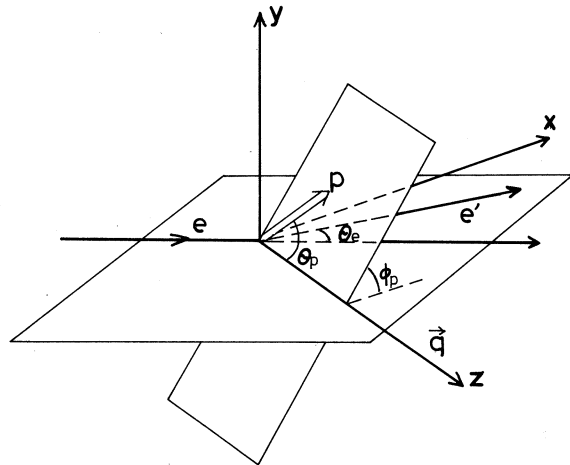
分離が可能である。(この様な実験は

一般にアウト・オブ・プレーン(out-

of plane)実験と呼ばれている。

重陽子のアウト・オブ・プレーン実験の

重要さは以前から指摘されていたが¹⁻²⁾,



第1図 ($e, e'p$) 同時計数実験の概念図。eは入射電子, e'は散乱電子。散乱電子(e')と陽子(p)の同時計数が行なわれる。 \vec{q} は移行運動量。陽子の運動量方向と \vec{q} のなす角を θ_p , 電子の散乱面と放出陽子及び \vec{q} を含む面のなす角を ϕ_p とする。座標は実験室系にとる。

現在まで実験の報告例はない。重陽子に関する重要な研究テーマとして、中間子交換電流やアイソバー電流等の核子以外の自由度の寄与を特定する事があるが、アウト・オブ・プレーン実験から得られる σ_{TT} には特に寄与が大きく現われる。 σ_{TT} を求める為には、

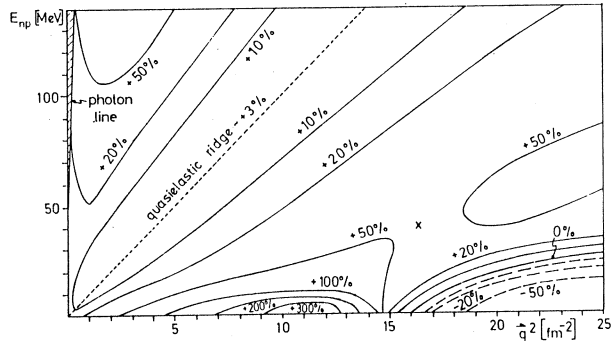
$$\frac{d^3\sigma_{TT}}{dk'd\Omega_e d\Omega_p} = \frac{1}{2} \left(\frac{d^3\sigma(\phi_p=45^\circ)}{dk'd\Omega_e d\Omega_p} + \frac{d^3\sigma(\phi_p=135^\circ)}{dk'd\Omega_e d\Omega_p} \right) - \frac{d^3\sigma(\phi_p=90^\circ)}{dk'd\Omega_e d\Omega_p} \quad (2)$$

の関係を使えば良い。又、 $\phi_p=45^\circ$ と $\phi_p=135^\circ$ のデータから、 σ_{LT} は、

$$\frac{d^3\sigma_{LT}}{dk'd\Omega_e d\Omega_p} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{d^3\sigma(\phi_p=45^\circ)}{dk'd\Omega_e d\Omega_p} - \frac{d^3\sigma(\phi_p=135^\circ)}{dk'd\Omega_e d\Omega_p} \right) \quad (3)$$

の様にして求まる。

第2図はFabianとArenhövelによって計算された、縦方向形状因子に対する中間子交換電流とアイソバー電流の寄与の大きさである。図では重心系における陽子と中性子の運動エネルギーの和を縦軸に、移行運動量の2乗を横軸にとってある。 σ_{TT} にも図と同程度以上の寄与が期待出来る。核理研のSSTRから供給されるビームのエネルギーでは移行運動量を大きくする事は難しいので、中間



第2図 縦成分形状因子に対する中間子交換電流，アイソバー電流の寄与¹⁾。

子交換電流やアイソバー電流の寄与を調べる為には移行エネルギーの大きい所(たとえば $\omega \approx 100$ MeV)で実験を行なう必要があるが、今回は最初の実験でもあるので、比較的測定が容易な $\omega \sim 20$ MeVの領域で実験を行なった。この領域では中間子交換電流等の寄与は小さいので、標準的なポテンシャルを用いた時の計算と比較し、移行エネルギーの大きい所での実験の足掛かりにする。

§ 2. 実験装置

実験にはパルスビーム・ストレッチャー(SSTR)からの連続電子ビームを用いた。測定装置については以前に報告がなされているが³⁻⁴⁾、今回の実験に際していくつかの改善がなされた。

陽子検出用の半導体検出器(SSD)は第3図の様に、架台に 30° 間隔で取り付けられ、散乱槽内に設置された。この架台はx軸およびz軸のまわりに回転可能である。架台には最高9個の半

導体ユニットを取りつける事が出来るが、通常、そのうち2個は標的から死角になるので有効に使えるのは7個に限られる。今回の実験では、7個のユニットのうち3個は薄いSSD(厚さ $50\mu\text{m}$)と厚いSSD(厚さ 1mm 又は 4mm)からなる ΔE - E 型としたが、解析には E 型の検出器の信号のみを使用した。SSDの有感領域の大きさは ^{241}Am からの α 粒子によって校正した。測定の結果、規格値 3cm^2 に対し、実際の有感領域は

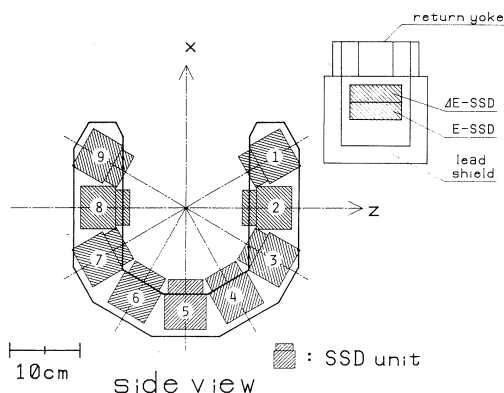
$2.5\sim 2.8\text{cm}^2$ である事が分った。標的からSSDまでの距離は $12.5\sim 14\text{cm}$ で、立体角は $13.3\text{msr}\sim 16.7\text{msr}$ である。

電子検出系の構成は以前と同様、二重収束型磁気スペクトロメータ(LDM)の焦点面上の3層の多線比例計数管(MWPC)と二層のプラスチック・シンチレーターからなるが、今回、データ処理系を一部改善した。以前は、電子検出系のプラスチック・シンチレーターと陽子検出系のSSDに同時計数のあった場合にのみデータを取り込んでいたが、電子検出系のみにも信号があった場合にもMWPCの信号を取り込むようにした。これにより、同時計数断面積と電子散乱断面積を同時に測定出来るようになった。今回、標的として使用した重水素化ポリエチレンの箔は熱に弱く、ビーム強度を 50nA 程度まで下げても穴が開くが、上記の測定系で常時、電子散乱断面積を測定する事により、標的の実効的な厚さをモニターする事が出来た。

§ 3. 実験及び測定結果

標的としては厚さ約 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ の重水素化ポリエチレン(C_2D_4)_nを用いた。この標的の場合、ポリエチレンの水素原子の98%が重水素に置換されている。

実験は $\omega = E_e - E_e' = 20\text{MeV}$ 付近で行なった。 $\omega = 20\text{MeV}$ の時、移行運動量の方向は、入射電子の方向から 56.6° であるので、陽子検出器架台の z 軸をその方向に合わせて ϕ_p をすべての陽子検出器で同じになる様にし、 30° づつ異なる θ_p 方向に放出される陽子を同時に測定した。 ϕ_p は 45° と 135° に設定し、 $\phi_p = 45^\circ$ の時は、標的を $\theta_p = 90^\circ$ の検出器(第3図の⑤)に正対させ、

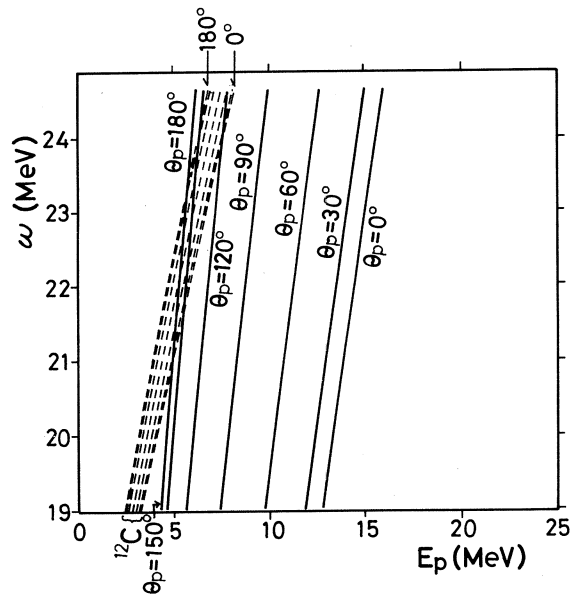


第3図 陽子検出器。(ΔE - E)半導体検出器(一部は E 検出器のみ)からなるユニットが 30° 間隔で架台に取りつけられる。検出器の前方には低エネルギー電子を除くための永久磁石がある。

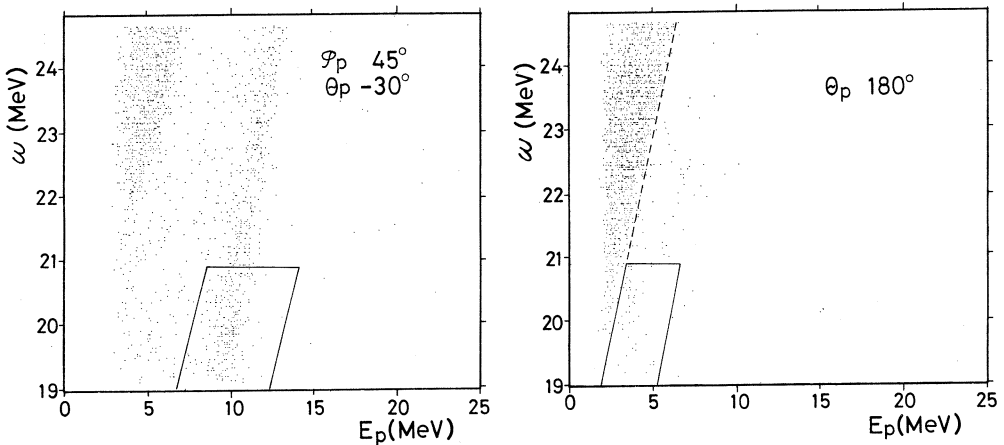
$\phi_p = 135^\circ$ の時は $\theta_p = 120^\circ$ (第3図の⑥)の検出器に正対させた。標的の角度をこの様にした場合、 $\phi_p = 45^\circ$ の時は $\theta_p = 0^\circ$ (第3図の②)と $\theta_p = 180^\circ$ (第3図の⑧), $\phi_p = 135^\circ$ の時は $\theta_p = 30^\circ$ (第3図の③)と $\theta_p = 210^\circ$ (第3図の⑨)の陽子検出器が死角になるが、 $\theta_p = 0^\circ$ と $\theta_p = 180^\circ$ の方向は ϕ_p の方向に依存せず、又、式(1)から分かる様に $\phi_p = 135^\circ$, $\theta_p = 30^\circ$ における断面積は $\phi_p = 45^\circ$, $\theta_p = -30^\circ$ (第3図の①)の断面積と等しくなるので、その値を使えば、結局 $\phi_p = 45^\circ$, $\phi_p = 135^\circ$ のいずれの場合にも $\theta_p = 0^\circ$ から 180° まで 30° 間隔に測定を行なう事が出来る。

第4図に、重陽子の分解で放出される陽子のエネルギーと ^{12}C から放出される陽子の最高エネルギーの計算値を θ_p 毎に示した。縦軸は移行エネルギー ω である。図から分かる様に、重陽子からの陽子のエネルギーは θ_p によって大きく変化し、 $\theta_p = 150^\circ$ および $\theta_p = 180^\circ$ 方向では $\omega > 20\text{MeV}$ の時 ^{12}C からの陽子との分離は難しくなる。

第5図に $\phi_p = 45^\circ$, $\theta_p = -30^\circ$ ($\phi_p = 135^\circ$, $\theta_p = 30^\circ$ に対応)の場合と、 $\theta_p = 180^\circ$ の場合の検出



第4図 重陽子および ^{12}C からの陽子のエネルギーの計算値。縦軸は移行エネルギー ω 。



第5図 事象分布の実験結果。(A) $\phi_p = 45^\circ$, $\theta_p = -30^\circ$ ($\phi_p = 135^\circ$, $\theta_p = 30^\circ$ に対応), (B) $\theta_p = 180^\circ$ 。実線で囲んだ部分を解析に使用した。

陽子の分布の様子を示した。実線で囲んだ部分が解析に使用した領域である。この図からも、前方での測定に比べて後方の測定の困難な事が分かる。

以上の様にして求めた ${}^2D(e, e'p)$ 断面積を第6図に示す。断面積は移行運動量方向($\theta_p = 0^\circ$)

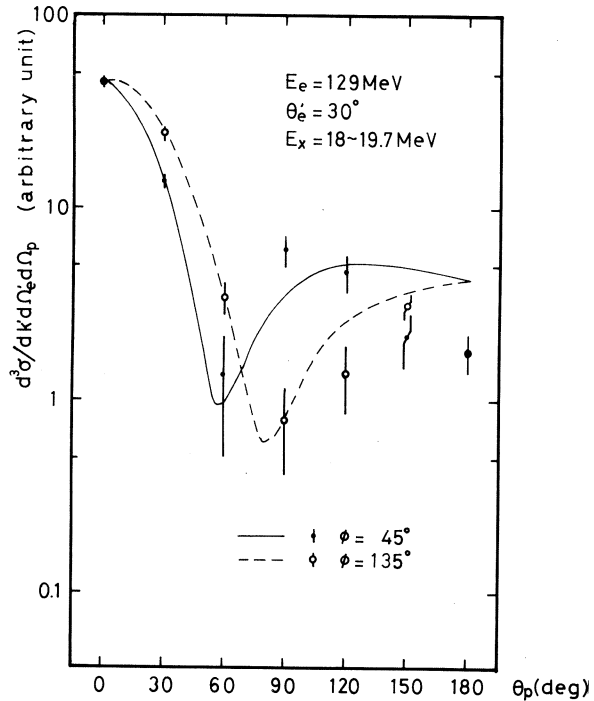
で大きく、 $\phi_p = 45^\circ$ の場合は $\theta_p = 60^\circ$ 付近、 $\phi_p = 135^\circ$ の場合は 90° 付近で極小値をとる。曲線はArenhövelによる理論値⁵⁾であり、 $\theta_p = 0^\circ$ で実験値と規格化してある。計算には、標準的なポテンシャルであるParisポテンシャルを用いている。

実験値と理論値の一致は後方を除いて概ね良く、極小値を取る角度も良く再現されている。 $\theta_p = 150^\circ, 180^\circ$ の点では実験値は理論値より有意に小さいが、これは上記の様に、これらの角度ではデータ解析の際に一部の陽子が失われている事によると思われる。

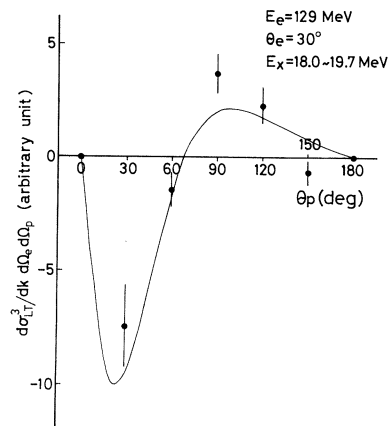
第7図は式(3)を用いて求めた縦成分-横成分干渉項の大きさである。曲線はArenhövelによる理論計算値であり、理論値は計算値を良く再現している。

§ 4. おわりに

アウト・オブ・プレーンで ${}^2D(e, e'p)$ 同時計数実験を行ない、その結果から、縦成分-横成分干渉項を求めた。今回実験を行なっ



第6図 $\phi_p = 45^\circ$ および $\phi_p = 135^\circ$ における ${}^2D(e, e'p)$ 同時計数断面積の θ_p 角度分布。曲線はArenhövelの計算値(Parisポテンシャル使用)。 $\theta_p = 0^\circ$ で、実験値と規格化してある。



第7図 縦成分-横成分干渉項。曲線はArenhövelの計算値。

たエネルギー領域では中間子交換電流やアイソバー電流の寄与は小さいが、重陽子でのこの種の実験はこれが最初であり、今後、よりエネルギーの高い領域や、移行運動量の大きな領域に進展し、実りの多い実験手段となる事が期待される。

最後に、SSTRの運転に際して多大の御助力をいただいた今野収助手、武藤正勝技官ならびにマシン・グループの皆様、実験の際に御協力いただいた教官、大学院生の皆様に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) W. Fabian and H. Arenhövel : Nucl. Phys. **A314** (1979) 253.
- 2) H. Arenhövel : Nucl. Phys. **A384** (1982) 287.
- 3) 日野威他 : 核理研研究報告 **17** (1984) 228.
- 4) 川原英明他 : 核理研研究報告 **17** (1984) 427.
- 5) Arenhövel : 私信

巨大共鳴領域における $^{40}\text{Ca}(e, e'p)$ 反応の研究(I)

核理研, 教養部*, 情教センター**

田中 陽・日野 威†・川原英明

野村昌弘・菅原真澄・玉川忠明

坪田博明*・宮瀬晴久*・川添良幸**

§ 1. はじめに

巨大共鳴領域における $^{40}\text{Ca}(e, e'p)$ 反応実験を行った。今回の実験の目的は、残留核 ^{39}K を基底状態 ($1d_{3/2}$ 空孔状態) および第1励起状態 ($2s_{1/2}$ 空孔状態) に残す、陽子放出を伴う E 1, E 2 巨大共鳴崩壊の機構を調べることにある。

E 1 巨大共鳴崩壊の研究は古くから光核反応実験等により行われており、残留核を低励起、空孔状態に残す核子放出を伴う共鳴崩壊は核を問わず非統計的であることが知られ¹⁾、多くの模型が提案されている²⁻⁵⁾。一方 E 2 巨大共鳴崩壊の研究は今日実験的、理論的な蓄積が進められている段階にあり⁶⁾、 ^{40}Ca についても $(\alpha, \alpha'p)$ 反応実験が行われているが $(\alpha, \alpha'p_0)$ 、 $(\alpha, \alpha'p_1)$ 反応が非統計的であるか否かは未だ明らかではない⁷⁾。

$(e, e'p)$ 反応は、光子の運動量移行をエネルギー移行とは独立に選べる、電子散乱縦-横干渉成分が観測できる等それぞれ光核反応、電子散乱反応にはない特長を持つ反応であり、巨大共鳴崩壊機構の理解を深める新しい情報をもたらすものと期待される。

今回は、 $(e, e'p_0)$ 反応について行った解析結果を報告する。解析では、適当な試行関数を仮定し、これを実験値に合わせて縦-横干渉成分などの物理量を求めた。結果はこれまでの光核反応実験結果等と比較、検討した。

$(e, e'p_1)$ 反応も含めた詳しい議論は次回報告する。

§ 2. 実験装置

実験装置は大きくは、散乱電子検出器系、陽子検出器系、同時計数データ収納系の3つに分けられる⁸⁾。

散乱電子は、通常の電子散乱実験で用いられてきた二重集束型磁気スペクトロメーター (LDM) で運動量分析されたのち、焦点面上に設置された三層の多線比例計数管、二層のプラ

† 現在 東北リコー 宮城県柴田郡柴田町

スティックシンチレーターからなる位置検出器によって検出される。この電子検出器系の立体角, 運動量受容量 (momentum acceptance), 運動量分解能はそれぞれ 6 msr, 5.3%, 0.03% である。

一方, 標的からの放出陽子は散乱槽内に設置された, 3つの ΔE - E 型半導体荷電粒子検出器系, 1つの E 型半導体荷電粒子検出器系によって検出, エネルギー分析される。この検出器系は, 4~13 MeVの陽子の検出が可能であり, エネルギー分解能は ^{241}Am からの 5.49 MeV の α 粒子を測定したところ約 250 keVであった。

同時計数は, 二層のプラスチックシンチレーターからの電子側信号と半導体検出器からの陽子側信号との同期 (coincidence) 信号を起動信号として行われる。この同時計数系の時間分解能は約 10 ns である。同時計数回路系は NIM モジュール群よりなり, データは CAMAC システムを介し計算機で収納される。データ収納処理時間は 1 事象当り約 0.2 秒である。

§ 3. 実験条件, 断面積の導出

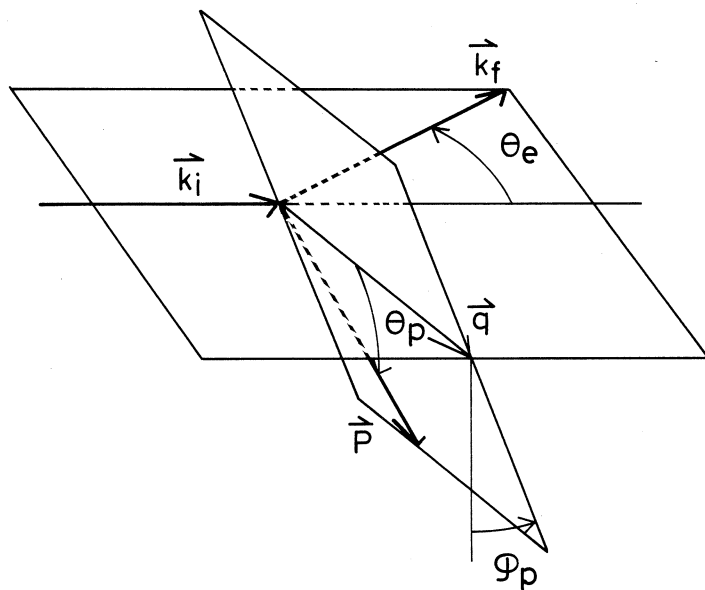
実験は, 標的として厚さ 4 mg/cm^2 の $^{\text{nat}}\text{Ca}$ 金属箔を, 照射電子としてはパルスビームストレッチャーからのエネルギー 129 MeV, 電流 $\sim 300 \text{ nA}$ の準直流電子線を用い行われた。電子散乱角 θ_e は 30° , 測定励起エネルギー ω は $17.0 \sim 21.5 \text{ MeV}$ で, この時有効移行運動量 q_{eff} は 0.35 fm^{-1} である。

放出陽子測定角 (θ_p, φ_p) は計 8 点とった (第 1 表)。ここで, θ_p は移行運動量方向 \vec{q} と陽子放出方向 \vec{p} がなす角度, φ_p は \vec{q} と \vec{p} のつくる面と電子散乱平面の垂線 がなす角度である (第 1 図)。

反応断面積は, 陽子事象, 真事象, p_0 反応事象の識別を順次行い求めた。識別にはそれぞれ ΔE - E 相関図, 電子-荷電粒子間時間差スペクトル (TAC スペクトル), missing energy スペクトルを用いた。

第 1 表 各測定点の立体角と S/N 比

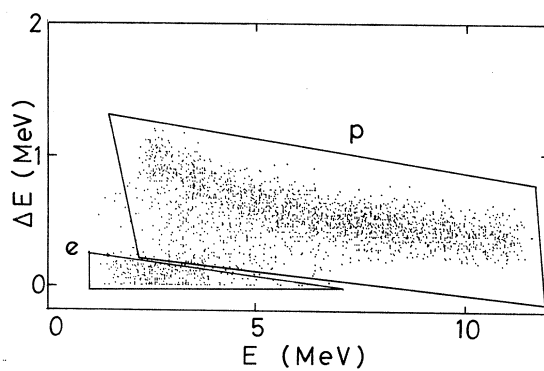
$(\theta_p$	$\varphi_p)$	立体角 (msr)	S/N
$(41^\circ$	$41^\circ)$	14.8	37 / 1
$(41^\circ$	$-41^\circ)$	18.9	200 / 1
$(77^\circ$	$41^\circ)$	14.5	77 / 1
$(77^\circ$	$-41^\circ)$	12.9	44 / 1
$(103^\circ$	$41^\circ)$	12.9	44 / 1
$(103^\circ$	$-41^\circ)$	14.5	177 / 1
$(139^\circ$	$41^\circ)$	18.9	149 / 1
$(139^\circ$	$-41^\circ)$	14.8	72 / 1



第1図 陽子放出角度 (θ_p, φ_p) と電子散乱面, 移行運動量 \vec{q} との関係。 \vec{k}_i, \vec{k}_f および θ_e は入射, 散乱電子運動量および電子散乱角。 \vec{p} は陽子放出方向。

第2図に ΔE - E 相関図を示す。枠 p 内が陽子事象, 枠 e 内は電子によると考えられるバックグラウンド事象である。また, 検出器のエネルギー分解能が不十分のため重陽子, 三重陽子は陽子と区別できずバックグラウンドとなるが, 陽子事象に比べて充分少なく問題にはならない。また, E 型検出器系では粒子識別は行えないが検出器系前面の遮光用 A1 箔により α 粒子は除かれている。

第3図は TAC スペクトルで, 真事象領域は矢印で示されている。真事象領域にも偶然事象が含まれていると考えられるが, これら偶然事象によるバック

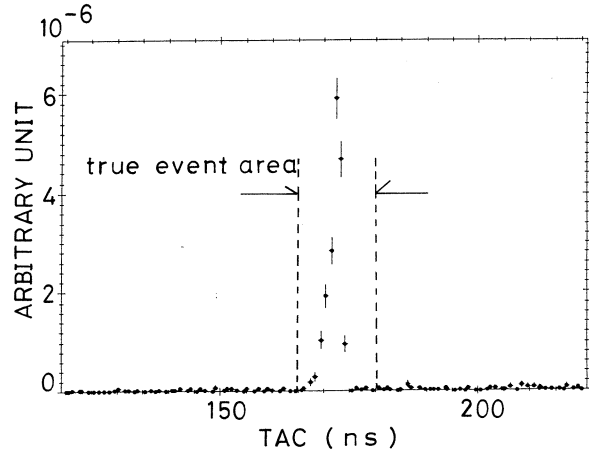


第2図 陽子検出器 ΔE - E 相関。各事象は点で示されている。横軸は E 検出器内での損失エネルギー, 縦軸は ΔE 検出器内での損失エネルギー。枠 p 内は陽子事象, 枠 e 内は電子によると考えられるバックグラウンド事象。

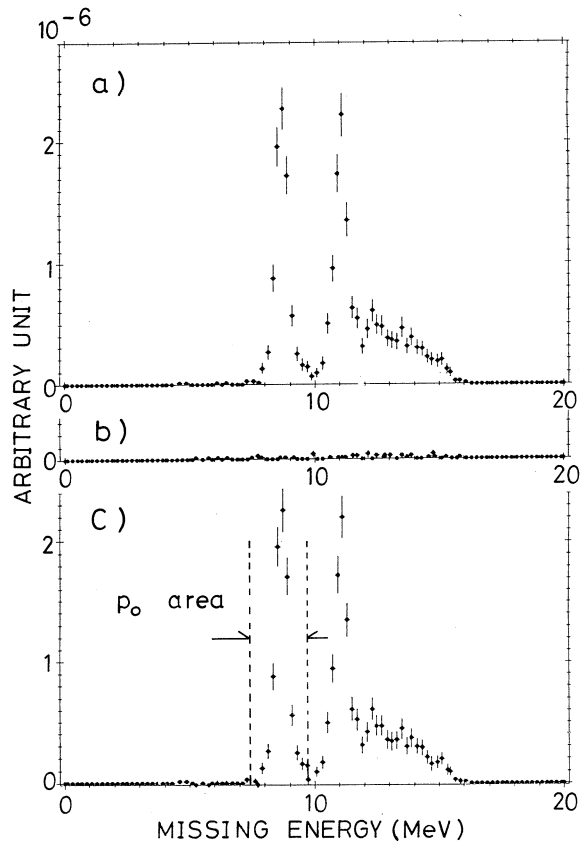
クグラウンドは次のmissing energy スペクトルの例に示すように偶然事象領域の事象を使って取り除ける。表に各測定点での真事象-偶然事象比 (S/N 比)を示した。

第4図a), b)はそれぞれ真事象領域, 偶然事象領域の事象でつくったmissing energyスペクトルで, c)はa)からb)を差し引いて偶然事象によるバックグラウンドを取り除いたスペクトルである。ここで, ($e'p_0$) 反応事象領域は矢印で示されている。また, 輻射補正を施すと事象数は15%増す。

以上のように($e, e'p_0$)反応事象を確定し断面積を求めた。このとき検出器の絶対効率, 電子検出器については ^{40}Ca 弾性散乱より求めた値を用い, 陽子検出器については1とおいた。



第3図 TACスペクトル。真事象領域が矢印で示されている。



第4図 missing energy スペクトル。横軸はmissing energy。a) 真事象領域内の事象によるmissing energy スペクトル。b) 偶然事象領域内の事象によるmissing energy スペクトル。c) a)-b)。 p_0 反応事象領域を矢印で示している。

§ 4. 解析方法

Kleppinger 達は, 巨大共鳴領域における ($e, e'x$) 反応を共鳴状態を経て粒子を放出する 2 段階反応として扱い反応断面積理論式を求めた⁹⁾。我々はこの理論式を用い電子散乱縦-横干渉成分を含めた興味ある物理量をパラメーターフィッティングの方法により今回の実験から求める。

実験より求めうる未知の物理量の数は実験点の数で制限され, 今回の場合 5~8 に制限される。我々は, 今回の実験条件, $q_{\text{eff}} \sim 0.35 \text{ fm}^{-1}$, では E 1 以外の多重極成分は小さく, ($e, e'p_0$) 反応微分断面積 $d^5\sigma/d\varepsilon_2 d\Omega_2 d\Omega_p$ は 5 つの物理量, すなわち縦 E 1 成分 $|C1(q, \omega)|^2$, 縦-横 E 1 干渉成分 $\text{Re}(C1(q, \omega)T1(q, \omega))$ および陽子放出角分布パラメーター b_1, b_2, b_3 で表しうる, と仮定し求める物理量の数を制限した。ここで, E 2 の情報は E 1 との干渉成分 $\text{Re}(E1 \cdot E2)$ の形で b_1, b_3 に含まれている。このとき, 反応微分断面積は次のようにかける。

$$\begin{aligned} \frac{d^5\sigma}{d\varepsilon_2 d\Omega_2 d\Omega_p} &= \sigma_M \cdot R(\theta_e, q, \omega, \theta_p, \varphi_p) \\ &= \sigma_M \cdot \left[R_L(q, \omega, \theta_p, \varphi_p) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{1 + \tan^2 \frac{\theta_e}{2}} R_{LT}(q, \omega, \theta_p, \varphi_p) \right] \end{aligned} \quad (1)$$

$$\sigma_M \equiv \left(\frac{z\alpha}{2\varepsilon_1} \right)^2 \cdot \frac{\cos^2 \frac{\theta_e}{2}}{\sin^4 \frac{\theta_e}{2}} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} R_L(q, \omega, \theta_p, \varphi_p) \\ \equiv |C1(q, \omega)|^2 \cdot \left[1 + b_1 P_1(\cos \theta_p) + b_2 P_2(\cos \theta_p) + b_3 P_3(\cos \theta_p) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} R_{LT}(q, \omega, \theta_p, \varphi_p) \\ \equiv \sqrt{2} \text{Re}(C1(q, \omega)T1(q, \omega)) \cdot \frac{b_2}{2} \cdot P_2^1(\cos \theta_p) \cdot \sin \varphi_p \end{aligned} \quad (4)$$

ここで, $P_l(x)$ はルジャンドル関数であり, $P_l^m(x)$ は次のように定義される関数である。

$$P_l^m(x) \equiv (1-x)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l}{dx^m}(x) \quad (5)$$

R_L, R_{LT} はそれぞれ縦成分のみ, 縦-横干渉成分のみからなる量である。

また, b_1, b_2, b_3 は光核反応角分布解析の際求められるルジャンドル展開係数 a_1, a_2, a_3 と次の関係にある。

$$b_1 = \frac{2\sqrt{3}}{3} \left| \frac{T1(\omega, \omega)}{C1(q, \omega)} \right|^2 \cdot \operatorname{Re} \left[\frac{C1(q, \omega) \cdot C2(q, \omega)}{T1(\omega, \omega) \cdot T2(\omega, \omega)} \right] \cdot a_1 \quad (6)$$

$$b_2 = -2a_2 \quad (7)$$

$$b_3 = -\sqrt{3} \left| \frac{T1(\omega, \omega)}{C1(q, \omega)} \right|^2 \cdot \operatorname{Re} \left[\frac{C1(q, \omega) \cdot C2(q, \omega)}{T1(\omega, \omega) \cdot T2(\omega, \omega)} \right] \cdot a_3 \quad (8)$$

(1), (3), (4)式からわかるように, R_L, R_{LT} は $\varphi_p = \varphi_0, \varphi_p = -\varphi_0$ のふたつの実験点を次のように組み合わせて分離できる。

$$2R_L = \frac{1}{\sigma_M} \cdot \left[\frac{d^5\sigma}{d\varepsilon_2 d\Omega_2 d\Omega_p}(\varphi_p = \varphi_0) + \frac{d^5\sigma}{d\varepsilon_2 d\Omega_2 d\Omega_p}(\varphi_p = -\varphi_0) \right] \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & 2\sqrt{1 + \tan^2 \frac{\theta_e}{2}} \cdot R_{LT} \\ &= \frac{1}{\sigma_M} \cdot \left[\frac{d^5\sigma}{d\varepsilon_2 d\Omega_2 d\Omega_p}(\varphi_p = \varphi_0) - \frac{d^5\sigma}{d\varepsilon_2 d\Omega_2 d\Omega_p}(\varphi_p = -\varphi_0) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

今回, $\varphi_p = +41^\circ, -41^\circ$ のふたつの測定点で実験値を得ているので, 上式の関係を用いて R_L 成分, R_{LT} 成分を分離し, 見通しを良くして解析を行った。フィッティングには次の試行関数をそれぞれ用いた。

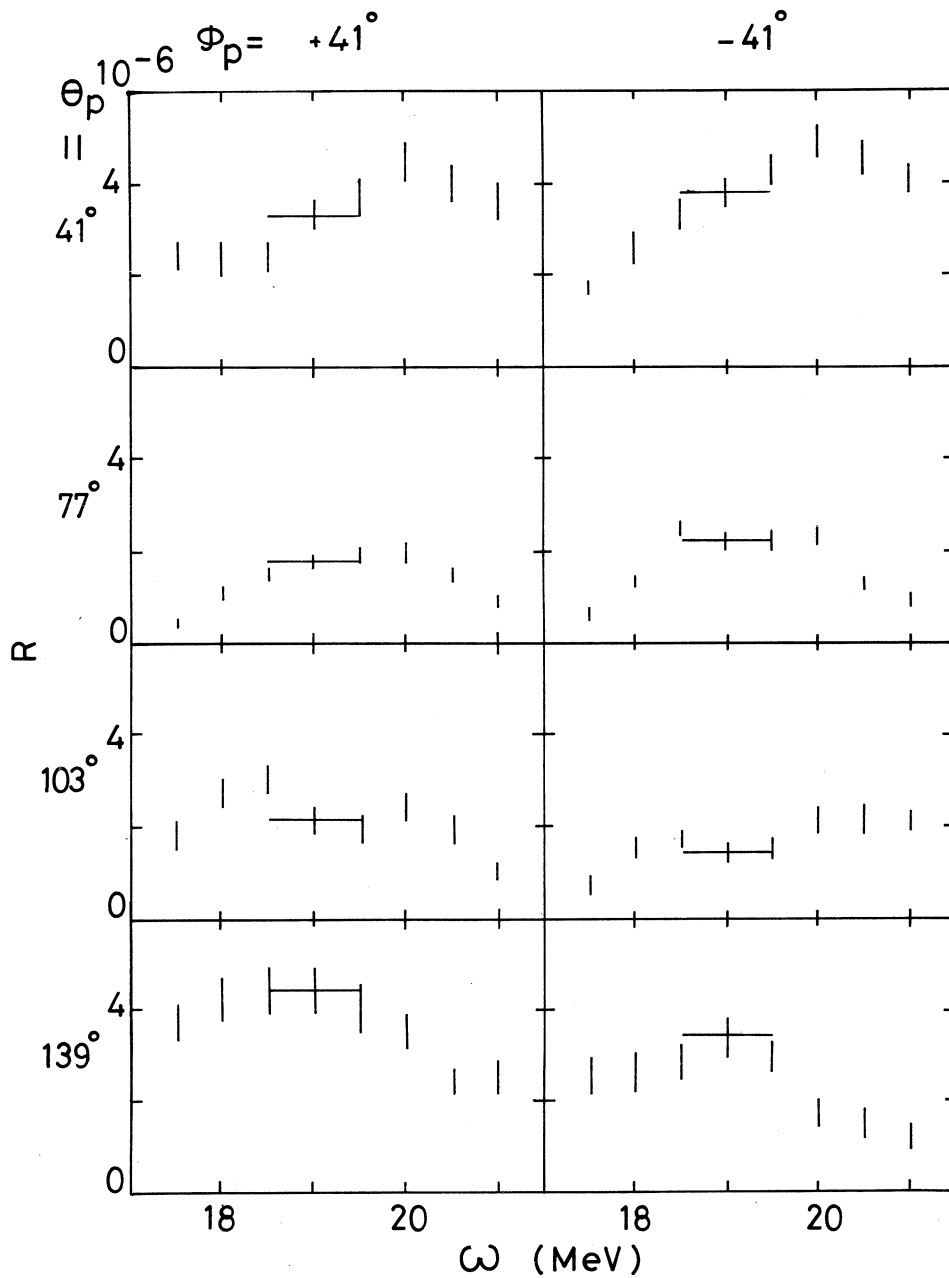
$$\begin{aligned} & f_L(|C1|^2, b_1, b_2, b_3) \\ &= 2|C1|^2 \cdot \left[1 + b_1 P_1(\cos\theta_p) + b_2 P_2(\cos\theta_p) + b_3 P_3(\cos\theta_p) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & f_{LT}(b_2 \cdot \operatorname{Re}(C1 \cdot T1)) \\ &= 2\sqrt{1 + \tan^2 \frac{\theta_e}{2}} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{b_2}{2} \cdot \operatorname{Re}(C1 \cdot T2) \cdot P_2^1(\cos\theta_p) \cdot \sin\varphi_p \end{aligned} \quad (12)$$

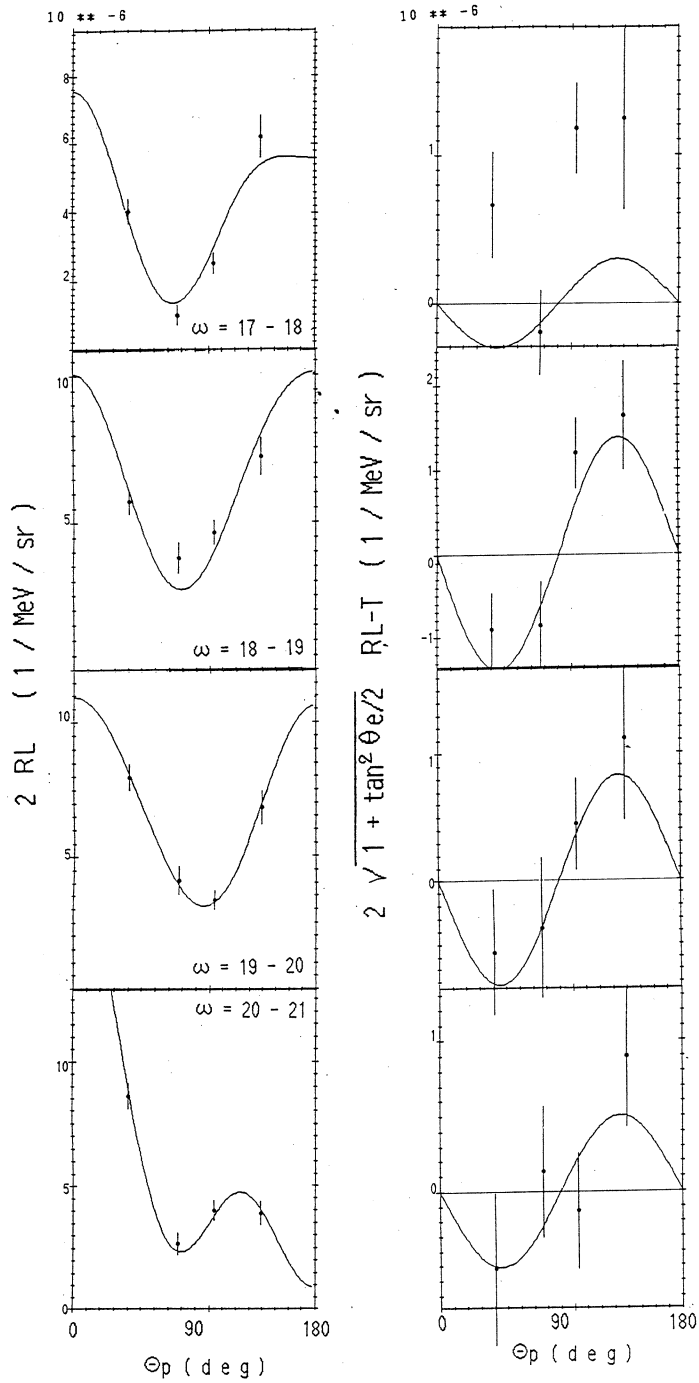
ここで, $|C1|^2, b_1, b_2, b_3$ および $b_2 \cdot \operatorname{Re}(C1 \cdot T1)$ はそれぞれのフィッティング・パラメーターである。ただし, 光核反応実験によると, $a_2 (= -\frac{b_2}{2})$ は励起エネルギー $\omega = 17 \sim 22$ MeV 領域ではほぼ一定であるので, 我々は先ず $\omega = 17.0 \sim 21.5$ MeV の全実験値から精度よく a_2 を求めて, 各励起エネルギー毎のフィッティングでは, この値を用いた。

§ 5. 結果および考察

実験結果を第5図, 第6図に示す。それぞれ, R の各測定角毎の励起エネルギー分布, $2R_L$, $2\sqrt{1+\tan^2\frac{\theta_e}{2}} \cdot R_{LT}$ の励起エネルギー毎の角分布である。励起エネルギー 20 MeV以上で R_L



第5図 R の各測定角毎の励起エネルギー分布。横軸は励起エネルギー。縦棒は統計誤差を含んだ実験値。



第6図 $2R_L$, $2\sqrt{1+\tan^2\theta_e}/2 \cdot R_{LT}$ の励起エネルギー毎の角分布。横軸は陽子放出角度 θ_p 。黒丸は実験値、縦棒は統計誤差。実線は実験値に合わせた f_L , f_{LT} 。

は著しい前方ピークを示す。これは後でもふれるようにE2成分との干渉によるものと考えられる。

第6図中の実線は実験値に最小自乗法により合わせた f_L , f_{LT} である。 χ^2 値は f_L では1~8, f_{LT} では励起エネルギー $\omega = 17.0 \sim 18.0$ MeVでの7.3を除き2~0.2である。 f_L で χ^2 値が悪いのはデータ点が少ないためであると考えられる。また, $\omega = 17.0 \sim 18.0$ MeVで f_{LT} の χ^2 値が悪いのは縦E2 横E1 干渉成分 $\text{Re}(C2 \cdot T1)$ を無視した可能性も考えられるが現在のところ明らかになっていない。

パラメーターフィッティングにより得られた a_2 , a_1 , a_3 , $|C1|^2$, $\text{Re}(C1 \cdot T1)$ の値を次に見る。

5.1 a_2

$\omega = 17.0 \sim 21.5$ MeVで, $a_2 (= -\frac{b_2}{2}) = -0.44 \pm 0.03$ であった。 (τ, p_0) 反応実験¹⁰⁾では $a_2 = -0.3 \sim -0.5$, $^{39}\text{K}(p, \tau_0)$ 反応実験¹¹⁾では $a_2 \sim -0.33$ と報告されており, また, Cavinato 達⁴⁾の (τ, p_0) の計算によれば $a_2 \sim -0.3 \sim -0.5$, 同じく Likar 達²⁾の計算によれば $a_2 \sim -0.3 \sim -0.5$ となる。今回の結果は, 他の光子点での値と矛盾ないと考えられる。なお, $d_{3/2} \rightarrow f_{3/2}$ 遷移の際, $a_2 = -0.4$ となる。

5.2 $|C1(q, \omega)|^2$

第7図に得られた $|C1(q, \omega)|^2$ を示す。実線は電子散乱実験¹³⁾および (τ, p_0) 反応実験¹⁰⁾から見積った $|C1(q, \omega)|^2$ の値である。見積りの精度を考えると両者に大きな矛盾はないと考えられる。

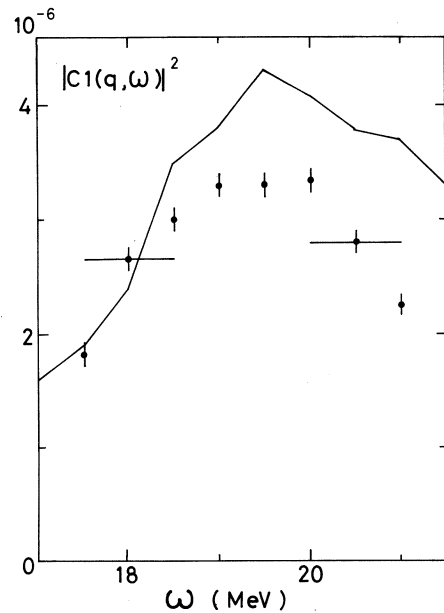
5.3 a_1, a_3

他の実験との比較のために b_1, b_3 を a_1, a_3 に書き直す。Goldhaber-Teller 模型, 液滴模型によると次の関係式が成り立つ⁹⁾。

$$Cl(q, \omega)/Cl(\omega, \omega) \sim j_l(qr)/j_l(\omega r)$$

$$Tl(q, \omega)/Cl(\omega, \omega) \sim -\left(\frac{l+1}{l}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\omega}{q}$$

ここで, j_l はベッセル関数, r は核半径である。



第7図 $|C1(q, \omega)|^2$ の励起エネルギー分布。横軸は励起エネルギー。黒丸が実験点。縦棒は統計誤差。実線は電子散乱反応, (τ, p_0) 反応からの見積り値。

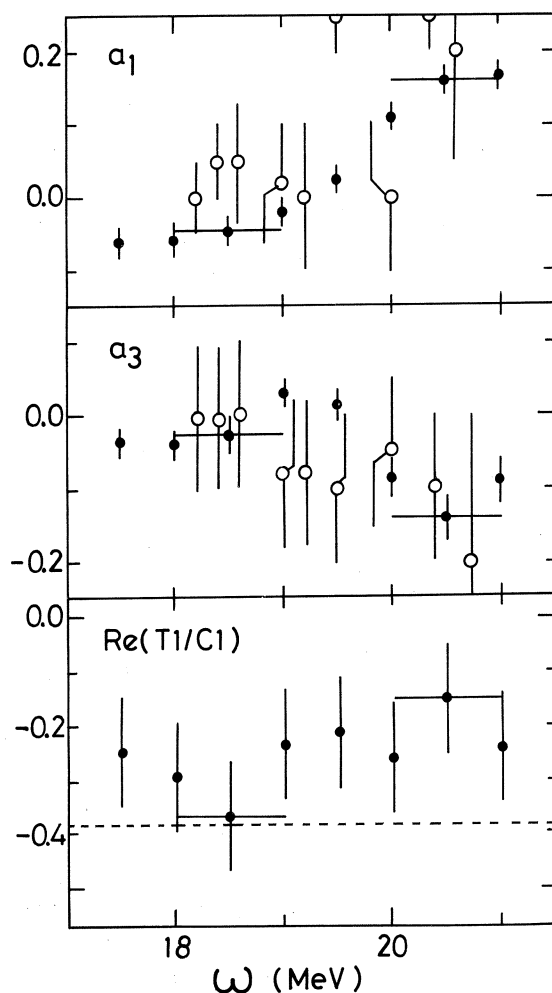
この関係式と(6), (7)式により

$$a_1 = \frac{3}{4} \frac{\omega}{q} \cdot b_1, \quad a_3 = -\frac{1}{2} \frac{\omega}{q} \cdot b_3$$

と, a_1, a_3 が b_1, b_3 より求まる。第 8 図に a_1, a_3 を示す。 a_1, a_3 ともに ω が 20 MeV 以下ではほぼ 0 であり, 20 MeV 以上では有意に 0 と異なる値となる。図中, 白丸は (p, r_0) 実験¹¹⁾ による値である。 a_3 は誤差の範囲で 0 であるのに対して a_1 は $\omega = 20$ MeV 以上で 0 と異なる値をもつ。 a_1, a_3 の場合も, 今回の結果と他の結果との間に大きな違いはないと考えられる。また, a_1, a_3 の値が 0 と異なる値をもつのは E 2 成分との干渉のためと考えられる¹⁴⁾。E 1, E 2 の干渉が観測されるためには E 1, E 2 ともに非統計的に陽子を放出する必要がある¹⁴⁾。今回の結果は $\omega = 20$ MeV 以上で非統計的な E 2 陽子放出の存在を意味している。ここではこれ以上の議論は行わないが, 今後, 各種模型を用いて定量的な解析を進めていく必要がある。

5.4 $\text{Re}(T1/C1)$

第 8 図に $\text{Re}(T1/C1)$ を示す。 $\text{Re}(T1/C1)$ は通常の電子散乱実験では観測されない量であり, 電子散乱縦遷移行列, 横遷移行列要素間の位相差を新たな情報として含む。位相差は反応機構により決まり¹⁵⁾, 反応機構を知るうえで有力な手掛りとなる。しかし, 今回



第 8 図 a_1, a_2 および $\text{Re}(T1/C1)$ の励起エネルギー分布。横軸は励起エネルギー。黒丸が今回の実験値で縦棒は統計誤差。白丸は (p, r_0) 反応実験結果¹¹⁾。また, 破線は Goldhaber-Teller 模型による値。

の解析では $|T_1|$ が実験的に求められていないために、この成分から位相差を求め反応機構を議論することはできない。今後、模型に依拠するなど別途 $|T_1|$ を評価し、そのうえで議論をすすめていく必要がある。今回は簡単な模型との比較を行うのにとどめる。第8図にGoldhaber-Teller模型により求められた $\text{Re}(T_1/C_1)$ の値を破線で示す。符号は再現するが絶対値がやや大きい。絶対値の違いは先の反応機構の問題にもかかわり、今後の検討課題である。

§ 6. まとめ

以上のように、 $(e, e'p_0)$ 反応を共鳴状態を経て陽子を放出する2段階反応として扱った解析から求められた各物理量は、 (r, p_0) 反応実験等から求められた光子点における値と大きくは違わなかった。このことは、今回の解析で用いた各仮定、2段階反応的描像に問題がなく陽子放出機構が光子点と大きくは違わないことを強く示唆していると考えられる。

しかし、測定点の少ない今回のような実験ではパラメーターフィッティング法を用いる今回のような解析は必ずしも適当ではない。今後、各種模型から求められる $(e, e'p)$ 反応断面積を直接実験値と比較し議論していく必要がある。

参 考 文 献

- 1) S. S. Hanna: *Proc. Oak Ridge Conf.* (1979)
- 2) A. Likar and F. Sever: *Nucl. Phys.* **A295** (1978) 405.
- 3) M. Marangoni and A. M. Saruis: *Nucl. Phys.* **A132** (1969) 649.
- 4) M. Cavinato, M. Marangoni and A. M. Saruis: *Nucl. Phys.* **A422** (1984) 237.
- 5) F. S. Dietrich and A. K. Kerman: *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 114.
- 6) L. S. Cardman: *Nucl. Phys.* **A354** (1981) 173c.
- 7) F. Zwarts, A. G. Drentje, M. N. Harakeh and A. V. D. Woude: *Nucl. Phys.* **A439** (1985) 117.
- 8) 川原英明: 修士論文, 東北大学, 1985.
- 9) W. E. Kleppinger and J. D. Walecka: *Ann. Phys.* **146** (1983) 349.
- 10) D. Brajnik *et al.*: *Phys. Rev.* **9** (1974) 1901. および本論の参考文献を参照.

- 11) E. M. Diener, J. F. Amann and P. Paul : Phys. Rev. **C7** (1973) 695.
- 12) D. E. Frederick : Nucl. Phys. **A101** (1967) 250.
- 13) Y. Torizuka, K. Itoh, Y. M. Shin, Y. Kawazoe. H. Matsuzaki and G. Takeda : Phys. Rev. **C11** (1975) 1174.
- 14) 高木修二, 丸森寿夫編集 : 岩波講座現代物理学の基礎 (第2版) **9** 原子核理論
- 15) J. S. O'Connell : Phys. Rev. **C29** (1984) 1544.

^{65}Cu (e, e'p) 実験

教養部, 情教センター*, 核理研**

宮瀬晴久・坪田博明・川添良幸*

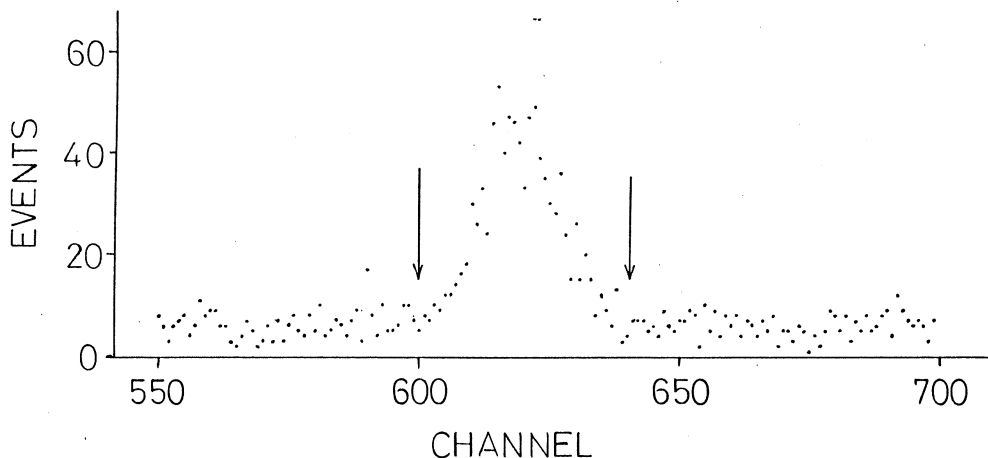
菅原真澄**・玉江忠明**・田中 陽**

川原英明**・野村昌弘**

これまでCu核については, (e, p₀) 反応角分布, (e, e') 散乱実験等を通して, 巨大共鳴領域を調べて来たが, パルスビーム・ストレッチャーを用いて連続ビームを得ることが出来, 同時計数実験が可能となった。また(e, e'p) 反応の為の実験装置が新らしくなり, 1回のセッティングで非反応面での角分布測定が容易になった。これにより(e, p₀) 実験では出来なかった運動量移行を伴う実験が可能となり, 巨大共鳴の各多重極分離がよりはっきりとし, (e, e') 実験ではさけられなかった非常に大きな弾性散乱の裾のために起る実験データの不確かさが解消されることとなった。今回は前期に行った ^{65}Cu (e, e'p) 実験の結果を報告する。

入射電子線のエネルギーは129 MeV, 散乱電子測定角は30°, 測定励起エネルギーは13~17 MeVで, 移行運動量は励起エネルギー 15 MeVで0.33 fm⁻¹である。移行運動量の向きを基準とした極座標(θ_p , ϕ_p)を用いるとき, 放出陽子の測定角は ϕ_p を-90°に固定し, θ_p を0°, 30°, 60°, 120°, 180°の5点である。標的核は厚さ9.6 mg/cm², 純度98%以上の ^{65}Cu である。

第1図に電子-陽子間の時間差スペクトルを示す。矢印で示された領域内が解析に用いた真

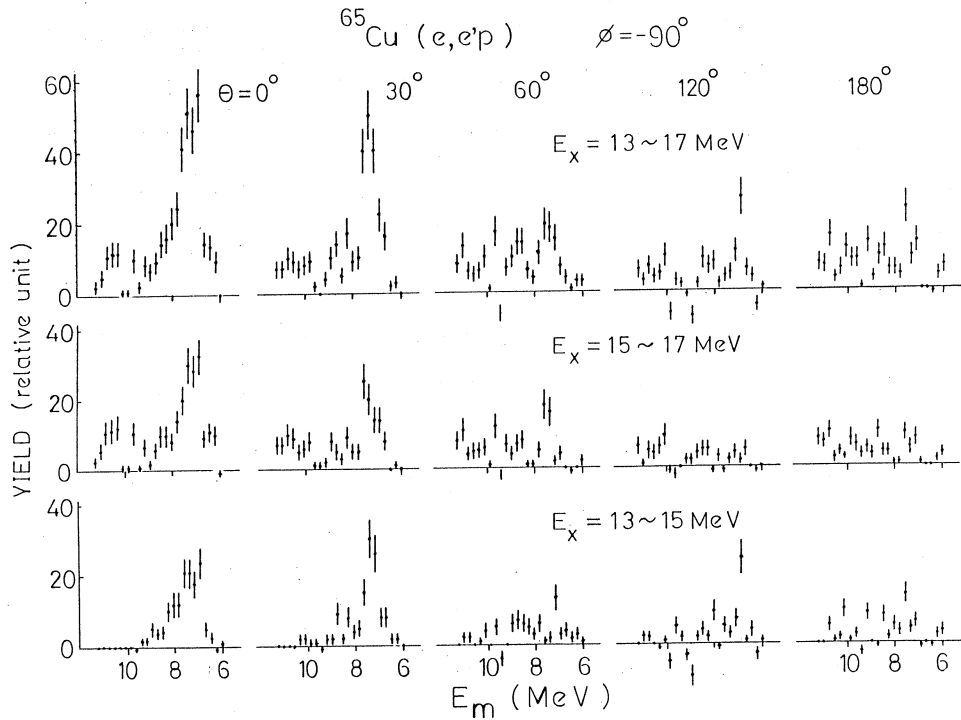


第1図 電子-陽子間時間差スペクトル。

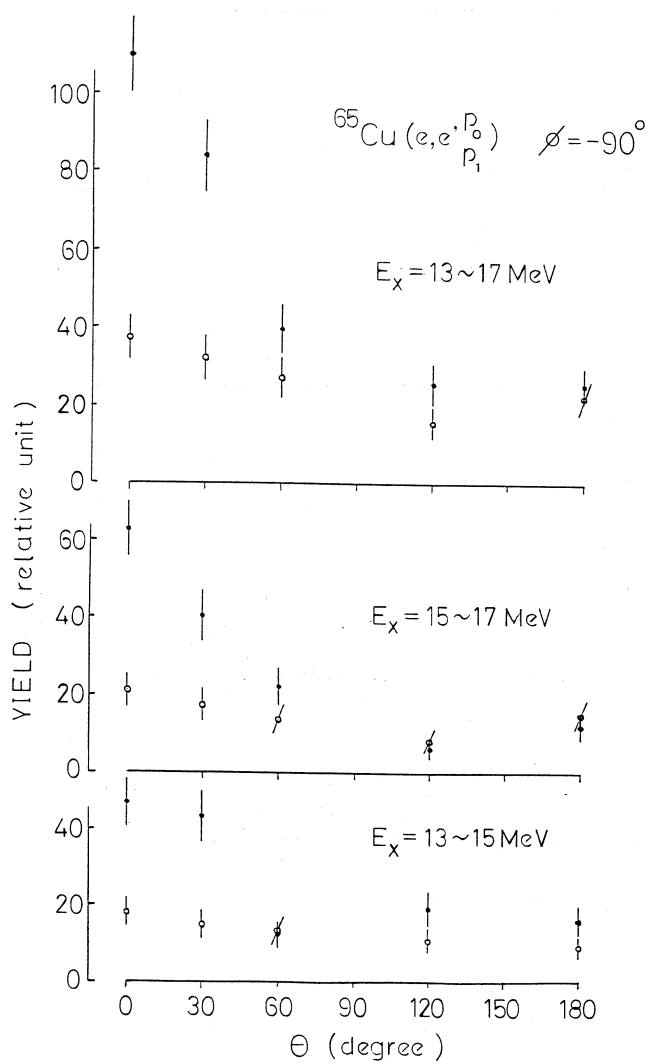
の同時計数事象で、前後の事象の様子からバックグラウンドを差し引き、missing energy E_m に対する放出陽子の角分布を第2図に示す。 E_m は

$$E_m = E_x - E_p - E_{rec}$$

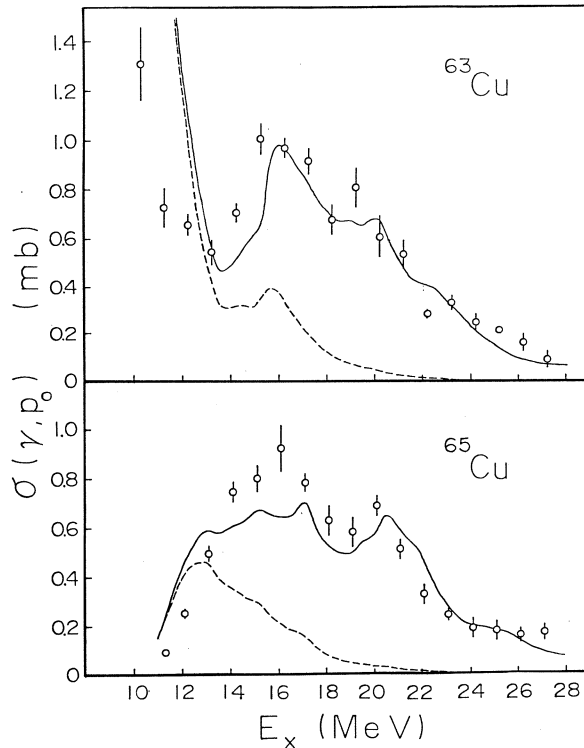
で定義される。ここで E_x は標的核の励起エネルギー、 E_p は放出陽子のエネルギー、 E_{rec} は残留核の反跳エネルギーである。この分布より、 p_0 、 p_1 の角分布を導出したのが、第3図である。黒丸は $(e, e'p_0)$ 、白丸は $(e, e'p_1)$ 反応による角分布である。 $(e, e'p_0)$ 反応の結果は移行運動量の方向にピークを作っているが、 $(e, e'p_1)$ 反応の結果はほぼ平らである。現在これらのデータをもとにして解析中である。



第2図 各励起エネルギー範囲、各角度に於けるmissing energy スペクトル。



第3図 各励起エネルギー範囲に於ける放出陽子の角度依存性。黒丸、白丸はそれぞれ p_0 , p_1 に対応する。



第1図 $\sigma(\gamma, p_0)$ の実験と計算の比較。白丸が実験値、縦棒は誤差を示している。実線が今回の束縛条件下での統計モデルによるもの。破線は束縛なしの本来の統計モデルによる結果。横軸はCu核の励起エネルギーを示している。上は ^{63}Cu を標的核とした場合。下は ^{65}Cu の場合。

参 考 文 献

- 1) Y. Alhassid, R. D. Levine, J. S. Karp and S. G. Steadman: Phys. Rev. C **20** (1979) 1789.
- 2) Y. Alhassid and R. D. Levine: Phys. Rev. A **18** (1978) 89; Phys. Rev. C **20** (1979) 1775.
- 3) T. Tsukamoto and Y. Kawazoe: Phys. Rev. C **25** (1982) 1272.
- 4) 宮瀬晴久他: 核理研研究報告 **17** (1984) 47.
- 5) T. Tsukamoto, T. Honda, H. Matsuzaki and C. Ishii: Prog. Theor. Phys. (1986 6月号掲載予定).
- 6) W. Dilg, W. Schantl, H. Vonach and M. Uhl: Nucl. Phys. A **217** (1973) 269.
- 7) F. D. Becchetti, Jr. and G. W. Greenlees: Phys. Rev. **182** (1969) 1190.
- 8) F. Bjorklund and S. Fernbach: Phys. Rev. **109** (1958) 1296.

Measurement of $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ with Polarized Tagged Photon

I. Nomura, Y. Fujii, O. Konno, T. Suda, T. Suzuki,
T. Terasawa, Y. Torizuka, J. Yokokawa, K. Maeda[†],
G. O'Keefe^{††}, R. Rassool^{††}, and M. N. Thompson^{††}

Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University

[†]*College of General Education, Tohoku University*

^{††}*School of Physics, Melbourne University*

Measurement of $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ reaction with polarized tagged photon beam has been performed at $E_\gamma = 50 - 65$ MeV, $\theta_p = 30^\circ - 90^\circ$, and a preliminary data of the analyzing power was obtained. As a polarized photon source we used off-axis tagged bremsstrahlung with the detector target and back-up counter restricting the direction of the photons and recoil electrons. This work showed usefulness of the polarized tagged photon for the research of the photonuclear reactions at intermediate energies.

§ 1. Introduction

At energies above the giant dipole resonance (GDR) and below the pion threshold the total photoabsorption cross section become small. In these energies one-nucleon absorption is suppressed by a large momentum mismatch and therefore the contribution of two-nucleon absorption is expected to become important. The experiment on (γ, p_0) and (γ, n_0) reactions has been a tool for the investigation of the photon absorption process in this energy region and existing data indicated that a) (γ, p_0) cross sections at different photon energies and emission angles can be explained by the same one body momentum density¹⁾, b) the cross sections for (γ, p_0) and (γ, n_0) are comparable in magnitude²⁾. These results show the predominance of the direct and the two-nucleon absorption process respectively, and cause a confusion in understanding of the reaction mechanism. Recently it is shown

that the experiment with the polarized photon can give additional informations to that extracted from the unpolarized ones^{3,4}.

The angular distribution of nucleon after absorption of a plane-polarized photon (Polarization P_T) is,

$$d\sigma(E, \theta, \phi) = d\sigma_0(E, \theta) (1 + P_T \lambda \cos 2\phi) \quad (1)$$

where the first term is the differential cross section with unpolarized photon, ϕ is the angle between the polarization vector and the scattering plane, and λ is the analyzing power. The analyzing power is expected to reflect the nuclear structure as well as the reaction mechanism. It is well known that the bremsstrahlung is polarized at off-axis. Detailed calculations of the bremsstrahlung cross sections showed that the polarization is enhanced by means of restricting the acceptance of the recoil electrons⁵.

The enhancement of the polarization was confirmed experimentally by Illinois group⁶. They set a special collimator in tagging spectrometer in order to restrict recoil electron acceptance.

In the present work we aim at showing the possibility of using the polarized tagged photon in the intermediate energy region. We tried to measure the analyzing power of $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ reaction with the polarized tagged photon.

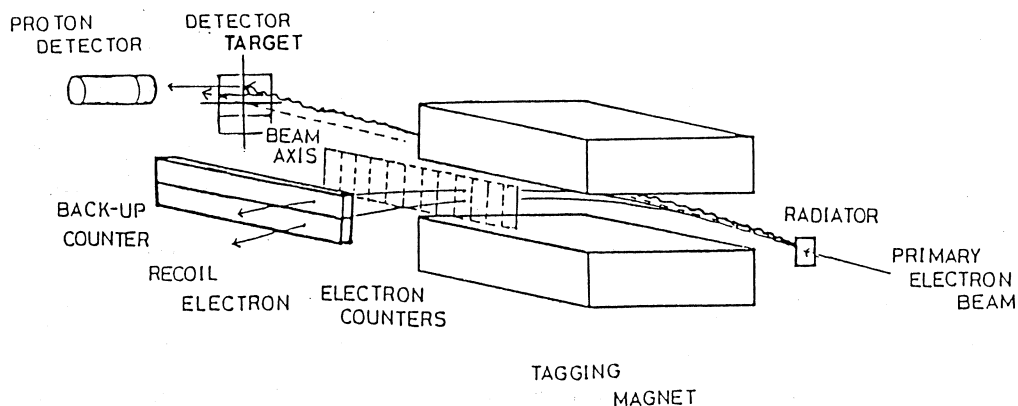


Fig.1 Perspective view of the tagging facility showing the configuration of detector target and back-up counters.

§ 2. Experimental Set - up

The measurement was performed using the 150 MeV photon tagging system in conjunction with the continuous electron beam from the pulsed beam stretcher of Tohoku University. An illustration of the experimental set-up is shown in fig. 1 . Bremsstrahlung is produced in a thin Au foil by incident electron beam. Recoil electrons are momentum analyzed in the tagging magnet and detected by the 32 channel electron counters set on the focal plane of the magnet. The proton detector consisting of two 1 mm thick plastic scintillators (ΔE) and a 7.5 cm diameter by 5 cm thick NaI(Tl) counter (E) measures the energy of the photoprotons from the nuclear target. The threshold proton energy of the detector is 27 MeV. The coincident detection of the proton and the recoil electron defines absorbed photon energy. We have arranged four proton counters at scattering angles 30° , 45° , 65° and 90° . In addition to the standard tagged photon experimental system, we used two special devices for the production of the polarized tagged photons.

2 • 1 Detector Target

We used a set of plastic scintillators as the nuclear target. Since the photon beam size at target position was about 40 mm in diameter, the detector target is divided into long sideways five cells (DT 1 – DT 5), each has 10 mm width, in order to know the vertical place where photoabsorptions occur (see fig. 2). Each

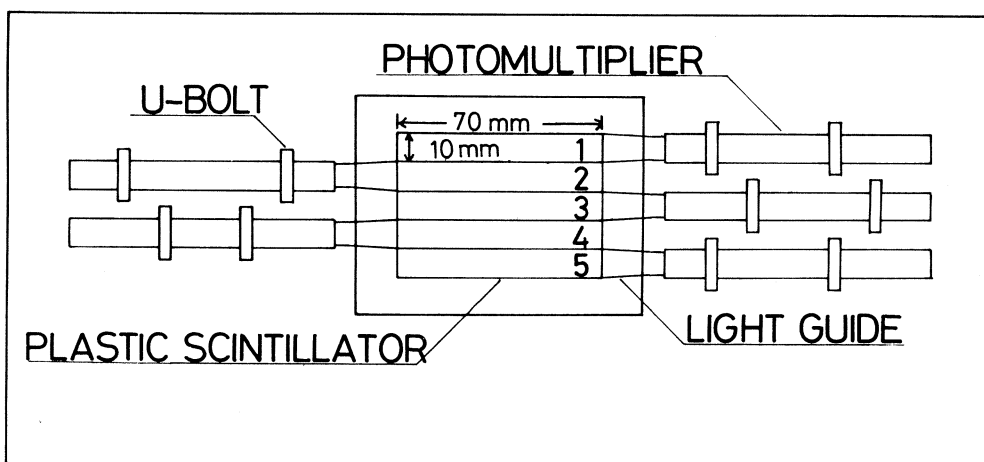


Fig. 2 A sketch of the detector target.

cell is made of a $10^w \times 70^l \times 3^t$ mm plastic scintillator (NE102A), an acrylic light guide and a photomultiplier (HAMAMATSU R1635). Five cells are set vertically symmetrical to the photon beam line, where central one (DT 3) is nearly on-axis, DT 2 (upper) and DT 4 (lower) are off-axis which include the photon characteristic angle ($\theta_{rc} = 0.225^\circ$) and DT 1 and DT 5 are placed outside of DT 2 and DT 4.

2 • 2 Back-up Counter

Recoil electrons are focused by the tagging magnet only in horizontal space and are free in vertical space. In order to restrict the acceptance angle of electrons, a pair of back-up counters are used. Back-up counters are located just behind the electron counters and divide the recoil electrons into upper and lower half from the central plane of the magnet. Each back-up counter is made of a $50^w \times 600^l \times 15^t$ plastic scintillator (NE110), an acrylic light guide and a photomultiplier (HAMAMATSU R1450). The photon energy region covered with the back-up counter is $E_\gamma = 30 - 65$ MeV.

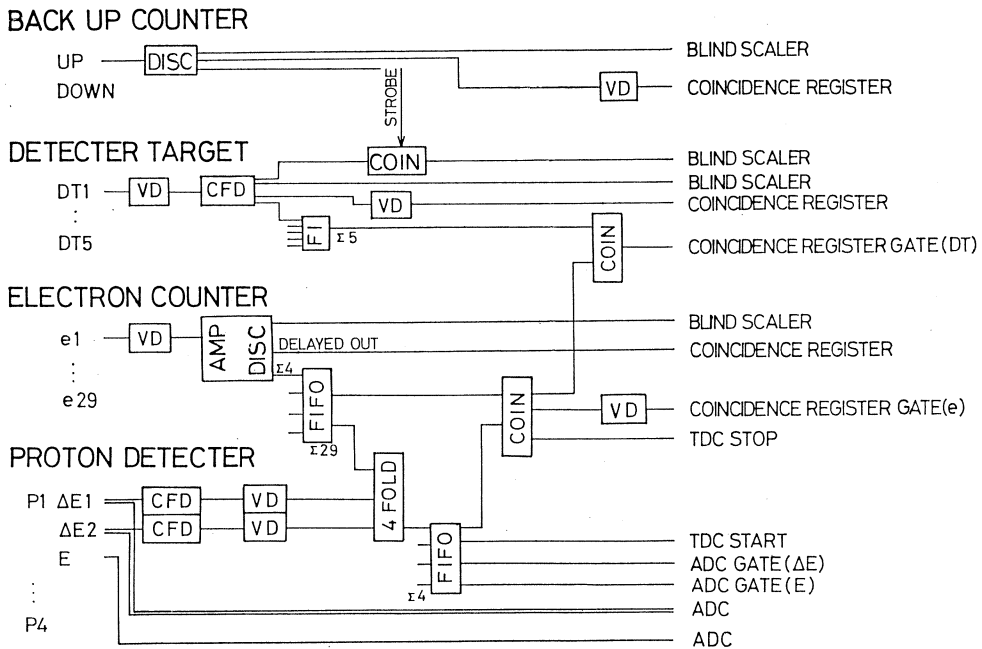


Fig.3 Block diagram of the electronics.

Table 1 Parameters of photon tagging system at this experiment.

Incident electron energy (E_0)	130 MeV
Photon energy range (E_γ)	24.9 ~ 102.1 MeV
Energy resolution (ΔE_γ)	2.6 MeV
Intensity of tagged photon	$1.3 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$

Using above two devices in coincidence with the proton and the recoil electron detectors, the directions of the tagged photon and the recoil electron are specified for each proton event. A block diagram for the data acquisition system is shown in fig. 3. The experimental conditions are summerized in Table 1.

§ 3. Polarized Photon

The differential cross section of bremsstrahlung of momentum K and polarization vector ϵ into solid angle $d\Omega_K$ with recoil electron into a solid angle $d\Omega$, is given as^{6),7)},

$$\begin{aligned}
 \frac{d^3\sigma}{d\Omega d\Omega_K dK} &= \frac{Z^2 \alpha r_0^2}{(2\pi)^2} \left[\frac{1-F(q)}{q^2} \right]^2 \frac{P_2}{P_1} \frac{1}{K} \\
 &\times \left\{ 4 \left[\frac{E_1}{A_2} (\mathbf{P}_2 \cdot \epsilon) - \frac{E_2}{A_1} (\mathbf{P}_1 \cdot \epsilon) \right]^2 \right. \\
 &- q^2 \left[\frac{1}{A_2} (\mathbf{P}_2 \cdot \epsilon) - \frac{1}{A_1} (\mathbf{P}_1 \cdot \epsilon) \right]^2 \\
 &\left. + K^2 \left[2 + \frac{q^2}{A_1 A_2} - \frac{A_1}{A_2} - \frac{A_2}{A_1} \right] \right\} \\
 &\left\{ \begin{array}{l} E_i^2 = 1 + P_i^2 \\ A_i = E_i - P_i \cos \theta_i \end{array} \right. \quad \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{K} \equiv P_i \cdot K \cos \theta_i \quad (2)
 \end{aligned}$$

where \mathbf{P}_1 , E_1 , \mathbf{P}_2 and E_2 are momenta and energies of incident and recoil electron respectively. The momentum transferred to nucleus is given by $q = \mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2 - \mathbf{K}$. r_0 , α and $F(q)$ are the classical electron radius, the fine structure constant and atomic form factor respectively. By means of the angle, φ , between the polarization vector and scattering plane, photon polarization is defined as,

$$P_r = \frac{d\sigma(\varphi + \pi/2) - d\sigma(\varphi)}{d\sigma(\varphi + \pi/2) + d\sigma(\varphi)} \quad (3)$$

The photon polarization for the present experimental configuration was calculated from the expressions (2) and (3) by summing recoil electrons over the acceptance angle of an upper or a lower back-up counter (Hereafter the calculations are shown for an upper half of the back-up counters). The calculated maps of photon polarizations and relative cross sections on the plane perpendicular to the photon line at the nuclear target position, which is located 3.1 m back-stream from the radiator, are shown in fig.4 and 5. In a real experiment, finite size (about 5 mm in FWHM) of the

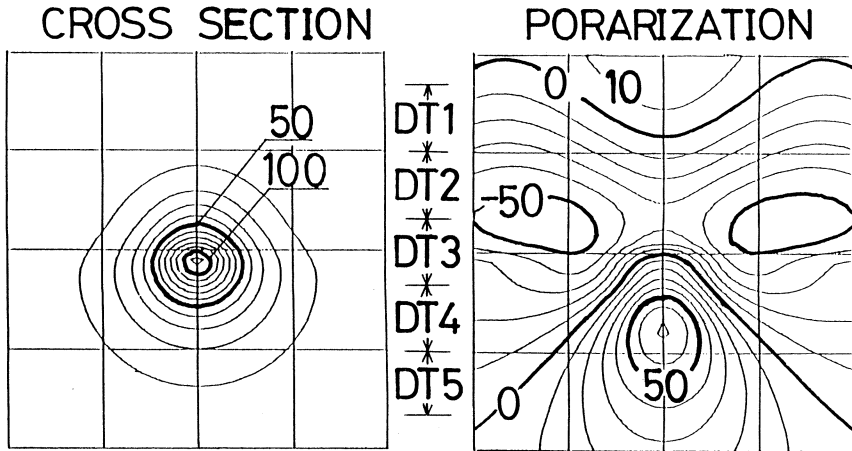


Fig.4 Distributions of bremsstrahlung cross sections (relative scale) and photon polarizations at the target position for an incident electron energy of 130MeV and photon energy of 50MeV. Recoil electron acceptance is upper half. Vertical positions corresponding to detector target cells are indicated.

incident electron beam and the multiple scattering in the radiator (10^{-3} radiation length) modify the distributions of polarization and intensity. The modified distributions of cross sections and polarizations of photons at the target position are shown in fig.6 and 7. In these figures, polarizations and cross sections are averaged and summed respectively over horizontal direction and plotted as functions of $a_0 = l/D$, where l is the vertical displacement at the target position and D is the distance between the radiator and the target. The positions of the detector target cells are also indicated in fig.7. One can see from these two figures that the maximum of the cross section is decreased and shifted to the same direction

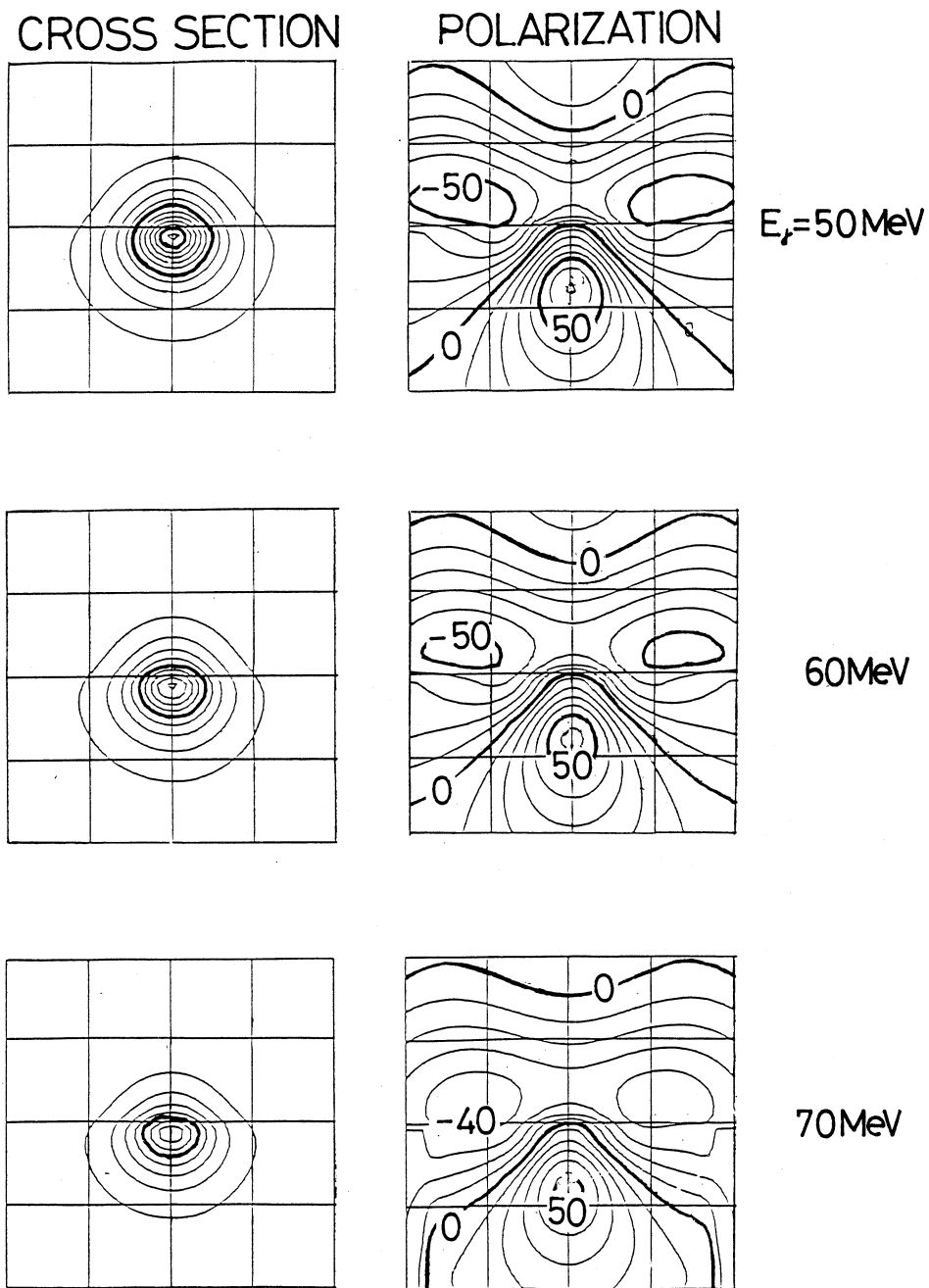


Fig. 5 Photon energy dependence of bremsstrahlung cross sections (relative scale) and polarizations at the target position for an incident electron energy of 130 MeV. Recoil electron acceptance is upper half. Photon energies are 50 MeV (upper), 60 MeV (middle), 70 MeV (lower).

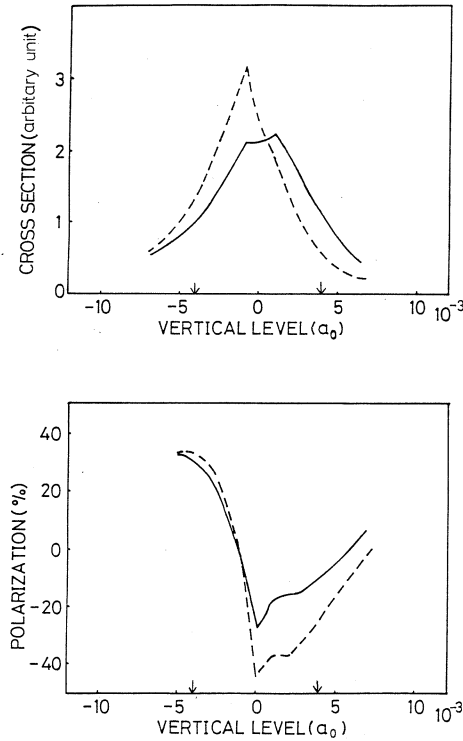


Fig.6 Vertical distributions of bremsstrahlung cross section (relative scale) and polarization for an incident photon energy of 130 MeV and photon energy of 50 MeV. Recoil electron acceptance is upper half. Arrows show the positions of the photon characteristic angle. (dashed line) ; In addition, the effect of the multiple scattering in the radiator is taken account (full line).

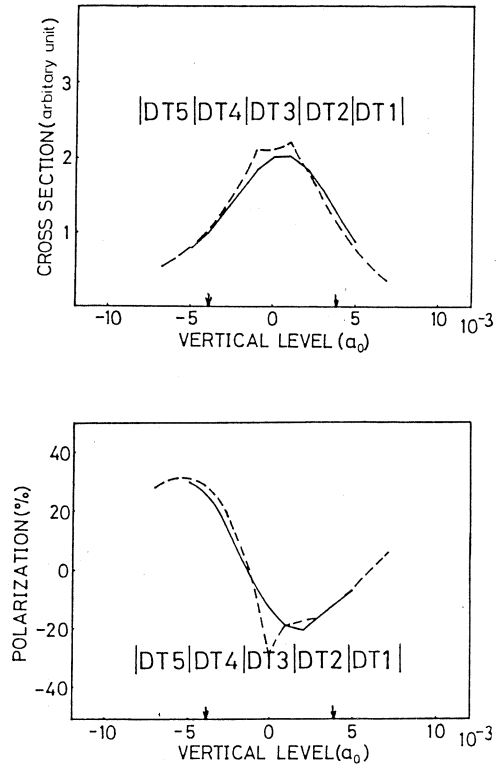


Fig.7 Vertical distributions of bremsstrahlung cross section (relative scale) and polarization. The dashed line takes the multiple scattering into account. The continuous line includes the effect of incident beam size (5 mm) in addition to the multiple scattering.

with recoil electron, and that the polarization is decreased, by the effects of the multiple scattering and the finite size of the electron beam.

The polarizations averaged over each detector target cells are plotted versus size of the incident electron beam (fig. 8). The calculation shows that at the beam size of 5 mm in FWHM, the averaged polarizations of the tagged photons for DT 2 and DT 4 are -11% and $+20\%$ respectively. It is also shown that these values are relatively insensitive to a small fluctuation of the beam size.

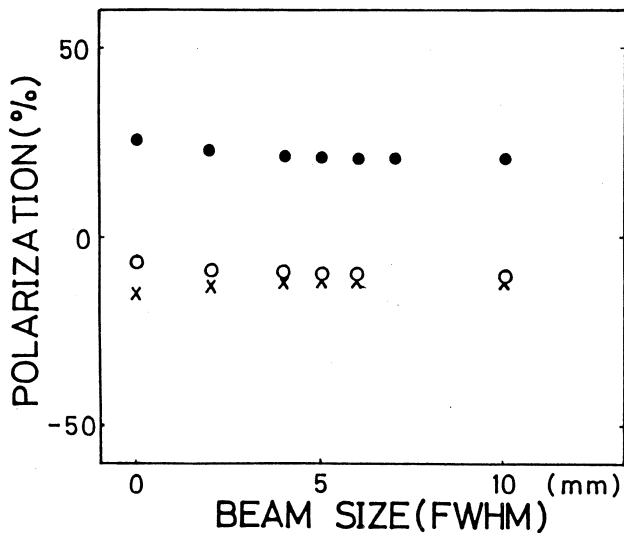


Fig.8 Incident beam size dependences of the polarizations for each cell of the detector target. DT 2, DT 3 and DT 4 are represented by open circles, crosses and solid circles respectively. The energy of incident beam and photon are 130 MeV and 50 MeV respectively. Electron acceptance is upper half. The effect of the multiple scattering is included.

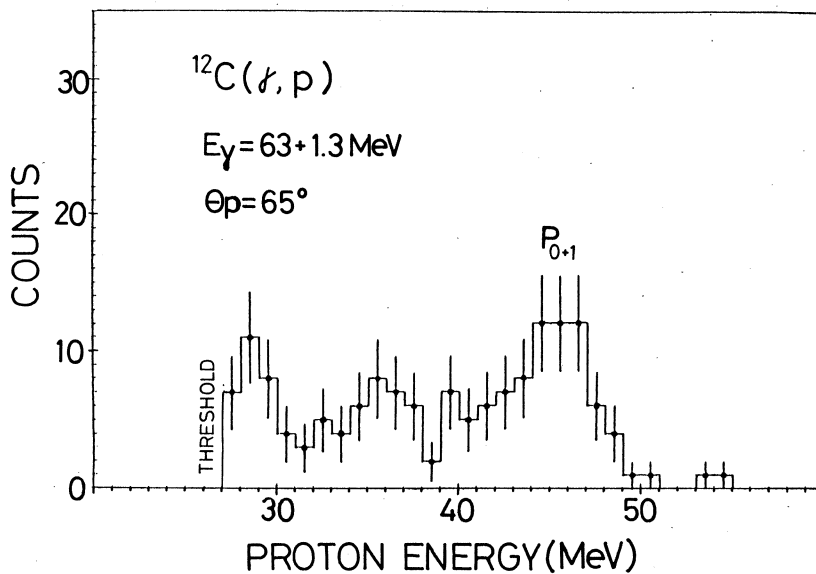


Fig.9 A typical proton energy spectrum. Photon energy is 63 MeV and proton scattering angle is 65° .

§ 4. Results and Discussion

4 • 1 Result with unpolarized photon

The $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ cross sections by unpolarized photon were obtained without using the informations from the detector target and the back-up counter. A proton energy spectrum at $E_\gamma = 63$ MeV and $\theta_p = 65^\circ$ is shown in fig. 9. The differential $^{12}\text{C}(\gamma, p_{0+1})$ cross sections extracted from these spectra are shown for each proton angle in fig. 10. The results⁸⁾ of the previous measurement by unpolarized tagged photons are also plotted in the same figure. The overall argument between these two sets of data shows a systematical accuracy of the present work.

4 • 2 Result with polarized Photon

The angular distribution of nucleons after absorption of polarized photon is generally expressed as eq.(1). The analyzing power can be obtained by measuring an asymmetry of the cross sections comes from the second term of eq.(1). We have measured the asymmetry caused by the two kinds of photons each was tagged by either upper or lower part of the back-up counter. As stated in the last section, the calculated values of the polarizations for the two kinds of photons of $E_\gamma = 50$ MeV at DT2 position are, on the average,

$$P_\gamma(\text{upper}) = -11\%, \quad P_\gamma(\text{lower}) = +20\%$$

The asymmetry becomes (using eq.(1)),

$$A = \frac{Y_1/N_1 - Y_2/N_2}{Y_1/N_1 + Y_2/N_2} = \frac{(P_{r1} - P_{r2})}{2 + (P_{r1} + P_{r2})} \quad (4)$$

where Y is the proton yield from the target cell, N is the number of tagged photons incident on the cell, and suffixes 1 and 2 are corresponding to the upper and lower recoil electrons respectively. Y is obtained from the fourfold coincidence rate among the proton, electron, back-up counter and detector target. N is proportional to the triple coincidence rate among the electron, back-up and detector target.

In order to improve statistics, all proton events which have $E_p \geq 27$ MeV were summed up for four proton angles. Also, the summation was carried out for all electron detectors corresponding to the photon energies from 50 to 65 MeV.

The results of the observed asymmetries for the detector targets DT 2 , DT 3 and DT 4 are summarized in Table 2 . The events from DT 1 and DT 5 were very few, and we didn't add them to the analysis. One can see from Table 2 that the asymmetries for DT 2 and DT 4 are identical, except for the signs, within

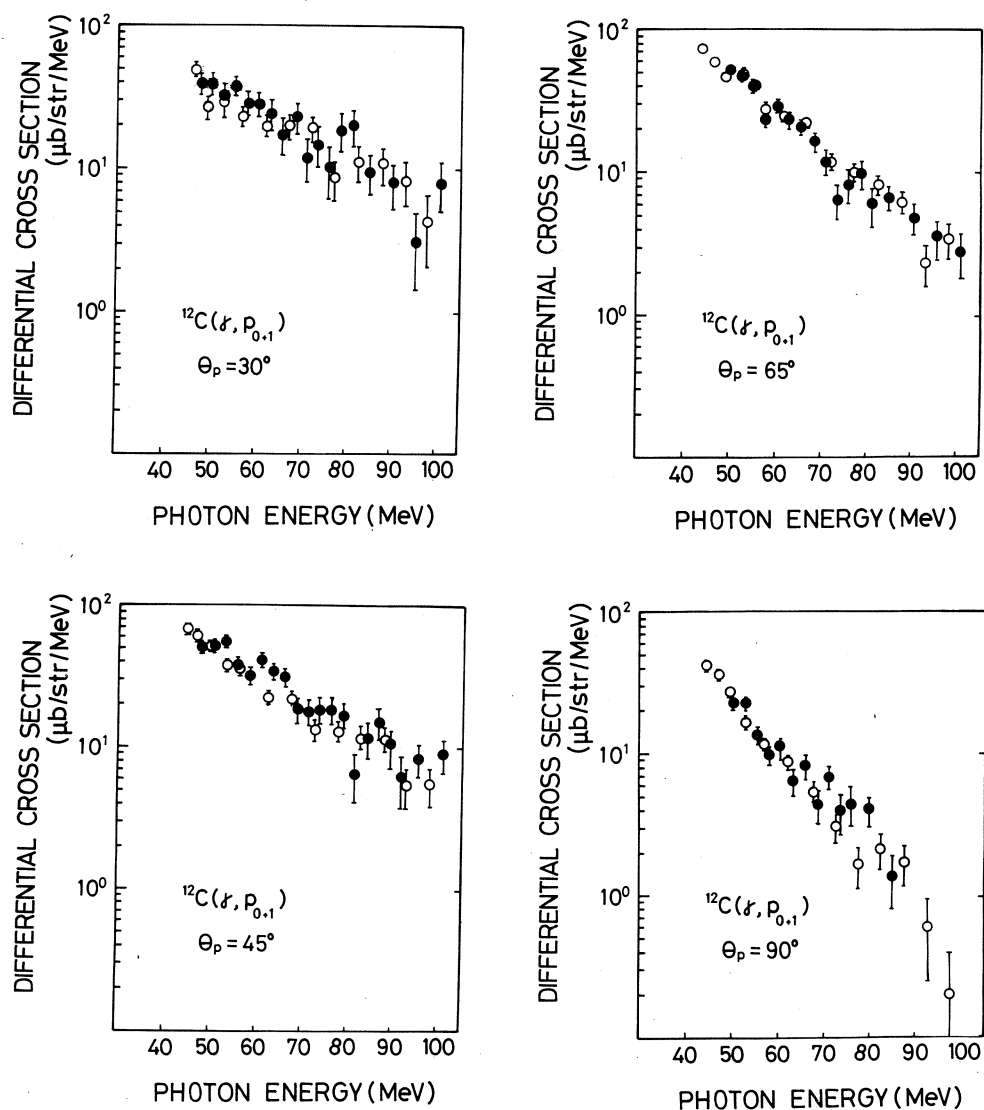


Fig.10 The differential $^{12}\text{C}(\gamma, p_{0+1})$ cross sections ; Our data (solid circles) are compared with the result of earlier measurement, Mori *et al.*⁸⁾ (open circles).

statistical errors, and no asymmetries are observed for DT 3 as expected.

Table 2 Polarizations and photoproton asymmetries for each detector target. Y_i , N_i and P_i are proton yield, the number of photon and polarization, respectively.

	DT 2	DT 3	DT 4
$Y_1/N_1 (\times 10^{-6})$	1.96 ± 0.12	2.57 ± 0.12	2.29 ± 0.13
$Y_2/N_2 (\times 10^{-6})$	2.73 ± 0.15	2.74 ± 0.12	1.83 ± 0.11
P_1	- 11%	+ 13%	+ 20%
P_2	+ 20%	+ 13%	- 11%
Asymmetry A	-0.16 ± 0.03	-0.03 ± 0.04	$+0.11 \pm 0.05$

4 • 3 Instrumental Asymmetries

This section discuss the possible asymmetries come from the experimental irregularities of equipments.

(a) Detector Efficiencies

The proton, electron, back-up counter and detector target have various efficiencies and threshold energies. Even in a set of the same kind of the detectors, it is impossible to tune them to have exactly the same values of efficiency and threshold. However in the present work, the true asymmetry is observed from the ratio of the coincidence events among these detectors, which lead complete cancellation about the individual characteristics of detectors. For example, the quantity Y / N in eq.(4) is expressed symbolically as,

$$\frac{Y}{N} = \frac{P \otimes E \otimes B \otimes D}{E \otimes B \otimes D} \quad (5)$$

where P, E, B and D stand for proton, electron, back-up counter and detector target respectively. One can see from the expression that Y / N is insensitive to the characteristics of E, B and D detectors. It is clear from eq.(4) that the characteristics of P detectors disappear in A .

(b) Electron and Photon Beam Direction

Since we had to use the calculated value of the photon polarization, directions of the incident electron and photon beam are very important. To see the stability of the electron beam direction, single counting rates of upper and lower back-up counters were monitored during beam time. In fig.11, the asymmetry of the upper-lower counter,

$$A_e = \frac{N(\text{upper}) - N(\text{lower})}{N(\text{upper}) + N(\text{lower})} \quad (6)$$

is plotted versus time. Averaged value of the asymmetry was $A_e = -0.008$.

The stability of the photon beam direction can be estimated from the asymmetry of the coincidence rate between DT 3 and back-up counters,

$$A_p = \frac{N(\text{upper}) \otimes \text{DT 3} - N(\text{lower}) \otimes \text{DT 3}}{N(\text{upper}) \otimes \text{DT 3} + N(\text{lower}) \otimes \text{DT 3}} \quad (7)$$

The variation of A_p during the experiment is shown in fig.12. The averaged value of A_p was only -0.0015 . Small value of A_e and A_p suggest that the beam directions were correctly defined during the experiment.

4 • 4 Analyzing Power

The analyzing power, λ , of the $^{12}\text{C}(\tau, p)$ reaction at $E_\tau = 50 - 65$ MeV, $\theta_p = 30^\circ - 90^\circ$, was obtained from the asymmetry of the measured proton yields (Table 2) and calculated photon polarizations. From the asymmetries for DT 2 and DT 4, the analyzing powers were deduced as 1.15 ± 0.21 and 0.80 ± 0.34 respectively. The average of these two values becomes,

$$\lambda = 1.05 \pm 0.18$$

The value of λ is compared with the theoretical calculation on $^{16}\text{O}(\tau, p_0)$ by

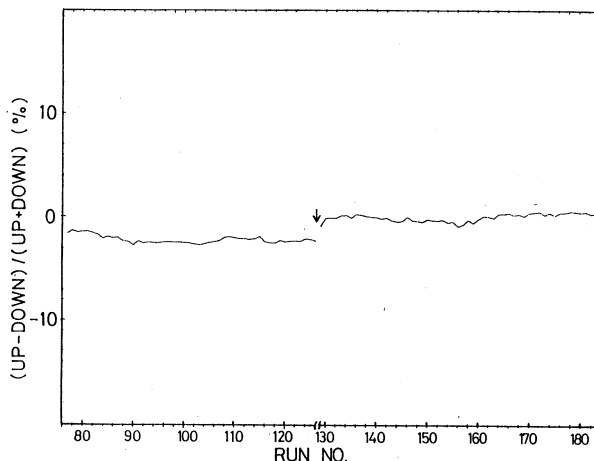


Fig.11. Beam stability (1): Asymmetry of the counting rate of upper and lower back-up counters for each run (1000 scc.) during beam time. Arrow indicates the time when the incident beam course was tuned.

Cavinato *et al.*⁴⁾ in fig.13.
 It may be too early to extract any conclusion about detailed nuclear physics from this comparison, since our value of the λ is still preliminary in the sense that the photon polarizations have been obtained from rather simple calculations.

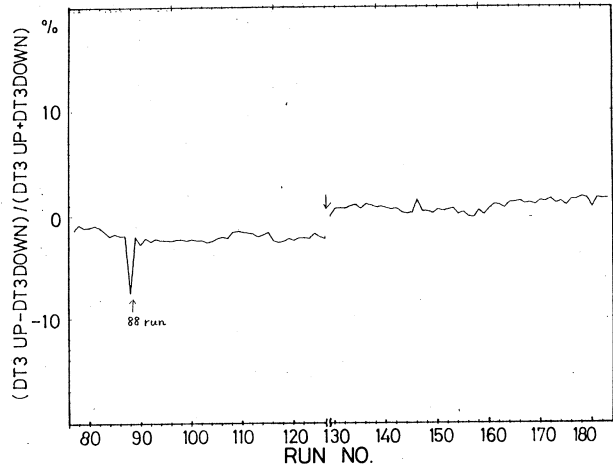


Fig.12 Beam stability (2): Asymmetry of the coincidence rate of upper and lower back-up counters with on-axis cell of detector target (DT 3). Arrow means same as Fig.11.

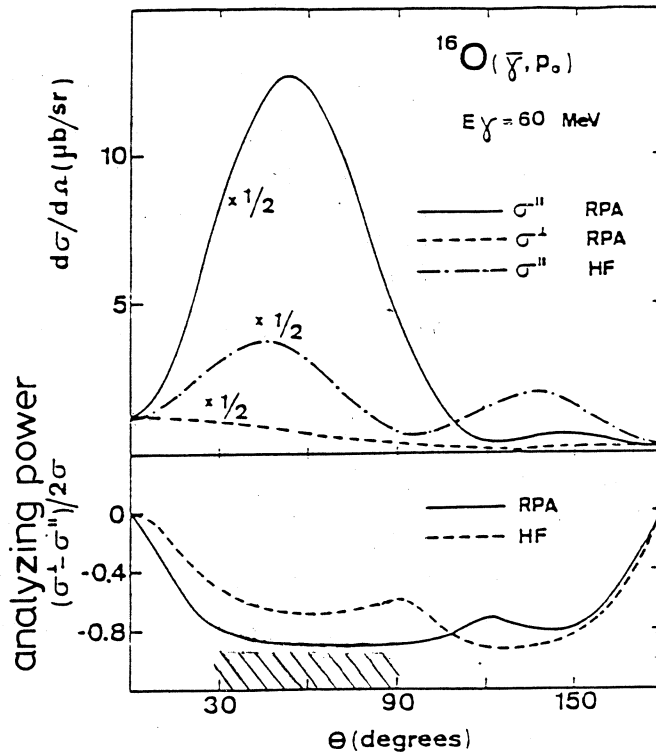


Fig.13 A analyzing power of (γ, p) . Shadow indicates our data for $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ at photon energies between 50-65 MeV. The lines are the calculated values for $^{16}\text{O}(\gamma, p_0)$ at photon energy at 60 MeV⁴⁾.

§ 5. Conclusion

Measurement of $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ with the polarized photon beam have been performed at photon energies 50–65 MeV for proton scattering angles 30° , 45° , 65° and 90° . From the asymmetry of photoproton yield and calculated photon polarization we obtained the preliminary value of the analyzing power. The detector target and the back-up counter, both were divided into several cells, made it possible to get the differently polarized photons at the same position on the target. This method, the tagging of the photon polarization by means of the back-up counters, lead to the complete cancellation about the individual characteristics (gain, threshold) of detectors. Clearly, the use of the detector target is only for convenience, and we can use other materials as the target. In this case, however, a plastic scintillator may be used in coincidence with back-up counters for the measurement of the photon intensity at the target position. In the present stage there is no applicable polarimeter for intermediate energy tagged polarized photons. The polarization is calculable, but it is necessary to consider the many complicated elements such as, for example, multiple scattering, the effect of beam size *etc.* A polarimeter which use triplet photoproduction reaction⁹⁾ is under development.

We wish to thank Professor L.C.Maximon (N.B.S) and Professor J.A. Ahrens (M.P.I., Mainz) for sending us their calculations.

References

- 1) D.J.S.Findlay, R.O.Owens, M.J.Leitch, J.L.Matthews, C.A.Peridier, B.L.Roberts and C.P.Sargent : Phys. Lett. **74 B** (1978) 305.
- 2) M.R.Sené, I.Anthony, D.Branford, A.G.Flowers, A.C.Shotter, and C.H. Zimmerman : Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1831.
- 3) S.Boffi, C.Giusti and F.D.Pacati : Nucl. Phys. **A359** (1981) 91.
S.Boffi, R.Cenni, C.Giusti and F.D.Pacati: Nucl. Phys. **A420** (1984) 38.
- 4) M.Cavinato, M.Marangoni, and A.M.Saruis : Nucl. Phys. **A422** (1984) 273.
- 5) L.C.Maximon, A.deMiniac, and T.Ariel : National Bureau of Standard Report,

BNSIR81-2262 ; L.C.Maximon, E.Ganz, A.deMiniac, and T.Ariel : National Bureau of Standard Report, BNSIR82-2454 ; J.A.Ahrens : MPI internal report Mainz (1982).

- 6) R.M.Laszewski, P.Pullhusen, S.D.Hoblit, and S.F.Lebrun : Nucl. Instr. and Meth. **228** (1985) 334.
- 7) M.M.May : Phys. Rev. **84** (1951) 265.
- 8) Mori *et al.* : Research Report of Laboratory of Nuclear Science, **18** (1984) 225.
- 9) V.F.Boldyshev, and Yu.P.Peresum'ko : Sov. J.Nucl. Phys. **14** (1972) 576.

束縛条件付統計モデルによる $^{63,65}\text{Cu}(r, p_0)$ 反応の解析

理学部物理, 情教センター*, 教養部**

塚本龍男・川添良幸*・宮瀬晴久**・坪田博明**

サブライザル・アナリシス (SA)^{1,2)} の考え方を (r, p_0) 反応の解析に応用してみた結果を報告する。

まず, SA について簡単にふり返ってみる。ここでは, Levine 達による情報理論的な説明をとる¹⁾。これは, 大体の様子を分かりやすくするための大雑把な説明なので, より厳密な説明については彼らの他の文献を参照して頂きたい²⁾。

反応の終状態として可能な状態の物理量 “A” に就いての先験分布が $P^0(a)$ であるとする。一方, 核反応後の現実の分布は $P(a)$ であるとする。この時, 反応後の系のもつ情報量は, P のもつ情報量から P^0 のもつ情報量をさしひいたもの, 即ち

$$DS[P/P^0] = \int P(a) \ln [P(a)/P^0(a)] \quad (1)$$

と与えられる。分布のもつ情報量とは, 加算的な定数を別にすると, ある分布に従う母集団が与えられたとき, その母集団からの1回の標本抽出がもたらす情報量の期待値に負号を付けた量である。

ところで, 一般に初期状態に就いての知識は不完全であるため (例えば, 散乱実験で衝突径数をコントロールすることは不可能である), 不明な部分については統計的な分布, 即ち, 最大のエントロピーをもつ分布を考える。つまり, 初期状態に対するアンサンブルとしては人為的にコントロールした自由度についてはその条件に従う可能な分布のうちで最少の情報を持ち, その他の自由度については何の情報量も持たない分布になっているものと考えるのが妥当とされている。このような事情は, 終状態の分布に反映するであろう。力学系の Liouville の定理に従って, 入力情報が伝達されると同時に, あいまいさ (最大エントロピー) もまた伝達されるのである。その結果, 分布 $P(a)$ としては, 何かの束縛条件の下で最大のエントロピーをもつ分布が実現する。大雑把な表現をするなら, 束縛条件は確かな入力情報に対応し, 最大エントロピー分布であるということは情報の不確定さに対応すると言ってよいだろう。ここで現れる束縛は全反応過程を通じて, 初期のコントロールとハミルトニアンとの交換関係を通して結合している自由度の範囲に限られる²⁾。このような分布は,

$$\delta \int_0 [P(a) \ln \{P(a)/P^0(a)\} - \sum_r \lambda_r C_r(a)] = 0 \quad (2)$$

によって与えられる。ここで、 $C_r(a)$ は a の関数で、 λ_r は束縛条件

$$\langle C_r \rangle = \sum_a C_r(a) P(a) \quad (3)$$

を保証するために導入されたラグランジュの乗数である。特に、最初の乗数は、規格化のための束縛条件で、 $C_0(a) = 1$ で物理的な意味はない。

(2)式の解は、

$$P(a) = \exp \{ - \sum_r \lambda_r C_r(a) \} P^0(a) \quad (4)$$

である。言うまでもなく、 λ_r は(3)式から決まる。

以上の事は、見方を変えると、 λ_r の時間的变化は平衡に向かう非可逆過程の分布を時間の経過を追って記述すると言い表すこともできる。したがって、(4)式のような分布を導入することによって、直接過程や準直接過程から平衡に到達するまでの経過を一括して滑らかにパラメーター化するような解析が可能になると期待される。但し、これを (r, p_0) 反応に応用するためにはLevine等の方法をそのまま踏襲するわけにはいかない。 $P^0(a)$ や $P(a)$ が可能な終状態の準位密度に比例した確率分布であることは変わりないけれども、その確率分布がそのまま観測されるのではなく、その結果としてあらわれる基底状態への分岐率 (branching ratio) を通して間接的にのみ観測されるのであるということに留意して解析を行う必要がある。これは、終状態の準位密度に(4)式のような変更をくわえたうえで、統計モデルと全く同じ計算をして得られる結果を実験と比較することになる。端的に言えば、最初に光を吸収したという情報が残留核の終状態分布にどのように伝達されるかを間接的な手段で見ようとするのである。

ここでは、とりあえず束縛条件としては重イオン¹⁾や準弾性散乱³⁾の場合を見習って、残留核の励起エネルギー“ E ”と励起子数に関する“ $E^{1/2}$ ”を取ることにする⁵⁾。即ち、残留核をあらわす $(A-1)$ 体系の準位密度として、

$$\rho_0(E) = \sum_i \delta(E - E_i)$$

のかわりに、

$$\rho^{\text{eff}}(E) = \exp(-\lambda_1 E - \lambda_2 E^{1/2}) \sum_i \delta(E - E_i) \quad (5)$$

をとるのである。今の場合 λ_0 は考慮しなくてよい。なぜなら、 (r, p_0) の統計モデルの計算では光子の吸収の断面積は予め実験と一致するようにinputするので、分岐率だけが問題になるからである。SAでは実験値から λ_1, λ_2 等のパラメーターを決めるのであるが、それには今まで使ってきた統計モデルのプログラムを使って準位密度だけは本当の準位密度 $\rho_0(E)$ のかわりに有効準位密度 $\rho^{\text{eff}}(E)$ をとって、最小自乗法によればよい。

実際の計算には基になる準位密度の表式としては既知の準位全てと実際的に分からないところでは back shifted Fermi gas model⁶⁾ を選んだ。transmission coefficient, 陽子に対しては, Becchetti-Greenlees の光学ポテンシャル⁷⁾ から, また中性子については, Bjorklund - Fernbach の光学ポテンシャル⁸⁾ から計算したものをを用いた。

最小自乗法によって得られたパラメーターのうち λ_1 は, 最も有効な終状態のエネルギー $\langle E \rangle$ との間に,

$$\lambda_1 = (a^*/\langle E \rangle)^{1/2} - 2/\langle E \rangle \quad (6)$$

という関係がある。ここで a は有効準位密度のパラメーターで,

$$a^* = (\lambda_2/2 - a_0^{1/2})^2 \quad (7)$$

で与えられる。 a_0 は通常の level density parameter で大体 $(A-1)/8(\text{MeV}^{-1})$ で与えられる(詳しくは文献 6)を参照)。また, 励起子数の期待値は大体

$$\langle n_x \rangle \sim (a^*\langle E \rangle)^{1/2} \quad (8)$$

で与えられる⁵⁾。

今回, 我々が解析した例は, $^{63,65}\text{Cu}(r, p_0)$ である。この実験については既に報告してあるので⁴⁾, ここでは, 今回の SA の結果のみを示す。得られたパラメーター等の数値は第 1 表に, また, (r, p_0) の断面積に対するフィットの様子は第 1 図に示す。図において破線は従来の統計モデル, 実線が今回の束縛条件下での統計モデルによる最良近似曲線である。得られた $\langle n_x \rangle$ の値をどう解釈するかは必ずしも明白ではないが, 複合核を経由する過程より D S D のような割合単純な過程が大きく寄与するという今迄の解釈と矛盾しないと思われる。

第 1 表 それぞれの target 核に対する best fit のパラメーターから推定される光核反応での最も effective な終状態のエネルギーと平均励起子数。

Nucleus	$\langle E \rangle$ (MeV)	$\langle n_x \rangle$
^{63}Cu	7.4 ± 0.6	4.3 ± 0.2
^{65}Cu	12.1 ± 1.9	4.8 ± 0.4

実験との一致はかなり良好なので, 更に終状態が基底状態でない場合, 即ち一般の (r, p_i) についても, また他の核種についても, 同様の解析を試みる価値があると思われる。文献 1) と 3) においては束縛として E と \sqrt{E} を選ぶ理由はかなり明白であったが, 今回については, とにかく実験の再現には概ね成功したと評価できるものの, 更に理論的な考察の余地があると思われ, それはまたそれ自身, 興味ある課題を提供している。

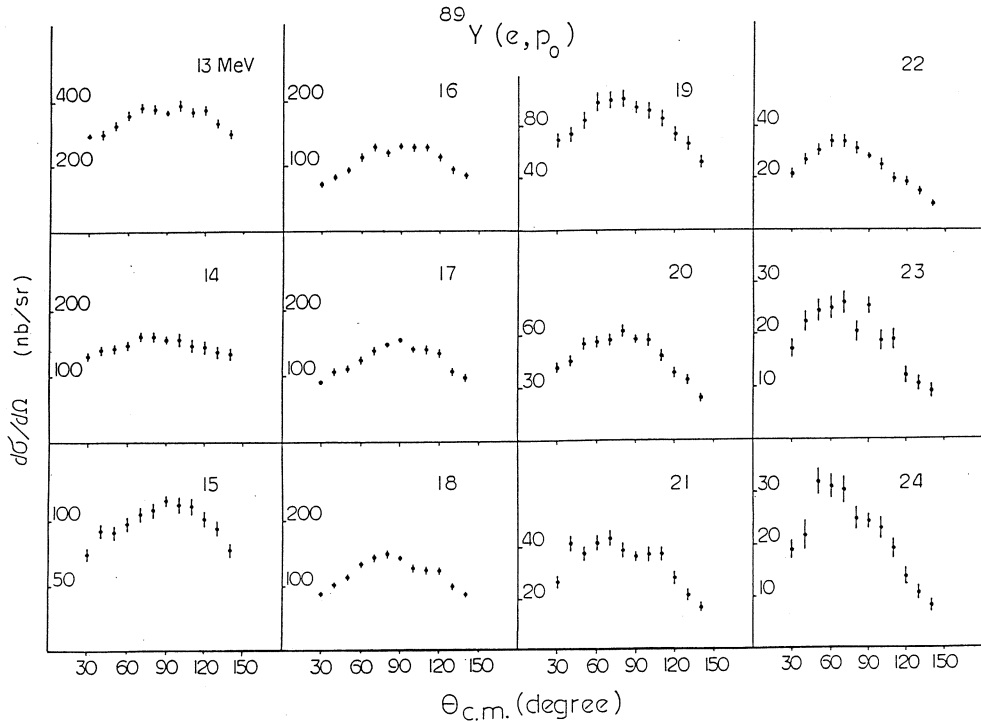
$^{89}\text{Y}(e, p_0)$ 角 分 布

教養部, 情教センター*, 理学部物理**

宮瀬晴久・坪田博明・川添良幸*・塚本龍男**

Cu核に引き続いて, $^{89}\text{Y}(e, p_0)$ 角分布の測定を行ったので, その実験の結果を報告する。 ^{89}Y 核は陽子が $2p_{1/2}$ 殻に1個と孤立している核と考えられ, これらの事情はCu核の場合と同様なので, 測定結果の違いはコアによる違いと考えられる。

標的核は厚さ $7.5\text{mg}/\text{cm}^2$ の ^{89}Y で核理研の電子ライナックより得られた, エネルギー13MeV ~ 24MeV の電子ビームを1 MeVおきに直接標的核に照射し, 放出された陽子は広帯域磁気スペクトルメータの焦点面上に並べられた100個のSi(Li)検出器を用いて測定した。測定角度は 30° から 140° まで12点について行った。娘核の ^{88}Sr の第1励起準位は1.84MeVなので, 放出陽子の最高エネルギーより1.84MeV低いエネルギー範囲に放出される陽子は ^{88}Sr の基底準位への陽子とみることができる。



第1図 各入射電子エネルギーにおける放出陽子の角度依存性。

第1図に、こうして得られた各電子のエネルギーに対する放出陽子の角度依存性の実験結果を示す。ここでは、

$$T_{c.m.} = T_{lab} \left[1 - \frac{2V_{c.m.}}{V_{lab}} \cos \theta \right]$$

の関係式を用いて、実験室系から重心系に変換し、標的核内におけるエネルギー損失の補正もほどこされている。

現在これらのデータをもとに解析中である。

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

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 (γ, π^+) 反応を用いて ${}^7\text{He}$ における巨大共鳴領域を含む高励起状態の研究を行ってきた。前号では Cook の Least Structure 法¹⁾を用いた解析結果に関して報告したが、新たに Variable Bin Penfold Leiss 法²⁾を用いた解析を行なった。また ${}^6\text{He}$ の高励起状態のエネルギー準位との関係や他の反応との検討を行なう。

§ 1. Variable Bin Penfold Leiss 法による解析

Variable Bin Penfold Leiss 法は仮想光子による光核反応のイールド曲線から仮想的な単色光子による反応断面積を導出する方法であり、Least Structure 法が最適な断面積を得るためにスムーズ関数を導入して断面積の平滑化を行なうのに対し、Variable Bin Penfold Leiss 法は励起エネルギーのビン幅を Thies の判定条件³⁾に従って再編集する方法である。イールド曲線と (γ, π^+) 反応エネルギースペクトルを対応させる事により、今回の実験結果にも両者は使用できる。ここで反応断面積の励起エネルギーの変化による運動量移行依存性はあまり大きくないとして、反応の位相空間に起因する運動学的な補正のみを行なった。即ち断面積を

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{P_\pi}{k} C$$

とする。ここで P_π , k は各々 π^+ 中間子, 及び光子の運動量であり, C が Variable Bin Penfold Leiss 法で直接求められる量である。解析に用いられた光子スペクトルは Tiator-Wright の仮想光子⁴⁾である。

Variable Bin Penfold Leiss 法による仮想的な単色光子による反応断面積を第1図に示す。この図によると前号で報告した如く, 8.5, 13.0, 19.0 MeV に強い準位がある事が示唆される。また, ${}^7\text{Li}(\gamma, \pi^+){}^7\text{He}$ 反応における中性子放出チャンネルは $Q = -0.42$ MeV の発

†現在 東京大学原子核研究所

熱反応である。よって準自由過程の寄与を差し引く必要がある。しかし、準自由過程の正確な見積りは理論的にも実験的にも決定的な方法が未だ提出されていないため、前号での解析結果に、中性子放出チャンネルから高励起状態への直線 fit を行なう事により求めた。その結果、全断面積の凡そ 17% の寄与があると考えられるが、今回の解析では準自由粒子の寄与は小さいとして無視されている。

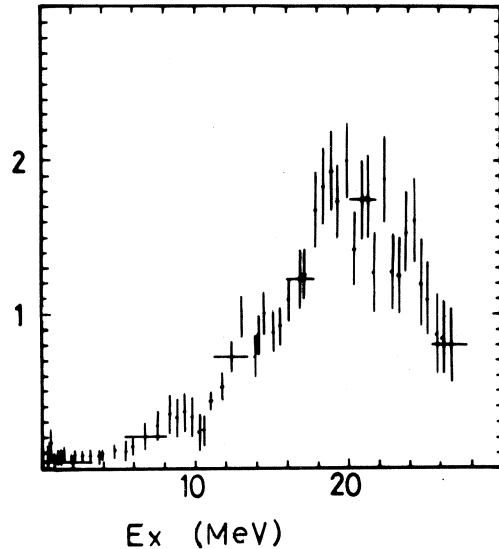
§ 2. 考 察

2.1 ${}^7\text{He}$ エネルギー準位と ${}^6\text{He}$ エネルギー準位の比較

前号で若干報告した、 ${}^7\text{He}$ の各エネルギー準位の DWIA 計算結果を実験結果と併せて第 2 図に示す。これによると、8.5 MeV ($p \rightarrow d$ 殻の valence 励起) は M2 ないし M4 転移、13.0 及び 19.0 MeV 準位 ($s \rightarrow p$ 殻の core 励起) は M2 転移が主要である事を示しており、 ${}^6\text{Li}(e, \pi^+){}^6\text{He}$ による 13.6, 24.0 MeV 準位⁵⁾ によく対応している。ここで、 ${}^6\text{He}$ 13.6 MeV 準位は実験に前方ピークを示し、DWIA 計算でも M2 転移を示す。ただし、 ${}^6\text{He}$ は 12.0 MeV に M4 転移で説明される後方ピーク準位が報告されており、本研究の 8.5 MeV 準位も ${}^6\text{He}$ 同様に 2 本の準位により成っている可能性があるが、統計精度の問題のため今回は確認できなかった。

このエネルギー準位の類似性は核子の対エネルギーを用いて定性的には説明する事が可能である。

${}^7\text{He}$ と ${}^6\text{He}$ の各々の基底状態と注目する励起準位の、 ${}^7\text{Li}$ 、 ${}^6\text{Li}$ の基底状態からの様子を第 3 図に示す。ここで ${}^7\text{He}$ は ${}^6\text{He}$ に $1p_{3/2}$ 軌道に中性子が 1 個付け加ったものであるが単一粒子エネルギーは ${}^7\text{He}$ と ${}^6\text{He}$ で同じと仮定する。 ${}^7\text{He}$ と ${}^6\text{He}$ の基底状態を見ると $1p_{3/2}$ に転移する中性子が ${}^6\text{He}$ では既に存在する中性子と対を作り、 ${}^7\text{He}$ の場合は既に 2 個の中性子が対になっており新たに対を作らない。 ${}^7\text{He}$ (${}^6\text{He}$) の 8.5 (13.6) MeV 準位は $1p \rightarrow 1d$ 転移であり各々の原子核で新たに核子対を生成したり破壊する事はない。 ${}^7\text{He}$ (${}^6\text{He}$) の 13.0 (17.7),



第 1 図 Variable Bin Penfold Leiss 法で得られた $E_r = 203 \text{ MeV}$ での (r, π^+) 反応断面積。

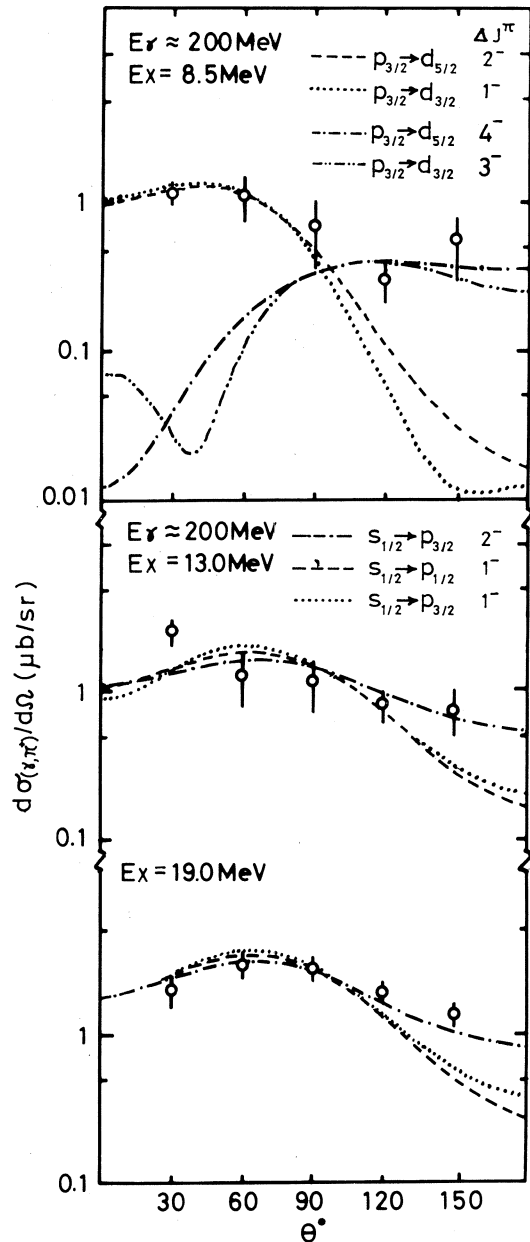
19.0 (24.0) MeV 状態は $1s \rightarrow 1p$ core 励起であり $1s$ 状態の核子対を壊して励起される。 $1s_{1/2}$ 軌道, $1p_{3/2}$ 軌道の対エネルギーを各々 $\delta(1s_{1/2})$, $\delta(1p_{3/2})$ とすると, ${}^6\text{He}$ の基底状態は対の生成により $\delta(1p_{3/2})$ だけエネルギーが下がり ${}^7\text{He}$, ${}^6\text{He}$ の core 励起は対の破壊により $\delta(1s_{1/2})$ だけ転移エネルギーが大きくなる。この様子を縦軸を遷移エネルギーで表したダイヤグラムが第4図である。点線は各転移の単一粒子エネルギーのみを考えた遷移エネルギーである。更にこの ${}^6\text{He}$ と ${}^7\text{He}$ の関係を両者の基底状態をそろえた状態で第5図に示す。この図でわかる様に, ${}^7\text{He}$ において準位エネルギーが下がる傾向は対エネルギー δ を用いて定性的に説明する事が出来ると思われる。

そこで実際に $\delta(1p_{3/2})$ が如何程であるかを調べて見る。原子核の系統的な奇偶質量差は

$$\delta \approx 12 A^{-1/2} \text{ (MeV)}$$

であり, これによれば 4.5 MeV となるが, $A=6, 7$ のような非常に軽い核では上式を用いる事は危険である。そこで, ${}^7\text{He}$, ${}^6\text{He}$ の (r, n) のしきい値エネルギー差が $\delta(1p_{3/2})$ であると近似して計算すると $Q({}^7\text{He}_{(r,n)}) = -0.42$,

$Q({}^6\text{He}_{(r,n)}) = 1.93 \text{ MeV}$ であるから $\delta(1p_{3/2}) = 2.35 \text{ MeV}$ となる。本実験により得られて



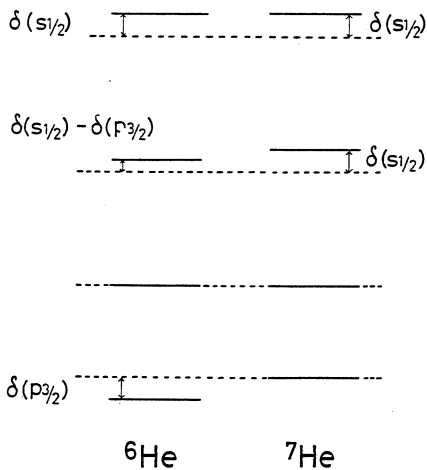
第2図 各準位の実験値とDWIA計算。

いるエネルギー差は3.7~5.0MeVであり、定量的に説明するには至らない。これは ${}^7\text{He}$, ${}^6\text{He}$ が同一の単一粒子準位を持つという仮定、即ち ${}^7\text{He}$, ${}^6\text{He}$ の核構造の差異を無視した事が大きな原因と思われる。

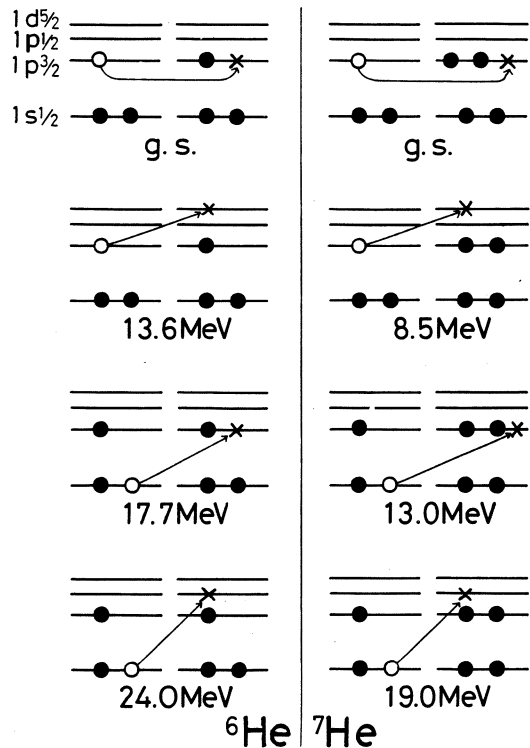
2.2 他の反応との比較

ここでは逆反応である (π^-, r) 反応、また、 (r, π^+) 反応と同様に spin - dipole 転移を励起できる (n, p) 反応について述べる。

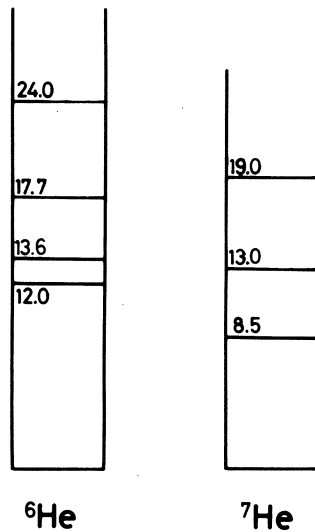
まず、 ${}^7\text{Li}(\pi^-, r){}^7\text{He}^*$ による ${}^7\text{He}$ の励起構造⁶⁾を第6図に示す。 ${}^7\text{He}$ 励起エネルギーで10.19MeV付近に大きなピークが現われており、Eramzhyanら⁷⁾の理論計算によると valence, core 励起による configurational splitting として説明されている。但



第4図 遷移エネルギーを単一粒子遷移エネルギーと対エネルギーによって示したもの。



第3図 ${}^7\text{Li}(r, \pi^+)$ 反応による ${}^7\text{He}$, ${}^6\text{He}$ の各準位への単一粒子遷移の概念図。黒丸は反応に関係しない粒子、白丸は反応により空いた状態。×印は反応により占められる状態を示す。

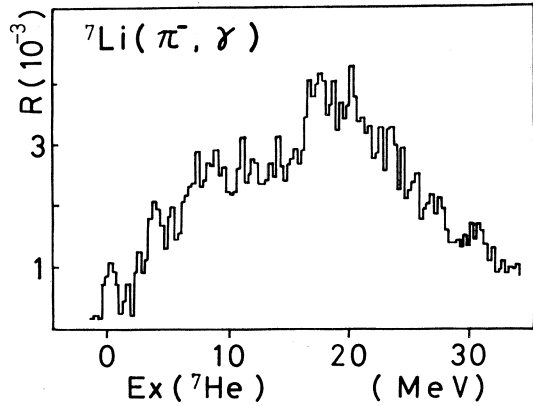


第5図 ${}^6\text{He}$, ${}^7\text{He}$ の高励起状態のエネルギー準位。

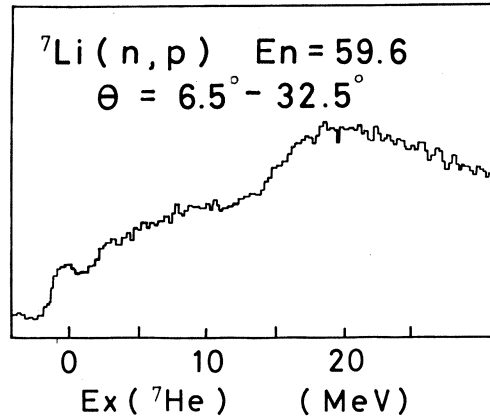
し、valence 励起に関しては実験値よりも凡そ5 MeV 程低くなっており、Millener-Kurath の粒子-空孔相互作用⁸⁾を用いた励起状態の波動関数によっても若干実験値よりも低くなっており、これは、 $2s-1d$ 殻の準位が $A=6, 7$ では複雑になっており、また準自由過程との結合による準位の移動の可能性がある。この valence 励起 ($5/2^+$ のストレッチした準位) は我々の実験法でも低励起状態では確認できず、8.5 MeV 準位に該当すると思われる。この点に関しては、 (π^-, r) 、 (r, π^+) とも統計精度が十分ではないので精度を上げた実験が必要となる。

次に、 ${}^7\text{Li}(n, p){}^7\text{He}^*$ 反応について述べる。実験により得られた中性子エネルギースペクトル⁹⁾を第7図に示す。やはり8.18 MeV 付近を中心とした幅の広いピークが見られる。 (n, p) 反応は (r, π^+) 反応と同様に、spin-flip 転移 ($V_{\sigma r}$) を励起できる

が非 spin-flip 転移 (V_r : アイソバリックアナログ状態)も同時に励起し、入射中性子エネルギーが60 MeV では $V_{\sigma r}/V_r \sim 1$ であり、Gamow-Teller 共鳴を V_r 型転移から取り出す事は必ずしも自明ではない。Brady ら⁹⁾はこの反応スペクトルの角分布をDWBAで解析する事により、 $\Delta S=0$ 、 $\Delta I=1$ 、即ち、Goldhaber-Teller 型の巨大共鳴であるとしている。これは ${}^7\text{Li}(r, n)$ 反応においてエネルギー重みつき総和則の30%程度しか観測されていなかった¹⁰⁾が、 (n, p) 反応では中性子放出チャンネル以外も観測され励起エネルギー10 MeV で24%、20 MeV で70%の強度が満たされている事を根拠としている。しかしこの事は、殆んど spin-flip 転



第6図 ${}^7\text{Li}(\pi^-, \gamma)$ 反応の分岐比の励起エネルギースペクトル。



第7図 ${}^7\text{Li}(n, p)$ 反応の励起エネルギースペクトル。このスペクトルは陽子検出角 6.5° から 32.5° までを加えたものである。

移を主に励起する (r, π^+), (π^-, r) 反応と矛盾する。これは非 spin-flip 転移の混在や、また、準自由粒子過程の差し引きの問題があり、 $\Delta S=1$ か、 $\Delta S=0$ かの決定は DWBA 計算 fit により判定されている。これに関してはより高エネルギー中性子 (例えば 200MeV 程度) を用いた (n, p) 反応が望まれる。高エネルギー (n, p) 反応では spin-flip 反応が主要になり¹¹⁾, (r, π^+) 反応と比較する事が可能になる。

参 考 文 献

- 1) B. C. Cook : Nucl. Instrum. & Methods. **24** (1963) 256.
- 2) E. Bramanis *et al.* : Nucl. Instrum. & Methods. **100** (1972) 59.
- 3) H. H. Thies : Australian J. Phys. **14** (1961) 174.
- 4) L. Tiator *et al.* : Nucl. Phys. **A 379** (1982) 407.
- 5) 佐々木修 : 博士論文 (1983) 東北大学.
- 6) M. Gmitro *et al.* : Sov. J. Part. Nucl. **13** (1982) No. 6 (in English version).
- 7) R. A. Eramzhyan *et al.* : Nucl. Phys. **A 338** (1980) 436.
- 8) D. J. Millener *et al.* : Nucl. Phys. **A 225** (1975) 315.
- 9) F. P. Brady *et al.* : J. Phys. G **10** (1984) 363.
- 10) J. Ahrens *et al.* : Nucl. Phys. **A 251** (1975) 479.
- 11) S. M. Austin *et al.* : Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 972.

Ⅱ. 物 性 物 理

TbFe₃ 中 ¹⁵⁶Gd 核の超微細磁場

金研, 新潟大理学部*, 理学部物理**

篠原 猛・古沢 昭*・林部昭吾**・金沢正明**

TbFe₃ 中に ¹⁵⁹Tb (*r*, 3*n*) ¹⁵⁶Tb 反応で作った微量な ¹⁵⁶Tb の EC 崩壊を利用して ¹⁵⁶Gd 核の超微細磁場を時間積分 *r-r* 摂動角相関法によって決め, 前回報告した TbFe₂ 中 Gd 核の値と比較した。

§ 1. 緒 言

稀土類元素と 3*d* 遷移金属元素との金属間化合物は多くの組成比のものができ, 大変変化に富む磁性を示すことから, これまで精力的に多くの人々によって磁性の研究がなされてきている。¹⁻³⁾

本研究で取り上げる TbFe₃ は RFe₃ (Rは稀土類元素) 化合物の一つであって, PuNi₃ 型結晶構造をもち磁化測定もなされている⁴⁾。しかし, 結晶学的に異なる位置を占める Tb が 2 個, Fe が 3 個存在することもあって, Tb と Fe は磁気モーメントが反平行になっていることは分かるが, 個々の磁気モーメントの値についてはまだ正確には決められていない。⁵⁷Fe のメスbauer効果の測定⁵⁾, Tb の超微細磁場⁶⁾の測定があるが, Tb が軌道角運動量をもつため磁化と超微細磁場の成因との関係の議論は今なおむずかしいのが現状である。

しかし, 稀土類元素の中 Gd 原子は金属間化合物中で +3 価イオンとなり, 基底状態は ⁸S_{7/2} 状態で軌道角運動量はゼロで, スピン角運動量のみが磁化および超微細磁場に関与していると考えられるので, Gd を含む化合物は more than half 4*f* 電子をもつ重稀土類元素の化合物中の典型として扱われ, 多くの研究がなされた^{1-3), 7)}。したがって, 重稀土類元素の化合物中に Gd を稀薄に混ぜ, その Gd をプローブとした研究は有意義な知見を与えてくれると考えられる。⁸⁾

我々は, ¹⁵⁶Gd が *r-r* 摂動角相関法による超微細磁場の研究に適していることを CsCl 型 TbCu_{1-x}Zn_x 化合物を研究することにより示した⁹⁾¹⁰⁾が, 本実験では TbFe₃ 中に生成させた微量な ¹⁵⁶Tb の核壊変による ¹⁵⁶Gd の超微細磁場を求め, 他の Tb 化合物, Gd 化合物の超微細相互作用についてのデータと対照してその成因に関する有意義な知見を得た。

¹⁵⁶Tb (T_{1/2} ~ 5.6 day) の decay scheme を第 1 図に示す。1511 keV を中間状態として 534 keV - 1222 keV カスケード遷移を使用し, キュリー点以下の室温と 77 K の温度で外部磁場 7.17 kOe 中にて積分法角相関実験を行った。

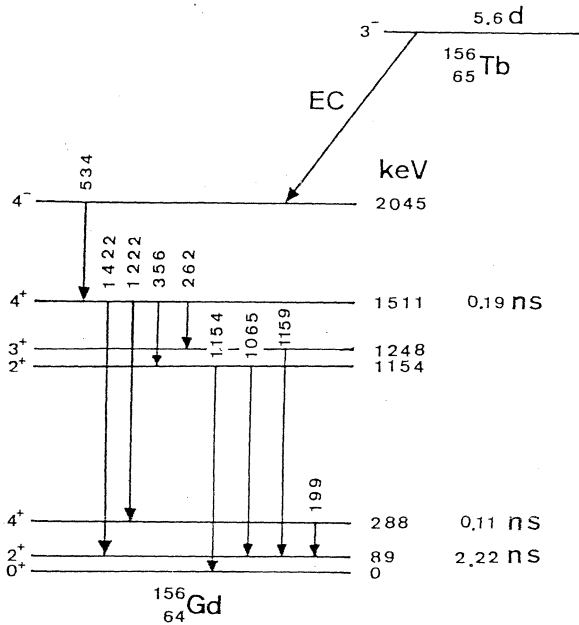
§ 2. 実験方法

試料は、TbとFe（共に純度99.9%）を組成比通り混ぜて、アークメルトにて溶解して作成した。X線回折により単相であることを確かめた後、電子ライナックによる制動放射 r 線 ($E_{\max} = 60 \text{ MeV}$) で照射し試料中に $^{156}\text{Tb}(\gamma, 3n)^{156}\text{Tb}$ 反応を起こさせた。この r 照射による ^{156}Tb 以外の生成核は測定時には Tb, Fe 共無視し得る。 $r-r$ 角相関測定用試料は照射後アルゴン雰囲気中 620°C にて約5時間焼鈍したものを用いた。

Ge(Li) 検出器は 70cm^2 と 80cm^2 の2台を使用し、測定回路、測定方法は前に報告したもの³⁾ とほとんど同じであるが、77 K 測定用のステンレス製クライオスタットは新たに金研工場にて作成したものを用いた（第2図）。図はマグネットヨーク上に据置いた状態を示しているが、約5 l の液体窒素浴をもち、測定前に一度真空排気を行えば約10日間は液体窒素を約12時間毎に補給すれば継続して使用できた。

§ 3. 結果と考察

1222 keV r と 534 keV r をそれぞれゲートにした際の 534 keV と 1222 keV r 線の摂動角相関実験結果を第3図に示す。第3(a)図は 77 K, 第3(b)図は室温で外部磁場 7.17 kOe 中での結果である。○印は●印に対して磁場を反転させた測定結果で、(a)と(b)図で 180° からのずれ角が逆転しているのは、(a)図は 1222 keV r をゲートにした結果で、(b)図は 534 keV r をゲートにしたことによる。図中の曲線は積分法 $r-r$ 摂動角相関の強度の角度依存性を示す次式を最小二乗法で解析して得られたものである。

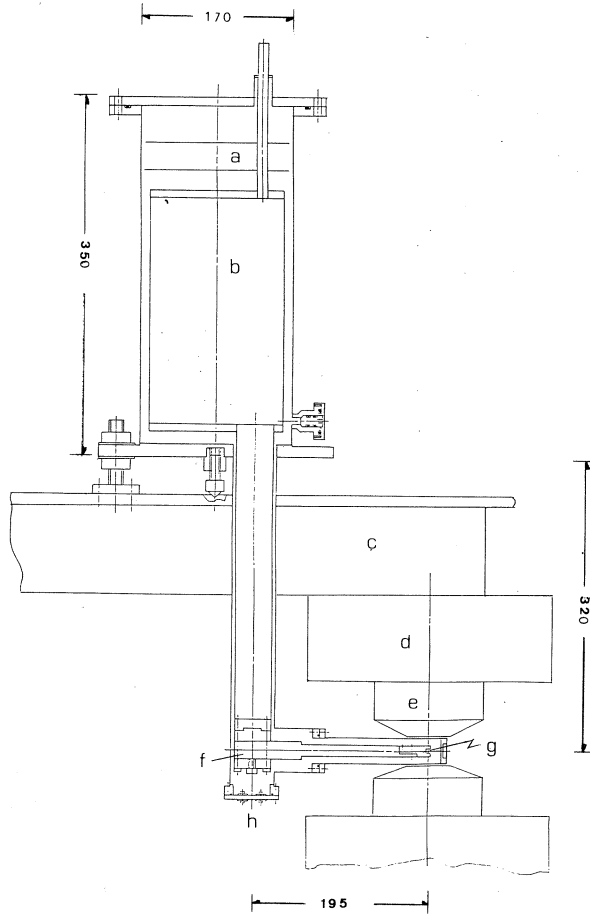


第1図 Partial level scheme of ^{156}Gd relevant to the present measurements.

$$W(\theta, H) = 1 + b_2 \cos \{2(\theta - \Delta\theta)\} + b_4 \cos \{4(\theta - \Delta\theta)\}$$

ここで、 $W(\theta, H)$ は有効磁場 (H_{elf}) の許における二つの Ge(Li) 検出器間の角度 θ での同時計数強度で各角度での single r 線の強度で規格化してある。 b_2, b_4 は関与する r 線の多重極度、レベルのスピンの寿命に関する定数である。これらの曲線を得るための $\Delta\theta, b_2, b_4$ を第1表に示す。寿命及び g 因子の文献値 $\tau = 0.278 \pm 0.008 \text{ ns}$ ¹¹⁾, $g = 0.78 \pm 0.10$ ¹²⁾ を用いて超微細磁場 (H_{hyp}) として次の値が得られた。

$$\begin{aligned} H_{\text{hyp}}(\text{室温}) &= 118 \pm 39 \text{ kOe} \\ H_{\text{hyp}}(77 \text{ K}) &= 130 \pm 29 \text{ kOe} \end{aligned}$$



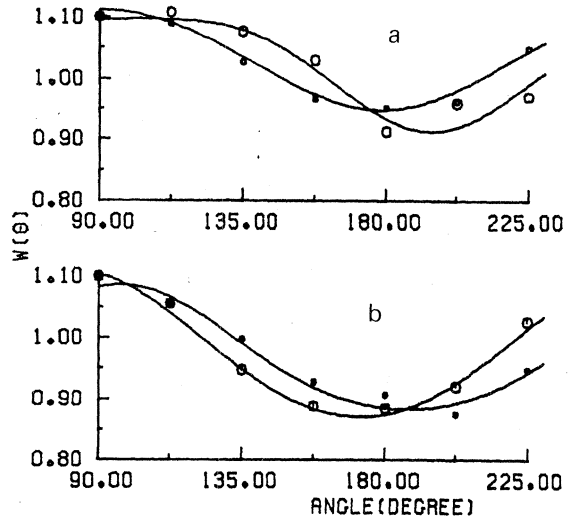
第2図 Cryostat for the measurement at liq. N₂. (a) radiation shield, (b) liq. N₂ tank, (c), (d) and (e) are yoke, coils and pole pieces of magnet, respectively. (f) Cu and Al rods. (g) sampe. (h) hermetic seal.

但し、TbFe₃ 中に作成されたGdは二つの異なる結晶学的位置にあるとして、Gdの H_{hyp} の違いが含まれていて合成された H_{hyp} を観測していると考えた。1511keVのレベルの寿命は 0.27n sec と短いため電場勾配による影響は無視している。

TbFe₃ の熱磁化曲線⁴⁾から予想されているTbの磁気モーメントの室温と77Kでの値との比(0.83)に比べ、上記の H_{hyp} の室温と77Kとの値の比(0.83)と若干違いがあるようにも見られるが、誤差が大きいため明言できない。

0 K と 77 K とでは磁化の差は小さいので 77 K での値を用いて以下議論する。

ここで、3 d 遷移金属と Tb および Gd の化合物について、これまで測定されている超微細磁場を少ない文献値^{6,13,14,15)}に基づいて整理してみると Tb 核の超微細磁場 ($H_{\text{hyp}}^{\text{Tb}}$) と Gd 核の超微細磁場 ($H_{\text{hyp}}^{\text{Gd}}$) との間に第 4 図の直線 A のような関係を見出すことができた。即ち、 $H_{\text{hyp}}^{\text{Tb}} = \alpha + \beta H_{\text{hyp}}^{\text{Gd}}$ (α, β は常数) の linear relation が成立する。このことは、これら種々の化合物中の超微細磁場が稀土類原子位置の対称性によらないことを示し、Gd 磁気モーメントが結晶



第 3 図 Time-integral γ - γ perturbed angular correlation of 534 keV cascade of ^{156}Gd , gated at 1222 keV at 77 K (a) and gated at 534 keV at 300 K (b). Open and closed circles indicate the up and down magnetic field directions, respectively. Solid lines are the result of least-square fit.

Table 1 Experimental Results on TbFe_3 .

Temp (K)	H	$\Delta\theta$	b_2	b_4
293	+	-0.139 ± 0.014	-0.121 ± 0.02	0.05
	-	0.121 ± 0.034	-0.104 ± 0.006	0.01
77K	+	0.250 ± 0.047	-0.090 ± 0.009	-0.019
	-	-0.0286 ± 0.0022	-0.079 ± 0.004	0.005

場の影響をうけないことから、Tb の磁気モーメントの結晶場によって誘起される部分の変化はこれら化合物中では無視できるであろう。したがって、 H_{hyp} の変化は 4 f モーメントと 3 d 遷移金属の 3 d モーメントのみにより、core 偏極、軌道角運動量による磁場、原子内の伝導電子偏極による磁場などは常数項 α に含まれるべきであると考えられる。このような関係は、

$H_{\text{hyp}}^{\text{Dy}}$ と $H_{\text{hyp}}^{\text{Gd}}$ との間にも成立することが既に見出されている¹⁵⁾。Tamala 達¹⁵⁾と同様な考察から比例常数 β は 3d モーメントに主として帰因すると結論できそうである。

我々は前回 TbFe₂ 中 Gd の H_{hyp} を求めた¹⁶⁾。今回、TbFe₃ 中に生成した Gd が二つの結晶学的に異なる位置に存在する Tb 原子分布と同じ比率で存在すると仮定し、平均の $H_{\text{hyp}}^{\text{Gd}}$ を用いると第4図中の直線 B を得る。即ち、常数項のみ異なり、比例常数はほとんど同じ直線となる。

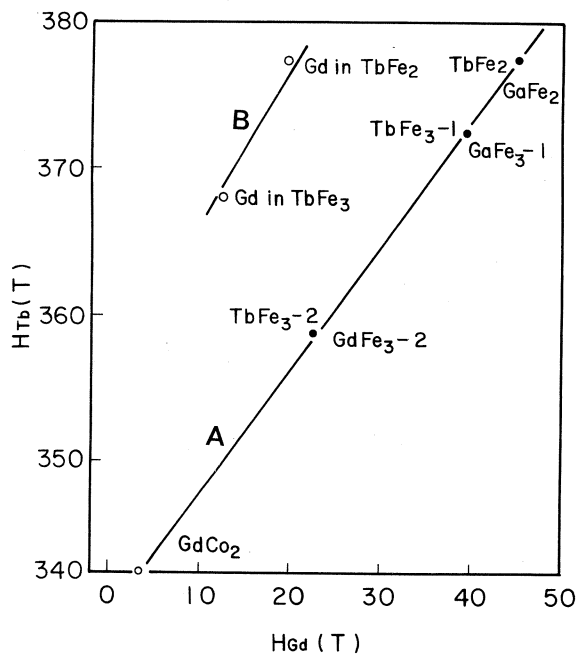
この事実は次の二つの重要な知見を与えてくれている。

1) 直線 A から推察される如く、TbFe₂ と TbFe₃ 中 Tb の $H_{\text{hyp}}^{\text{Tb}}$ の変化は TbFe₂ と TbFe₃ 中 Gd の $H_{\text{hyp}}^{\text{Gd}}$ の変化と全く同様であることから、比例常数はほとんど 3d 原子の磁気モーメントに帰因していること。

2) Gd の core 偏極は殆ど変わらないことは他の多くの Gd 化合物についての実験から定説となっており、軌道角運動量はゼロであることより、直線 A と B の常数項の違いは、Gd 原子内の伝導電子偏極の変化に帰さねばならない。s-f exchange 相互作用が変わらないと仮定すれば伝導電子の状態変化を暗示している。

今後、さらに多くの Tb と 3d 遷移金属との化合物について H_{hyp} を求める実験が必要である。

本実験を遂行するにあたり、ご援助いただいた八木、榊本の両氏およびマシングループの方に感謝の意を表します。液体窒素温度用 Dewar 製作にあたっては、坂瓜氏ならびに山口、



第4図 Comparison of hyperfine fields at Gd and Tb nuclei in corresponding compounds with Fe and Co metals. (line A). Data on TbCo₂ compound has not been measured yet. The present data are shown by line B. We compare for TbFe₃ compound the Tb result with the average value for the 2 Gd sites weighted in the ratio 2:1 corresponding to the probability of site occupancy.

本郷両技官他金研工場の方々に大変お世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) K. N. R. Tayler : *Adv Phys.* **20** (1971) 551.
- 2) K. H. J. Buschow : *Rep. Prog. Phys.* **40** (1977) 1179.
- 3) H. R. Kirchmayr, C. A. Poldy, W. Steiner and G. Wiesinger : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, eds. K. A. Gschneider, Jr. and L. R. Eyring. (North Holland, 1979) Vol. 2.
- 4) J. F. Herbst and J. J. Croat : *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 4304.
- 5) S. K. Arif, D. S. P. Bunbury, G. W. Bowden and R. K. Day : *J. Phys. F. Metal Phys.* **5** (1975) 1048.
- 6) W. M. de Azevedo, I. S. Mackenzie and Y. Berthier : *J. Phys. F. Metal Phys.* **15** (1985) L243.
- 7) H. de Graff, R. C. Thie and G. H. J. Buschow : *J. Phys. F. Metal Phys.* **12** (1982) 2079.
- 8) A. Troper, O. L. T. de Menezes and A. A. Gomes : *J. de Phys.* **40** (1979) C5-54.
- 9) 篠原 猛, 古沢 昭, 林部昭吾, 山口真衛 : 核理研研究報告 **11** (1978) 72, **13** (1980) 116.
- 10) 篠原 猛, 古沢 昭, 林部昭吾, 山口真衛, 神山 崇 : 核理研研究報告 **15** (1982) 97 ; *Hyp. Int.* **12** (1982) 297 ; *J. Magn. Magn. Mater.* **31~34** (1983) 219.
- 11) H. K. Walter and A. Weitsch : *Z. Physik* **211** (1968) 304.
- 12) A. Weitsch and H. K. Walter : *Z. Physik* **216** (1968) 459.
- 13) Y. Berthier, R. A. B. Devin and R. A. Butera : *Nuclear and Electron Resonance Spectroscopies applied to Material Science*, eds. E. N. Kanfman and G. K. Shenoy (Elsevier North Holland, 1981).
- 14) R. F. Gegenwarth, J. I. Budnick, S. S. Kalski and J. H. Wernick : *Phys. Rev. Lett.* **18** (1967) 9.
- 15) K. Tamala, G. Czjzek, J. Fink and H. Schmidt : *Solid State Commun.* **24** (1977) 857.
- 16) 篠原 猛, 古沢 昭, 林部昭吾, 神山 崇, 金沢正明 : 核理研研究報告 **17** (1984) 285.

Ni過剰 TiNi合金における準安定析出相 $Ti_{11}Ni_{14}$ の構造解析

選研, 核理研*

貝沼亮介・山田和芳*・松本 実

堀 春彦・本間敏夫

§ 1. 序

Ni過剰 TiNi合金を 400~500°Cで時効処理した時に析出する $Ti_{11}Ni_{14}$ は, 形状記憶効果の性質を向上させるばかりか, 自発形状記憶効果にも大きく寄与し, その重要性が広く認められている。この結晶について, 電子顕微鏡を用いた解析は, 最近さかんに行なわれており;¹⁻²⁾ その結晶構造は, 菱面体晶 ($a \approx 6.7 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 113.8^\circ$)であることがわかってきた²⁻⁴⁾。また, $Ti_{11}Ni_{14}$ は, その電子回折像の特徴や, 組織(マトリックス(B2)と完全整合を有する。)の特徴から, マトリックスと非常に近い結晶構造をもつことが考えられ, 著者らは, 一つの原子配列モデルを作った⁵⁾。そのモデルの妥当性を評価するには, 粉末試料を用いた分光器による回折強度の比較が必要である。

以上をふまえ, このモデルの妥当性を調べる目的で, 多結晶用パルス中性子分光器によるパウダー試料の実験を行なった。また, 合わせてX線回折も行なったので, その結果についても報告する。

§ 2. 実験方法

2.1 中性子線回折

中性子分光器としては, 本施設に作製中の多結晶用デバイシェラー型パルス中性子分光器を用いた。本分光器のレイアウトを第1図に示す。本分光器は, 現在製作の途上にあり, 本格的な解析に必要な基礎データ等が少なく, また今後, 調整を必要とする部分も多いので, 本分光器自体についての詳細は, 後に別報として報告する。また, あえて製作途上にある本分光器を使用した理由としては, 本分光器がタイムフォーカス(160°系 6本, 60°系 4本, 30°系 2本のカウンターを使用)と比較的長い³Heカウンター(長さ50cm, 径1インチ)を有効に使用する設計になっているため, 測定強度を短時間でかせぐことが可能なためである。本研究の対象となった $Ti_{11}Ni_{14}$ は, 電子線やX線では強度のごく弱い衛星反射が構造解析の決め手となるため, このような分光器を用いて, パルス信号を十分ためることが不可欠である。

2.2 X線回折

理学電機製のディフラクトメーターを使用した。Cuターゲットで、Niフィルターを使用し、印加電圧30kV、電流は10mAで測定した。

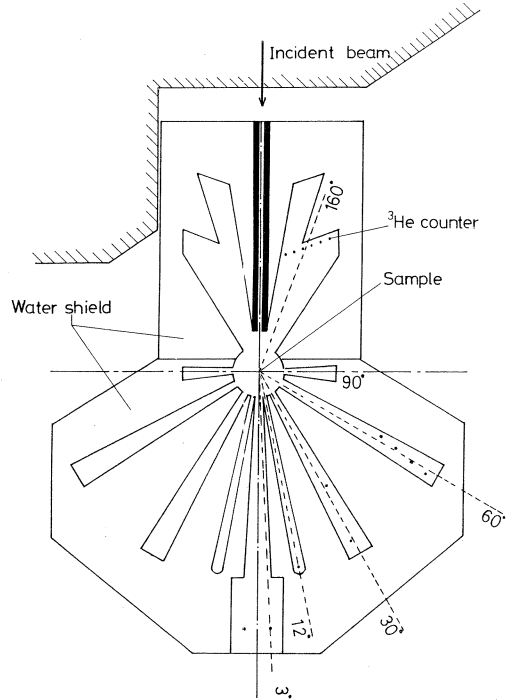
2.3 試料

電解NiとスポンジTiからアーク溶解によって得たTi-54at%Niを用いた。パウダー試料は、内径900mmφ、幅315mmのドラム状パウダー作製装置（東京医科歯科大学製）を使用した。この装置の原理は、ドラム中をアルゴン雰囲気とし、アーク溶解後棒状にした試料を正の電極、モリブデン棒を負の電極として、試料電極を高回転させながらアークをとばす方法であり、100μφ~1000μφのパウダーを得ることができた。これらを、真空封入し、1000℃(4h)の溶体化処理後水中に焼き入れし、その後、真空封入したものを500℃で20hの時効処理を行ないTi₁₁Ni₁₄を析出させた。

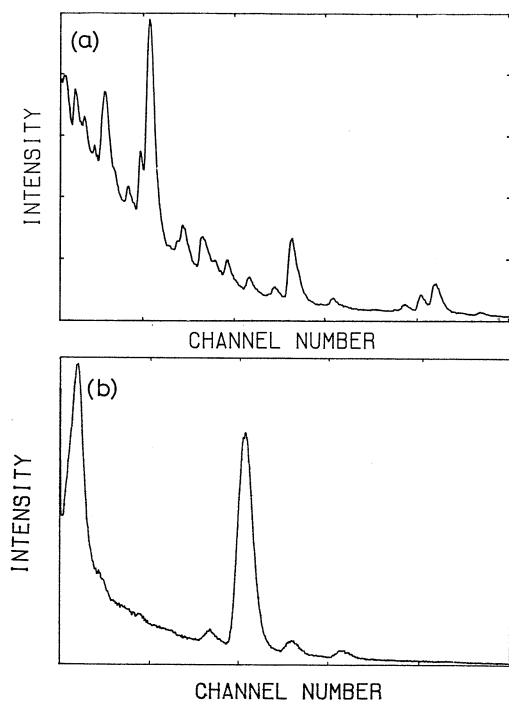
中性子回折は、およそ30gの試料を、内径10mmのAlホルダーに入れ測定した。X線回折は、パウダー試料を樹脂中にうめ込み、軽く研磨した後、化学研磨をして測定を行なった。なお、X線回折は、バルク試料での測定も行なった。

§ 3. 実験結果及び考察

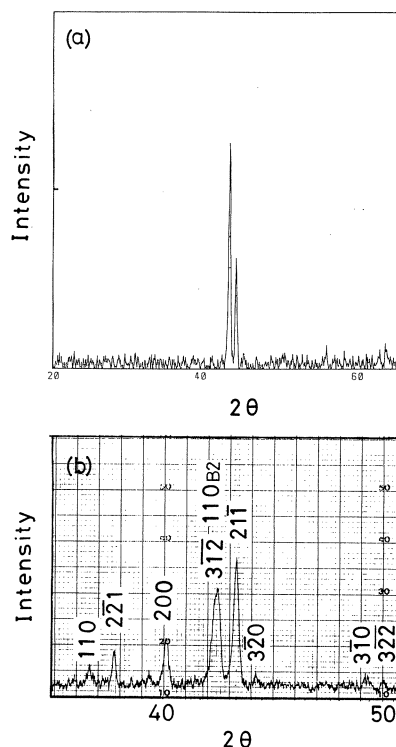
第2図に、60°系、160°系で、3500μsecのdelayをかけた場合の中性子線回折生データを示す。測定時間は、およそ10時間であるが、予想通り、すでに完成している従来の同型の分光器に比べ、単位時間に得られる強度は、飛躍的に向上していることがわかった。この図からも、バックグラウンドのゆらぎが小さく、Ti₁₁Ni₁₄によると考えられる小さいピークが、はっきりと識別できる。



第1図 現在製作中の多結晶用デバイシェラ型パルス中性子分光器の外観。



第2図 (a)散乱角 160° 系 (delay $3500 \mu\text{sec}$, $8 \mu\text{sec}/\text{ch.}$), (b)散乱角 60° 系 (delay $3500 \mu\text{sec}$, $8 \mu\text{sec}/\text{ch.}$) Ti-54 at % Ni の中性子線回折生データ。



第3図 Ti-54 at % Ni (500°C 20 h 時刻材) の X 線回折図形 (a)パウダー (b)バルク)

第3図に、パウダーとバルクによる X 線回折の結果を示す。パウダーによるものでは、マトリックスの $(110)_{B2}$ 反射と $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ の $(21\bar{1})$ 反射しか現れず、 $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ のピーク強度の評価はできなかった。バルク試料では、全体的に測定強度が強く、プリファードオリエンテーションなどの影響のためか、数多くの微小ピークを得ることができた。これらのピーク位置から求めた正確な格子定数は、

$$\begin{cases} a = 6.72 \text{ \AA} \\ \alpha = 113.9^\circ \end{cases}$$

である。実測データとの比較を第1表に示す。

パルス中性子の入射強度の波長依存性や、試料容器の散乱等を補正した後の回折図形を第4図に示す。X 線回折で得た格子定数から、現れるピークの指数付けを行った。

ところで、電子回折等を参考にして立てた $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ の原子配列モデルは、第5図の通りである。このモデルは、 $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ を、B2構造をベースとした特殊な規則配列の結晶であるとしたもので、Ni サイトは、B2同様すべてNiでうまっているが、Ti サイトは、ある特定の原

子位置のみ，規則的にTiがNi原子に置換している構造である。第5図は，見やすくするためNiサイトを無視し，そのTiサイトのみを〔111〕方向から投影した模式図である。この構造では，単位胞中の原子数は14原子で，そのうちNiが8原子，Tiが6原子となっている。その原子位置は，

$$\begin{aligned} \text{Ni: } & (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ & \left(\frac{13}{14}, \frac{3}{14}, \frac{5}{14}\right), \left(\frac{1}{14}, \frac{11}{14}, \frac{9}{14}\right) \\ & \left(\frac{5}{14}, \frac{13}{14}, \frac{3}{14}\right), \left(\frac{9}{14}, \frac{1}{14}, \frac{11}{14}\right) \\ & \left(\frac{3}{14}, \frac{5}{14}, \frac{13}{14}\right), \left(\frac{11}{14}, \frac{9}{14}, \frac{1}{14}\right) \\ \text{Ti: } & \left(\frac{4}{7}, \frac{2}{7}, \frac{1}{7}\right), \left(\frac{5}{7}, \frac{6}{7}, \frac{3}{7}\right) \\ & \left(\frac{1}{7}, \frac{4}{7}, \frac{2}{7}\right), \left(\frac{3}{7}, \frac{5}{7}, \frac{6}{7}\right) \\ & \left(\frac{2}{7}, \frac{1}{7}, \frac{4}{7}\right), \left(\frac{6}{7}, \frac{3}{7}, \frac{5}{7}\right) \end{aligned}$$

となっている。このモデルでは，元素の種類を無視すれば，すこしひずんだb.c.c.構造であり，b.c.c.の座標系との関係は，次の行列式で示される。

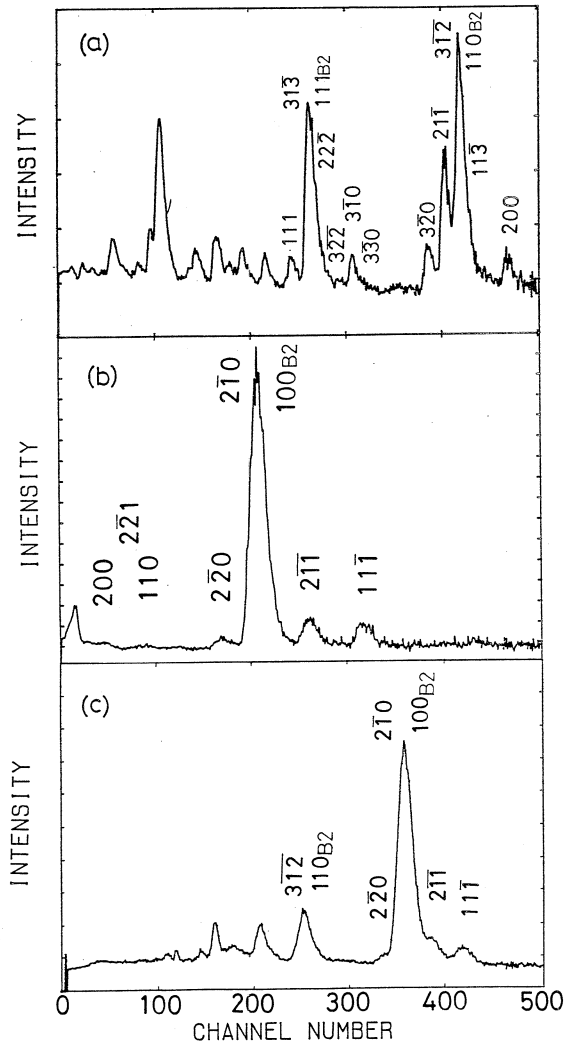
$$\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 & -1 \\ -1 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

ここで， h, k, l はb.c.c.座標による面指数である。以上のモデルから求めた主要面の構造因子及び相対強度と，実測値との比較を第2表に示す。ここでの相対強度 I/I_0 は，

$$I = m \cdot |F|^2 \cdot \lambda^4$$

$$\left(\begin{array}{l} m: \text{多重度因子}, F: \text{構造因子} \\ \lambda: \text{そのピークの格子面間隔} \end{array} \right)$$

によって得た強度 I を最大強度 I_0 で割



第4図 Ti-54at% Ni (500°C 20h時効材)の中
中性子線回折図形 (a) 160°系, delay 3500 μ s,
8 μ s/ch, (b) 60°系, delay 3500 μ s, 8 μ s/
ch, (c) 30°系, delay 0 μ s, 8 μ s/ch.)

第1表 $Ti_{11}Ni_{14}$ のX線回折によって得られた格子面間隔の実測値と計算値との比較。

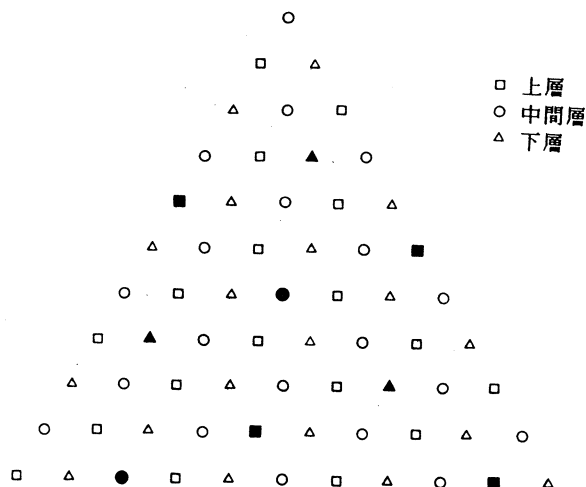
2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
36.60	110	2.455	2.454
37.72	$\bar{2}21$	2.384	2.387
40.10	200	2.249	2.250
43.30	$21\bar{1}$	2.091	2.089
44.20	$3\bar{2}0$	2.049	2.048
49.25	$3\bar{1}0$	1.851	1.850
50.00	$3\bar{2}2$	1.824	1.821
52.00	$2\bar{2}\bar{2}$	1.759	1.758

ることによって得た。なお、温度因子は無視した。ここで、ある特定の角度での測定の場合取りうる構造因子は、3種類の数値となっている。それは、B 2 構造とほぼ等価なベーシックな面からの反射二種と、規則配列を起源としている反射一種から成っている。H, K, L の関係でまとめると第3表のようになる。第2表

から、 $H + 2K + 4L \neq 7n$ の衛星反射の実測ピークの強度は、計算値とほぼ良い一致を示している。しかし、 $H + 2K + 4L = 7n$ の基本的な配列に起因するピークは、ほとんどがマトリックスのピークと重なるため、評価することが難しい。しかし、その中でも、 $(21\bar{1})$ ピークや (111) ピークは、完全に分離していて、計算値ともほど良い一致を示している。

以上、パウダーを用いた中性子分光器の測定結果から、電子回折像から立てた $Ti_{11}Ni_{14}$ の原子配列モデルの妥当性を示すことができた。

なお、今後より詳細な研究を続ける予定である。



第5図 $Ti_{11}Ni_{14}$ の $[111]$ 方向から見た原子配列モデル。図中の印は、B 2 格子のTiサイトをしめす。白抜きは、Ti原子、黒はTi原子と置換したNi原子。B 2 格子のNiサイトは、すべてNiでうまっている。

第2表 $Ti_{11}Ni_{14}$ の本報告モデルより計算された中性子線回折ピーク強度。

hkl	d (Å)	$ F ^2$	I/I_0	$I_{obs}(60^\circ)$	$I_{obs}(160^\circ)$
11 $\bar{1}$	3.515	1.88	5.28	m	
2 $\bar{1}\bar{1}$	3.252	1.88	3.72	m	
2 $\bar{1}0$	2.982	67.57 (1.88)	100.00	*—	
2 $\bar{2}0$	2.816	1.88	2.10	w	
110	2.454	1.88	1.29	v.w	
2 $\bar{2}1$	2.387	1.88	2.21	v.w	
200	2.250	1.88	0.90	v.w	m
11 $\bar{3}$	2.198	1.88	0.78		w
3 $\bar{1}\bar{2}$	2.129	38.44 (1.88)	14.72		*—
21 $\bar{1}$	2.089	38.44 (1.88)	14.13		s
3 $\bar{2}0$	2.048	1.88	1.19		m
3 $\bar{3}0$	1.878	1.88	0.42		w
3 $\bar{1}0$	1.850	1.88	0.81		m
3 $\bar{2}\bar{2}$	1.821	1.88	0.37		w
2 $\bar{2}\bar{2}$	1.758	1.88	0.33		w
31 $\bar{3}$	1.733	67.57 (1.88)	11.21		*—
111	1.690	67.57	3.51		m

(注) *—印は、マトリックスのピークと完全に重なっているピーク。
 $|F|^2$ 項のカッコは、 $h+2 \times k+4 \times l=7 \times n$ を満たさない面の数値。

第3表 $Ti_{11}Ni_{14}$ の任意の面指数に対する構造因子の関係。

$H+2K+4L=7n$	$H+K+L=2m$	$ F ^2=67.57$
	$H+K+L=2m+1$	$ F ^2=38.44$
$H+2K+4L \neq 7n$		$ F ^2=1.88$

n, m は任意の定数, H, K, L は $Ti_{11}Ni_{14}$ の面指数。

参 考 文 献

- 1) 西田 稔, C. M. Wayman, 本間敏夫: Scripta met. **19** (1985) 983.
- 2) 貝沼亮介, 松本 実, 本間敏夫: 日本金属学会, 昭和60年度 秋期大会講演概要 p.108.
- 3) 佐分利敏雄, 稔野宗次, 福田 隆: 日本金属学会, 昭和61年度 春期大会講演口頭発表
- 4) 唯木次男, 中田芳幸, 清水謙一, 大塚和弘: *ibid.* 講演概要 p.221.
- 5) 貝沼亮介, 松本 実, 本間敏夫: *ibid.* p.219.

Ⅲ. 放 射 化 学

水溶性金属ポルフィリン錯体会合系固相に おける反跳化学

筑波大化学系

小川公也・荘司 準・池田長生

§ 1. 序

固相内における原子核変換に伴う反跳原子の挙動は、周囲のマトリックスとの相互作用が関係し、多くの微妙な実験条件等により影響を受け、その解析には実験的および理論的困難を併せ持っており、十分な普遍性をもつ理論は未だ提出されていないと言っても過言ではない。

反跳原子の反応機構を解明するためには、原子が反跳を受けてから最終生成物に至るまでの各プロセスを追って考える必要があるが、その手がかりとなるのは多くの場合湿式化学分離を経て測定された最終生成物の分布のみである。固相金属錯体系における反跳化学では、従来リテンション値がしばしば興味の対象とされ、同位体効果やアニーリング挙動などにもとづいて、その機構や反跳飛程、結晶の格子欠陥などが議論されてきた。しかし、リテンションはほとんど全ての場合、単一のプロセスによって生じるものではなく、通常いくつかのプロセスの寄与の和の結果としてあらわれる。たとえば核変換を受けた原子が、その化学結合を切らずにとどまるプロセスをはじめ、一時的に結合を切るがいわゆるケージ効果などにより、もとの分子の近傍にとどまり再結合するプロセス、結合を切って他の同種分子の原子を置換するプロセス、あるいは分離操作中におこる、反跳現象とは関係のない二次的な化学反応プロセスなどであるが、リテンション値や、あるいは別の反跳生成物の収率から、これらのプロセスの寄与の度合いを評価できる実験系は数少ない。このような観点から反跳生成物を得るべきマトリックスと反跳源を分離したイオンインプランテーションの実験や、混合比を変えた混晶の実験などが行われてきており、後者の例として、Müllerらによるヘキサハロゲノ錯体混晶を用いた一連の実験¹⁻²⁾は、反応機構について多くの知見をもたらした成功例と言えるであろう。本研究で行ったような大環状錯体を用いたものでは、フタロシアニン錯体が挙げられ、混晶も含めて種々の中心金属についての反跳挙動が研究されている。³⁾本研究では、固相金属錯体内での反跳挙動の解明に少しでも寄与するための有効な実験系の開発をめざし、その際ひとつの試料でなるべく多くの情報が得られるような系を工夫した。

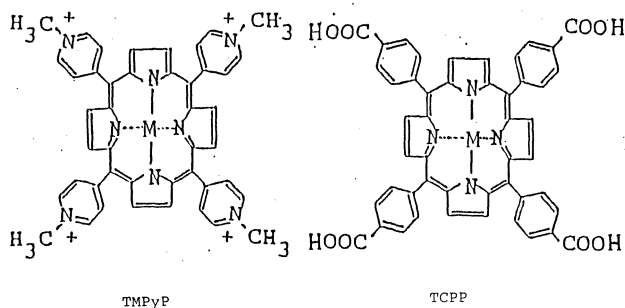
一般に、反跳化学のターゲットとして用いるには大前提として次の二つの条件が必要とされる。すなわち

①反跳効果によって生じた化学種と周囲のマトリックスとの間に化学的交換（同位体交換など）がほとんど起らないこと。

②マトリックスが放射線に対して安定であること。

金属ポルフィリン錯体はこの条件をよく満すものと考えられ、実際テトラフェニルポルフィン（略称TPP）錯体はこれまでもしばしば反跳化学の研究対象となってきた。本研究では、水溶液中でのモル吸光係数の非常に大きな超高感度比色試薬として最近開発が進んでいる⁴⁾ 水性ポルフィリン錯体、その中でも第1図に示す、テトラキス（4-N-メチルピリジル）ポルフィン（略称TMPyP）と、

テトラ（p-カルボキシフェニル）ポルフィン（略称TCPP）の銅および亜鉛錯体を取りあげた。前者は4価の陽イオン錯体、後者は4価の陰イオン錯体であることに着目し、これらを1:1にイオン結合させ、第2図に示したような新物質である



第1図 Structural formulas for water-soluble metalloporphyrins.

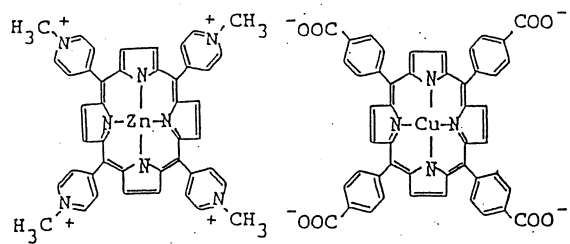
銅錯体と亜鉛錯体を組み合わせた4種類の試料を沈殿物として得た。これらを反跳化学のターゲットとすることにより以下のことが期待された。

①反跳原子のリテンション成分だけでなく、反跳した銅、亜鉛の原子が相手側の錯体の中心金属を置換する反応も同時に観察できる。

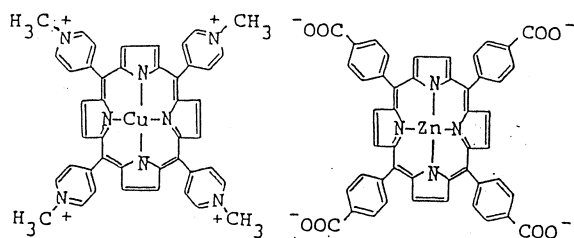
②(n, r)反応では亜鉛の、光核反応では銅、亜鉛双方の同位体効果が、リテンション成分と置換成分で同時に観察・検討できる。

③同一試料内の2種の錯体成分の分散状態の微視的均一性は混晶に優る。

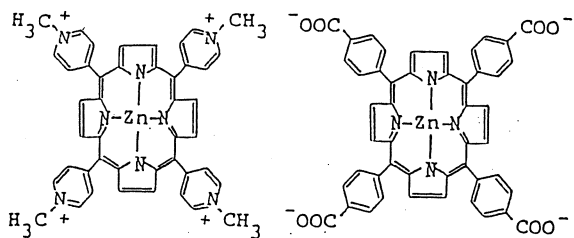
本研究では上記4種の試料（内2種は特に解析の際の基準となるデータをとるため、会合両錯体イオンの中心金属を全て銅、あるいは亜鉛にそろえている）を調製して、これらを制動放射線照射および熱中性子照射に供したのち、イオン交換法を主とした湿式化学分離を行って、各試料をTMPyP錯体とTCPP錯体のフラクションに分け、中心金属の核反応によって生成した放射性核種が、それぞれの錯体の中心金属として見出される割合（錯体収率）を放射能測定によって求めた。また得られた結果より、反跳銅、亜鉛原子の挙動につき、配位子、核種、核反応の差異がもたらした効果にもとづき考察を試みた。



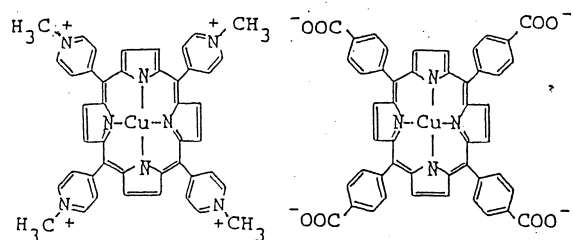
[Zn(TMPyP)] [Cu(TCPP)]



[Cu(TMPyP)] [Zn(TCPP)]



[Zn(TMPyP)] [Zn(TCPP)]



[Cu(TMPyP)] [Cu(TCPP)]

第2図 Structural formulas of samples.

§ 2. 実 験

2.1 試料の調製

無金属 TMPyP は同仁化学研究所製の TMPyP パラトルエンスルホン酸塩, また無金属 TCPP は, 東京化成製の TCPP を購入し, そのまま使用した。主に文献の方法に従い, これらに中心金属を導入した。

Cu TMPyP⁵⁾ : 無金属 TMPyP と小過剰の特級過塩素酸銅を水中で 1 時間以上還流し, 過剰の過塩素酸ナトリウムを加えて, 褐色の Cu TMPyP の過塩素酸塩を沈殿させた。沈殿を濾過し, 希過塩素酸で洗滌し, 減圧乾燥した。

Cu TCPP⁵⁾ : 無金属 TCPP と過剰の特級塩化銅を, DMF 中で約 30 分還流した。溶液はそのまま濃縮し, 溶媒量を減らしたのち, アセトンを加えて Cu TCPP を沈殿させた。濾取後アセトンで沈殿を洗滌し乾燥させた。

Zn TMPyP⁵⁾ : 文献では配位子合成の段階から亜鉛を導入しているが, ここでは他と同様に無金属 TMPyP を用いて合成した。すなわち, 過剰量の特級酢酸亜鉛と無金属 TMPyP を水中で約 1 日還流した。吸収スペクトルから中心金属の導入を確認し, 過剰量の過塩素酸ナトリウム水溶液を加えて亜鉛錯体を沈殿させた。沈殿を濾別し, 希過塩素酸ナトリウム溶液, エタノールで洗滌し乾燥させた。

Zn TCPP⁵⁾ : 無金属 TCPP と過剰の特級塩化亜鉛を, DMF 中で約 2 時間還流した。溶液を濃縮して乾固近くまで液量を減らしたのち, 水を加えて Zn TCPP の沈殿を析出させた。濾取後水洗し, 凍結乾燥した。

[Zn (TMPyP)] [Cu (TCPP)],

[Cu (TMPyP)] [Zn (TCPP)],

[Zn (TMPyP)] [Zn (TCPP)],

および [Cu (TMPyP)] [Cu (TCPP)] ;

上記の方法で合成した Cu TMPyP および Zn TMPyP はいずれも過塩素酸塩なので, C1 形陰イオン交換樹脂を用いて塩化物に変えたのち, さらに OH 形陰イオン交換樹脂のカラムに通してそれぞれの水酸化物の水溶液とした。また Cu TCPP および Zn TCPP は, 1 M アンモニア水に溶解し, 完全な溶液にした。次に目的の試料に対応する TMPyP 錯体と TCPP 錯体の溶液を, 含まれる錯体の量が等モルになるようにして混合し, よく攪拌した。数時間以上そのまま放置したのち, それぞれの混合溶液から目的とするそれぞれの組合せの試料の沈殿を得た。沈殿は遠心分離により集め, いずれも 1 M アンモニア水および水でよく洗滌したのち, 凍結乾

燥法によって乾燥した。

それぞれの試料は、制動放射線照射においてはアルミホイルに包み、熱中性子照射においてはポリエチレン管に熔封して照射試料とした。照射に供した量はいずれの場合も約 50 mg であった。

2.2 照 射

2.2.1 制動放射線照射

制動放射線照射は、東北大学原子核理学研究施設の 300 MeV 電子ライナックを利用して行った。照射条件は、最大 γ 線エネルギー 50 MeV, 平均電流 $\sim 150 \mu\text{A}$, パルス幅 $3 \mu\text{sec}$, 繰り返し数 300 pps で、白金コンバーターを使用し、未転換電子はスweepマグネットにより除去した。照射の際、試料は、低温照射装置⁶⁾を用いて、液体窒素デューワーに導かれて冷却された窒素気流を吹きつけることによって、 -130°C 程度まで冷却された状態を保った。

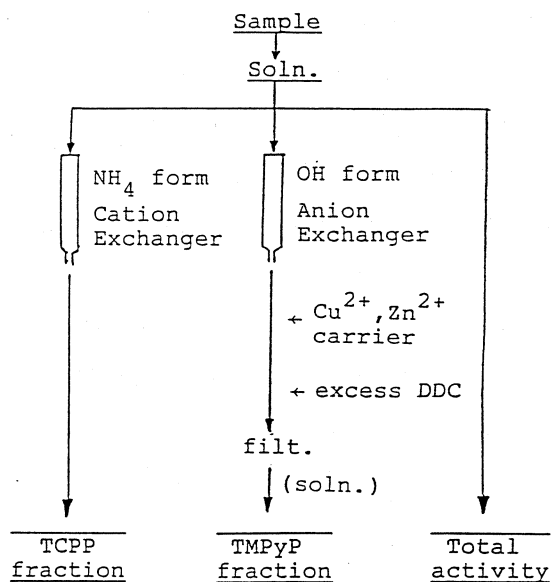
2.2.2 熱中性子照射

熱中性子照射は、立教大学原子力研究所の TRIGA MARK II 炉 回転試料棚で約 2 時間行った。熱中性子束は $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, γ 線線量率は $1.4 \times 10^6 \text{ R/hr}$ である。試料は照射中ドライアイスで冷却を続けた。

2.3 化学分離

照射された試料はいずれの場合も熱アニーリングを防ぐため、化学分離の直前までドライアイスで冷却を続けた。各試料はいずれも同じ方法で TMPyP 錯体と TCPP 錯体のフラクションに分離された。その手順の概略を第 3 図に示す。

開封した試料を約 20 ml の担体を含む水冷した溶媒に完全に溶解した。溶媒としては、 $3\text{MNH}_4\text{Cl}$ 水溶液 — 1 M アンモニア水 — エタノールの 1 : 1 : 2 の混合物を用いた。担体は、約 0.5 mmol/l の塩化銅および塩化亜鉛のほかに、反跳生成物としてマトリックス中に存在しない錯体が期待される場合には、それに対応する錯体約



第 3 図 Chemical separation scheme.

0.1 mmol/l を担体として加えた。たとえば [Cu(TMPyP)] [Zn(TCPP)] の照射物を溶かす溶媒には、あらかじめ担体として [Zn(TMPyP)] [Cu(TCPP)] を加えた。試料溶液の内、まず 5 ml を正確にとり、未分離の試料の放射能測定用容器にうつした。次に別の 5 ml を正確にはかりとり、NH₄ 形にしてある陽イオン交換樹脂(ダイヤイオン SK # 1) のカラムに静かに注いだ。このカラムから 1 M アンモニア水で TCPP 錯体イオンを溶離し、放射能測定用の容器に移した。次に、また別の 5 ml を試料溶液からはかりとり、OH 形の陰イオン交換樹脂(MCI GEL CA 08 P) のカラムにかけ、水で TMPyP 錯体イオンと遊離金属イオンを溶離した。この場合は TCPP 錯体イオンだけがカラムに残る。溶離液に新たに、それぞれ約 1 mg の塩化銅および塩化亜鉛を沈殿用担体として含む 1 M アンモニア水を加えたのち、過剰量に相当する(約 110 mg の金属塩に対応)ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液約 2 ml を加え、遊離の金属イオンを DDC 錯塩として沈殿させた。30分ほど放置して沈殿を熟成させたのち、溶液をガラスフィルター濾紙を用いて濾過し、濾液を TMPyP 錯体フラクションとして測定用容器に移した。こうして得られた 3 つの測定試料は、ジオメトリーをそろえるため一定容に希釈され、放射能測定用試料とされた。なお、この分離に用いたイオン交換樹脂の量は、いずれも約 20 ml であった。

2.4 放射能測定

制動放射線照射の際は第 1 表、熱中性子照射の際は第 2 表に示す核反応で、それぞれ放射性核種が生成する。これらの放射能の測定は、Ge(Li)半導体検出器とマルチチャンネル波高分析器を用いた γ 線スペクトロメトリーによって行った。⁶⁴Cu, ⁶⁷Cu の放射能は、それぞれ 1346 keV, 185 keV の光電ピークを用いて解析し、⁶²Zn, ⁶⁵Zn, ^{69m}Zn の放射能は、それぞれ 597 keV, 1116 keV, 439 keV のピークにより解析した。測定は放射能の強度に応じて、数千秒~数万秒行った。また同一照射試料から出る 3 つの測定試料は、同一の測定系で測定した。

2.5 データ解析

前節で述べたそれぞれの核種の光電ピークの面積を積算法により算出し、各試料毎に一定の

第 1 表 Nuclear reactions in bremsstrahlung irradiation.

⁶⁵ Cu(γ , n)	⁶⁴ Cu	(12.7 h)
⁷⁰ Zn(γ , n)	^{69m} Zn	(13.8 h)
⁶⁶ Zn(γ , n)	⁶⁵ Zn	(244 d)
⁶⁸ Zn(γ , n)	⁶⁷ Cu	(62.0 h)
⁶⁴ Zn(γ , n)	⁶² Zn	(9.13 h)

第 2 表 Nuclear reactions in thermal neutron irradiation.

⁶³ Cu(n, γ)	⁶⁴ Cu	(12.7 h)
⁶⁴ Zn(n, γ)	⁶⁵ Zn	(244 d)
⁶⁸ Zn(n, γ)	^{69m} Zn	(13.8 h)

基準時刻に補正した放射能値を計算して、各フラクション毎の錯体収率を次式により求めた。

$$\text{錯体収率 (\%)} = \frac{\text{各フラクションにおける放射能}}{\text{未分離の測定試料における放射能}} \times 100$$

§ 3. 結 果

第3～4表に得られた結果を示す。第3表は制動放射線照射、第4表は熱中性子照射実験に

第3表 Complex yields.

Sample	[Zn(TMPyP)]	[Cu(TCPP)]	[Cu(TMPyP)]	[Zn(TCPP)]
Fraction	TMPyP	TCPP	TMPyP	TCPP
Yield ⁶⁴ Cu	9 ± 1	2.8 ± 0.6	2.8 ± 0.4	21 ± 2
⁶⁷ Cu	9.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	2.5 ± 0.1	22.1 ± 0.3
⁶² Zn	2.3 ± 0.4	3.8 ± 0.3	3.3 ± 0.4	4.6 ± 0.5
⁶⁵ Zn	2.2 ± 0.4	3.6 ± 0.5	4 ± 1	4.0 ± 0.7
^{69m} Zn	1.5 ± 0.8	3.9 ± 0.6	4.4 ± 0.8	2 ± 2

Sample	[Zn(TMPyP)]	[Zn(TCPP)]	[Cu(TMPyP)]	[Cu(TCPP)]
Fraction	TMPyP	TCPP	TMPyP	TCPP
Yield ⁶⁴ Cu	—	—	2.3 ± 0.4	2.3 ± 0.4
⁶⁷ Cu	5.5 ± 0.2	19.0 ± 0.3	—	—
⁶² Zn	2 ± 1	5 ± 1	—	—
⁶⁵ Zn	3 ± 1	4 ± 1	—	—
^{69m} Zn	3 ± 1	5 ± 1	—	—

Irradiation : Bremsstrahlung (Tohoku Univ. Electron LINAC)

第4表 Complex yields.

Sample	[Zn(TMPyP)]	[Cu(TCPP)]	[Cu(TMPyP)]	[Zn(TCPP)]
Fraction	TMPyP	TCPP	TMPyP	TCPP
Yield ⁶⁴ Cu	9.1 ± 0.2	3.6 ± 0.2	2.4 ± 0.2	19.7 ± 0.5
⁶⁵ Zn	2.4 ± 0.1	3.6 ± 0.1	3.3 ± 0.2	2.7 ± 0.3
^{69m} Zn	6.8 ± 0.2	3.6 ± 0.2	3.1 ± 0.2	6.9 ± 0.4

Sample	[Zn(TMPyP)]	[Zn(TCPP)]	[Cu(TMPyP)]	[Cu(TCPP)]
Fraction	TMPyP	TCPP	TMPyP	TCPP
Yield ⁶⁴ Cu	—	—	2.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1
⁶⁵ Zn	2.4 ± 0.2	2.3 ± 0.2	—	—
^{69m} Zn	4.2 ± 0.1	4.5 ± 0.1	—	—

Irradiation : Thermal neutron (Rikkyo Univ. TRIGA MARK II)

より得られた結果であり、数値はいずれも各フラクションにおける各核種の錯体収率である。また表示した誤差は、計数誤差に由来するもののみを考慮したものである。以下にその大要を述べる。

3.1 制動放射線照射（第3表）

試料を構成する両種の錯体の間で中心金属の異なる試料， $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Cu}(\text{TCPP})]$ と， $[\text{Cu}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ については， ^{64}Cu および ^{67}Cu の錯体収率が，もともと銅が中心金属でなかった側，すなわち亜鉛錯体であった側のフラクションにおいて，そうでない側よりも高いと言う点特徴的である。亜鉛の各核種については，ひとつのフラクション内での同位体効果はほとんどないと言ってよく，また，どのフラクションでも2～4%と比較的似通った値を示している。 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系では， ^{67}Cu の収率がTCPP錯体フラクションに片寄って多く，亜鉛の各核種も，ややTCPP側の収率が高いようである。一方 $[\text{Cu}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Cu}(\text{TCPP})]$ 系における ^{64}Cu の収率は，両方のフラクションに均等に分布した。

3.2 熱中性子照射（第4表）

^{64}Cu の錯体収率に関しては，いずれの試料においても，制動放射線照射の場合とはほぼ同様の傾向を示した。すなわち，試料成分の両種錯体の中心金属が異なる系では， ^{64}Cu が亜鉛錯体の中心金属を置換する割合が高いが，両方が銅錯体の場合の収率は均等である。 ^{65}Zn と $^{69\text{m}}\text{Zn}$ については，制動放射線照射の場合とは異なり，いずれの試料でも，もともと亜鉛錯体であった側の錯体フラクションでは，一様に $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の錯体収率（リテンション）が ^{65}Zn の収率よりも高いという同位体効果が見られるが，もともと銅錯体であった側のフラクションにはそれが見られず，いずれも3%台の値である。

§ 4. 考 察

4.1 配位子の差異による錯体収率の差

制動放射線照射，熱中性子照射のいずれにおいても，配位子による錯体収率の差は，銅の核種について顕著にあらわれている。 ^{64}Cu の錯体収率についてみれば， $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Cu}(\text{TCPP})]$ 錯体系においてはTMPyP錯体フラクションの方が高く， $[\text{Cu}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 錯体系ではTCPP錯体フラクションの方が高い。特に後者の，約20%という著しい高さは特徴的である。従来，この種の反跳化学の研究では，リテンション値などの解釈に際して，その根拠を反跳生成物の化学的安定性に求める場合が多いが，生成物の安定性だけで

錯体収率が決定されるならば、TMPyP および TCPP 錯体の 2 つのフラクションについて、上記 2 種の試料の ^{64}Cu の錯体収率を較べた場合、その大小関係は等しくならなければならない、それは Cu TMPyP 錯体と Cu TCPP 錯体の安定度の大小関係に対応するはずである。ところが実際は試料によって錯体収率の大小関係は逆転しており、反跳生成物の安定性だけではこの傾向を説明することはできない。この場合は、亜鉛錯体の中心金属原子が、反跳した銅原子によって置換されやすいために、これらのフラクションでの ^{64}Cu の錯体収率が高いと考えるのが妥当であろう。換言すれば、置換される側の化学的性質も問題となることになる。また、これらと反対側のフラクション、すなわち $[\text{Zn}(\text{TMPyP})][\text{Cu}(\text{TCPP})]$ における TCPP 錯体フラクションおよび $[\text{Cu}(\text{TMPyP})][\text{Zn}(\text{TCPP})]$ における TMPyP 錯体フラクションでの錯体収率の値は、もともと銅錯体であった側であるにもかかわらず、2~3%台の低い値を示している。このことは、反跳した銅原子はほとんどが配位子との結合を切るとび出してしまい、結合を切らずに残っている割合（いわゆるプライマリーリテンション）は非常に小さく、さらに、銅錯体の中心金属を、銅の反跳原子が置換する確率も小さいことを意味している。核反応の種類に依らず、両方が銅錯体である $[\text{Cu}(\text{TMPyP})][\text{Cu}(\text{TCPP})]$ での ^{64}Cu の錯体収率が、どちらのフラクションにおいても低いという事実がこのことを支持している。

安定度の観点から言えば、一般に金属ポルフィリン錯体は、その安定度を定量的に示すのが困難であるが、Falk と Phillips⁷⁾ は、種々の中心金属をもつポルフィリン錯体に対し、酸を作用させた時の中心金属の脱離を指標としてその安定度を規定している。その考えに従えば、TMPyP 錯体でも TCPP 錯体でも、銅錯体の方が亜鉛錯体よりも安定であり、この結果と矛盾はしないが、このように規定した安定度が、そのまま反跳挙動に対応するかどうかについては疑問が残るところである。

ところで、さきほどの ^{64}Cu の高い 2 つの錯体収率同志を較べた場合、 $[\text{Cu}(\text{TMPyP})][\text{Zn}(\text{TCPP})]$ の TCPP 錯体フラクションについての収率（約 20%）の方が、 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})][\text{Cu}(\text{TCPP})]$ の TMPyP 錯体フラクションでの収率（約 9%）よりかなり高いという点についても、置換される錯体および生成する錯体の安定度と関係があるかもしれないが、これらの系においては、中心金属を銅あるいは亜鉛に統一した場合、TMPyP 錯体と TCPP 錯体の間で安定性にそれほど差があるとは考えられず、現在のところ安定度の観点からこの錯体収率の差を論ずるのは困難である。

反跳した亜鉛原子の挙動については、配位子が異なってもそれ程違う傾向は示していない。熱中性子照射における $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の値に差がみられるのは、本質的に配位子の違いによるものでは

なく、反跳エネルギーの差によるものと考えられるので、そのことは次節で考察する。

4.2 核種の差異による錯体収率の差

同じフラクション内での、核種の差異による錯体収率の違いについて考察する。

制動放射線照射の結果(第3表)についてみると、ひとつのフラクション内での錯体収率は、それぞれの核種の元素毎にまとまった値を示しており(制動放射線照射では生成放射能が少ないため、計数誤差が大きく、やや違うように見える値も含まれているが、これらはほとんど同じ値と見るのが妥当である)同位体効果は見られない。ここで ^{64}Cu と ^{67}Cu について考えると、 ^{64}Cu は $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)$ ^{64}Cu の反応で銅から生成する核種であるのに対し、 ^{67}Cu は、 $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)$ ^{67}Cu の反応によって亜鉛から生成する核種であるという点が注目される。すなわち、試料を構成している両錯体の中心金属が異なる2つの系においては、反跳原子がもともと結合していた錯体の配位子の種類が、 ^{64}Cu と ^{67}Cu とでは異なるのであり、それにもかかわらず錯体収率が1つのフラクション内で変わらないという事実は、次のことを示唆している。

- (i) 光核反応では、反跳した銅原子はそのほとんどが、配位子との化学結合を切ってとび出す。
- (ii) 錯体収率のほとんどの部分は、一度とび出した反跳原子が、別の場所にある錯体の中心金属を置換して得られる収率である。
- (iii) 一度とび出した反跳原子は、同じ銅であるならば、その核種を問わず、またその履歴にも依存せず、置換される側の錯体によってほぼ決った確率で、反跳置換反応を起す。

(i), (ii)については、もしそうでなければ ^{64}Cu と ^{67}Cu に同位体効果があらわれるはずであり、また光核反応では反跳エネルギーが keV のオーダーであり、化学結合のエネルギーに較べてはるかに大きいということからも予想できることである。(iii)の置換反応の確率に関しては、 $[\text{Cu}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Cu}(\text{TCPP})]$ 系における TMPyP 錯体フラクションと TCPP 錯体フラクションの ^{64}Cu の収率(ともに2.3%)が、それぞれ $[\text{Cu}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系での TMPyP 錯体フラクションの収率(2.8%)と、 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Cu}(\text{TCPP})]$ 系での TCPP 錯体フラクションの収率(2.8%)にはほぼ対応しているという点や、 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系と $[\text{Cu}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系における TCPP 錯体フラクションの ^{67}Cu の収率(それぞれ19.0%, 22.1%)が対応しているという点から支持される。 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系の TMPyP 錯体フラクションでの ^{67}Cu の収率が対応すべき $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Cu}(\text{TCPP})]$ 系の TMPyP 錯体フラクションでの ^{64}Cu , ^{67}Cu の収率に較べてやや低い値になっているが、これは反対側のフラクションの収率が高いために減少したものと考えられる。

亜鉛の3種の核種については、誤差の大きい値もあるため、はっきりとは言い切れないが、 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Cu}(\text{TCPP})]$ 系と、 $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系におけるTMPyP錯体フラクションの各亜鉛核種の収率(2~3%)が対応していることや、 $[\text{Cu}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系と $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系におけるTCPP錯体フラクションの各亜鉛核種の収率(4~5%)が対応していることより、事情は銅の場合とほとんど同じであると考えてよいであろう。

次に熱中性子照射の場合(第4表)について考察する。銅については半減期の関係で取扱える核種が1種類しか生成しないので比較ができない。亜鉛については ^{65}Zn と $^{69\text{m}}\text{Zn}$ が生成するが、光核反応の場合と異なり、いずれの試料においても、もともと亜鉛錯体であった錯体のフラクションにおいて、いずれも $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の収率が高く、同位体効果を示しているが、もともと銅錯体であった側のフラクションでは同位体効果がみられない。これより次のことが推論される。

- (iv) (n, γ) 反応では、反跳エネルギーが小さいため、 $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の一部は、反跳の際にも化学結合を切らずにもとの錯体にとどまるか、あるいは切れても直ちに再結合して、元の分子を再生する。
- (v) 一度結合を切った反跳原子が中心金属置換反応を起す確率は、反跳エネルギーに差があってもそれ程変らない。

(iv)については、これまでフタロシアン錯体⁸⁾や、テトラフェニルポルフィン(TPP)錯体⁹⁾について、同様の同位体効果が報告されており、反跳エネルギーの差による効果であるということが定説となっている。今回の傾向もそれと矛盾しない。ちなみに、 $^{69\text{m}}\text{Zn}$ および ^{65}Zn の最大反跳エネルギーはそれぞれ190 eV, 480 eVである⁸⁾。 ^{65}Zn では、反跳原子がもとの分子内にとどまる割合は、 $^{69\text{m}}\text{Zn}$ に較べてかなり少なくなると考えられる。なお $[\text{Zn}(\text{TMPyP})]$ $[\text{Zn}(\text{TCPP})]$ 系においては、両方のフラクションに同位体効果がみられるが、 $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の錯体収率は、他の試料の同位体効果を示しているフラクションでの $^{69\text{m}}\text{Zn}$ の収率よりも低い値となっている。この違いは、系全体の亜鉛原子数と、亜鉛錯体数の比にもとづくものと考えられる。(v)のことより、一般に言われているように、この系においても反跳原子による中心金属置換反応は、原子のもつ高い反跳エネルギーが衝突等による緩和過程を経て、かなり低いエネルギー領域まで下ってから起るものであることが推論される。

4.3 核反応の違いによる錯体収率の差

制動放射線照射(第3表)と、熱中性子照射(第4表)の結果を比較する。光核反応と熱中

中性子捕獲反応による反跳エネルギーは、それぞれ数十 keV と数百 eV であり、大きな差があるにもかかわらず、同じ核種あるいは同じ元素に属する核種間の錯体収率を比較すると、先に述べた熱中性子照射における ^{69m}Zn 以外では、ほとんど似たような値をとっていることがわかる。このことより前節の最後に述べた議論が再確認され、反跳エネルギーのかなり高い場合も特に大きな変化はないことがわかる。すなわち、反跳原子の最終的な運命が決定されるのは、反跳エネルギーが通常の化学反応に近いエネルギーレベルまで緩和された段階においてであると考えられる。

4.4 ま と め

この節では、これまでの議論で明らかになってきた、本研究でとりあげた系における反跳原子の挙動の全体像を整理してみるが、その前に、これまでの、あるいはこれからの議論に際して、かなり大胆な仮定が導入されていることをことわっておかねばならない。それは、今回用いた 4 種類の試料のあいだに、反跳挙動に重大な影響を与えるような条件の差、たとえば結晶形などの違いが存在しないという仮定である。

結晶形は固相中での反跳挙動に大きく影響し、代表的な例としては、多形結晶を示すフタロシアニン錯体¹⁰⁾が挙げられ、核変換に伴う中心金属のリテンション値は、 α 形、 β 形などの結晶形ごとに異なる値を示す。フタロシアニン錯体のような結晶形が明確に規定されている物質に対しては、それをもとにした議論が有効であるが、本研究で用いた試料は今回はじめて調製した新物質であるため、結晶状態についての情報は皆無に等しい。試みた粉末 X 線回折の結果からは、おそらくいずれもアモルファス様の物質と思われるが、ここにはそれに関する議論を行うに足るデータがない。また、湿式化学分離に伴う化学的二次効果が結果に影響している可能性が大きいことにも注意しておく必要があるが、議論を進めるためにここでは一応考えないでおく。

以上の大胆な仮定をした上で全体の総括を行う。今回取扱った 4 つの系において、錯体の中心金属として見出された放射性核種は、第 5 表に示すような、反跳原子による 14 種類の素反応のいずれかを経てきたものと考えられる。それぞれの素反応を、右の括弧内に示す記号で呼ぶことにする。PR 1 ~ PR 4 は、反跳原子が配位子との結合を切らないでもとの錯体にとどまるか、または切れても直ちに再結合してもとの分子を再生するもので、ここではこれらを一括してプライマリーリテンションと呼ぶ。RR 1 ~ RR 4 は、反跳原子が自分と同じ元素の中心金属を置換して、結果的にリテンションとなる、リアクション・リテンションであり、S 1 ~ S 4 は、自身と異なる元素の中心金属を置換する反跳置換反応である。SS 1 ~ SS 2 は、光

第5表 Possible recoil reactions which compose complex Yields.

Reaction Type	Elementary Reaction Process	Abbrev. Symbol
(1) Primary Retention	CuTMPyP Cu* TMPyP	{ PR 1 }
	CuTCPP Cu* TCPP	{ PR 2 }
	ZnTMPyP Zn* TMPyP	{ PR 3 }
	ZnTCPP Zn* TCPP	{ PR 4 }
(2) Reaction Retention	Cu* for Cu in CuTMPyP	{ RR 1 }
	Cu* for Cu in CuTCPP	{ RR 2 }
	Zn* for Zn in ZnTMPyP	{ RR 3 }
	Zn* for Zn in ZnTCPP	{ RR 4 }
(3) Substitution	Cu* for Zn in ZnTMPyP	{ S 1 }
	Cu* for Zn in ZnTCPP	{ S 2 }
	Zn* for Cu in CuTMPyP	{ S 3 }
	Zn* for Cu in CuTCPP	{ S 4 }
(4) Self Substitution	ZnTMPyP Cu* TMPyP	{ SS 1 }
	ZnTCPP Cu* TCPP	{ SS 2 }

第6表 Recoil reactions correspond to each yield.

Sample	[Zn(TMPyP)]	[Cu(TCPP)]	[Cu(TMPyP)]	[Zn(TCPP)]
Fraction	TMPyP	TCPP	TMPyP	TCPP
⁶⁴ Cu	S 1	PR 2+RR 2	PR 1+RR 1	S 2
⁶⁷ Cu	S 1+SS 1	RR 2	RR 1	S 2+SS 2
⁶² Zn, ⁶⁵ Zn, ^{69m} Zn	PR 3+RR 3	S 4	S 3	PR 4+RR 4

Sample	[Zn(TMPyP)]	[Zn(TCPP)]	[Cu(TMPyP)]	[Cu(TCPP)]
Fraction	TMPyP	TCPP	TMPyP	TCPP
⁶⁴ Cu	—	—	PR 1+RR 1	PR 2+RR 2
⁶⁷ Cu	S 1+SS 1	S 2+SS 2	—	—
⁶² Zn, ⁶⁵ Zn, ^{69m} Zn	PR 3+RR 3	PR 4+RR 4	—	—

核反応の場合にのみ起り得るもので、(r, p) 反応により亜鉛から銅に変わった中心金属が、もとの分子内にとどまっているものである。今回得られたそれぞれの錯体収率は、これらの素反応のうちの1つあるいは2つの寄与の和としてあらわすことができる。各試料についてその対応を第6表に示す。

さて、これら素反応の反応確率を正確に計算することができれば、反跳原子の挙動に対して定量的な検討を行う糸口となることが期待される。今回は残念ながらそこまでには至らず、定性的解釈の域を出ることができないが、その方法論を考察してみることは有用であろう。

まず、S反応については、S反応だけが寄与している錯体収率があるからそれをそのまま反応確率として用いればよい。ただし、反対側のフラクションにおけるPR反応の寄与が大きい場合は、それに応じて補正をしなければならないであろう。

次に、PR反応とRR反応について考える。これらは、いわゆるリテンション成分には必ず同時に寄与しているので、この2つの寄与を分離して表したい。それには、先程の大胆な仮定の上に立ち、構成要素の両錯体の中心金属が異なる試料と、それが同じ試料を比較することによってその手がかりを得ることができる。たとえば、4.2節でふれたように、(n, r) 反応においてはPR反応の寄与が多い^{69m}Znの錯体収率は、一例として[Cu(TMPyP)][Zn(TCPP)]系のTCPP錯体フラクションで6.9%であったものが、[Zn(TMPyP)][Zn(TCPP)]系のTCPP錯体フラクションでは4.5%に減少する。このことは次のように考えることができる。PR反応は反応が自分自身の内で完結するので、その反応確率は問題にしている錯体、すなわちこの場合だと反跳を受けたZnTCPPの分子数に対する割合としてあらわすべきだが、RR反応では、その反応確率は、一度配位子からとび出して遊離した反跳原子の数に対する割合として表すべきである。なぜならば、反跳した原子数に較べて、置換される側の錯体は、その周囲に十分多く存在すると考えられるからである(反跳飛程が比較的大きいことを仮定している)。錯体収率は、生成した放射性のある核種の総数に対する、錯体中心となった数の割合として計算されているので、錯体の数に対して亜鉛原子が2倍ある、[Zn(TMPyP)][Zn(TCPP)]については、みかけ上あらわれるPR反応の寄与は、実際のPR反応の確率の半分であるということになる。RR反応の確率は、どちらの場合でもそのまま錯体収率にあらわれる。またPR反応をする分の反跳原子はRR反応を起すことはできず、さらに反対側のフラクションの錯体を置換してしまった原子もRR反応には加われないものと仮定すると、次式が導かれる。

$$YD(\%) = PR + \frac{100 - YOD - PR}{100} \cdot RR \quad (1)$$

$$YS(\%) = \frac{1}{2} PR + \frac{100 - YOS - \frac{1}{2} PR}{100} \cdot RR \quad (2)$$

ただし、YD、YSは、それぞれ会合した両錯体の中心金属が異なる試料と、同じ試料における錯体収率。YOD、YOSは、それぞれYD、YSと反対側のフラクションにおける錯体収率。PRは、問題にしている核種を生じた錯体数に対するPR反応の確率。RRは反跳してとび出し、遊離したその核種数に対するRR反応の確率。

(1)、(2)式よりRRを消去すると

$$\frac{100(YD - PR)}{100 - YOD - PR} = \frac{100(YS - \frac{1}{2}PR)}{100 - YOS - \frac{1}{2}PR} \quad (3)$$

これをPRについて解くと

$$PR = \frac{100YS - YS \cdot YOD - 100YD + YD \cdot YOS}{YS - \frac{1}{2}YD + YOS - \frac{1}{2}YOD - 50} \quad (4)$$

が得られ、PRが計算によって求められる。試みに、先程の[Cu(TMPyP)][Zn(TCPP)]系のTCPP錯体フラクションの^{69m}Znの錯体収率6.9%と[Zn(TMPyP)][Zn(TCPP)]系のTCPP錯体フラクションの^{69m}Znの収率4.5%を用いて、PR4反応とRR4反応の確率を計算してみると

$$PR4 = 4.9\%$$

$$RR4 = 2.2\%$$

という結果が得られる。

またS反応とSS反応の分離も、上と同様に考えれば、理論上は計算が可能である。しかし、この計算は誤差を敏感に拾うため、計数誤差が大きい場合や、本研究のように実験誤差を含めると2~3%程度またはそれ以上の変動が予想される場合に、この方法を用いることは非常に危険である。

しかしあえてこの危険を冒し、この方法を含め、これまでの議論に基づいて総合的に推定した各素反応の反応確率を第7表に示しておく。繰り返すようであるが、これは今回の実験結果に対しての推定に過ぎず、照射条件や試料の状態など、微妙な実験条件によりかなり変動する

第7表 Estimated recoil reaction probabilities (%).

Irrad.	Thermal n (TRIGA)			Bremsstrahlung (LINAC)		
	⁶⁴ Cu	⁶⁵ Zn	^{69m} Zn	⁶⁴ Cu	⁶⁷ Cu	*Zn
PR 1	≦ 1	—	—	≒ 0	—	—
PR 2	1 ~ 3	—	—	≒ 0	—	—
PR 3	—	< 1	≒ 5	—	—	≒ 0
PR 4	—	< 1	≒ 5	—	—	≒ 0
RR 1	≒ 2	—	—	≒ 2.5	≒ 2.5	—
RR 2	> 1	—	—	≒ 3	≒ 3	—
RR 3	—	≒ 2	≒ 2	—	—	2 ~ 3
RR 4	—	≒ 2	≒ 2	—	—	4 ~ 5
S 1	≒ 9	—	—	≒ 9	≒ 9	—
S 2	≒ 20	—	—	≒ 20	≒ 20	—
S 3	—	≒ 3	≒ 3	—	—	≒ 3
S 4	—	≒ 3.6	≒ 3.6	—	—	≒ 3.5
SS 1	—	—	—	—	≒ 0	—
SS 2	—	—	—	—	≒ 0	—

*Zn=⁶²Zn, ⁶⁵Zn, ^{69m}Zn (supposed to be equal)

ことが予想される。

実験的観点から、生成放射能量、分離操作などの点につき改善がなされ、さらに信頼度の高い生データを得ることができるようになれば、本系あるいは類似した系において、反跳挙動を、その各過程毎の効果として定量的に解析する途がひらけるであろう。

本研究を進めるにあたり、種々の御援助を賜った多くの方々に厚く感謝の意を表す。特に、制動放射線照射の際に御力添えを頂いた東北大学理学部の八木益男助教授、榎本和義博士、核理研マシングループの方々、ならびに吉原賢二教授、関根勉博士、また熱中性子照射の際に御助力を頂いた立教大学原子力研究所の皆様心より感謝する。

参 考 文 献

- 1) H. Müller : *Radiochim. Acta* **34** (1983) 173.
- 2) H. Müller, P. Bekk and U. Bicheler : *ibid.* **36** (1984) 115.
- 3) 吉原 : 化学の領域 **27** (1973) 762.
- 4) 四ツ柳, 伊藤 : *ibid.* **31** (1977) 56.
- 5) R. F. Pasternack, L. Francesconi, D. Raff and E. Spiro : *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2606.
- 6) T. Sekine, K. Yoshihara, M. Yagi and K. Masumoto : *Res. Rep. Lab. Nucl. Sci., Tohoku Univ.* **15** (1982) 219.
- 7) K. M. Smith (ed.) : *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Elsevier, Amsterdam, 1975) p. 196.
- 8) M. H. Yang, H. Kudo and K. Yoshihara : *Radiochim. Acta* **15** (1971) 17.
- 9) H. E. Rosenberg and T. T. Sugihara : *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, IAEA 2 (1965) 151.
- 10) M. H. Yang, H. Kudo and K. Yoshihara : *Radiochim. Acta* **14** (1970) 53.

ピロガロール-テトラフェニルアルソニウム抽出系 による無機ヒ素(V)の選択的不足当量分析法と 海藻試料への適用

理学部化学

鈴木信男・慈道文治・井村久則

§ 1. 緒 言

ヒ素は自然界において無機形の亜ヒ酸塩(As(III))、ヒ酸塩(As(V))の他に、有機形のメチルアルソン酸塩(MeAs(V))、ジメチルアルシン酸塩(Me₂As(V))などとして存在することが知られている。特に生物体試料中のこれらの化学種の存在量については、非常に関心が持たれている。¹⁻³⁾

不足当量分析法は、目的化学種の定量的な分離、回収の必要がなく、また、検量線や比較標準を用いることなく放射能測定のみにより、精度よく正確に定量できる方法であり、このような化学種分析に最も適した分析法と言える。

著者らは先に、上記4種のヒ素化学種の種々の溶媒抽出系における抽出挙動を詳細に検討し選択的な分離の条件などについて報告している。⁴⁾ その結果、ピロガロール(PG)-テトラフェニルアルソニウム(TPA)-クロロホルム系が、As(V)に対して高い抽出性と選択性を持つことを見い出している。また、この抽出系を用いたAs(V)の不足当量抽出の予備的な検討の結果、溶媒として1,2-ジクロロエタンを用いることによって、大過剰のPGと不足当量のTPAにより、As(V)の不足当量抽出が可能であることが示されている。⁵⁾

本研究では、PG-TPA系を用いて、As(V)の不足当量抽出における酸濃度やPG濃度などの影響について詳細に検討を行い、精度の高い不足当量分析法の確立を計る。そして、この方法を海藻の酸分解液中のAs(V)の選択的定量、ならびに海藻中の全ヒ素の定量に適用する。

§ 2. 実 験

2.1 試 薬

⁷⁴As(V)溶液； 放射性同位体⁷⁴Asは、前報⁶⁾と同様に光量子放射化により製造した。照射したAs₂O₃ 20 mgを少量の1 M NaOHに溶解し、水10 mlと30%過酸化水素水2 mlを加えて80℃で1時間加熱還流した後、蒸発乾固し、残渣を水に溶解して10 ml溶液とした。この溶

液の正確な濃度は、本研究で確立した不足当量同位体希釈法によって求めた。

As(V) 標準溶液； As_2O_3 0.5 g を精秤し， $^{74}\text{As}(\text{V})$ 溶液と同様に調製した。

PG 溶液； 特級 PG (和光純薬) 12.60 g を 2M 硫酸 100 ml に溶解し，1M 溶液とした。

TPA 溶液； 塩化テトラフェニルアルソニウム (同仁) 41.71 mg を 1,2-ジクロロエタン 100 ml に溶解し， 9.96×10^{-4} M 溶液とした。特級 1,2-ジクロロエタン (和光純薬) は，水で 3 回洗浄して用いた。

その他の試薬は，全て特級または原子吸光用をそのまま用いた。水は，二次蒸留水を用いた。

2.2 As(V) の不足当量抽出

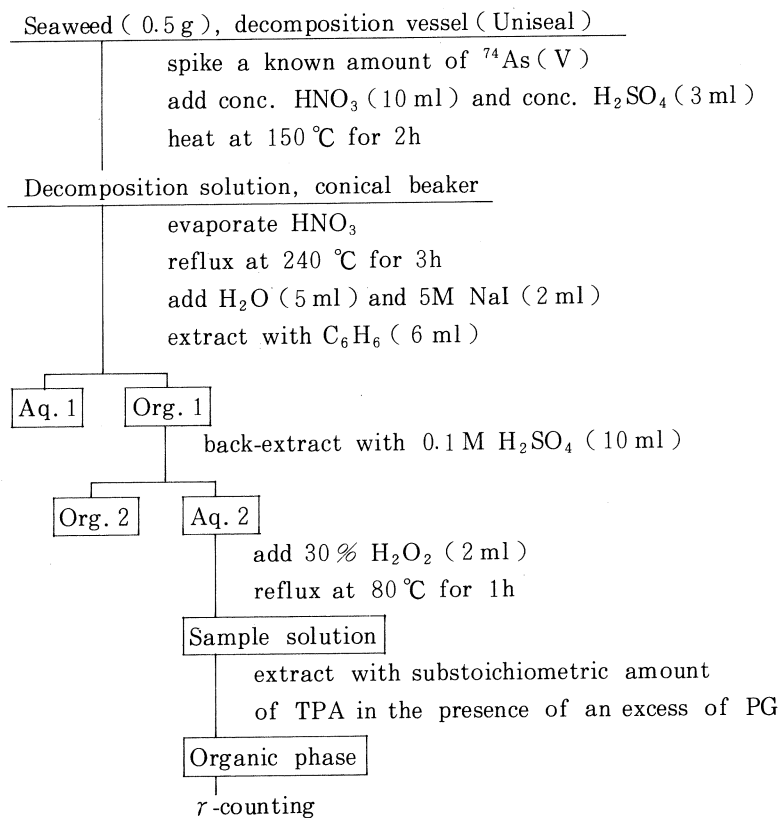
遠心管に， 1.03×10^{-4} M の As(V) と過剰の PG (0.2 M) を含む 1.6 M の硫酸溶液 (5 ml) と，不足一定量の TPA (9.96×10^{-6} M) を含む 1,2-ジクロロエタン溶液 (5 ml) をとり，室温で 5 分間振とう後，有機相から一定量取り出して，NaI (Tl) 井戸型シンチレーション検出器により放射能を測定した。

2.3 海藻試料の分析

実試料として，昭和 60 年 6 月 4 日，女川湾内弁天島付近で採取したホソメコンブ (体長 3 m 30 cm) を用いた。採取後，そのまま真空凍結乾燥，粉碎し，使用直前に 85°C で 2 時間オープン乾燥を行った。

第 1 図に示すような試料の分解，前分離を行って，As(V) に対する不足当量法を用いてコンブ中の全ヒ素の定量を行った。精秤した試料 0.5 g をテフロンボンベにとり，既知量の $^{74}\text{As}(\text{V})$ 溶液をスパイクし，濃硝酸と濃硫酸を加えて密閉し，オープン (150°C) 中で 2 時間加熱した。室温まで冷却した後，この溶液をコニカルビーカーに移し，再び加熱して硝酸を蒸発させ，時計皿で蓋をして残った硫酸溶液を 240°C で加熱還流した。その溶液を分液ロートにとり，硫酸 5~6 M，NaI 1 M に調製してベンゼンと 5 分間振とうし，ヒ素を抽出した。そのベンゼンを 0.1 M 硫酸と 5 分間振とうしてヒ素を逆抽出し，30% 過酸化水素水を加えて 80°C で 1 時間加熱還流した後，蒸発濃縮した。このヒ素を含む極少量の硫酸溶液を遠心管にとり，0.2 M PG，1.6 M 硫酸溶液となるように調製し，不足当量の TPA を含む 1,2-ジクロロエタンにより抽出を行った。また，不足当量抽出を行った後の水相に，新たに TPA-1,2-ジクロロエタン溶液を加えて不足当量抽出を繰り返し行い，定量値を求めた。

一方，試料の分解法の検討として，硫酸還流の際の温度，時間を変化させて，それぞれ不足当量抽出を行って定量値を求めた。



第1図 Substoichiometric determination of total As in seaweeds.

§ 3. 結果と考察

3.1 As(V)の不足当量抽出の最適条件

a) 振とう時間の影響

$1 \times 10^{-4}\text{ M}$ のAs(V)に対し、PG濃度を0.2 M、硫酸濃度を1.9 M、1,2-ジクロロエタン中のTPA濃度を $9.96 \times 10^{-6}\text{ M}$ とし、振とう時間を2~30分に変化させて、有機相に抽出されるAs(V)濃度を求めた。その結果、振とう時間が2分で $9.63 \times 10^{-6}\text{ M}$ 、5分で $9.67 \times 10^{-6}\text{ M}$ 、10分で $9.70 \times 10^{-6}\text{ M}$ 、30分で $9.53 \times 10^{-6}\text{ M}$ のAs(V)が抽出されており、2分以上で十分に平衡が成立していると考えられ、今後、振とう時間は5分間とすることにした。

b) 試薬濃度の影響

水相中のPG濃度を0.2 Mとし、硫酸濃度を0.4~6.4 Mに変化させて、 $1.99 \times 10^{-6}\text{ M}$ と $9.96 \times 10^{-6}\text{ M}$ のTPAによる不足当量抽出を行った。第2図に示すように、TPA濃度が1/5の

$1.99 \times 10^{-5} \text{ M}$ でも硫酸濃度によらず、一定値が得られている。また、その際、有機相に抽出されたAs(V)濃度も正確に1/5となっている。

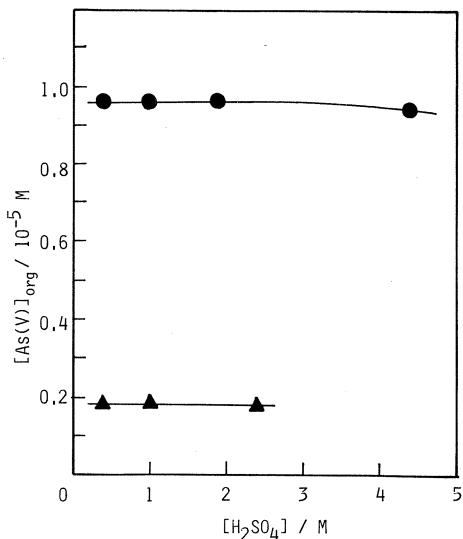
次に、硫酸濃度1.6 Mで、PG濃度を0.02~0.8 Mに変化させて不足当量抽出を行った。第3図に示すように、0.1 M以上では、多少のばらつきはあるもののほぼ一定のAs(V)が抽出されているが、0.02 Mでは、その約20%しか抽出されなかった。従って、過剰に存在させるPG濃度は、0.2 Mで十分であることがわかった。

c) 不足当量抽出の精度

以上の検討より、硫酸濃度1.6 M、PG濃度0.2 M、TPA濃度 $9.96 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、振とう時間5分として、水相中のAs(V)を1.3~130 μg に渡って変化させて不足当量抽出を行った。第4図に示すように、As(V)量の少ない部分では、

加えたAs(V)に比例して有機相の放射能が増加し、As(V)の全量が抽出されている。As(V)が8 μg を越える(不足当量の条件に達する)と、常に一定量のAs(V)が抽出されていることがわかる。その放射能の相対標準偏差(RSD)は0.52%であり、極めて高い精度が得られた。図の直線部分を延長した交点は、As(V)とTPAの反応比を示し、それは1.1:1.0となった。As(V)は、PGと1:3の組

成比をもつ1価の錯陰イオンになると考えられ、それが、予想通り、TPA陽イオンと1:1のイオン対を形成して抽出されていると考えられる。なお、過剰のPG単独によるAs(V)の抽



第2図 Effect of sulfuric acid concentration on substoichiometric extraction.

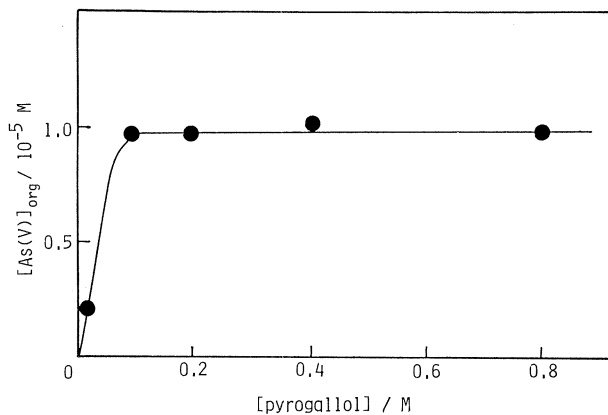
[PG]=0.2 M, Shaking time=5 min.

● [As(V)]= $1.03 \times 10^{-4} \text{ M}$,

[TPA]= $9.96 \times 10^{-6} \text{ M}$.

▲ [As(V)]= $3.43 \times 10^{-5} \text{ M}$,

[TPA]= $1.99 \times 10^{-6} \text{ M}$.



第3図 Effect of pyrogallol (PG) concentration on substoichiometric extraction.

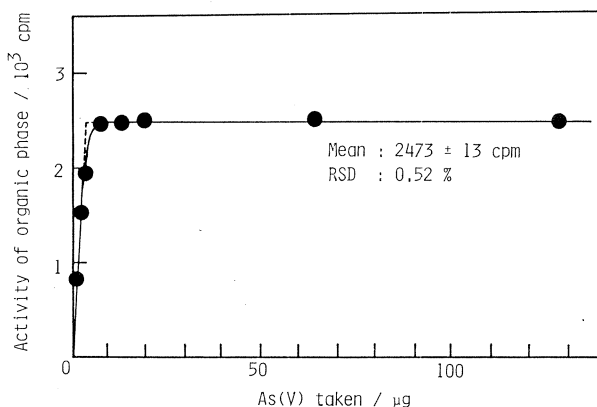
[As(V)]= $1.03 \times 10^{-4} \text{ M}$, [TPA]= $9.96 \times 10^{-6} \text{ M}$,

[H₂SO₄]=1.6 M, Shaking time=5 min.

出(ブランク)も見られず, この PG-TPA 系を用いて, 実試料への適用が可能であると考えられる。

d) 選択性

一定量の放射性の As(V) に対して, 非放射性の他のヒ素化学種, As(III), MeAs(V), Me₂As(V) をそれぞれ 100 倍量共存させて不足当量抽出を行った。第 1 表に示すように, 他のヒ素化学種の存在の有無にかかわらず, ほとんど一定量の放射性 As(V) が抽出されており, この PG-TPA 系は, As(V) に対して極めて高い選択性をもっていることがわかる。



第 4 図 Precision of substoichiometric extraction of As(V).

[TPA] = 9.96×10^{-6} M, [PG] = 0.2 M,
[H₂SO₄] = 1.6 M, Shaking time = 5 min.

第 1 表 Selectivity of substoichiometric extraction of As(V).

Diverse arsenic species		Activity of substoichiometric extract / cpm
taken / mg	mole ratio*	
None		6173
As(III)	3.87	101
MeAs(V)	9.97	99.5
Me ₂ As(V)	5.53	103

As(V) taken = 29.10 μg,

[TPA] = 9.96×10^{-6} M, [PG] = 0.2 M, [H₂SO₄] = 1.6 M.

* [Diverse arsenic species] / [As(V)].

また, 他の共存元素の妨害については, 既に, Fe(III), Cr(III), Cu(II) のような金属イオンの他, PO₄³⁻, MoO₄²⁻, SeO₃²⁻ など全く妨害を示さないことが報告されている⁵⁾ 一方, 一般に海藻試料中に多量に含まれているヨウ素について検討を行ったところ, As(V) の約 36 倍量の NaI を共存させると不足当量の TPA の反応率が 91.6% と低下し, 妨害が認められた。これは, ヨウ化物イオンの還元作用あるいは TPA とのイオン対生成などによって引き起こされ

るものと考えられる。従って、第1図の定量スキームのように、ヨウ化物抽出による前分離法を併用することにした。

3.2 海藻試料への適用

第1図のスキームでは、テフロンボンベによる酸処理とその後の熱濃硫酸処理の2回に分けて酸分解を行っているが、これは、重要な意味を持っている。

テフロンボンベは、高温高圧中の密閉系で試料を分解することができ、揮発性元素の揮散損失がなく、比較的短時間に試料の分解が行えるという特徴を持っている。実際に、ホソメコンブを濃硝酸と共にテフロンボンベ中で150°C、2時間加熱すると、完全にコンブは分解して溶液が得られる。この溶液について、ヨウ化物抽出による前分離後、不足当量抽出を行ったところ、定量値は、 $5.89 \pm 0.34 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。ところが、テフロンボンベによる酸分解後、コニカルビーカーに移して濃硫酸で加熱還流を行うと、第2表に示すような定量結果が得られた。

第2表 Decomposition conditions of arsenic species in a seaweed*.

Conc. H ₂ SO ₄ treatment	Determined value of As(V) / $\mu\text{g g}^{-1}$	Ratio of As(V) to total As** / %
—	5.89 ± 0.34	8.43
170°C, 2 h	10.5 ± 0.05	15.0
170°C, 20 h	65.1 ± 1.1	93.1
240°C, 2 h	69.9 ± 1.9	100

* *Laminaria religiosa* Miyabe (Hosome Konbu),

** Mean value of total arsenic in the seaweed sample :
 $69.6 \pm 4.0 \mu\text{g/g}$ ($n=3$).

硫酸処理を高温で長時間行くと、高い定量値が得られることがわかる。ところで、このPG-TPA系はAs(V)に選択的な系であり、また、過酸化水素処理の結果、As(III)もAs(V)に酸化されているはずであるから、この定量値の違いは、ホソメコンブ中に有機ヒ素化学種が存在することを示すものである。つまり、硫酸処理を行わない場合は、コンブ中の主に無機ヒ素が定量され、硫酸処理を行うにつれて有機ヒ素化学種が分解して無機ヒ素になり、そのために、徐々に高い定量値が得られたものと考えられる。硫酸処理を高温度(240°C)にすると、2時間で有機ヒ素化学種が完全に分解し、コンブ中のヒ素をAs(V)に揃えることができ、全ヒ素の含有量を求めることができる。

第3表に、ホソメコンブ中の全ヒ素の定量値を示す。同一の水相からの繰り返し抽出の結果

第3表 Substoichiometric determination of total arsenic in a seaweed sample*.

Sample weight (W_x)/g	Activity from spike soln. ** (a_s)/cpm	Activity from sample soln. (a_x)/cpm	Concentration of As (C_x)***/ $\mu\text{g g}^{-1}$
0.5232	4951	2159	71.9
		2207 ^a	69.2
		2261	66.2
0.5227	3841	1762	65.7
		1737	67.5
		1736	67.5
0.4665	3533	1642	71.8
		1635 ^a	72.4
		1561	78.8
		1728 ^a	65.2

Mean value \pm standard deviation : $69.6 \pm 4.0 \mu\text{g g}^{-1}$,
Photon activation analysis : $67.1 \pm 1.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ⁷⁾.

* *Laminaria religiosa* Miyabe (Hosome konbu),

** As in spike (M_s): $29.10 \mu\text{g}$,

*** Calculated from $C_x = M_s (a_s/a_x - 1) / W_x$,

^a Successive substoichiometric extraction.

もよく一致しており、共存元素の妨害がないことがわかる。平均値は $69.6 \pm 4.0 \mu\text{g g}^{-1}$ となり、当研究室の非破壊光子放射化分析による $67.1 \pm 1.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ⁷⁾ とよい一致を示している。

§ 4. ま と め

As(V) に対する選択性の高い不足当量分析法を確立し、海藻試料に適用した。海藻試料の硝酸分解液中の As(V) を選択的に定量することができ、ほとんどが有機態のヒ素であることを示した。また、これを熱濃硫酸処理することによって無機ヒ素に変えることができ、海藻中の全ヒ素の定量を行った。

本研究を行うにあたり、御協力を賜った東北大学理学部原子核理学研究設の八木益男助教授、榎本和義助手ならびにマシングループの皆様へ深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) P. Weigert and A. Sappl : Fresenius' Z. Anal. Chem. **316** (1983) 306.
- 2) M. Stoepler and M. Apel : Fresenius' Z. Anal. Chem. **317** (1984) 226.
- 3) H. Münz and W. Lorenzen : Fresenius' Z. Anal. Chem. **319** (1984) 395.
- 4) N. Suzuki, K. Satoh, H. Shoji and H. Imura : Anal. Chim. Acta, in press.
- 5) 神田征夫, 鈴木信男 : 分析化学会第29年会要旨集(1980) p. 462.
- 6) 佐藤清記, 庄子英利, 井村久則, 鈴木信男 : 核理研研究報告 **17** (1984) 313.
- 7) 岩田吉弘 : 修士論文 東北大学 (1985).

内標準法による光量子放射化分析

—環境試料分析における2, 3の考察—

核理研

榎本和義・八木益男

§ 1. 序

放射化分析法は多元素同時定量の手段として実に多種多様の試料の分析に活用されてきた。なかでも、各種標準試料中の元素濃度の保証値を決定する際に、本法が重要な役割を果たしてきたことはよく知られている。これらの保証値を得るための分析法には必然的に高い精度と正確さが要求されるから、本法においても試料調製、照射、測定そして解析といった各操作で考えられる誤差要因を極力減らした定量方法を開発していくことが必要と思われる。しかしながら、標準試料の分析の場合であっても、比較試料に他の標準試料を使用するなど日常分析の場合と同じ手法によっている例がまだまだ多いのも事実である。

上記の目的にかなう定量法は、照射条件の変動の影響を受けず、照射や測定時における試料の組成や形状に左右されないものであることが望まれる。また、その定量式は実験上の各種補正を施さずに定量値を導くことができるものであることが望まれる。我々によって開発された内標準法¹⁾は、試料のマトリックス効果を相殺するとともに、照射や測定の際の補正を施す必要がない方法である。また、あらゆる放射化分析に適用でき、多元素同時定量が可能であるという大きな特徴を有している。内標準法のこのような特徴は上記の目的に合致しており、標準化のための定量方法として理想的ともいえるものである。

既に、前報^{2, 3)}において、各国で調製された多数の環境標準試料のなかから、特に沈積物試料を選び、内標準法による光量子放射化分析によって、10数種の微量元素の同時定量が可能であることを示してきた。今回は、土壌試料および火力発電所フライアッシュ試料に本法を適用する場合の問題について考察を行ったので報告する。

§ 2. 実 験

2.1 試料および試薬

試料はIAEA配布のCRM Soil-5およびNBS配布のSRM-1633 a Coal Fly Ashを選んだ。Soil-5はペルーのリマ市にある実験農場で採取されたものであり、Coal Fly Ash

は米国内の石炭火力発電所において電気集塵機によって捕集されたものである。これらは、いずれも電気オーブン中で105℃で4時間乾燥させた。乾燥減量はそれぞれ1.4%および0.1%であった。

また、標準添加を行うための各定量目的元素の標準溶液は、市販の原子吸光分析用標準原液(1000 μg/g)もしくは、高純度金属または酸化物を酸に溶解し一定濃度に調製したものをを用いた。その他の試薬、酸類はすべて精密分析用のものをを用いた。

2.2 照射試料調製

あらかじめ乾燥した試料1gを正確に秤りとり、テフロンルツボに移し、定量目的元素の標準溶液を適当な濃度比となるように混合したものを試料に一定量添加した。Soil-5についてはルツボをステンレス製加圧分解容器(ユニシール)中に入れ、濃硝酸10mlを加え、150℃で5時間放置することによって有機物等を酸分解した。一旦、酸を蒸発させたのち、4M硝酸2mlおよびテトラエチルシリケート2mlを加えてよく攪拌した。フライアッシュについては、分解せずに4M硝酸2mlおよびテトラエチルシリケート2mlを加えてよく攪拌した。ゲル化後、電子レンジ中で水分、エタノールおよび硝酸を蒸発させたのち、400℃の電気炉中で2時間乾燥した。生成した粉末試料から約300mgをとって、直径10mmのペレット状に成型し、高純度アルミニウム箔に包装した。また、未処理の試料も同様に成型した。

2.3 照射および測定

照射は加速エネルギー30 MeV、平均電流150 μAの電子線を厚さ2mmの白金板で制動放射に転換して行った。ペレット状の試料は石英管に封入し、水冷式照射ホルダー内の白金板後方10~15cmの位置に固定し、それぞれ3時間照射した。照射後、試料は新たにアルミニウム箔に再包装し、自動測定用のホルダーに取付けた。

放射能測定はオーテック社製Ge(Li)検出器(FWHM 1.9 keV、効率14%もしくはFWHM 1.9 keV、効率30%)を日本原子力事業Eシリーズまたはキャンベラ社製シリーズ35プラスマルチチャンネルアナライザーに接続し、マイクロ・ロボットを利用した自動測定装置⁴⁾を用いて行った。照射後、約1~5時間、3~4日、7~10日、3~4週間の4つの期間に分けて測定を繰り返し、定量目的元素から生成した核種より放射される γ 線がSN比良く検出できた時点でのデータを定量に利用することにした。

§ 3. 結果と考察

3.1 定量目的元素と添加方法

定量目的元素には As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Y, Zn および Zr の15元素を選んだ。これらの定量に利用した核種とその核データを第1表(a)に示した。本法では、定量目的元素を均一に混合する必要があるが、試料粉末に直接標準溶液を加えても均一に吸収されず、器壁に溶液が付着する恐れもある。そこで、本実験では試料をシリカゲル中に定量元素の標準溶液とともにドーブする方法をとることにした。ただし、土壌試料につ

表1表 Nuclear data on photon activation analysis of environmental materials.
(a) Elements to be determined.

Element	Reaction	Half-life	Principal γ -ray (keV)
As	$^{75}\text{As}(\gamma, n)^{74}\text{As}$	17.78d	595.9
Ba	$^{136}\text{Ba}(\gamma, n)^{135\text{m}}\text{Ba}$	28.7 h	268.2
Ce	$^{140}\text{Ce}(\gamma, n)^{139}\text{Ce}$	137.2 d	165.9
Co	$^{59}\text{Co}(\gamma, n)^{58}\text{Co}$	70.8 d	810.8
Cr	$^{52}\text{Cr}(\gamma, n)^{51}\text{Cr}$	27.70d	320.1
Cs	$^{133}\text{Cs}(\gamma, n)^{132}\text{Cs}$	6.47d	667.5
Nb	$^{93}\text{Nb}(\gamma, n)^{92\text{m}}\text{Nb}$	10.15d	934.5
Ni	$^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$	36.0 h	1377.6
Pb	$^{204}\text{Pb}(\gamma, n)^{203}\text{Pb}$	52.0 h	279.2
Rb	$^{85}\text{Rb}(\gamma, n)^{84}\text{Rb}$	32.9 d	881.6
Sb	$^{123}\text{Sb}(\gamma, n)^{122}\text{Sb}$	2.68d	564.0
Sr	$^{88}\text{Sr}(\gamma, n)^{87\text{m}}\text{Sr}$	2.80h	388.4
Y	$^{89}\text{Y}(\gamma, n)^{88}\text{Y}$	106.6 d	898.0, 1836.0
Zn	$^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$	61.9 h	184.5
Zr	$^{90}\text{Zr}(\gamma, n)^{89}\text{Zr}$	78.4 h	909.2

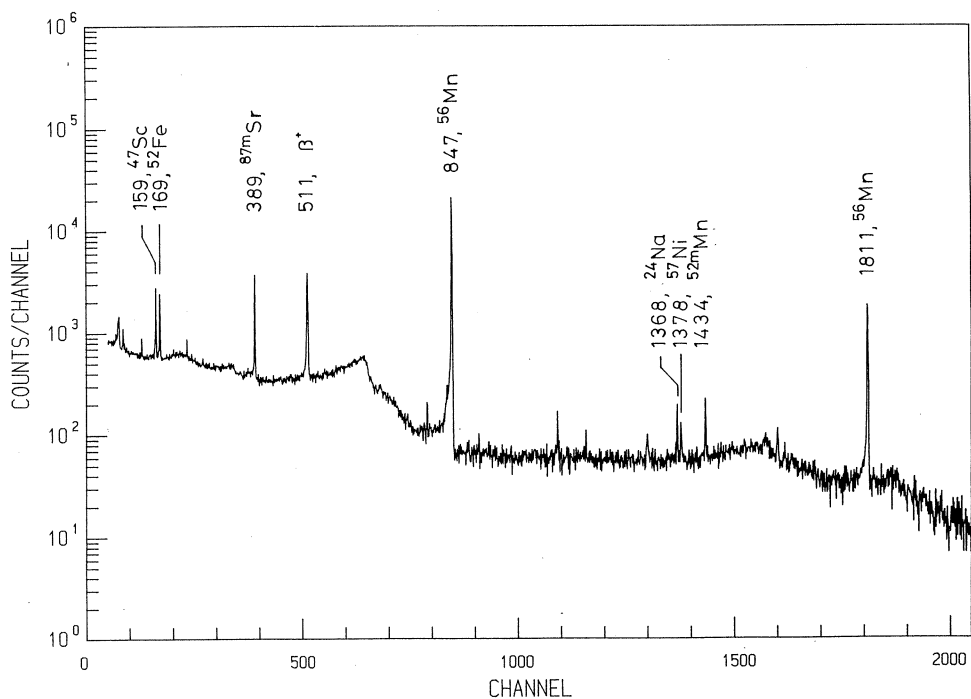
(b) Elements used as internal standard.

Element	Reaction	Half-life	Principal γ -ray (keV)
Na	$^{23}\text{Na}(\gamma, n)^{22}\text{Na}$	2.602y	1274.6
Mg	$^{25}\text{Mg}(\gamma, p)^{24}\text{Na}$	15.02 h	1368.5
Ca	$^{44}\text{Ca}(\gamma, p)^{43}\text{K}$	22.3 h	372.9, 617.8
Ca	$^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$	4.536d	1297.0
Ti	$^{47}\text{Ti}(\gamma, p)^{46}\text{Sc}$	83.80 d	889.3, 1120.5
Ti	$^{48}\text{Ti}(\gamma, p)^{47}\text{Sc}$	3.42 d	159.4
Ti	$^{49}\text{Ti}(\gamma, p)^{48}\text{Sc}$	43.7 h	983.5, 1037.5, 1312.1
Mn	$^{55}\text{Mn}(\gamma, n)^{54}\text{Mn}$	312 d	834.8
Fe	$^{57}\text{Fe}(\gamma, p)^{56}\text{Mn}$	2.579h	846.8

いては前報³⁾で述べたように、いずれの元素の定量値とも再現性が悪かった。標準添加を行った4つの試料における定量核種と内標準核種の生成放射能比は未処理の試料における生成放射能比に比べてその標準偏差が2~3倍大きかったことから、標準添加が均一に行われなかったものと考えられた。土壌試料には有機物が含まれているために沈積物試料で実施した方法と同様にしては標準添加が均一に行えないと判断されたため、今回は硝酸による酸分解を実施することにした。

3.2 内標準元素

試料に照射された線量を正確にモニターするため、内標準元素には試料に均一に含まれ、 γ 線測定に適した核種を生成するものを選ぶ必要がある。その際、単一の γ 線だけを利用すると、系統誤差が含まれていても分らないことも考えられるため、高分解能 γ 線スペクトロメトリーの特徴を發揮させ、環境試料中の主要成分であるNa(^{22}Na), Mg(^{24}Na), Ca(^{43}K , ^{47}Ca), Ti(^{46}Sc , ^{47}Sc , ^{48}Sc), Mn(^{54}Mn)およびFe(^{56}Mn)の6元素を利用することにした。括弧内は生成する核種である。第1表(b)にこれらの核データを示した。これらの核種は半減期が

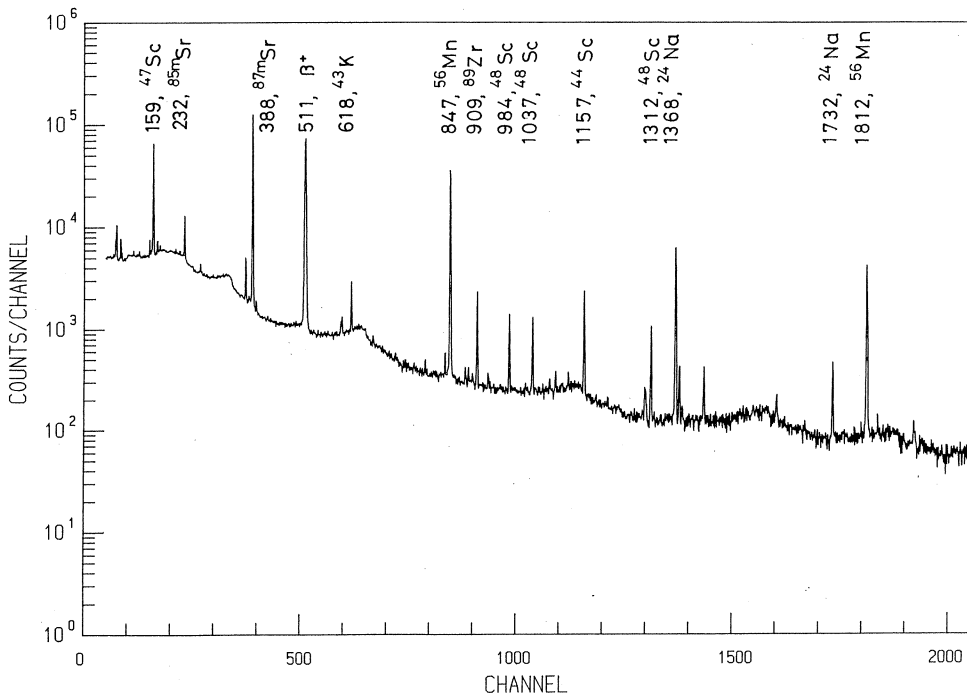


第1図 Gamma-ray spectrum of a ferromagnetic substance in coal fly ash. (measured 4.3 hr after irradiation)

数時間から年のオーダーのものまでを含んでおり、いずれの測定期間においても、複数の γ 線を内標準ピークとして利用することができた。

ところで、フライアッシュ試料はFeが9.40%と高い濃度で含まれていると報告されている⁵⁾が、今回、標準添加の際にマグネチックスターラーによる攪拌を行ったところ、かなりの比率で強磁性成分が含まれていることが確認された。その強磁性成分の一部(数mg)を放射化し、約4時間後に得られたガンマ線スペクトルを第1図に示した。比較のため、第2図には約3時間経過後のフライアッシュ試料のガンマ線スペクトルを示した。磁性成分のスペクトルではFeから生成した ^{56}Mn のガンマ線ピークが顕著であることがわかる。Tiに起因すると思われる ^{47}Sc の160 keVガンマ線のピーク面積とFeからの846 keV、Srからの388 keVおよびMgからの1368 keVガンマ線ピーク面積との比から磁性成分ではフライアッシュ試料の場合に比べて20倍以上も高い比率でFeが含まれていることがわかる。それに対しTiとSrの比は変わらず、Mgでは磁性成分のほうが約半分になっていた。

このことから、シリカゲル中に均一に保持されるべき試料のうち強磁性成分は攪拌によって



第2図 Gamma-ray spectrum of coal fly ash.
(measured 3.7 hr after irradiation)

不均一化しテフロンルツボの底部においてより高濃度になったと考えられる。そのため、 ^{56}Mn の846 keVガンマ線を内標準にしてSrを定量した場合には、4つの標準添加試料において生成放射能比が著しく変動した。また、これらの試料では ^{54}Mn の835 keVガンマ線を内標準にした場合にも生成放射能比が変動した。このことはMnがFeの磁性成分と同一挙動をとっているからではなく、以下のような理由によるものである。NBSの参考値⁵⁾によればMnは190 ppm程度含まれており、以前求めたFeおよびMnからの ^{54}Mn 生成反応の収率⁶⁾からFeの9.4%はMnの780 ppmに相当することになると見積ることができるから、 ^{54}Mn の約80%がFeから(γ , pn)反応によって生成したものとみなすことができる。このような理由から今回のフライアッシュ試料の分析においては、 ^{56}Mn および ^{54}Mn は内標準には適さないと判断された。フライアッシュ試料において ^{54}Mn や ^{56}Mn を内標準に利用する場合には土壌試料と同様に酸分解を行うか、マグネチックスターラーを使用せずに超音波など別の攪拌方法をとるとともに、ゲル化後試料を乳鉢等で十分混合する必要があるだろう。

3.3 妨 害

本法において、核反応や γ 線の重なりによる妨害は、定量結果に正の誤差を与えることになる。

核反応の妨害としては、Crの例が考えられる。すなわち、Crを ^{51}Cr を利用して定量する際に、Feからも(γ , α n)反応によって ^{51}Cr が若干生成し妨害となるため、その程度はあらかじめ求めておき補正する必要がある。実験の結果、本実験での照射位置(コンバーター後方10~15 cm)においてFeの濃度4000 ppmがCrの1 ppmに相当する妨害となることがわかった。

環境試料分析の際の γ 線の重なりによる妨害としては、まずAs(^{74}As , 596 keV)およびCo(^{58}Co , 811 keV)の定量におけるCaからの ^{43}K (594 keV)と ^{47}Ca (808 keV)の重なりが考えられるが、後者の減衰を待って定量することができた。つぎに、Cs(^{132}Cs , 668 keV)およびNb($^{92\text{m}}\text{Nb}$, 935 keV)の場合に、それぞれIからの ^{126}I (666 keV)とFeからの ^{52}Mn (936 keV)が妨害することが考えられる。幸い、これらの妨害核種は複数の γ 線を放出するため、他の γ 線ピークを利用して補正することができた。フライアッシュ試料では、Iはほとんど検出されず、Iによる妨害を考慮する必要はなかった。しかし、Gaから生成する ^{67}Ga からの185 keVガンマ線がZnの定量に利用する ^{67}Cu の185 keVガンマ線と重なり合い、妨害となることがわかった。そこで、ZnおよびGaを照射し、 ^{67}Cu および ^{67}Ga それぞれで185 keVと300 keVガンマ線の強度比を測定し、300 keVガンマ線を利用して補正計算を行うことにした。

3.4 定量結果

第2表にIAEA CRM Soil-5中のNiの定量結果を、また第3表にZrの定量結果を示した。これらはいずれも照射後3から4日目に測定した同一測定ラウンドのデータを使って定量したものである。

第2表 Concentrations of Ni in IAEA CRM Soil-5 ($\mu\text{g/g}$).

Internal std.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	Av.	Dev.
^{24}Na (1369 keV)	6.3	6.0	5.8	5.8	6.0 \pm 0.3	
^{43}K (373 keV)	6.8	6.4	5.9	6.0	6.3 \pm 0.4	
^{43}K (618 keV)	6.9	6.4	6.2	6.1	6.4 \pm 0.4	
^{47}Ca (1297 keV)	6.8	6.3	6.0	5.8	6.2 \pm 0.4	
^{48}Sc (984 keV)	6.7	6.2	5.7	5.5	6.0 \pm 0.5	
^{48}Sc (1037 keV)	6.5	6.3	5.8	5.8	6.1 \pm 0.4	
^{48}Sc (1312 keV)	6.5	6.2	5.6	5.8	6.0 \pm 0.4	
Av.	6.6	6.3	5.9	5.8		
Dev.	\pm 0.2	\pm 0.1	\pm 0.2	\pm 0.2		

第3表 Concentrations of Zr in IAEA CRM Soil-5 ($\mu\text{g/g}$).

Internal std.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	Av.	Dev.
^{24}Na (1369 keV)	213	221	213	209	214 \pm 5	
^{43}K (373 keV)	231	245	233	222	233 \pm 10	
^{43}K (618 keV)	222	248	243	227	235 \pm 12	
^{47}Ca (1297 keV)	234	238	227	210	227 \pm 12	
^{48}Sc (984 keV)	229	233	209	199	218 \pm 16	
^{48}Sc (1037 keV)	219	245	223	217	226 \pm 13	
^{48}Sc (1312 keV)	220	234	206	211	218 \pm 12	
Av.	224	238	222	213		
Dev.	\pm 8	\pm 10	\pm 13	\pm 9		

本法における定量式は

$$x = y / [(R^*/R) - 1]$$

で与えられる。ここで、 y は標準添加量、 R は、未処理の試料での内標準ガンマ線と定量目的元素からのガンマ線のピーク面積比、 R^* は添加試料でのピーク面積比である。

ここでは、まず未処理の試料から R を求めたうえで、4つの標準添加試料についてそれぞれ

R^* を求めて定量値を得た。このようにすると、標準添加が均一に行われたかがわかることになる。

まず、表の各行に示したそれぞれの内標準ガンマ線を使って得られた定量結果の偏差は4つの試料に定量目的元素を添加した際の均一性やガンマ線ピークの計数誤差を反映することになる。第2, 3表とも、どの内標準ガンマ線の場合であっても偏差に大きな違いは認められなかった。フライアッシュ試料の場合の ^{56}Mn や ^{54}Mn ではこの偏差が大きかったために、内標準として不適當と判断されたわけである。このように特定の内標準ガンマ線で偏差が大きくなる場合には、その内標準のみが不均一であることを反映していることになるし、すべての内標準で偏差が大きい場合には、定量目的元素の標準添加が均一でなかったことを疑う必要がある。

また、各欄の下に示したそれぞれの試料の定量結果の偏差は定量に利用した内標準ガンマ線全体の確かさを反映することになる。第2, 3表とも各試料で偏差は5%以下であり、内標準の種類によって差異は認められなかった。第2表のNiの場合にはこの偏差に比べて、各行最右欄に示した偏差のほうが約2倍程大きかった。これは内標準ガンマ線に比べて、Niの定量に利用した ^{57}Ni の1378 keVガンマ線のピーク面積の計数誤差の方が大きいことを意味している。このように、複数の内標準を定量に利用することによって、定量の正確さを向上させることができるとともに、試料の均一性、そして内標準元素と定量目的元素とが試料内で同一の分布をしているか否かなど通常の定量法では得られない情報を得ることができることは興味深い。

第4表にIAEA CRM Soil-5の定量結果を示した。定量値のばらつきはCrとNbで10%を越えた以外は5%以下であり、前回の報告に比べて再現性が改善されたことがわかる。Niの定量結果はIAEAの参考値の約1/2であった。その他の元素では推奨値の範囲内で良く一致した。

第5表にNBS SRM-1633a Coal Fly Ashの定量結果を保証値(括弧付は参考値)とともに示した。Soil-5に比べて4つの試料での再現性は非常に良かった。また、保証値および参考値の示されたPbを除く元素について、本実験の結果とそれらの値が非常に良く一致していることがわかる。本試料のようにBaが非常に高濃度で含まれる場合には、Baから $^{133\text{m}}\text{Ba}$ が生成し、276 keVガンマ線を放射するため、Pbの定量に利用する279 keVガンマ線のピーク面積の評価に影響を与えることになる。このことが、Pbの定量値と保証値の不一致の原因といえよう。

フライアッシュ試料では、通常の試料にくらべて微量元素の濃縮がみられ、今回定量した元

第4表 Concentrations of trace elements in IAEA CRM Soii-5 ($\mu\text{g/g}$).

Element	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	Average	Certified
As	102	109	99	105	103 ± 3	93.9 ± 7.5 * ¹
Ba	543	507	480	528	515 ± 27	562 ± 53 * ¹
Ce	60.2	63.6	63.5	58.9	61.6 ± 2.4	59.7 ± 3.0 * ¹
Co	16.5	15.1	16.3	16.3	16.1 ± 0.6	14.8 ± 0.76 * ¹
Cr	31.9	28.3	35.7	29.2	31.3 ± 3.3	28.1 ± 1.5 * ²
Cs	61.8	63.3	57.5	57.5	60.0 ± 3.0	56.7 ± 3.3 * ²
Nb	11.6	11.1	9.8	12.8	11.3 ± 1.2	(9) * ³
Ni	6.6	6.3	5.9	5.8	6.2 ± 0.4	(13) * ³
Pb	127	138	128	142	133 ± 7	129 ± 26 * ²
Rb	137	136	131	136	136 ± 3	138 ± 7.4 * ¹
Sb	15.2	17.3	16.4	15.2	11.0 ± 1.0	14.3 ± 2.2 * ²
Sr	327	327	355	336	336 ± 13	(330) * ³
Y	21.1	22.6	22.0	21.7	21.8 ± 0.6	(21) * ³
Zn	375	393	359	370	374 ± 14	368 ± 8.2 * ¹
Zr	224	238	222	213	224 ± 10	(221) * ³

*¹: recommended values with a relatively high degree of confidence,*²: recommended values with a reasonable degree of confidence,*³: non-certified values.第5表 Concentrations of trace elements in NBS SRM-1633a
Coal Fly Ash ($\mu\text{g/g}$).

Element	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	Average	Certified
As	150	142	135	134	140 ± 7	145 ± 15
Ba	1410	1450	1360	1520	1440 ± 70	(1500)*
Ce	173	170	164	163	168 ± 5	(180)*
Co	48.4	45.9	52.4	47.8	48.6 ± 2.7	(46)*
Cr	209	198	194	188	197 ± 9	196 ± 6
Cs	11.3	11.2	10.9	11.3	11.2 ± 0.2	(11)*
Nb	28.6	28.9	25.0	28.9	27.9 ± 1.9	
Ni	128	126	131	126	128 ± 2	127 ± 4
Pb	62.0	61.2	59.1	59.6	60.5 ± 1.4	72.4 ± 0.4
Rb	131	129	127	131	130 ± 2	131 ± 2
Sb	6.4	6.6	5.9	6.0	6.2 ± 0.3	(7)*
Sr	835	819	820	795	817 ± 17	830 ± 30
Y	79.3	75.7	75.4	73.2	75.9 ± 2.5	
Zn	238	226	202	236	225 ± 17	220 ± 10
Zr	228	217	229	243	229 ± 11	

* : Information value.

素以外にUやGaなどの元素の定量可能性が示唆された。

§ 4. ま と め

以上、本研究では内標準法を光量子放射化分析に適用することによって、環境標準試料中の微量元素の同時定量を実施した。本法では比較試料に試料そのものを利用するため各種のマトリックス効果を相殺できるという利点があるが、内標準に利用する元素の均一性や生成核種からの r 線の測定精度が定量結果に大きな影響を与えることになるため、その選定には慎重を期すべきといえよう。本実験においては、高分解能 r 線スペクトロメトリの特徴を生かして、複数の r 線を内標準に使うことで定量したが、複数の r 線を利用することは系統誤差を小さくするうえで有効であるだけでなく、各元素の均一性や相関を知るうえで有効といえる。

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. **100** (1986) 287.
- 3) 八木益男, 榎本和義 : 核理研研究報告 **18** (1985) 320.
- 4) M. Yagi, K. Masumoto and M. Muto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **98** (1986) 31.
- 5) NBS Certificate of analysis (1979).
- 6) K. Masumoto, T. Kato and N. Suzuki : Nucl. Instrum. Method **157** (1978) 567.

銅金属中の微量炭素の光量子放射化分析

三菱金属中研, 核理研*

吉岡 明・野村紘一・竹谷 実

志村和俊・八木益男*・榎本和義*

Determination of low concentration of carbon in copper metals has been examined by photon activation analysis using the $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ reaction. After the sample was irradiated with 30 MeV bremsstrahlung for 20 min, carbon was separated as CO_2 by fusion and combustion of the irradiated sample in an oxygen stream. The CO_2 gas was then collected by passing through double traps containing NaOH solution, and successively precipitated as BaCO_3 to measure the positron annihilation gamma-rays. As a result, detection limit of carbon was found to be $0.05\mu\text{g/g}$.

§ 1. はじめに

金属材料に存在する炭素, 窒素, 酸素のような軽元素は, それぞれの金属材料の性質に大きな影響をおよぼすことは既に広く知られている。それ故, 品質管理の面からこれら不純物の分析法を規格化することが必要とされ, 日本工業規格(JIS)として逐次それぞれの定量分析法が規定されてきた¹⁻³⁾。これらのうち炭素の分析法に注目してみると, 種々の方法が規定されたが, いづれも試料を単独または助燃剤と共に酸素気流中で加熱し, 炭素は CO_2 に酸化し分離することを基本にしていることは変わっていない。それ故, 感度の良い CO_2 定量法による場合でも, 炭素 0.001% 以上の試料にのみ適用可と適用下限が示されている。しかし, 最近における高純度金属材料の需要増は, 従来にない高度の製品品質管理を要求し, 必然的にそれに対処したより微量炭素の分析法の開発とその確立を迫ってきているといえよう。

種々の金属材料中の微量炭素の定量法としては, 既に $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ (20.38分)反応を利用した光量子放射化分析法が他より特に優れていることが, フランスの Revel⁴⁾, あるいは Engelmann⁵⁾によって指摘され, これは引続き前者とその共同研究者らおよび Fedoroff らによって今日まで基礎的にそして精力的に検討されてきた⁶⁻¹⁰⁾。彼等は微量炭素の酸化を効率的にするため, 熔融酸化法をそれぞれの試料に適応した酸化剤を用いることによって詳細に検討し, 極めて再現性ある分析結果を得ることに成功した。しかし反面, この化学分離操作はより

複雑化し、分析所要時間もその複雑化した分だけ余分に要するという欠点まで克服するまでにはいたらなかった。その点、感度は劣るが上記日本工業規格の酸化法は操作が簡単で、分析所要時間も極めて短いという特色をもっているといえよう。

そこで、本研究ではこの工業規格酸化法が銅金属中の微量炭素の光量子放射化分析に十分適用できるか否かを基礎的に検討することを試みることにした。

§ 2. 実験

2.1 試料および照射試料の調製

炭素定量用標準物質としては、日本鉄鋼協会製鉄鋼標準試料 JSS-001-2を用いた。これはチップ状で供給され、炭素含有量は 47 ppmと示されている。一方、銅金属試料としては第 1 表の製品を用いることにした。

これらのうち BAM (Bundesanstalt für Material Prüfung) は銅標準物質として供給されたもので、その炭素含有量は参考値として 16 ppm と表示されている。

銅線は 3 mm 厚にカッターで切断、また電気銅は 7×9×2mm に切断し、切断面はそれぞれ研磨し照射試料とした。しかし、いずれも材質中に SiC を含むカッターで切断したた

め、それによる炭素表面汚染を完全に除去するため、さらに 1 : 1 希硝酸で 2 分間エッチングした。このエッチングで数 10 μm の表面層が除去され、汚染炭素は完全に除かれることが確かめられた。一方、チップ状試料は約 0.5 g 程度を秤取しそのまま照射試料として用いた。

上記試料は前後を光量子照射線量モニターとしてのニッケル箔で挟んだ型でアルミニウム箔でつつみ、さらに石英管に入れて照射試料とした。

2.2 制動放射照射

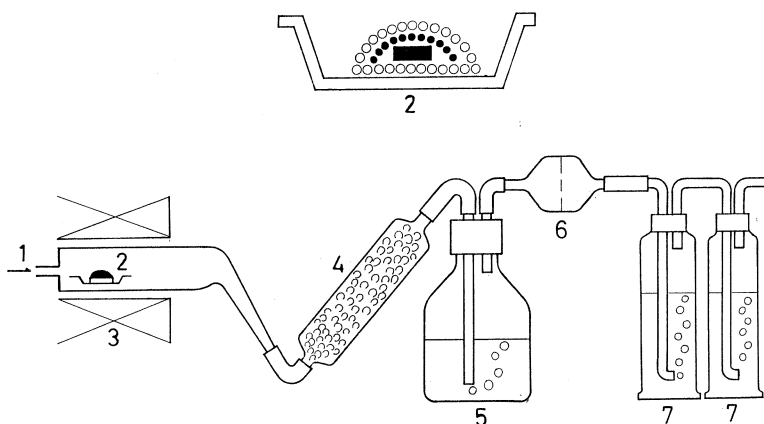
調製された各試料は 1 ケづつ水冷式照射ホルダーの白金コンバーターの後方に固定し¹¹⁾ 電子加速エネルギー 30 MeV、平均電流約 100～150 μA の 2 mm 厚白金による制動放射で 20 分間づつ照射した。この際、制動放射が試料中央に照射されるよう電子ビームは直径約 5 mm に収斂させた。

第 1 表 各種銅試料。

略記号	品名
A	A社銅線(8mmφ)
B	B社銅線(8mmφ)
C	C社電気銅
D	D社電気銅
BAM	銅チップ

2.3 炭素の化学分離

照射試料は照射中の空气中炭酸ガスによる表面汚染を除去するため1:1希硝酸で1分間エッチングした。ついで第1図に示したようにアルミナボートに錫0.5g, 照射試料, 炭素



第1図 炭素の化学分離装置。

- 1) 酸素 2) アルミナボート 3) 電気炉
 4) Schutze管(I_2O_5) 5) 硫酸洗浄ビン
 6) テフロンろ紙 7) $BaCl_2$ 含有希NaOH捕集ビン

0.915%含有鉄チップ1g, さらに錫0.5gの順に照射試料がかくれるように積み重ね, 直ちに管状電気炉に入れて $1,350^{\circ}C$ 酸素気流中($500\text{ cm}^3/\text{分}$)で5分間熔融燃焼させた。ここで用いた鉄フラックスの含有炭素は試料中の微量炭素の担体として, そしてまた炭素の化学分離における化学収率測定用として利用された。この電気炉中での燃焼によって炭素は CO_2 あるいは一部 CO として酸素気流中に分離されるが, 酸化が不十分で CO となっているもののためにはSchutze試薬管(I_2O_5 のシリカゲル上コーティング)を通して完全に CO_2 に変換させた。

ついで熔融酸化時に飛散したマトリックス元素およびその酸化物を完全に除去するための濃硫酸トラップによるガス洗浄, さらにテフロン繊維製ろ紙による飛沫除去をおこない, 発生した CO_2 は最終的には二連式 $BaCl_2$ 含有希NaOH溶液でトラップし捕集した。引続きここで生成した沈殿 $BaCO_3$ は直ちに吸引ろ過し放射能測定用試料とした。

2.4 放射能測定

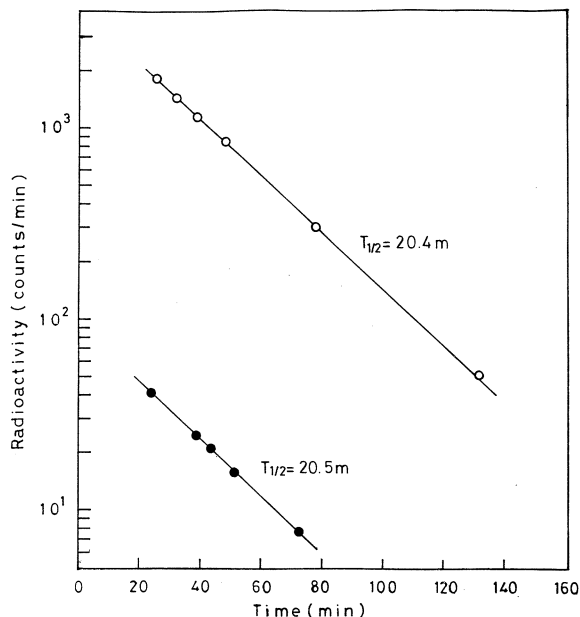
化学分離によってえられた $BaCO_3$ 沈殿の放射能は, $Ge(Li)$ あるいはpure Ge検出器と4k多重波高分析器を接続した測定器で測定した。 511 keV ポジトロン消滅ガンマ線を照射終了約20分後から5分間測定し, 各測定値は照射線量補正をしたあとさらに照射終了後の値に補

正し相互比較した。

§ 3. 結果と考察

3.1 分離炭素の半減期

標準鉄鋼試料 JSS-001-2 を試料として、本化学分離法でえられた最終生成物 BaCO_3 の放射能の半減期を、照射終了20数分後から約2時間測定した。えられた結果は第2図に示した。半減期としては20.4分の値がえられたが、これは文献値と良く一致した。一方、銅金属試料Aについても同様検討を試み、えられた結果は第2図に共に示した。この計数率はかなり小さかったが、半減期として20.5分の値がえられ、いづれも他放射性核種で全く汚染されていないことが確認された。



第2図 分離炭素の半減期
○：JSS-001-2 試料
●：銅金属試料A

これらの結果から、本化学分離法においては、炭素は CO_2 としてマトリックス元素等に由来する放射性核種で汚染されることなく、極めて高い純度で分離されることが実証された。

3.2 炭素の化学的収率

最終生成物である BaCO_3 の乾燥重量を測定することによって、試料熔融用フラックスとして用いた鉄チップ1g中の炭素の化学的収率を求めた。えられた結果は第2表に示した。

本化学分離法による炭素の化学的収率は、試料の燃焼状態によって時としてかなり差を生じることがわかった。これは酸素流量とその燃焼状態の変化によるものと推定された。それ故、炭素の本法による定量にあたっては常にフラ

第2表 炭素の化学的収率。

実験No.	化学的収率(%)
1	78.5
2	89.7
3	89.9
4	94.8
5	96.7

ックス中の炭素の化学的収率をその都度測定し、収率補正する必要があることがわかった。

3.3 鉄鋼中の炭素の定量

各種銅金属中の炭素の定量に先立ち、本定量法の精度を検討するため、標準鉄鋼試料 JSS-159-2 を未知試料としてその含有炭素の定量を試みた。この定量においては標準鉄鋼試料 JSS-001-2 を標準物質として用い、それとの比較で定量した。えられた結果は第3表に示した。

第3表 鉄鋼中の炭素の定量。

試料	採取量 (g)	担体炭素収率 (%)	定量値 (ppm)
JSS-159-2	0.427	94.5	40.6
”	0.429	96.0	41.8
”	0.412	93.0	42.6
平均			41.7 ± 1.0

JSS-159-2 の炭素含有量は 40 ppm と示されている。それ故、本定量法では再現性良く高い精度で微量炭素の定量が実施できることがわかった。

3.4 各種銅金属中の炭素の定量

各種銅金属中の微量炭素の定量を上記と同様に試みた。これらの定量においても鉄鋼標準試料 JSS-001-2 を標準物質として用い、それとの比較で定量した。えられた結果は第4表に示した。

本定量における担体炭素の化学的収率はかなり良好であった。これは酸素の流量が一定に保たれたためと考えられた。炭素濃度 1 ppm 以下の場合の定量値には、若干再現性が低下する傾向がみられた。しかし、それ以上の場合には極めて優れた再現性が示されることがわかった。本来 BAM 標準銅の炭素含有量は参考値として 16 ppm と表示されているが、ガス分析装置 (LECO社製CS-244) で定量した結果は、本定量値と同様 10 ppm 前後の値がえられ、本定量法の正しさがあらためて証明された。

これらの定量分析結果を基礎にして本定量法の検出限界を求めたところ 50 ppb と計算された。本定量における測定時間は 5 分間であったから、さらに長い時間測定されたならばこの検出限界は一層改善されるものと期待された。

従来行われてきた炭素分析法では、炭素濃度が低くなると定量値がバラツキ、しかも比較的高い値で与えられるという結果がもたらされてきた。これは分析中における炭素の汚染が最大

第4表 各種銅金属中の炭素の定量。

試料	採取量(g)	担体炭素収率(%)	定量値(ppm)	平均値(ppm)
A-1	1.1747	87.8	0.19	
A-2	1.2949	96.3	0.30	0.26 ± 0.06
A-3	1.1119	95.7	0.28	
B-1	1.0323	98.9	0.25	
B-2	1.1381	99.9	0.22	0.22 ± 0.04
B-3	1.1522	94.6	0.18	
C-1	1.0218	97.8	3.84	
C-2	1.0546	98.5	3.59	3.75 ± 0.14
C-3	0.9815	92.0	3.82	
D-1	1.0996	99.3	2.82	
D-2	1.1323	93.5	3.10	2.95 ± 0.14
D-3	1.1358	94.2	2.93	
BAM-1	0.5070	96.4	10.2	
BAM-2	0.5326	94.8	11.3	11.0 ± 0.7
BAM-3	0.5024	92.6	11.4	

の原因ではないかと考えられる。しかし、放射化分析法では試料中の炭素は放射化されて標識をつけられ、試料の表面汚染も完全に除去できるため、化学分離操作中他から炭素（非放射性）がいくら混入汚染しても、定量結果には何等障害を与えないという特色を発揮する。それ故、日本工業規格の炭素分析における酸化法は、放射化分析に利用される限り、かなりその適用下限が引き下げられることになる。事実、このことは本定量結果からも実証されたといえる。

§ 4. 結 び

日本工業規格の炭素分析における酸化法と光量子放射化分析を併用することによって、各種銅金属中の微量炭素を精度良く定量することができた。この定量法はルーチン分析に利用するには設備およびコスト等の面で問題があるが、他分析法とのクロス・チェックや標準物質の検定に極めて有効で威力を発揮すると考えられる。

参 考 文 献

- 1) JIS, G - 1211 (1981).
- 2) JIS, G - 1228 (1980).
- 3) JIS, Z - 2615 (1979).
- 4) G. Revel : J. Radioanal. Chem. **3** (1969) 421.
- 5) Ch. Engelmann : J. Radioanal. Chem. **6** (1970) 399.
- 6) V. I. Rodionov, V. N. Samosyuk, B. A. Chapyzhnikov, G. Revel and M. Fedoroff : Radiochem. Radioanal. Lett. **18** (1974) 379.
- 7) M. Fedoroff, C. Loos-Neskovic and G. Revel : J. Radioanal. Chem. **38** (1977) 107.
- 8) C. Loos-Neskovic, M. Fedoroff, V. N. Samosyuk and B. A. Chapyzhnikov : Radiochem. Radioanal. Lett. **45** (1980) 185.
- 9) M. Fedoroff, C. Loos-Neskovic and G. Revel : J. Radioanal. Chem. **55** (1980) 219.
- 10) M. Fedoroff, C. Loos-Neskovic, J. C. Rouchaud, V. N. Samosyuk and B. A. Chapyzhnikov : J. Radioanal. Nucl. Chem. **88** (1985) 45.
- 11) M. Yagi and K. Kondo : J. Radioanal. Chem. **36** (1977) 247.

β -ジケトン含浸型液体膜によるウランの輸送

選 研

大木淳子・秋葉健一

Active transport of uranium (VI) has been studied by means of the supported liquid membrane containing benzoylacetone (BA) or dibenzoylmethane (DBM). Uranium was quantitatively transported across the membrane from the feed solution of pH around 5 to the product solution of 0.1 M H_2SO_4 . DBM of low solubility in water was superior to BA as a mobile carrier. Addition of tributyl phosphate to the β -diketone carrier resulted in an accumulation of uranium in the membrane phase; it needs to employ a more high concentration of acid for complete stripping of uranium.

§ 1. 緒 言

液体膜法は金属イオンの新しい分離濃縮法として注目され、銅やウランをはじめとする重金属イオンの液体膜輸送が調べられてきた。液体膜法を溶媒抽出法と対比すると、膜の片側では抽出、また反対側では逆抽出が起こるとして理解される。このことは多くの抽出試薬が金属イオンの輸送担体として利用でき、今まで蓄積された抽出平衡のデータが、液体膜による金属イオンの輸送や分離条件の設定に有用であることを示唆している。

輸送担体を多孔質膜に保持させる含浸型液体膜においては、薄膜状の有機相の両側が大量の水相と接することから、水相への溶解損失の少ないことが要求される。

本研究では、ウランの抽出に有効な β -ジケトン試薬のうちから、比較的分子量が大きく水相への溶出が少ないと思われるベンゾイルアセトン及びジベンゾイルメタンを担体として選¹⁾び、ウランの液体膜輸送を調べた。

これらの β -ジケトンの液体膜輸送担体としての適用性について検討し、さらに液-液抽出において認められる協同効果^{2,3)}が液体膜輸送に及ぼす影響について調べた。

§ 2. 実 験

ベンゾイルアセトン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) 及びジベンゾイルメタン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6$

H₅)は東京化成より購入した。リン酸トリブチル((C₄H₉O)₃PO)は水酸化ナトリウム溶液で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥して使用した。希釈溶媒には担体の溶解性及びテフロン支持膜へのなじみやすさを考慮してケロシンを用いた。前報に述べた実験装置を用い、⁴⁾フロロポア FP045(住友電工)を支持膜とし、担体のケロシン溶液を含浸させて液体膜とした。

²³⁷Uでスパイクしたウラン溶液は酢酸緩衝液によりpHを調整し、また、逆抽出液として通常0.1M硫酸を用いた。実験は25°Cの恒温槽中で150回/分で振とうし、²³⁷Uの γ -放射能の測定によりウランの移動を調べた。

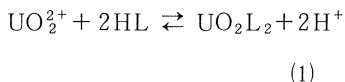
§ 3. 結果と考察

3.1 液-液抽出

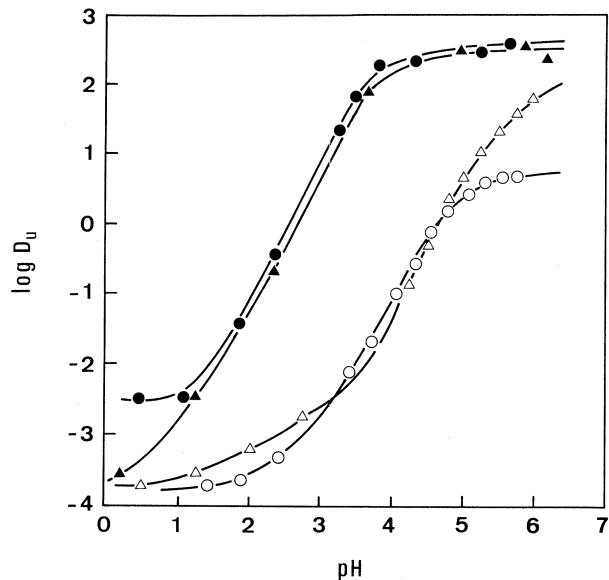
多くの β -ジケトンが溶媒抽出に広く用いられてきたが、水相へ溶解しやすい試薬は液体膜の輸送担体には適していない。有機相-水相間の分配定数 K_{DR} が大きく、かつ酸解離定数 K_a の小さい試薬ほど、広いpH領域において水相への溶解損失が少ないといえる。これらの点をふまえ、 β -ジケトンからベンゾイルアセトン(BA)- $\log K_{DR} = 3.1$ (ベンゼン/水)、 $pK_a = 8.7$ 及びジベンゾイルメタン

(DBM)- $\log K_{DR} = 5.4$ (ベンゼン/水)、 $pK_a = 9.2$ を含む型液体膜の輸送担体として選んだ⁵⁾

BAおよびDBMによるウランの液-液抽出の例を第1図に示す。いずれの β -ジケトンの場合もpHの増加に伴って分配比は増大し、直線部の傾きは2となる。また、 $\log D_U$ の $\log(\beta\text{-Diketone})$ に対するプロットも勾配2の直線となる。従って抽出平衡式は次式で表わされる。

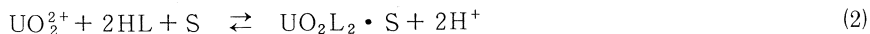


一方、リン酸トリブチル(TBP)



第1図 Distribution ratio of uranium (VI) as a function of pH. 10^{-5} M U in H_2SO_4 or 10^{-2} M acetate buffer solutions. (O) 0.1 M BA, (Δ) 0.1 M DBM, (●) 0.1 M BA - 0.1 M TBP, (\blacktriangle) 0.05 M DBM - 0.05 M TBP.

が共存すると協同効果により分配比は著しく増大し、平衡式は(2)式で示される。

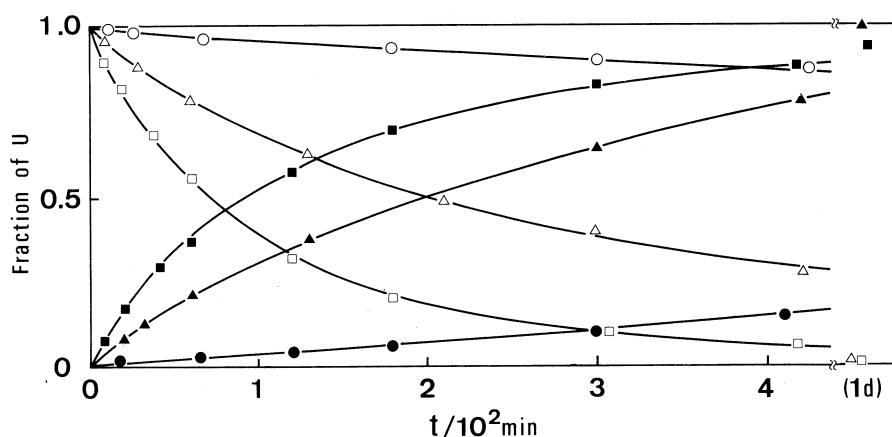


なお、0.1M TBP単独によるこの実験領域でのウランの分配比は0.01以下であった。

これらの液-液抽出平衡の結果をもとにして、液体膜輸送の抽出側及び逆抽出側の水素イオン濃度を調整することができ、その濃度勾配を駆動力としてウランの輸送が可能となる。

3.2 β -ジケトンによる液体膜輸送

輸送担体としてBAを用いた含浸型液体膜 (Supported Liquid Membrane : SLM)によるウランの輸送を第2図に示す。振とう時間とともに白抜きで示した抽出側 (feedとする)のウ

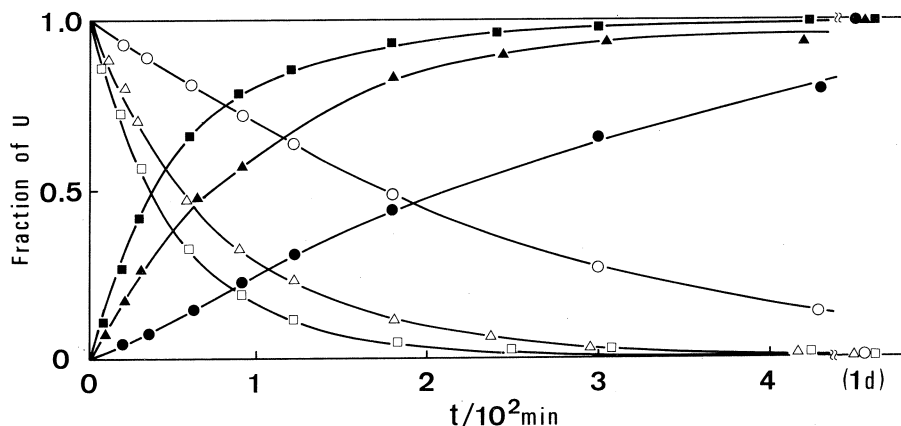


第2図 Transport of uranium across SLM containing BA.

Feed : 10^{-5} M U, pH 4.7, 100 cm^3 ; product : 0.1M H_2SO_4 , 10 cm^3 ; SLM: (○, ●) 7.8×10^{-4} M BA, (△, ▲) 1.3×10^{-2} M BA, (□, ■) 0.2 M BA. Open and closed symbols denote the feed and product, respectively.

ランの割合が減少し、黒塗りで示した逆抽出側 (product とする)のウランの割合が増大する。担体濃度が高い程 feed のウランの減少及び product のウランの増大の速度が大きくなる。しかし、BAの K_{DR} は余り大きくないためBAの溶出による膜の劣化が認められ、長時間の振とうでは膜の補修が必要であった。第2図に1日振とう後の値を例示したように、長時間の振とうにより定量的にウランはproductへ輸送されていることがわかる。

BAよりも K_{DR} 値が大きく、水相に溶けにくいDBMを担体とした場合のウランの液体膜輸送を第3図に示す。feedのウランの減少とproductのウランの増加はほぼ対称的に変化し、DBMの濃度が高くなる程 feed から product へのウランの移動は速くなっている。0.1M DBMでは約6時間の振とうでウランはほぼ100% product側へ輸送することができた。DBMでは膜の劣化も少なく輸送担体としてBAよりもすぐれているといえる。ここで、feedの容積



第3図 Transport of uranium across SLM containing DBM.
 Feed : pH4.7 ; product : 0.1M H₂SO₄ ; SLM : (○, ●) 10⁻³M DBM,
 (△, ▲) 10⁻²M DBM, (□, ■) 0.1M DBM.

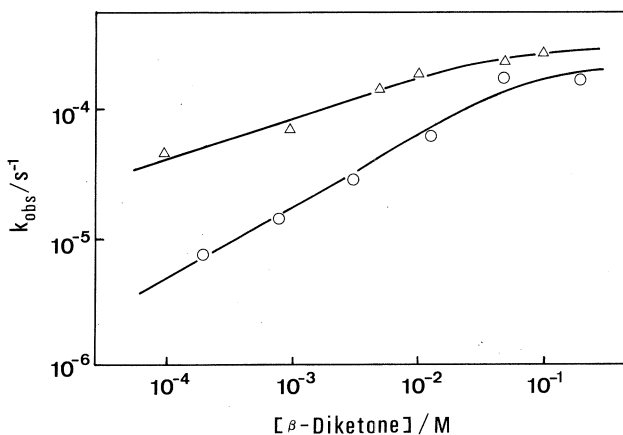
は product の容積の10倍であるので, product のウラン濃度は feed の初期濃度の10倍に濃縮されている。ウランは濃度勾配に逆らって“上り坂輸送”されることがわかる。また, 液-液抽出においては, 10⁻³M DBMでのウランの分配比は10⁻²以下となり, ウランはほとんど抽出されないのに対し, 液体膜においては低い担体濃度でもかなりのウランが輸送されることは興味深い。たとえば, 第3図に示すように, 10⁻³M DBMで3時間の振とうで約50%のウランが輸送されている。これは液体膜の試薬は一時的な輸送担体であり, 金属イオンを product へ放出することにより, 試薬が飽和されないことによる。

feed 側のウラン濃度の減少は次式で表わされる。

$$\ln \frac{[U]_t}{[U]_0} = -k_{\text{obs}} t \quad (3)$$

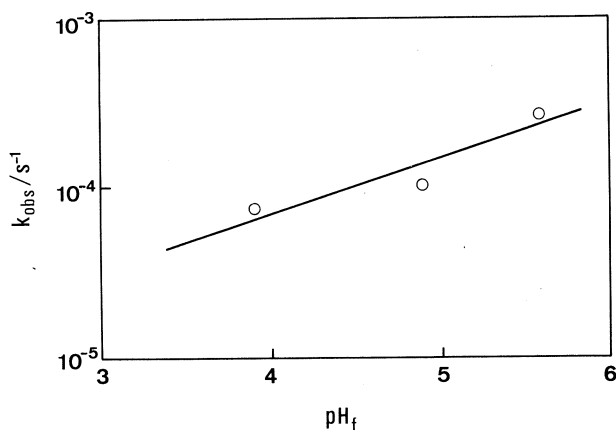
ここで [U]₀ および [U]_t はそれぞれ feed のウランの初期濃度および時間 *t* (sec) 振とう後の濃度である。

振とう時間 *t* に対する $\ln [U]_t/[U]_0$ のプロットの傾きからみかけの速度定数



第4図 Effect of the carrier concentration on k_{obs} .
 (○) BA, pH_f 4.7 ; (△) DBM, pH_f 5.4.

k_{obs} を求め、担体濃度による変化を第4図に示す。担体濃度が増すと k_{obs} 値も増すが、その増加の割合は小さい。BA 濃度が 10^{-4} M から 0.1 M まで 1,000 倍変化しても k_{obs} 値は十数倍になるにすぎない。また、 k_{obs} の DBM 濃度依存性はさらに小さい。



第5図 Effect of pH of the feed solution on k_{obs} . 0.05 M DBM.

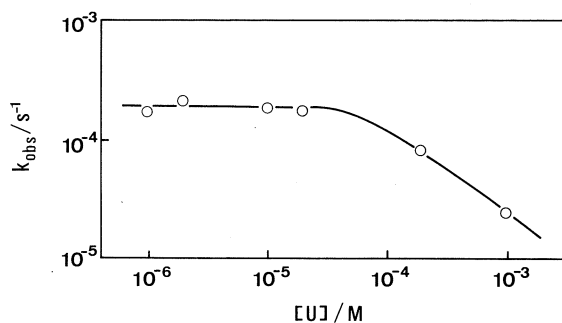
第5図には feed の pH 変化の k_{obs} への影響を示す。pH 依存

性も小さく、たとえば、pH が 3.8 から 5.4 に変化しても、 k_{obs} 値は 3.5 倍にとどまっている。すなわち、化学反応律速の寄与は少なく、膜内拡散律速の寄与の大きいことをうかがわせる。

3.3 ウラン濃度の影響

希薄溶液からの金属イオンの回収あるいは分離濃縮へ含浸型液体膜を応用するにあたっては可能な限り広い濃度領域に適用できるのが望ましい。DBM を担体とした場合について、feed のウランの初濃度を 10^{-6} M から 10^{-3} M まで変化させてウランの輸送速度への影響を調べ、その

結果を第6図に示す。ウラン濃度が 10^{-4} M 近くまでは k_{obs} は一定値をとるが、これを越える濃度領域では、初期ウラン濃度が増すにつれ k_{obs} 値は低下する。すなわち、膜内の担体がウランに対して過剰にある場合は一定となるが、ウランに対して不足すると k_{obs} の低下が起ると考えられる。しかし、



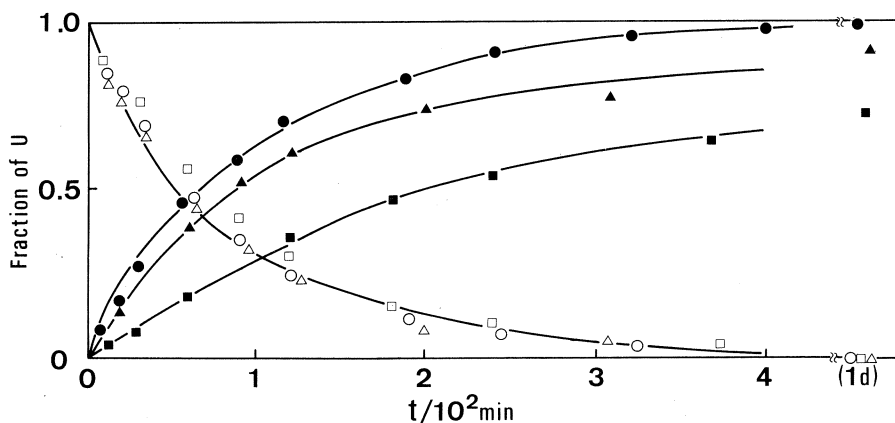
第6図 Effect of uranium concentration on k_{obs} . pH_f 5.4 ; 0.05 M DBM.

ウランが高濃度の場合でも、長時間の振とうによりウランを定量的に product へ輸送することが可能であった。

3.4 TBP 共存下のウランの輸送

液-液抽出における協同効果が液体膜輸送にどのように影響するかを知るため、キレート試

薬としてDBM, 中性配位子としてTBPを用いる混合担体系でのウランの輸送を調べ, その結果を第7図に示す。TBPの濃度を増加させても feed のウランの減少には大きな差は現れない。



第7図 Effect of TBP on transport of uranium.

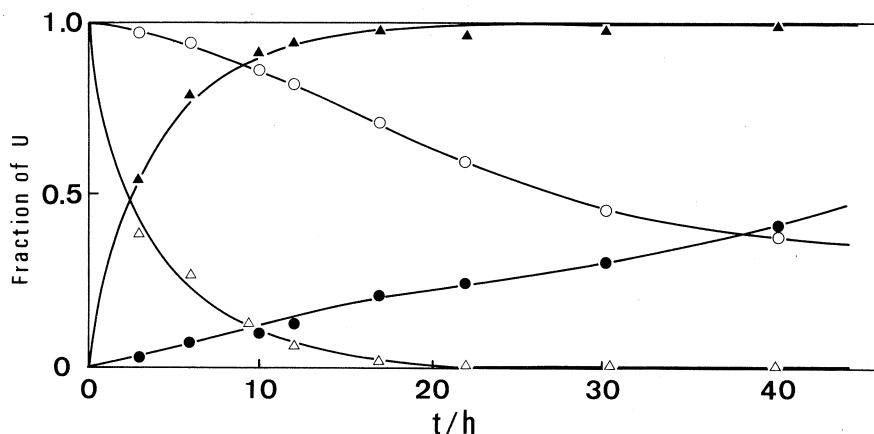
Feed : pH5.4 ; product : 0.1M H_2SO_4 ; SLM : 0.05 M DBM, (○, ●) 0.6×10^{-3} M TBP, (△, ▲) 0.04M TBP, (□, ■) 1.0 M TBP.

しかし, TBP濃度の増加につれ, product へのウランの移動は遅くなり, 1日振とう後でもウランは完全には product へ輸送できない。同様の現象はBAとTBPの混合担体系においても認められた。feed のウランの減少速度がほぼ同じであるのに対し, product への輸送が低下することは, その差に相当するウランは液体膜中に滞留することになる。この滞留をなくしてウランを輸送するためには, 逆抽出の酸濃度を高くすることが必要となる。このように, TBPの添加は, 液体膜の抽出能を増し, 逆抽出を困難にすることから, 液体膜への協同効果の応用には限界があると考えられる。

3.5 海水からのウランの回収

液体膜輸送においては目的の金属イオンに適した担体を選ぶことにより, 多量の塩の共存下でも特定の微量金属の分離濃縮へ応用できると考えられる。

海水からのウランの回収を試み, その一例を第8図に示す。すなわち, 天然海水(関東海岸)および主成分を模擬した人工海水をそれぞれ ^{237}U でスパイクして, ウラン濃度を 10^{-6} Mとした。DBMとTBPの混合担体の方がDBM単独よりもウランは速く輸送されることが認められた。人工海水では約20時間の振とうでウランは定量的に product へ濃縮できたが, 天然海水では輸送速度が小さく, 40時間でも product への移動は半分以下である。Kelex 100 含浸型液体膜の場合は,⁶⁾天然海水でも20時間で定量的に輸送されており, DBM-TBP系で輸送の遅い原因は明らかでなく, 今後の検討が必要である。



第8図 Extraction of uranium from sea-water through SLM containing 0.05 M DBM and 0.05 M TBP.
Feed : (○, ●) sea-water (Yuriage), (△, ▲) synthetic sea-water spiked with ^{237}U . Product : 1M H_2SO_4 .

§ 4. 結 論

β -ジケトンのうち分子量が大きく水相への溶解損失の少ないベンゾイルアセトン (BA) 及びジベンゾイルメタン (DBM) を含浸型液体膜の輸送担体として選び、ウランの液体膜輸送を調べた。BA あるいは DBM 含浸型液体膜により、ウランを定量的に薄い酸へ輸送することができた。BA の場合は溶出による膜の劣化が認められたが、DBM では膜の劣化も少なく輸送担体として勝れている。 β -ジケトンとリン酸トリブチルの混合担体を用いると液膜相の抽出能が増し、逆抽出にはより高い濃度の酸を必要とする。海水からのウランの回収では輸送速度が低下することが認められた。

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。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金によった。付記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. Stary : *The Solvent Extraction of Metal Chelates* (Pergamon, Oxford, 1964) p. 54, 65.
- 2) K. Batzar, D. E. Goldberg and Newman : *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29** (1967) 1511.
- 3) T. V. Healy : *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 499.

- 4) K. Akiba and T. Kanno : Sep. Sci. Technol. **18** (1983) 831.
- 5) J. Sary and H. Freiser : *Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reactions, Part IV : Chelating Extractants* (Pargamon, Oxford, 1978) p.179, 193.
- 6) K. Akiba and H. Hashimoto : Talanta **32** (1985) 824.

^{236}Pu の製造(II)

日本原子力事業, 金研*

高橋正人・平山文夫・湯浅嘉之

佐藤伊佐務*・三頭聡明*・鈴木 進*

§ 1. はじめに

^{236}Pu の製造に関して, 既報¹⁾では ^{237}Np の精製手法および電子のエネルギー25MeVで照射した場合の核分裂生成物ならびに ^{236}Np の生成量についてのべた。本報では電子のエネルギーを変えて ^{236}Pu の生成量および副生成物としての ^{238}Pu と核分裂生成物の生成量について検討を行なった。

$^{237}\text{Np}(\gamma, n)^{236}\text{Np}$ 反応の γ 線には電子の制動放射光を使用しているが, この光子と試料周辺物質との反応によって生ずる中性子により $^{237}\text{Np}(n, \gamma)^{238}\text{Np}$ 反応を経て副産物 ^{238}Pu が同時に生成する。さらにより優勢な ^{237}Np の光子核分裂を伴い多量の核分裂生成物が生ずる。そこで ^{236}Pu 製造に関する基礎データの入手を目的として, 3種類の電子加速電圧の条件下における光子フラックスと中性子フラックスの測定を行ない, あわせて ^{237}Np の光核反応についての評価を行なった。

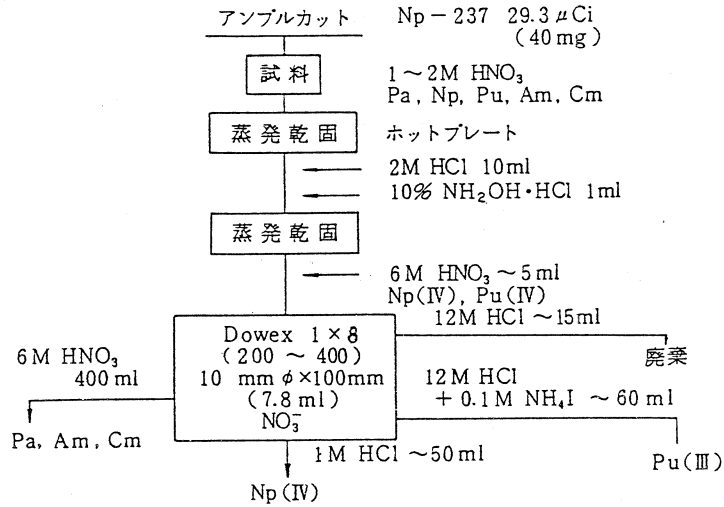
§ 2. 実験

2.1 照射試料の作製

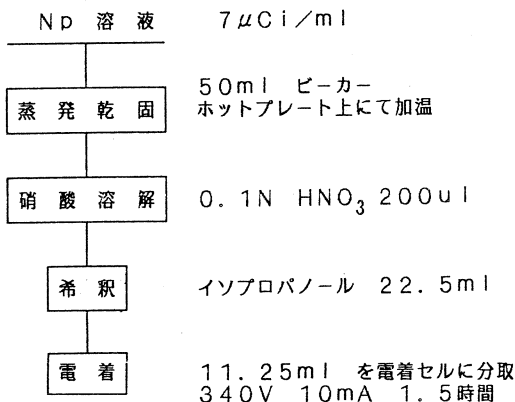
2.1.1 ^{237}Np の精製

ターゲット核種である ^{237}Np 中には多くの場合Puの同位体が含まれているため, 純粋な ^{236}Pu を得るためにはターゲットの ^{237}Np を十分に精製する必要がある。 ^{237}Np の精製は第1図に示す陰イオン交換法²⁾により行なった。6M硝酸で処理した陰イオン交換樹脂(Dowex 1×8)を用い, Pu, Pa, Am, Cmを含むNp(IV)の6M硝酸溶液からNp(IV)とPu(IV)を吸着させ, ついで6M硝酸を400~500ml流しPa, Am, Cmを除去した。その後12M塩酸約15mlを流した後, 0.1M NH_4I 60mlでPuを還元溶離した。残ったNpは1M塩酸50mlで溶離した。このイオン交換分離を繰返し行ないNpに対するPuの放射エネルギーが $^{238}\text{Pu}/^{237}\text{Np} = 7 \times 10^{-7}$ 以下になるまで精製した。

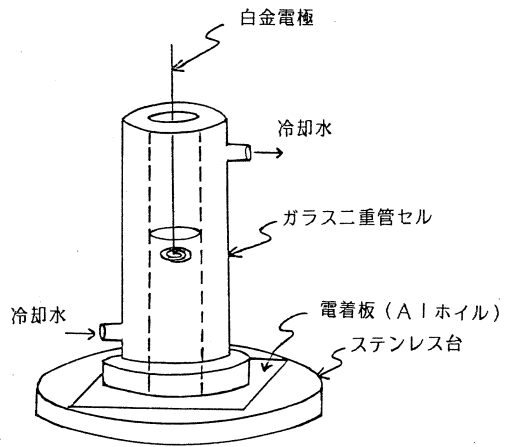
2.1.2 ^{237}Np の電着



第1図 ²³⁷Np 精製の手順。



第2図 電着試料作製の手順。



陽極；白金
陰極；アルミホイル

第3図 Np 電着試料作製用セル。

精製した²³⁷Np を第2図に示した以下

の手順に従ってAlホイル上に電着した。

精製した²³⁷Np (13.5 mg/ml) 0.2ml を

ホットプレート上で蒸発乾固し、これを0.1N硝酸200μlに溶解する。溶解後、イソプロパノール22.5mlを加え、このうち11.25mlを第3図に示した電着セルに移す。セルは水により溶液を冷却しながら電着を行なえるもので、陽極にPt線を、陰極にAlホイルを使用し、340V、10mAで約1.5時間通電した。電着は面積5.3cm²(26mmφ)に行ない9×8mmに切取った後、α線測定により電着量の評価を行なった。

2.2 フラックスモニタ

照射は電子の制動放射光を利用するため、試料上の光子フルエンスを電流値から評価することは困難である。このため今回は (r, xn) 反応の励起関数³⁾が知られている ^{197}Au をフラックスモニタとして利用し ^{197}Au (1.7 mg/cm^2)をNp電着試料と同一条件で照射し、光子フルエンスの評価を行なった。また、制動放射光と試料周辺物質の反応によって発生する中性子束は同じく ^{197}Au から (n, r) 反応により生成する ^{198}Au を測定することにより求めた。フラックスモニタはターゲットと同一面積に切断した後、ターゲットとともにAlホイルで包みこれを石英管に入れ石英ウールで固定し封入した。

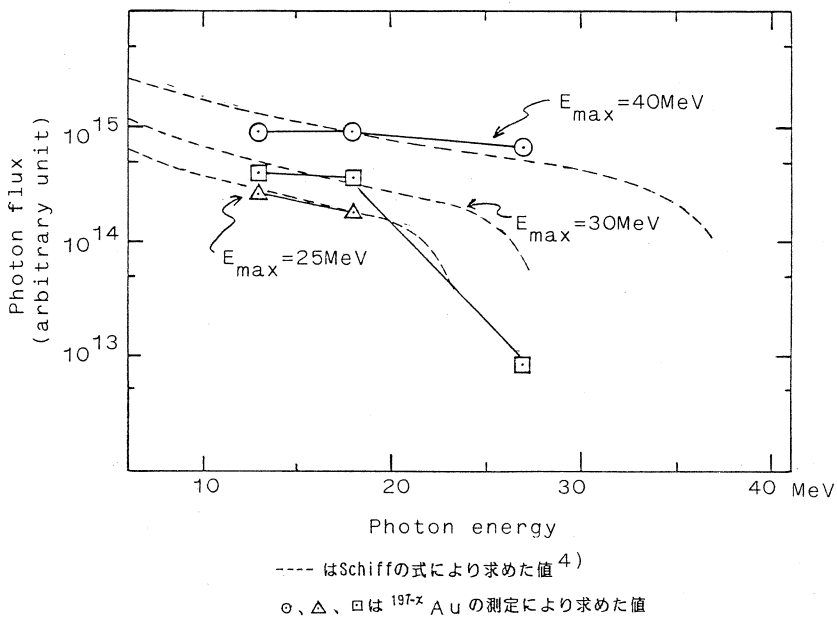
2.3 照射および試料の r 線測定

照射は25, 30, 40 MeV, 平均電流80~100 μA で各々1時間行なった。いずれの場合もPtコンバータ(2mm厚)からビーム軸上の後方10 cmに試料を置き、まわりを水で冷却している。照射終了後AuのフラックスモニタとNp試料の r 線測定を繰返し行ない、エネルギーと半減期により生成核種の同定を行なった。

§ 3. 結果

3.1 制動放射光の線束と中性子束

公開されているAuの光核反応の励起関数³⁾と今回得られたAuの光核反応生成物 ^{196}Au ,



第4図 ^{197}Au (r, xn) $^{197-x}\text{Au}$ より求めた光子スペクトル。

^{195}Au , ^{194}Au から制動放射光のフラックスを求め第4図に示した。第4図のプロットは励起関数と生成したAuの放射エネルギーとから求めた値で、対応するエネルギーは励起関数の最大値を示している。いずれのエネルギーにおいても $^{237}\text{Np}(\gamma, n)$ 反応の主なエネルギー領域(8~20 MeV)において、制動放射光はほぼフラットなスペクトルとなり第4図中に示したSchiffの式⁴⁾による計算値とよく一致している。

また、試料周辺物質との反応から発生する中性子束が大きい場合には、 ^{237}Np の中性子捕獲反応により ^{238}Pu が生成し、純粋な ^{236}Pu が得られなくなる。このため、今回は ^{238}Pu 生成に関与する中性子束の評価を ^{198}Au ($T_{1/2} = 2.8\text{ d}$)の測定により行なった。第1表に ^{198}Au の生成

第1表 8~20 MeVの光子束と中性子束。

電子のエネルギー	光子束 ¹⁾ (n/sec · cm ²)	中性子束 ²⁾ (n/sec · cm ²)
25 MeV	4.6×10^{14}	3.0×10^7
30 MeV	5.7×10^{14}	3.3×10^7
40 MeV	1.3×10^{15}	5.2×10^7

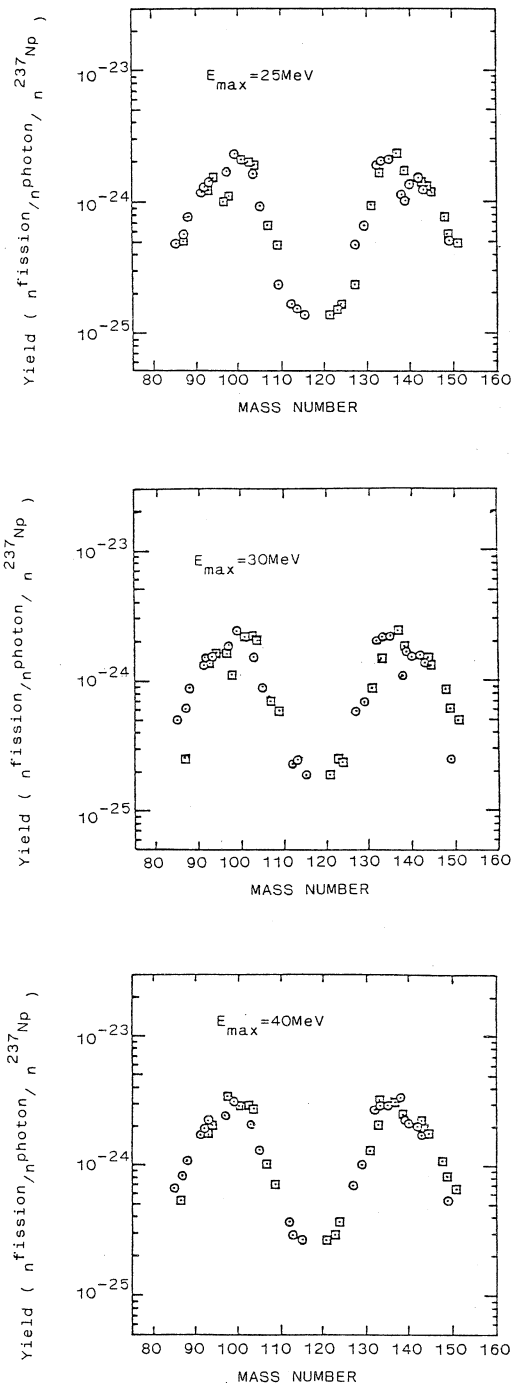
1) $^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}$ 反応によりえられた8~20 MeVの光子束

2) $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ 反応により、 $\sigma_{\text{th}}; 98.65\text{ barn}$, $\sigma_{\text{res}}; 1,550\text{ barn}$ とし、中性子捕獲断面積は両者の和を用いた。

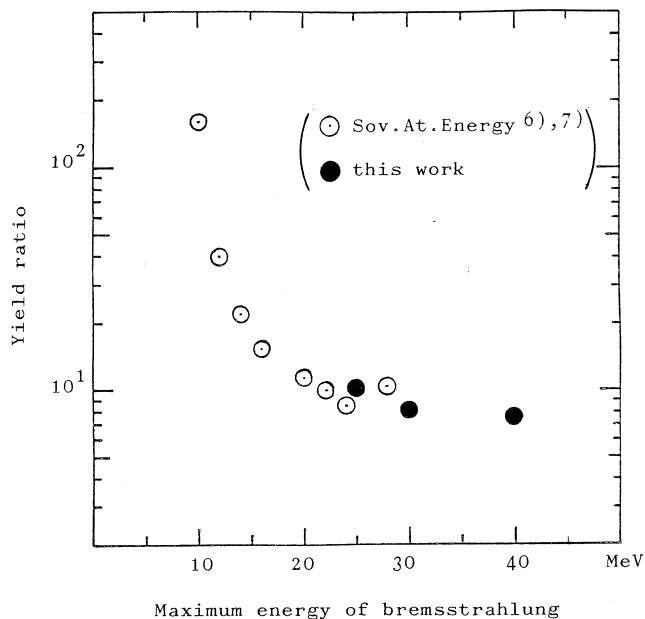
量から評価した中性子束と共に第4図の光子スペクトルから(8~20 MeV)の γ 光子束を示した。ここで、発生した中性子が熱中性子領域から共鳴領域の間で均一に分布しているものと仮定した場合、 ^{198}Au の生成量は実測値とよく一致する。

3.2 核分裂生成物

第5図に各照射エネルギーでの核分裂生成物の質量分布を ^{237}Np と光子(8~20 MeV)1個当りに換算して示した。各プロットは中性子放出数を2として電荷補正⁵⁾を行なったもので図中の○は測定点、□は質量数117.5での鏡像点である。また、第6図に $^{140}\text{Ba}/^{115}\text{Cd}$ の生成比(核分裂生成物質量分布のpeak to trough ratio)を電子線エネルギーの関数として文献値^{6,7)}と比較して示した。照射エネルギーの上昇と共に $^{140}\text{Ba}/^{115}\text{Cd}$ 比は小さくなり、高エネルギー側では対称分裂成分が増大するものの、光子束は連続スペクトルであるため全核分裂収率としては巨大共鳴吸収による低エネルギー成分が支配的となり照射エネルギー25 MeV以上では $^{140}\text{Ba}/^{115}\text{Cd}$ 比はほぼ一定になっている。



第5図 Curve of mass distribution of the photofission of ^{237}Np for an initial energy of 25, 30 and 40 MeV.



第6図 Peak to trough ratio for the photofission of ^{237}Np .

3.3 ^{236}Pu と ^{238}Pu の生成量

^{236}Np ($T_{1/2} = 22.5\text{h}$, $E_{\gamma} = 642.5\text{KeV}$) の放射エネルギーから求めた ^{236}Pu の生成量は各照射エネルギーに対し照射終了時換算で第2表に示す通りである。また ^{238}Pu の生成量は ^{238}Np ($T_{1/2} =$

第2表 ^{236}Pu と ^{238}Pu の生成量

電子のエネルギー	^{236}Pu 生成量 ¹⁾ (μCi)	^{238}Pu 生成量 ²⁾ (μCi)	^{238}Pu 生成量 ³⁾ (μCi)
25 MeV	1.5×10^{-4}	1.6×10^{-7}	1.3×10^{-7}
30 MeV	3.4×10^{-4}	3.1×10^{-7}	2.7×10^{-7}
40 MeV	8.6×10^{-4}	5.3×10^{-7}	3.0×10^{-7}

1) ^{236}Np の放射エネルギーから換算した照射終了時の値

2) ^{236}Np の r 線測定により求めた値

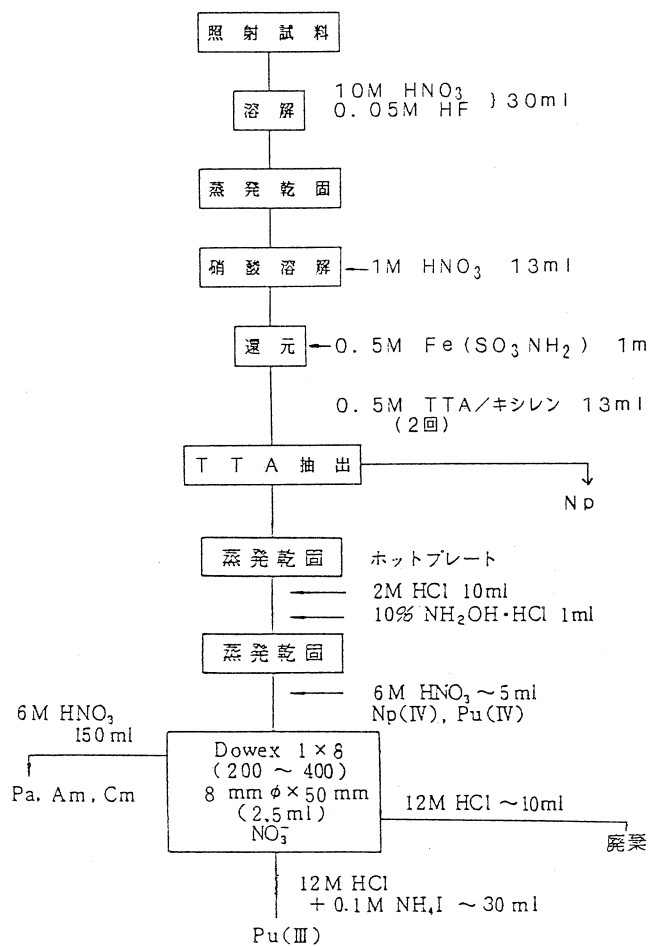
3) 第1表の中性子束と ^{237}Np (n, r) ^{238}Np の断面積を σ_{th} ; 176 barn, σ_{res} ; 640 barn の和として求めた値

2.12d) の r 線測定により行なったものと, 3.1 に述べた中性子束とから評価したものを第2表に示した。ここで ^{238}Pu の生成量の算出に使用した中性子反応断面積⁸⁾ は熱中性子領域と共鳴領域の値の和を用いている。いずれの照射エネルギーの場合でも ^{238}Pu の放射エネルギーは中性子

束から計算した値とよく一致している。また、 $^{238}\text{Pu}/^{236}\text{Pu}$ の放射能比も 1×10^{-3} 以下になっており、分析用トレーサとして不純物の ^{238}Pu の影響を無視できる程度であることが確認された。

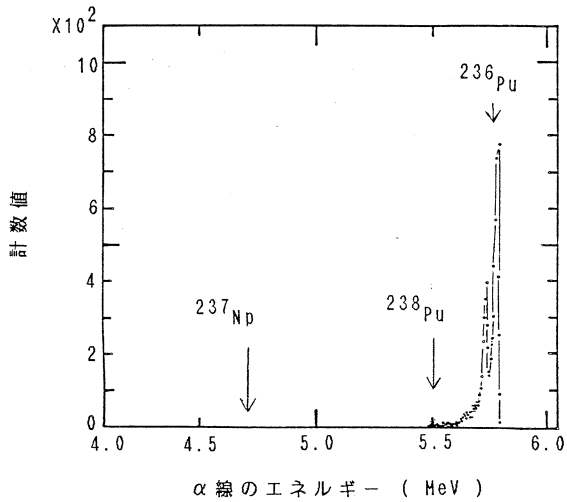
3.4 照射後のPuの分離

照射した ^{237}Np 中に生成した ^{236}Np が ^{236}Pu に壊変した後、第7図に示した手順によりPuを



第7図 照射後のPuの精製手順。

分離精製した。第8図は25MeVで照射した場合の精製したPuの α 線スペクトルを示したものである。 ^{238}Pu の生成量は3.3に示したように放射能量で ^{236}Pu に対し1/1,000以下であるためスペクトル中では検出下限以下になり確認されず、 ^{236}Pu トレーサとして十分な純度であることがわかった。



第8図 分離後のPuの α 線スペクトル。

参 考 文 献

- 1) 平山文夫, 他: 核理研研究報告 **18** (1985) 421.
- 2) T. Ishimori and E. Akatsu: J. Nucl. Sci. Technol. **6** (1969) 480.
- 3) B. L. Berman: Atomic Data and Nuclar Data Tables **15** (1975) 385.
- 4) L. I. Schiff: Phys. Rev. **83** (1951) 252.
- 5) A. C. Wahl *et al.*: Phys. Rev. **126** (1962) 1112.
- 6) M. Ya. Kondrat'ko *et al.*: Sov. At. Energ. **53** (1982) 164.
- 7) M. Ya. Kondrat'ko *et al.*: Sov. At. Energ. **34** (1973) 52.
- 8) S. F. Mughabghab: Neutron Cross Section, 1 (1984).

上部マントルかんらん岩中のクロムスピネルの 主成分と微量成分について

理学部地学

青木謙一郎・吉田 武義

§ 1. ま え が き

上部マントルの浅い部分においてかんらん岩の部分融解によって生じた玄武岩マグマは非常に古い時代から大洋底、大陸あるいは大陸縁や島弧に噴出し、地球表面を広範に覆っている。近年これら玄武岩類の成因の解明のためにそれらの中の微量成分元素の定量法が開発され、その結果いろいろな新しい事実が判ってきた。主成分元素の量からは同一岩石系列に属する玄武岩であってもそれらが活動しているテクトニックな場所によって微量成分元素、特にインコンパティブル元素の量に違いがある。玄武岩類のうち圧倒的に多いソレライトについてみると、中央海嶺玄武岩(MORB)の岩石を初生マントルで規格化したパターンはインコンパティビリティの低い重REEのLuやYbからその高いK, Nb, Th, BaやRbへ向かって減少し、一方大陸のものは逆に増加する傾向がある。一方大陸と大洋の間にある島弧や大陸縁に出現する玄武岩類はそれらの規格化パターンの中間には示されず、一般にインコンパティビリティの低い元素類(Lu, Yb, Y, Ti, ZrやP)はMORBよりも低いところにあり、またインコンパティビリティの高い元素類のパターンはスムーズではなく、凹凸になっている。特に島弧型玄武岩の最大の特徴はMORBと比較したとき、Sr, K, Baの正の異常とNbの負の異常を示すことである。

これらインコンパティブル元素の異常については沈み込むプレートからその上にあるマントル(ウエッジ マントル)に蛇紋石、角閃石や雲母などの脱水、分解により供給されるためと説明されている。

これまでインコンパティブル元素のうちREE, アルカリ土類やアルカリなどが重視され、それらの地球化学的挙動はある程度判ってきた。しかし高原子価であるがイオン半径のそれほど大きくない high-field strength elements (HFS 元素)はそれほど研究がなされていない。そこでHFS 元素のうちZrやNbは上部マントルかんらん岩のいずれの鉱物に含まれているかを明らかにするために、先ずスピネルをしらべた。

この研究に用いたスピネル族は大陸、島弧および大洋産の上部マントル構成岩と集積岩のか

んらん岩, 下部地殻由来はんれい岩, 高圧メガクリストと火山岩斑晶のものである。

§ 2. 化学組成

2.1 鉱物分離

クロムスピネルとスピネルは-100 メッシュ以下に碎き, 水洗乾燥後, Frantz 製マグネティック・セパレーターで分離した。その後フッ酸と塩酸あるいは硫酸で共存する不純物の珪酸塩鉱物を完全に分解除去した。磁鉄鉱は細粉後, めのう鉢の中で蒸留水を加え, 更に丁寧にすり潰し, 弱い磁石で磁鉄鉱を不純物から分離した。

2.2 分析法

実験に用いたスピネル族の主成分は日立製 X-560 S 型微小部分分析装置(エネルギー分散型 EPMA)によって定量した。比較的均質なものについては10ポイント, また不均質なものについては30ポイントを定量し, それらの値を平均して分析値とした。なお3個の磁鉄鉱はかつて重量法によって定量したものである。

8~9種の微量成分は東北大学理学部原子核理学研究施設において電子ライナックを利用し, 30 MeV 加速電子を用いて光子放射分析法により定量した¹⁾。

2.3 分析値と産状

第1表には分析に用いたスピネル族の採集地を, 第2表にはそれらの母岩の化学組成, 第3表には主成分と微量成分分析値を示した。主成分についてみると, 一般に上部マントル構成及び集積かんらん岩のクロムスピネルの間(第3表, Nos. 1~8 と Nos. 9~12)には相違が認められる。すなわち前者は TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 と FeO が少なく, Al_2O_3 と MgO が多い。特徴などについては次章で述べる。

上部マントル構成かんらん岩の構成鉱物はいずれもフォルステライト+エンスタタイト+透輝石+クロムスピネルの4相から成り, エンスタタイトは透輝石より量が多い。ただし一目瀉のものはその他微量~少量の斜長石とパーガス閃石を含む。マントル集積かんらん岩は90%あるいはそれ以上がフォルステライトであり, 少量の透輝石とクロムスピネルを伴う。ただし Lesotho の Lipelaneng キンバーライトの捕獲岩のみは例外であってエンスタタイトを含み, それは透輝石よりも多い。下部地殻構成岩の一の目瀉のはんれい岩は斜長石+紫蘇輝石+普通輝石+普通角閃石+磁鉄鉱である。メガクリストのうち Arizona のスピネルは上部マントルかんらん岩, 輝岩, はんれい岩捕獲岩やケルスート閃石, 磁鉄鉱メガクリストと共に産する。宍岐のチタン磁鉄鉱メガクリストはケルスート普通角閃石やアンデシンメガクリストと共に粗面安山岩

溶岩やスコリアの中に認められる。

第1表 スピネル族の採集地。

マントル構成かんらん岩	マントル集積かんらん岩
1. クロムスピネル, レルゾライト (69082401), 一の目瀉	9. クロムスピネル, ダナイト(TK-21), 唐津市高島。
2. クロムスピネル, レルゾライト (72010809), 一の目瀉	10. クロムスピネル, ハーツバージャイト (LL-03), Lipelaneng, Lesotho
3. クロムスピネル, レルゾライト (72010817), 一の目瀉	11. クロムスピネル, ダナイト(HU-01), Hualalai 1801 lava flow, Hawaii
4. クロムスピネル, レルゾライト (KH-11), Kilbourne Hole, New Mexico	12. クロムスピネル, ダナイト(E-110), Charles Is. Galapagos
5. クロムスピネル, ハーツバージャイト (HK61092801a), Dreiser Weiher, Germany	下部地殻構成岩
6. クロムスピネル, レルゾライト (HK61092801e), Dreiser Weiher, Germany	13. チタン磁鉄鉱, はんれい岩(690822 02), 一の目瀉 メガクリスト
7. クロムスピネル, ハーツバージャイト (KS73090611), Ndonyo Olnchoro, Samburu, Kenya	14. スピネル(SC-01), ベイサナイト, San Carlos, Arizona
8. クロムスピネル, レルゾライト(SL- 11), Salt Lake, Hawaii	15. チタン磁鉄鉱, 粗面安山岩, 沓岐島, 郷 の浦町横内
	16. チタン磁鉄鉱, 粗面安山岩, 沓岐島, 郷 の浦町横内
	17. チタン磁鉄鉱, 粗面安山岩, 沓岐島, 郷 の浦町庄触 火山岩斑晶
	18. チタン磁鉄鉱, 普通輝石紫蘇輝石安山岩, 十和田観湖台
	19. チタン磁鉄鉱, かんらん石普通輝石紫蘇 輝石安山岩, 蔵王火山, 峨々温泉対岸

§ 3. 考 察

上部マントル構成および集積かんらん岩, 下部地殻構成岩や火成岩中のスピネル族はピクロクロム鉄鉱-クロム鉄鉱 ($\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$, Chm_{ss}), スピネル-ハーシナイト ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$, Sp_{ss}) と磁鉄鉱-ウルボスピネル ($\text{FeFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, Mt_{ss}) 系列の固溶体から成っている。そしてこれらの固溶体系列の割合は $\text{Chm}_{\text{ss}} - \text{Sp}_{\text{ss}}$ では $\text{Cr} : \text{Al} : \text{Fe}^{+3}$ と $\text{Mg} : \text{Fe}^{+2}$, また $\text{Chm}_{\text{ss}} - \text{Sp}_{\text{ss}} - \text{Mt}_{\text{ss}}$ は $\text{Cr} + \text{Al} + (\text{Fe}^{+3} + 2\text{Ti})$

第2表 母岩の化学組成。

	1	4*	5	6	7	8*	10	11*	12	13	15	18	19
SiO ₂	45.10	45.23	42.84	44.26	43.48	43.96	37.96	40.03	39.04	43.39	48.97	63.99	55.31
TiO ₂	0.13	0.18	0.10	0.22	0.06	0.15	0.10	0.03	0.09	1.21	2.40	0.78	1.12
Al ₂ O ₃	3.40	3.57	1.42	2.85	0.50	2.23	2.73	0.18	0.87	19.51	16.95	15.77	17.25
Cr ₂ O ₃	0.38	0.39	0.42	0.37	0.39	0.44	1.10	0.22	0.25	0.07			
Fe ₂ O ₃	1.49		1.22	1.26	0.35		2.13		1.19	6.35	3.50	2.74	3.03
FeO	6.75	8.42	6.13	7.48	6.87	9.36	5.69	14.06	13.69	7.03	6.23	3.01	6.07
MnO	0.13	0.15	0.11	0.13	0.11	0.14	0.07	0.19	0.28	0.15	0.16	0.14	0.13
MgO	39.22	38.00	47.51	40.28	47.20	41.21	46.35	44.60	44.36	7.25	5.50	1.92	4.31
NiO	0.28	0.25			0.34	0.27	0.35	0.34	0.23	0.02			
CaO	2.76	3.44	0.15	2.82	0.31	2.04	0.56	0.31	0.04	13.29	7.35	5.37	8.89
Na ₂ O	0.24	0.33	0.10	0.23	0.13	0.16	0.08	0.00	tr	1.03	3.80	3.86	2.67
K ₂ O	<0.01	<0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.00	tr	0.09	2.47	0.92	0.88
H ₂ O+	0.28		0.19	0.26	0.43		2.34		0.06	0.74	1.18	1.27	0.16
H ₂ O-	0.05		0.08	0.05	0.04		0.22		0.31	0.22	0.68	0.08	0.34
P ₂ O ₅	tr	0.00	0.00	0.00		0.00		0.00		tr	0.75	0.14	0.13
Total	100.21	99.96	100.30	100.23	100.24	99.99	99.72	99.96	100.41	100.35	99.94	99.99	100.29

* 蛍光X線分析

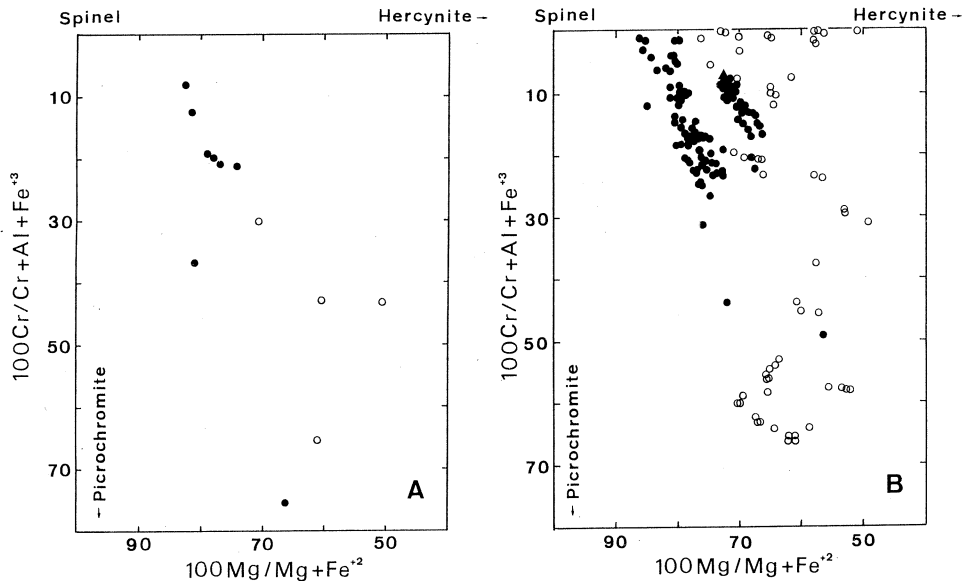
で表示される。一般に上部マントル構成かんらん岩においてはレルゾライト中のクロムスピネルは $100 \text{ Cr} / \text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{+3}$ は40以下, $100 \text{ Mg} / \text{Mg} + \text{Fe}^{+2}$ は65~90, 一方ハーツバージャイト中のもののそれは35~80と55~70であって, Crと Fe^{+2} が多い。またアルプス型超苦鉄質岩や苦鉄質層状貫入岩体の超苦鉄質部分, 上部マントル集積ダナイトやキンバーライト中のざくろ石かんらん岩のクロムスピネルはCrが多く, $100 \text{ Cr} / \text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{+3}$ が高く, 35~80であって, 上部マントル構成ハーツバージャイトのものに類似している。

第1図Aには第2表の上部マントル構成および集積かんらん岩のクロムスピネルに $100 \text{ Cr} / \text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{+3} : 100 \text{ Mg} / \text{Mg} + \text{Fe}^{+2}$ 比を点示し, 比較の為第1図Bには日本の上部マントル構成かんらん岩-ハーツバージャイト-レルゾライトと上部マントル集積ダナイト-ウエールライト-輝岩のスピネル族を示した。後者においてもCrの多い部分はダナイト, 中間部分はウエールライト, 少ない部分は輝岩であって, ダナイト→ウエールライト→輝岩と変化するにつれてクロムスピネルのCrは急激に減少する。一の目潟, Dreiser Weiher と Kilbourne Hole のクロムスピネルは上部マントル構成かんらん岩のものに集中域に点示されるが, Hawa-

第3表 スピネル族の主成分と微量成分分析値。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15*	16*	17*	18	19
TiO ₂ %	0.15	0.15	0.12	0.14	0.36	0.28	0.16	0.28	0.50	0.20	2.08	4.14	6.62	1.24	12.38	13.09	17.61	9.90	13.21
Al ₂ O ₃	49.10	46.24	46.98	59.05	46.42	53.76	10.88	34.77	12.95	41.23	22.57	17.32	6.17	54.60	11.52	6.56	7.50	2.35	2.57
Cr ₂ O ₃	18.24	19.83	18.62	8.11	19.19	12.11	59.24	33.07	51.04	27.34	33.90	31.24	0.43	0.12				0.34	0.51
V ₂ O ₅	0.05	0.05	0.06	0.03	0.05	0.05	0.06	0.05	0.07	0.07	0.11	0.18	0.85	0.13	0.65	0.25	0.31	0.58	0.93
Fe ₂ O ₃	2.93	3.90	4.86	2.56	4.35	4.12	3.09	4.28	7.70	1.37	11.24	14.87	49.25	10.57	41.10	45.30	30.71	47.07	40.17
FeO	9.51	11.32	9.77	8.20	10.31	8.43	12.57	7.99	14.49	12.69	16.06	20.32	33.25	17.52	30.03	29.92	39.55	37.38	39.80
MnO	0.13	0.13	0.11	0.09	0.10	0.09	0.08	0.10	0.18	0.10	0.13	0.22	0.47	0.21	0.28	0.44	0.52	0.73	0.62
MgO	19.57	18.15	19.19	21.48	18.94	20.87	13.83	19.23	12.94	16.86	13.64	11.46	2.57	15.61	3.90	3.77	3.02	1.65	2.19
NiO	0.32	0.23	0.29	0.34	0.27	0.29	0.07	0.22	0.12	0.15	0.28	0.25							
Ce ppm	0.3	0.5	1.1	2.5	0.4	1.6	3.3	2.2	1.2	8.5	3.0	2.4	1.6	0.9	1.0	1.8	0.7	2.7	4.7
Co	234	295	227	192	174	184	294	222	256	573	239	272	188	264	186	193	163	138	164
Cr													491	181	99.5	95.0	885	176	994
Nb	0.4	n.d.	0.3	1.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	n.d.	3.2	4.4	n.d.	1.2	14.9	14.4	48.2	5.4	4.1
Ni	2890	2660	4140	3190	1960	2850	798	3340	954	1280	2110	1800	116	416	80.6	75.9	474	37.3	202
Sc	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	29.0	60.8	n.d.	61.8	67.3	91.2	73.8	74.5
Y	1.2	1.6	0.7	1.1	1.4	1.5	1.5	0.3	1.7	2.5	2.1	2.0	3.3	0.5	1.4	1.4	1.3	3.0	7.7
Zn	775	1010	639	552	301	496	749	814	440	703	629	1030	367	723	641	638	706	595	403
Zr	8.2	9.0	5.9	16.1	15.4	9.0	6.5	4.5	5.6	10.0	4.6	16.0	14.1	4.7	33.1	35.3	60.2	27.0	54.9

* 重量法 n.d.: 定量限界以下



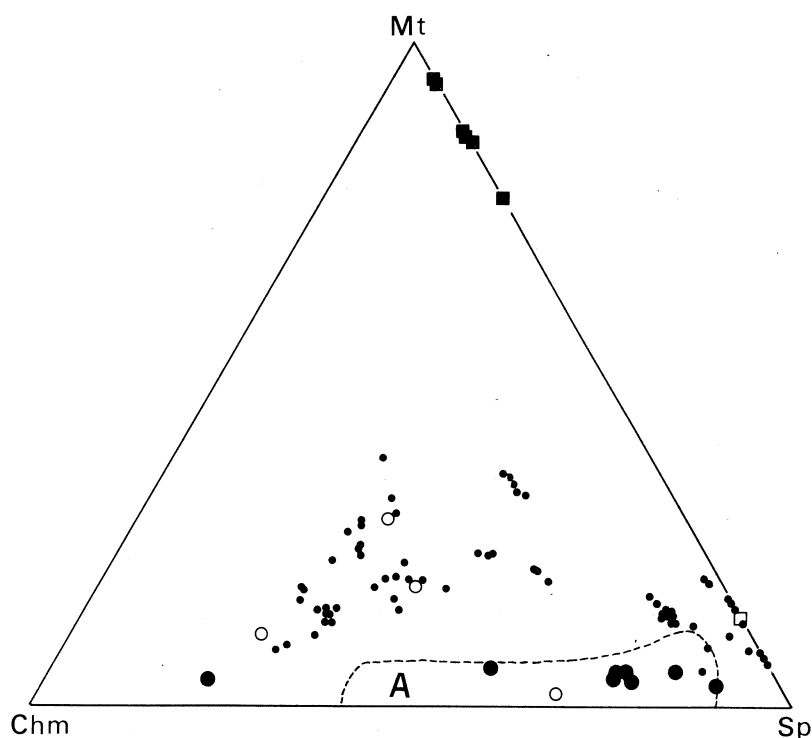
第1図 $100 \text{Cr}/\text{Cr} + \text{Al} + \text{Fe}^{+3} - 100 \text{Mg}/\text{Mg} + \text{Fe}^{+2}$ 図。

- A : ● 上部マントル構成かんらん岩のクロムスピネル
 ○ 上部マントル集積かんらん岩のクロムスピネル
 B : ● 日本の上部マントル構成かんらん岩（ハーツバージャイトーレルズライト）のクロムスピネル²⁾
 ○ 日本の上部マントル集積かんらん岩（ダナイトーウエルライト）
 ー輝岩のクロムスピネル²⁾

ii のものは Cr に比しやや Mg が高く、また Kenya のものは非常に Cr が高いのが特徴である。一方、第2表に示した上部マントル集積かんらん岩のクロムスピネルは上部マントル構成かんらん岩ハーツバージャイトの組成範囲内に示される。

第2図には上部マントルかんらん岩類クロムスピネルの $\text{Chm}_{\text{ss}} : \text{Sp}_{\text{ss}} : \text{Mt}_{\text{ss}}$ を点示した。比較のため日本の上部マントル構成かんらん岩類のもの区域と上部マントル集積かんらん岩とダナイトーウエルライトのものを点示した。上部マントル構成かんらん岩と集積かんらん岩のものとの間には明瞭な差があって、前者は後者よりも Mt_{ss} が少なく、7~10%以下、後者は通常10%を超える。例外は Lesotho のものであり、これは非常に Mt_{ss} が少ない。

次に微量成分について検討する。遷移金属元素のうち V と Sc は Fe_2O_3 と相関し、スピネルには少ないが、磁鉄鉱になると急激に増加する。また Ni はクロムスピネルには多く、MgO と相関するが、磁鉄鉱においては両者の関係ははっきりしない。Co と Zn はスピネル族には 120~300 ppm, 稀に 570 ppm と 300~1030 ppm 含まれているが、とくに共存するほかの



第2図 Chm—Sp—Mt 図,

- 上部マントル構成かんらん岩のクロムスピネル
- 上部マントル集積かんらん岩のクロムスピネル
- スピネルメガクリスト
- チタン磁鉄鉱メガクリストと火山岩斑晶チタン磁鉄鉱
- A 日本の上部マントル構成かんらん岩のクロムスピネルの組成範囲²⁾
- 日本の上部マントル集積かんらん岩(ダナイトーウエールライト)一輝岩のクロムスピネル²⁾

元素との間には相関関係は認められない。Nb はかんらん岩中のクロムスピネルには殆ど含まれず、特に上部マントル構成岩のもの多くは定量限界以下(<0.3 ppm)であり、また集積岩のものでも 4.4 ppm を越えない。磁鉄鉱中の Nb は母岩の Nb 濃度に支配され、アルカリ系列のものは高く、一方カルクアルカリ系列のものは低い(分配係数¹⁾)。Zr はかんらん岩のなかのものは少なく、通常 16 ppm 以下であり、その多くは 10 ppm を越えない。しかし磁鉄鉱中のものは高く、Nb 同様、母岩の組成に依存し、アルカリ系列のものは多く、カルクアルカリ系列のものは少ない(分配係数 0.4³⁾)。Ce と Y についてはいずれの鉱物も少なく、現時点ではその特徴について言及することは難しい。

第2表に示した上部マントル構成かんらん岩はテクトニクスの全く異なる大陸、大洋と島弧

からのものである。さらにその中のレルゾライトは Al_2O_3 や CaO が多く、部分融解によって少なくとも10%以上の玄武岩マグマを生じうる比較的初生マントルに近い化学組成のものである。これらの化学組成、その中のクロムスピネルの化学組成とそれぞれの地域の玄武岩の化学的性質から次のような特徴をまとめることができる。

- 1) 上部マントル構成かんらん岩の化学組成は大陸、大洋および島弧のもの間に相違は認められないが、その中のクロムスピネルの主成分、微量成分組成についても母岩と同様違いは認められない。
- 2) 上部マントル構成レルゾライトが部分融解すると、相対的にクロムスピネル中の TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 , Fe_2O_3 と MgO はマグマの方に移動し、 Cr_2O_3 と FeO は固相に残存する。即ちクロムスピネルの組成は Sp_{ss} と Mt_{ss} に乏しく、 Chm_{ss} に富む（ピクロクローマイト）ものに変化する。つまりクロムスピネルは玄武岩マグマの Cr_2O_3 の唯一の供給源の鉱物ではなくて、 Cr_2O_3 そのものは透輝石、エンスタタイトとクロムスピネルから僅かずつもたらされたと考えられる。
- 3) クロムスピネルは上部マントル構成レルゾライトには1~4%含まれているが、 V_2O_3 , Nb , Sc や Zr の量は非常に少なく、玄武岩マグマ中のそれらの元素の供給源にはなり得ない。
- 4) 上部マントル構成レルゾライトのクロムスピネルに Nb と Zr が少ないとなると、その他の鉱物としては透輝石が考えられるが、それらの元素の単斜輝石の分配係数はむしろ小さいので期待はもてない。
- 5) 大洋底や島弧玄武岩の Nb と Zr は少なく、上部マントル構成レルゾライトの部分融解により説明することは出来るが、アルカリ玄武岩や海洋島と大陸のソレイトのようなそれらの元素の多いものはマントル交代作用を考えないと説明することは不可能である。

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、梶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。なお本研究の一部には文部省科学研究費（Nos. 59420015, 60121003）を使用した。

参 考 文 献

- 1) T. Yoshida, H. Fujimaki and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III, 15

(1981) 101.

- 2) K. Aoki : *Mantle Xenoliths*, ed. P. H. Nixon (Wiley & Sons Inc., N. Y., in press).
- 3) J. B. Gill : *Orogenic Andesites and Plate Tectonics* (Springer, Berlin , 1981).

仙台周辺の安達-愛島軽石，および トータル岩質石質岩片の微量成分

— 安達火山の提唱とその意義 —

教養部地学，理学部地学*

蟹沢聰史・吉田武義*・青木謙一郎*

§ 1. はじめに

愛島軽石（愛島火山灰・愛島テフラ）は仙台市および名取市西方の新第三系からなる丘陵地帯と下末吉面に相当する台の原段丘を覆う降下軽石堆積物である。愛島軽石の噴出時代は段丘面の対比から後期更新世と考えられている¹⁾。愛島軽石の噴出源は，軽石層の分布域と層厚の変化，軽石粒および石質岩片の平均最大粒径の変化から，模式地の名取市愛島の西方およそ18 kmの宮城県川崎町安達付近と推定された。さらに，この軽石層中の石質岩片には基盤岩に由来するものと，極端に K_2O に之しい

トータル岩類とが存在することが明らかにされた。後者は鉱物組み合わせと造岩鉱物の組成が軽石とほとんど同一であることから，成因的には互いに関連あるものと推定されている²⁾。

今回，推定された愛島軽石の噴出源を，その地名から新たに「安達火山」と命名し，噴出物の微量成分と若干の造岩鉱物の面から考察を加え，さらに安達火山の性格と存在意義について述べる。また，野外および岩石学的検討の結果，噴出源がほぼ明らかになったので，新たに従来の愛島軽石を噴出源の名称と模式地の名前を併記した二重命名法³⁾により，「安達-愛島軽石」と命名する。第1図に安達火山の位置



第1図 安達火山の位置と安達-愛島軽石の分布範囲（点部）。

と安達一愛島軽石の分布地域を示す。

§ 2. 安達一愛島軽石およびトータル岩の岩石学的性質

すでに報告したように、安達一愛島軽石はデイサイト質で苦鉄質鉱物としてカミングトン閃石を含むのが特徴で、その他に石英・累帯構造が著しくコアで An_{80} を越す斜長石・磁鉄鉱・チタン鉄鉱などからなる。この他に、本質岩片と考えられるカミングトン閃石デイサイトがみられ、このデイサイトの鉱物組み合わせと組成は軽石とほぼ同一である。安達一愛島軽石もデイサイトも苦鉄質鉱物として斜方輝石あるいは単斜輝石を含まない。また、これらのデイサイト質軽石およびデイサイトの主化学組成は東北地方の他の更新世後期のデイサイト類の組成⁴⁾ とほぼ同じで K_2O に之しい性質を持つものである。

つぎに石質岩片としてのトータル岩であるが、これは明らかに基盤花崗岩類や第三紀火山岩類とは異なった性質を持ち、 K_2O を 0.1% 程度あるいはそれ以下しか含まない。ミアロリチック空隙が多い。最も普通にみられる鉱物組み合わせは斜長石-石英-カミングトン閃石-鉄鉱物(磁鉄鉱+チタン鉄鉱)で、その量比および粒度は広い範囲で変化する。他に、燐灰石、ジルコンなどが少量存在する。細粒でやや斑状を示すものから、 10×40 mm 程の粗粒のカミングトン閃石を含み、キュムレイト様の組織を示すものなど、多様である。さらに、カミングトン閃石に加えてホルンブレンドを僅かに含むものがあり、この場合はカミングトン閃石の中に含まれている。カミングトン閃石は自形を呈し、斜長石のコアの部分には含まれることはなく、周辺部には包有されることがある。また、鉄鉱物は自形を呈し、やはり斜長石のコアには含まれないが、カミングトン閃石中には包有される。ホルンブレンドが苦鉄質鉱物の主体をなす場合もあり、このようなものは比較的細粒である。斜長石の累帯構造は軽石やデイサイトのそれとほぼ同様で、コアの部分は An_{80} 以上であり、周辺部は An_{32-60} 程度となっていて、コアと周辺部との間には著しい組成間隙が認められる。カミングトン閃石の mg-値は 0.62-0.68 で、かなり Mg に富む。軽石やデイサイトに比較するとわずかに Mg に富む傾向がある。トータル岩もやはり軽石やデイサイト岩片と同様に斜方輝石や単斜輝石を含まない。また、比較的稀ではあるが堇青石を含む岩石があり、さらにこのような岩石ではごく少量ながらルチル、スピネルや紅柱石を含むことがある。堇青石を含む岩石は石英に富み、 SiO_2 に富んでいる。

§ 3. デイサイト質軽石・デイサイトおよびトータル岩の微量化学組成

第1表 代表的な岩石の主成分および微量成分の分析結果。

	1*	2*	3*	4*	5	6	7	8	9	10	11*	12-W*	12-G	13-W*	13-G*	12-Cum**	8-Cum	
SiO ₂	50.96	51.96	52.11	54.93	58.50	61.13	61.14	61.64	62.99	74.14	77.92	63.51	72.83	70.78	74.34	54.87	53.88	
TiO ₂	1.09	0.87	0.58	0.64	0.71	0.60	0.59	0.66	0.59	0.25	0.31	0.27	0.16	0.24	0.15	0.14	0.31	
Al ₂ O ₃	22.95	16.09	18.98	16.09	17.71	17.89	18.75	17.58	18.27	14.90	12.50	19.19	13.84	15.77	14.95	2.60	2.43	
Fe ₂ O ₃	5.34	7.87	8.08	5.37	3.30	3.16	3.16	3.47	3.08	1.66	2.36	1.67	0.41	1.45	0.87	-	3.58	
FeO	4.16	5.92	5.57	4.45	4.05	3.38	2.83	3.73	2.64	0.86	1.22	1.31	0.70	0.95	0.47	18.63	14.81	
MnO	0.30	0.30	0.34	0.23	0.27	0.21	0.18	0.23	0.19	0.07	0.07	0.16	0.10	0.14	0.11	1.61	1.60	
MgO	2.88	4.72	2.67	5.09	3.19	2.30	2.36	2.43	1.90	0.50	1.01	0.89	0.31	0.69	0.37	19.71	19.62	
CaO	8.99	8.19	6.65	8.12	4.90	4.44	7.76	6.48	6.75	4.80	1.90	3.72	1.75	3.51	2.02	0.83	1.02	
Na ₂ O	2.98	1.84	3.57	2.04	2.54	2.45	2.56	3.28	3.01	3.15	2.63	3.42	4.18	4.12	4.47	0.50	0.30	
K ₂ O	0.06	0.06	0.08	0.11	0.05	0.06	0.07	0.08	0.06	0.08	0.06	0.56	1.18	0.63	0.93	-	0.01	
H ₂ O+	-	1.54	1.04	2.25	3.09	3.42	0.39	0.53	0.45	0.19	-	4.73	4.28	0.94	0.81	-	2.16	
H ₂ O-	-	-	-	1.58	1.23	0.03	0.03	0.07	0.02	-	-	-	0.23	-	0.25	-	-	
P ₂ O ₅	0.29	0.02	0.02	0.03	0.08	0.06	0.12	0.14	0.16	0.08	0.01	0.10	0.07	0.06	0.05	-	-	
Total	100.00	99.38	99.69	99.35	99.97	100.33	99.94	100.28	100.16	100.70	99.99	99.53	100.04	99.28	99.79	98.88	99.72	
ppm																		
Sc	10.3	43.2		15.1				21.3	12.1	3.3	7.9	5.1	4.6	5.6	3.8	37.1	58.6	
Cr	-	10.9		1.3				6.6	2.0	-	-	-	-	5.6	4.5	7.6	5.6	
Co	10.9	32.0		10.2				10.1	6.8	1.8	2.3	3.1	0.5	2.1	0.7	40.5	41.1	
Ni	2.1	6.2		1.9				4.0	10.8	1.9	5.4	1.0	1.2	3.1	2.2	3.6	1.9	
Zn	85	95		78				21	66	14	34	54	53	41	31	289	324	
Rb	1.3	0.6		1.0				(0.4)	0.8	1.1	0.9	9.0	18.7	8.6	13.3	(0.5)	(0.4)	
Cs	(0.03)	-		-				-	-	0.03	-	1.51	2.23	0.93	2.00	-	-	
Sr	459	145		262				330	365	396	118	312	68	272	195	8.6	(1.1)	
Ba	114	202		115				154	91	161	361	750	583	464	667	375	259	
Ce	9.6	11.0		5.7				14.7	8.4	5.6	19.5	18.6	23.9	19.0	26.5	12.0	3.5	
Y	12.2	22.5		15.5				29.0	16.2	7.5	31.1	22.4	23.9	17.6	23.2	47.2	120	
Nb	1.5	2.2		3.2				2.7	1.9	1.3	3.0	3.5	3.7	3.4	4.3	0.9	1.5	
Zr	25.2	27.9		32.9				35.1	41.4	36.4	122	87.6	71.8	72.1	77.1	72.2	15.0	
F	163	319		292				185		91		121	132	148	129	831	1018	

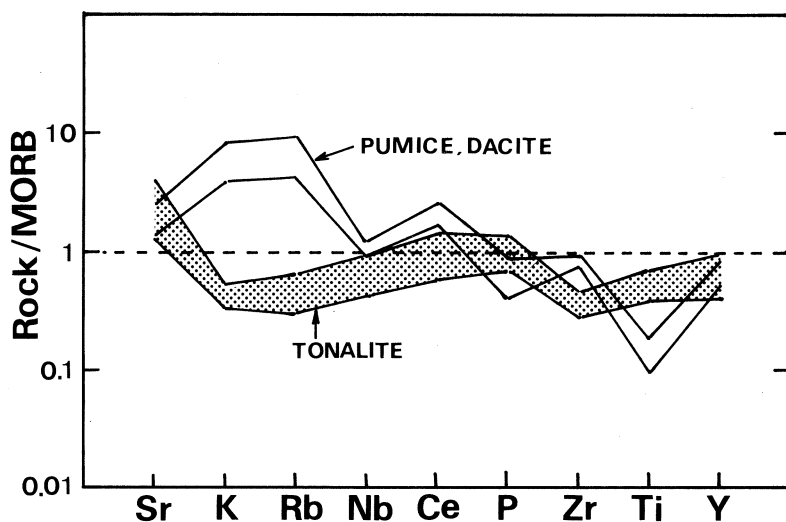
* XRF analysis. ** EPMA(EDX) analysis.

1. Ako-2. Cummingtonite-quartz diorite. 川崎町本砂金, 阿光工業採石場(石質岩片).
2. Ako-7. Hornblende-cummingtonite-quartz diorite. 川崎町本砂金, 阿光工業採石場(石質岩片).
3. Adachi-16. Cummingtonite tonalite. 川崎町安達(石質岩片).
4. 84070304. Hornblende-quartz diorite. 川崎町安達(石質岩片).
5. Aobayama-3. Cummingtonite tonalite. 仙台市青葉山ゴルフ場わきの露頭(石質岩片).
6. Aobayama-5. Cummingtonite tonalite. 仙台市青葉山ゴルフ場わきの露頭(石質岩片).
7. 84070303. Hornblende bearing cummingtonite tonalite. 川崎町安達一本砂金間ルートの露頭(石質岩片).
8. Adachi-4. Cummingtonite tonalite. 川崎町安達(石質岩片).
9. 8407030-0. Cummingtonite tonalite. 川崎町安達(石質岩片).
10. Adachi-7. Leucocratic cummingtonite tonalite. 川崎町安達(石質岩片).
11. Ako-4. Cordierite tonalite. 川崎町本砂金, 阿光工業採石場(石質岩片).
- 12-W. Adachi-2. Cummingtonite dacite (white pumice), whole rock. 川崎町安達.
- 12-G. Adachi-2. Cummingtonite dacite (white pumice), glass part. 川崎町安達.
- 13-W. 84121501. Cummingtonite dacite, whole rock. 川崎町本砂金, 阿光工業採石場(石質岩片).
- 13-G. 84121501. Cummingtonite dacite, groundmass. 川崎町本砂金, 阿光工業採石場(石質岩片).
- 12-Cum. Cummingtonite in cummingtonite dacite (Adachi-2).
- 8-Cum. Cummingtonite in cummingtonite tonalite (Adachi-4).

安達火山から噴出した岩石について、主化学組成は湿式法および一部は蛍光X線法により分析し²⁾、主成分分析の一部と微量成分分析については今回新たに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分析法によって行った。Fについてはイオン電極法を用いた。代表的な岩石の分析値を第1表に示す。

デイサイト質軽石およびデイサイトは無水に換算した場合に SiO_2 が67–72%を示し、軽石の方がやや SiO_2 に之しく、 K_2O はいずれも0.6%前後で低い。軽石は比較的斑晶鉱物に富むためガラスの部分のみを、またデイサイトは石基の部分のみを分離・分析すると SiO_2 はいずれも76%前後となり、ほぼ等しくなる。また、 K_2O は0.9–1.2%程度となる。Rb, Ce, Baなどのインコンパティブル元素は他の東北地方の更新世後期のデイサイトとほぼ同程度の含有量を示すが、Zrはやや少なめである。

トータル岩の構成鉱物の種類は限られているが量比が変化する。そのため、主成分元素では SiO_2 が51–78%にわたる。特徴的なのは、 K_2O のみならず Rb, Ce 等のインコンパティブル元素にも極端に之しく、 SiO_2 の変化に対してもほとんど変化しないことである。このことは、これらの岩石が安達–愛島軽石を噴出したマグマからのキュムレイトであるという考えで説明がつく。また、 MgO , FeO^* , Co, Scなどのコンパティブル元素は SiO_2 の増加に対して、最初は増加し、のちに減少する。初期のコンパティブル元素の増加は Al_2O_3 の減少と対



第2図 デイサイト質軽石・デイサイトおよびトータル岩のMORBによる規格化パターン(シャドウ部は平均的なトータル岩の範囲)。

応しており、結晶分化の早期における斜長石の分別が効いているのであろう。その後、分別相にカミングトン閃石と磁鉄鉱が加わり、コンパティブル元素の減少が生じたものと考えられる。

デイサイト質軽石・デイサイトおよびトータル岩類の主成分と微量元素のMORBによる規格化パターンは Pearce⁵⁾の方法に従って描いた場合、前2者については Zr, Y に対して K, Rb, Sr が高く, Nb, Ti がその両側の元素に比較して低い(第2図)。このパターンは島弧火山岩に特徴的なもので、これらの火山岩類が非常に低いインコンパティブル元素しか含まないにもかかわらず、その地球化学的性格は島弧に特徴的なものであることを明瞭に示している。また、トータル岩類の場合は火山岩類と異なり、Sr を除くとかなりフラットなパターンを示している。つまり、火山岩類のパターンと比較すると、Ti で高く, Sr, P, Y では殆ど同じ、そして、Nb, Ce, Zr, Rb, K で低い。トータル岩類の場合は、火山岩類に比べて異常に K, Rb に之しく、これらの元素が他のインコンパティブル元素とは挙動を異にしていることが分かる。

つぎに、デイサイトマグマから晶出したカミングトン閃石、斜長石、鉄鉱物などの集積によってトータル岩質岩石が生じ得るかどうかを考察する。計算に用いた岩石および鉱物のデータは第2表に示した。まず、これらの鉱物を晶出させたものとのマグマはカミングトン閃石デイサイトであったとする。その結果、デイサイトマグマからカミングトン閃石 20.7%, 斜長石 71.0%, 磁鉄鉱 6.2%, チタン鉄鉱 2.2% の割合

第2表 集積相岩石の組成計算のための入力データ。

	Cum.	Pl.	Mt.	Ilm.
SiO ₂	55.23	46.86	1.21	0.53
TiO ₂	0.32	-	4.64	38.93
Al ₂ O ₃	2.49	33.87	1.99	0.05
FeO*	18.84	0.18	90.92	58.20
MnO	1.64	-	0.67	1.04
MgO	20.11	-	0.57	1.25
CaO	1.05	17.41	-	-
Na ₂ O	0.31	1.67	-	-
K ₂ O	0.01	0.01	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-

Cum.:Cummingtonite in tonalite(Adachi-4).

Pl.:Plagioclase in dacite(84121501).

Mt.:Magnetite in white pumice(Adachi-2).

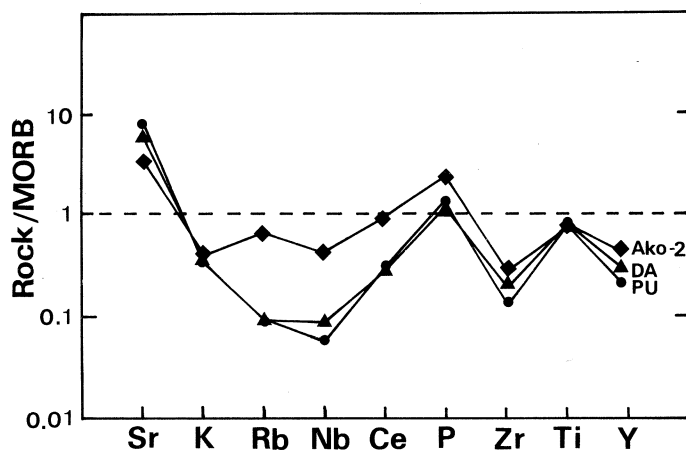
Ilm.:Ilmenite in white pumice(Adachi-2).

第3表 計算によって求めた集積相岩石の組成。

	1	2
SiO ₂	52.37	44.73
TiO ₂	1.12	1.19
Al ₂ O ₃	24.51	24.84
Fe ₂ O ₃	2.68	4.84
FeO	3.23	5.97
MnO	0.21	0.39
MgO	1.96	4.11
CaO	9.10	12.66
Na ₂ O	4.81	1.25
K ₂ O	0.05	0.05
P ₂ O ₅	0.16	0.14
Total	99.99	99.99
ppm		
Rb	0.19	0.19
Sr	1073	795
Ce	3.19	2.95
Y	5.66	8.25
Nb	0.21	0.31
Zr	11.9	17.8

1 : 白色軽石を出発物質とした場合、

2 : デイサイト岩片を出発物質とした場合。



第3図 デイサイト質軽石およびデイサイトの組成から求めた集積相岩石の組成のMORBによる規格化パターン，および最もキュムレイト組織の明瞭なトーナル岩（Ako-2）の規格化パターン。

で集積すれば残液はほぼデイサイトの石基の組成となる。また，白色軽石をマグマとして同様に計算すればカミングトン閃石 9.7%，斜長石 85.0%，磁鉄鉱 2.8%，チタン鉄鉱 2.5% の割合で集積すれば残液はほぼ軽石のガラス質部分の組成になる。この場合石英は算出されない。また，この結果から，微量成分濃度は Rayleigh fractionation model に従って変化すると考えて，各鉱物における鉱物/液の分配係数をもとに集積相中のインコンパティブル元素濃度を計算したものを，先の計算で得られた各鉱物の分別比率と固液の量比から推定した主成分組成と併せて示したのが第3表である。これを先のMORBによる規格化パターンで表現すると第3図の通りになる。つまり，この計算結果で得られたパターンはK，RbおよびCeにやや富み，Tiに之しい軽石とデイサイトの示すパターンが斜長石，カミングトン閃石，鉄鉱物を加えることによってトーナル岩のパターンになることを示している。実際のトーナル岩では計算結果と比べてRb，Nbにやや富むがパターン形態はほぼ同じとみて差し支えないであろう。とくに，キュムレイトの構造をよく保っているもの（Ako-2）についてはかなり良い一致を示す。

§ 4. 安達-愛島軽石およびトーナル岩質岩石の生成条件

安達-愛島軽石およびトーナル岩類は鉱物学的にも微量元素組成からも同一マグマ起源であることが予測される。また，苦鉄質鉱物として含まれるものはカミングトン閃石のみであること，斜長石がAn成分に富むことなどは比較的低温でH₂Oに富んでいたと考えられる^{6,7)}。ま

第4表 各岩石の代表的な磁鉄鉱-チタン鉄鉱の組成。

	Tonalite(84070303)				Dacite(84121501)				White pumice(Adachi-2)				Yellow pumice(84061004-1)			
	Mt		Il		Mt		Il		Mt		Il		Mt		Il	
SiO ₂	0.18	0.21	0.24	0.26	-	0.36	0.30	-	-	0.21	0.17	0.17	0.29	0.51	0.26	0.53
TiO ₂	3.93	4.93	33.26	32.51	4.61	4.88	40.25	40.06	4.55	4.93	40.45	40.01	4.61	4.64	39.95	39.00
Al ₂ O ₃	1.78	2.54	0.11	0.13	2.28	2.42	0.16	0.13	2.11	2.54	0.09	0.14	1.78	2.10	0.12	0.05
Cr ₂ O ₃	0.13	0.22	0.10	0.06	-	0.27	0.14	-	-	0.22	0.18	0.22	0.13	0.10	-	0.07
V ₂ O ₃	0.19	0.24	0.10	0.15	0.13	0.23	0.04	0.13	0.21	0.24	0.14	0.16	0.22	0.17	0.11	0.03
FeO*	86.87	84.69	61.30	61.47	85.57	84.53	52.75	53.33	86.32	84.69	53.97	54.12	86.99	84.80	53.24	55.73
MnO	0.53	1.04	0.57	0.49	0.79	1.04	1.41	1.29	0.65	1.04	1.32	1.30	0.74	0.59	1.33	1.04
MgO	0.57	0.74	0.91	0.86	0.72	0.64	1.53	1.38	0.53	0.74	1.35	1.32	0.38	0.60	1.15	1.25
Total	94.18	94.61	96.59	95.67	94.10	94.01	96.58	96.32	94.37	94.40	97.67	97.44	95.14	93.51	96.16	97.70
Fe ₂ O ₃	58.91	56.07	37.01	37.73	57.56	55.67	22.62	23.42	57.90	56.07	23.49	24.01	57.79	55.81	22.67	25.90
FeO	33.86	34.23	28.00	27.52	33.77	34.43	32.40	32.26	34.22	34.23	32.83	32.51	34.98	34.58	32.84	32.42
Total	100.08	100.22	100.30	99.71	99.86	99.94	98.85	98.67	100.17	100.22	100.02	99.84	100.92	99.12	98.43	100.29
Usp.mol.	11.9	14.7	-	-	13.1	15.2	-	-	12.9	14.7	-	-	14.1	15.1	-	-
Il.mol.	-	-	64.2	63.3	-	-	77.9	77.1	-	-	77.2	75.5	-	-	77.8	75.2

Tonalite (84070303), Dacite (84121501), White pumice (Adachi-2) は第1表の7, 13, 12と同一サンプル Yellow pumice (84061004-1) は名取市愛島塩手, 野田の露頭から採取。

た, 主成分化学組成から明らかなように²⁾, 安達火山噴出物では全岩において Fe₂O₃/FeO 比が高いこと, また, デイサイト中のカミングトン閃石の MgO/FeO 比も, 従来報告されている例の中では最も高いものである。これらの事実は, 当火山のマグマは酸素分圧が非常に高かったことを示唆するものである。そこで, これらの岩石中の共存する磁鉄鉱とチタン鉄鉱の化学組成から

第5表 共存する磁鉄鉱-チタン鉄鉱から求めた各岩石の f_{O₂} - 温度範囲。

	Temp.(°C)	-log f _{O₂}
Tonalite(84070303)	876 - 850	9.8 - 10.2
White pumice (Adachi-2)	826 - 796	11.2 - 11.9
Yellow pumice (84061004-1)	864 - 801	10.8 - 11.9
Dacite(84121501)	831 - 796	11.2 - 11.9

Spencer and Lindsley⁸⁾ の地質温度計-酸素圧力計を用いて各岩石における両鉱物の平衡温度と f_{O₂} とを求めた。代表的な磁鉄鉱-チタン鉄鉱の分析値を第4表に, また, 求められた結果は第5表に示すとおりであり, トーナル岩でわずかに平衡温度と f_{O₂} が高く, デイサイト質軽石およびデイサイト岩片ではほぼ等しい条件が得られた。また, この結果からも, 従来「愛島火山灰層」と呼ばれていた黄褐色の軽石層の鉄鉱物も安達の白色軽石のものと同じ組成であり, カミングトン閃石の組成とともに両軽石は連続するものであることが明らかである。今回得られた f_{O₂} の値はこれまでに報告された造山帯の安山岩~デイサイトの値^{9,10)} の中では最も高いものに属する。このことは, 苦鉄質鉱物がカミングトン閃石のみであることも調和的である。また, Fonarev and Korolkov¹¹⁾ は, QFM バッファーの下での実験で, カミングトン

閃石の安定領域は全圧の増加と共に広がること、および Mg に富むカミングトン閃石は高温側ではカミングトン閃石+斜方輝石+石英、斜方輝石+石英に変化することを示した。すなわち、 $P_{\text{total}} = 2940 \text{ bar}$ 、 $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) = 50 \text{ mol. \%}$ の場合、およそ 780°C 、より MgO に富む場合はさらに高温で変化する。

§ 5. 安達火山の性格とその意義

安達火山は小規模であり、おそらく活動期間も後期更新世のごく短い間であったと推定される。本火山の噴出物は、これまで述べたように、他の那須火山帯とくに脊梁火山列に属する火山とは異なった性格を持っている。すなわち水に富み、酸素分圧がかなり高く、 K_2O に乏しいものであった。そのため、カミングトン閃石を斑晶とする特徴的なデイサイト質軽石のプリニー式噴火をもたらした。一部には本質岩片としてのカミングトン閃石デイサイトもみられる。また、石質岩片としてみられるトータル岩類はこれまで記載されているいわゆる Oceanic plagiogranite¹²⁾ などの低カリ岩類よりもさらに K_2O に乏しいものであるが、これは安達火山のマグマを噴出したマグマ溜りの中で早期晶出相のみが集積したものであると解釈される。

最近、東北日本弧第四紀火山についての細分化が進み、従来的那須火山帯の主体をなす脊梁火山列よりも東（海溝）側に新たに青麻-恐火山列を設定し、これらの火山は K_2O の量が低く、脊梁火山列に比べてより少ない噴出量、低温、高酸素分圧で特徴づけられるという考えが提示された^{13,14)}。青麻-恐火山列に属する火山の時代論については未確定要素もあるが脊梁火山列よりは活動時期が古いことは明らかで、安達火山も他の脊梁火山に比べればやや古く、その岩石学的特徴は他の青麻-恐火山列のものと同じであり、その代表的な火山の一つであるといえる。このような火山は、脊梁火山列よりも早期に活動し、しかも小規模なため開析も進み、従来は見逃されていたが、島弧の最も海溝寄りに存在する火山活動として重要なものである。今後、このような火山がさらに発見される可能性は大きい。また、このようなデイサイト質のマグマ溜りにおけるキウムレイト質岩石が認められるのもきわめて稀なことであり、その意味で低カリトータル岩の存在は、このような火山の深部構造を知るために重要な資料を提供するものである。

本研究を進めるにあたり、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方々、東北大学サイクロトロン R I センターの藤田稔教授、山寺亮博士はじめ職員の方々にはいろいろお世話になった。東北大学理学部藤巻宏和

博士には蛍光X線分析について便宜を計って頂いた。東北大学教養部石川賢一博士にはEPM A分析と放射化分析について助力して頂いた。これらの方々に深く感謝する。なお、本研究の費用の一部には文部省科学研究費補助金 (Nos. 59340054, 60121003) を使用した。

参 考 文 献

- 1) 中川久夫, 小川貞子, 鈴木養身: 第四紀研究 **1** (1960) 219.
- 2) 蟹沢聰史: 岩鉱 **80** (1985) 352.
- 3) 町田 洋, 新井房夫, 小田静夫, 遠藤邦彦, 杉原重夫: 古文化財の自然科学的研究 **11** (1984) 865.
- 4) 青木謙一郎, 吉田武義, 金 義沢: 核理研研究報告 **17** (1984) 169.
- 5) J. A. Pearce: *Continental basalts and mantle xenoliths*, ed. C. J. Hawkesworth and M. J. Norry (Shiva Publ., 1983) p. 230.
- 6) B. J. Wood and I. S. E. Carmichael: *Contrib. Mineral. Petrol.* **40** (1973) 149.
- 7) Ph. d'Arco, R. C. Maury and D. Westercamp: *Contrib. Mineral. Petrol.* **77** (1981) 177.
- 8) K. J. Spencer and D. H. Lindsley: *Amer. Mineral.* **66** (1981) 1189.
- 9) A. Ewart: *Trondhjemites, dacites, and related rocks*, ed. F. Barker, (Elsevier, 1979) 13.
- 10) J. B. Gill: *Orogenic andesites and plate tectonics* (Springer-Verlag, 1981) p. 390.
- 11) V. I. Fonarev and G. Ja. Korolkov: *Contrib. Mineral. Petrol.* **73** (1980) 413.
- 12) R. G. Coleman and Z. E. Peterman: *J. Geophys. Res.* **80** (1975) 1099.
- 13) 霜鳥洋, 黒木嘉彦, 中川光弘, 青木謙一郎: 火山第2集 **29** (1984) 155.
- 14) 石川賢一, 吉田武義, 北川嘉彦, 青木謙一郎, 大上和良: 核理研研究報告 **18** (1985) 366.

那須北帯・第四紀恐山火山の微量元素

地質調査所, 理学部地学*

富樫茂子・吉田武義*・青木謙一郎*

§ 1. はじめに

恐山火山は本州最北端の下北半島中央部に位置し, 典型的な島弧である東北日本弧の火山フロント上に位置する第四紀火山である。岩石は, 低アルカリソレアイト系列の玄武岩質安山岩, 安山岩, デイサイトよりなり, K_2O に乏しい性質をもっている¹⁾。

本論文では, 恐山火山の岩石10個の光量子放射化分析の結果を報告し, 他の方法による結果との比較を行う。さらに, これらの結果を用いて島弧ソレアイトのもつ地球化学的特徴について議論する。

§ 2. 分析試料の岩石学的特徴

恐山の岩石は, 活動期と岩質により次の4つのグループに分類できる。活動期の古いものからⅠ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳグループとする。

Ⅰグループ: 釜臥山を形成する溶岩およびスコリアで, 岩石名はかんらん石(土)含有-普通輝石-紫蘇輝石安山岩である。斜長石斑晶を含み, 大型(最大2cm)の場合がある。石英斑晶は含まない。斑晶の量はモードで45%にも達する。

Ⅱグループ: 障子山を形成する溶岩で, 普通輝石-紫蘇輝石デイサイトである。斑晶はモードで10%程度で, 石英斑晶を含まない。

Ⅲグループ: 朝比奈岳・円山・大尽山など, 恐山火山の主体をなす溶岩と軽石で, 主に普通輝石-紫蘇輝石安山岩~デイサイトである。石英斑晶を含む場合が多く, 少量の普通角閃石斑晶を含む場合がある。斑晶量はモードで35~45%である。

Ⅳグループ: 後カルデラ期の軽石と溶岩で, 普通輝石含有普通角閃石-紫蘇輝石安山岩~デイサイトである。石英斑晶を含む。斑晶量は20~40%である。

主成分の報告されている29個の試料の中で各グループの代表的な試料10個を選び微量元素の定量を行った。

§ 3. 分析方法

光量子放射化分析法²⁾により, Sc, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Cs, Sr, Ba, Ce, Y, NbとZrを定量した。試料の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電子ライナックを利用して, 30 MeV 加速電子を用いた。APDC-MIBK抽出-原子吸光法によるNi, Co, Cuの測定結果および, 原子吸光法によるCr, Znの測定結果は既に公表している¹⁾。蛍光X線法³⁾によりRb, Srの測定を行った。Ba, Rbの一部は同位体希釈法でも測定した。BaとSrは小沼と平野によりプラズマ発光分析法でも定量された⁴⁾。ThとUは佐藤らにより γ 線スペクトロメトリー法⁵⁾で測定された各系列の比放射能から放射平衡を仮定して求めた濃度である(佐藤和郎・佐藤純・私信)。Fは石川によりイオン電極法⁶⁾で定量された。なお, Ti, Mnは比色法, Na, Kは原子吸光法, その他の主成分元素は重量法で定量したものである¹⁾。また, La, SmおよびYbについては同じ露頭からの試料について藤谷ら⁷⁾により公表されたものを引用した。

§ 4. 結果と分析法相互の比較

分析結果を第1表に示した。東北大学核理研における地球化学標準試料の光量子放射化法の測定誤差については吉田ら⁸⁾が報告している。恐山の岩石はそれらの地球化学標準試料の中でも, インコンパティブル元素とコンパティブル元素の双方に乏しい組成範囲に相当するため光量子放射化法の測定誤差は比較的大きい。測定精度を検討するために, 2種類以上の方法で定量されたRb, Sr, Ba, Cr, Co, Ni, Znについて, 異なる分析法で得られた結果相互の相関図を作成した(第1図)。

これらの図による比較の結果を第2表にまとめた。恐山のような低アルカリソレイト系列の組成変化の範囲における, 光量子放射化法による測定結果の他の方法による結果との相対差は, Srでは5%以下と小さく, Rbでも30%以下であるが, Baでは非常に差が大きく厳密な議論には使えない。また, Coでは20%以下であり, Ni, CrやZnでも50%以下と考えればよい。従って, 光量子放射化法により, 低アルカリソレイト系列の組成範囲内においても, 一部の分析元素を除けば十分議論に使える結果が得られていると言える。

第1表 Major and trace element abundances in the rocks from the Osoreyama Volcano.

Stage No.	I				II		III				IV		
	1	2	4	7	9	12	14	15	21	25	26	28	29
wt. %													
SiO ₂	53.12	54.69	56.20	58.03	65.58	67.86	57.95	59.72	61.51	64.45	64.75	61.79	64.36
TiO ₂	0.79	0.55	0.59	0.73	0.58	0.55	0.61	0.72	0.60	0.49	0.43	0.47	0.31
Al ₂ O ₃	19.19	17.82	18.16	17.33	16.30	15.92	16.78	16.21	15.68	15.44	16.11	16.87	15.36
Fe ₂ O ₃	2.54	3.24	2.33	3.52	2.79	2.64	3.89	2.95	3.30	3.38	1.95	3.39	2.82
FeO	6.63	6.72	6.51	4.47	3.25	2.51	4.68	5.44	3.27	3.12	3.29	3.81	2.77
MnO	0.18	0.18	0.12	0.20	0.12	0.14	0.14	0.16	0.14	0.13	0.13	0.16	0.13
MgO	4.48	3.92	3.48	2.42	1.38	1.08	3.72	3.60	2.26	2.10	1.35	2.64	1.60
CaO	9.80	8.64	8.39	7.36	5.06	4.56	8.00	7.23	6.14	5.14	5.32	6.47	5.04
Na ₂ O	2.27	2.33	2.73	2.67	3.13	3.28	2.18	2.31	2.61	2.95	3.04	3.28	2.74
K ₂ O	0.25	0.21	0.24	0.33	0.66	0.81	0.49	0.65	0.72	0.90	0.86	0.54	0.92
H ₂ O+	0.50	0.79	0.57	1.93	0.56	0.49	0.50	0.46	2.75	0.89	1.99	0.29	3.90
H ₂ O-	0.09	0.44	0.21	0.62	0.37	0.28	0.37	0.19	0.53	0.59	0.37	0.11	0.34
P ₂ O ₅	0.14	0.13	0.11	0.08	0.12	0.08	0.11	0.09	0.07	0.08	0.04	0.10	0.14
Total	99.98	99.66	99.64	99.69	99.90	100.20	99.42	99.73	99.78	99.66	99.63	99.92	100.43
ppm													
Cs PAA*	0.13	-	-	0.99	0.35	0.45	0.17	0.67	1.87	0.92	-	2.13	1.80
Rb PAA	3.3	-	-	6.4	12.6	16.7	8.1	13.0	21.6	23.1	-	12.3	16.9
Rb ID	3.3	-	-	-	16.4	-	-	-	-	-	-	9.1	-
Rb XRF	3.1	1.9	4.5	7.2	16.7	16.2	8.1	-	17.1	22.8	17.2	-	14.2
K AA	2 075	1 740	1 990	2 740	5 480	6 720	4 070	5 400	5 980	7 470	7 140	4 480	7 640
Na AA	16 800	17 240	20 200	19 750	23 160	24 270	16 130	17 090	20 800	21 830	22 500	24 270	20 280
Ba PAA	111	-	-	208	252	239	328	632	317	160	-	127	383
Ba ICP	95	106	110	163	266	266	165	246	255	355	240	230	254
Ba ID	100	-	-	-	267	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr PAA	256	-	-	206	212	208	205	245	162	183	-	235	231
Sr XRF	262	254	238	209	219	213	212	-	204	192	232	-	241
Sr ICP	254	245	228	202	202	202	203	245	189	186	225	232	232
La ID	3.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce PAA	6.6	-	-	9.5	16.3	16.5	8.6	14.8	14.0	11.4	-	9.3	12.0
Sm ID	1.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb ID	1.94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y PAA	19.7	-	-	25.3	41.0	40.0	22.6	29.8	32.9	21.9	-	21.6	25.4
Zr PAA	33.6	-	-	53.8	82.0	90.9	42.0	75.6	87.5	85.0	-	52.8	61.5
Ti CLM	4 740	3 300	3 540	4 380	3 480	3 300	3 660	4 320	3 600	2 940	2 580	2 820	1 860
Th GRS	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
U GRS	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-
Nb PAA	0.4	-	-	1.9	2.6	3.4	1.2	1.9	2.8	2.2	-	1.0	2.0
Cr PAA	56.7	-	-	5.1	1.8	-	23.9	24.2	9.2	2.1	-	5.7	35.0
Cr AA	67	34	17	12	7	7	42	25	23	15	-	15	17
Co PAA	29.0	-	-	18.8	6.4	4.7	26.8	22.3	18.0	15.5	-	14.8	8.2
Co AAO	24	22	22	17	8	6	25	23	14	13	-	14	7
Ni PAA	19.1	-	-	3.4	2.1	3.4	17.0	13.1	4.9	4.2	-	5.3	19.4
Ni AAO	19	11	9	4	0.9	1.1	14	12	12	4	-	4	6
Zn PAA	70	-	-	82	84	77	70	80	61	63	-	62	58
Zn AA	-	111	109	105	93	86	93	97	78	78	-	85	(199)
Cu AAO	51.6	64.0	41.5	27.2	14.6	12.9	51.4	-	39.6	20.7	-	29.8	8.7
Sc PAA	30.6	-	-	27.3	19.8	22.7	27.1	23.3	20.5	18.0	-	20.0	17.1
F SIE	114	-	-	-	233	88	-	71	255	59	124	112	-

Sample numbers are the same as in Table 1 of Togashi (1977)¹⁾.

*List of abbreviations for analytical methods.

PAA; photon activation analysis²⁾

ID; isotope dilution (Data for La, Sm and Yb are quoted from Fujitani and Masuda, 1981⁷⁾)

XRF; X-ray fluorescence³⁾

AA; atomic absorption (Data from Togashi, 1977¹⁾)

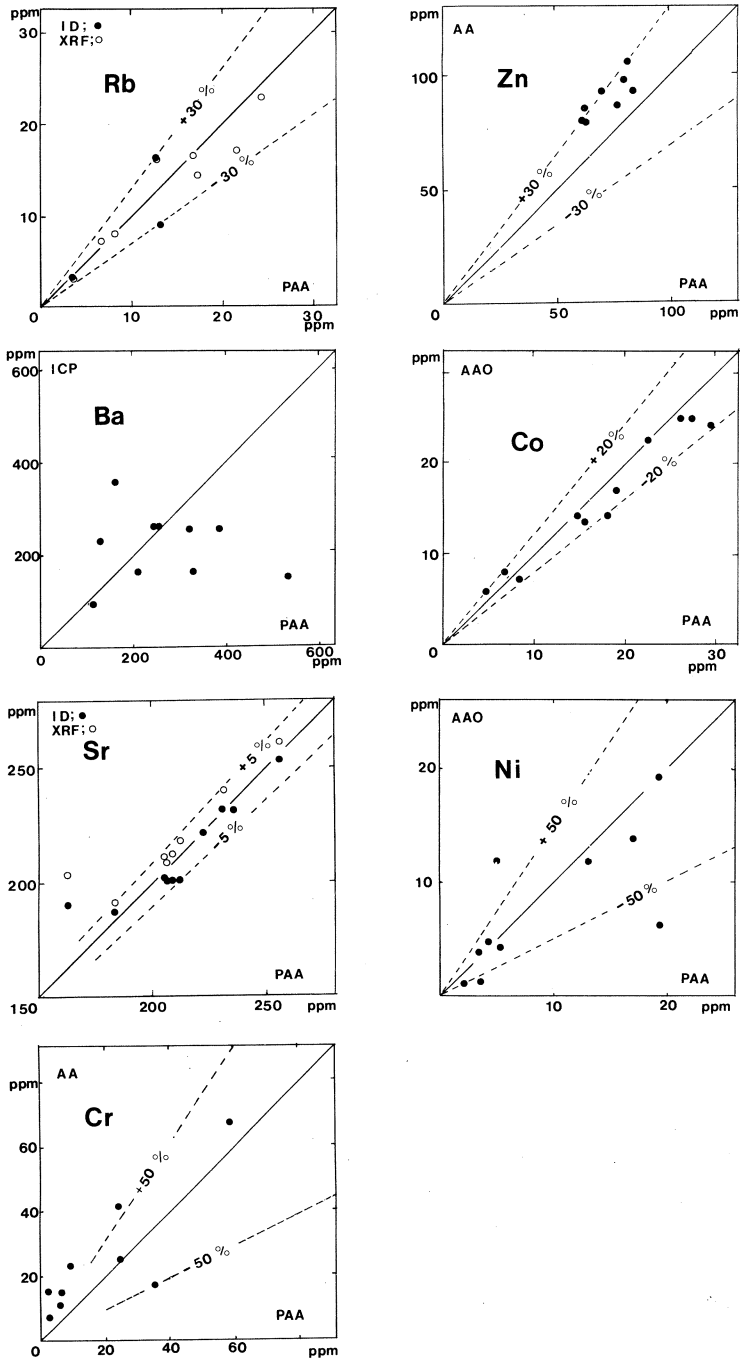
ICP; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (Data from Fujinawa et al., 1985⁴⁾)

CLM; colorimetry (Data from Togashi, 1977¹⁾)

GRM; γ -ray spectrometry⁵⁾ (Data from K. Sato and J. Sato, personal com.)

AAO; APDC-MIBK extraction-atomic absorption (Data from Togashi, 1977¹⁾)

SIE; selective ion-electrode method (Data from K. Ishikawa, personal com.)



第1図 Accuracy of photon-activation analysis comparing with other methods.

Abbreviations for analytical methods are the same as Table 1.

第2表 Accuracy of photon activation analysis (PAA) comparing with other methods.

元素	組成範囲 (ppm)	分析法とその誤差		PAA との 相対差(%)
		分析法	誤差(%)	
Rb	3 - 25	同位体希釈法	< 5	30
		蛍光X線法	15	30
Ba	50 - 400	プラズマ発光法	2	100
Sr	150 - 500	蛍光X線法	4	5
		プラズマ発光法	2	5
Cr	20 - 70	原子吸光法	15	50
Zn	60 - 90	原子吸光法	>15	30
Co	5 - 30	APDC-MIBK 原子吸光法	15	20
Ni	1 - 20	APDC-MIBK 原子吸光法	15	50

§ 5. 島弧ソレイトの成因について

Perfit ら⁹⁾によると、島弧玄武岩の特徴は、海嶺玄武岩(MORB)や大洋島玄武岩(OIB)に比べて、Nb, La, Zr, Tiに乏しく、Rb, K, Ba, Srに富んでいることである。恐山火山の岩石は、主成分においても微量成分においても典型的な島弧ソレイト系列に属する。なお、恐山火山の岩石の相互の変化は結晶分別作用で可能である^{1,10)}。島弧ソレイトの成因としては下降スラブ汚染説^{11,12)}、下部地殻関与説¹³⁾、大洋島玄武岩源岩説¹⁴⁾などがあるが、どの説も仮説の段階を脱してはいない^{15,16)}。

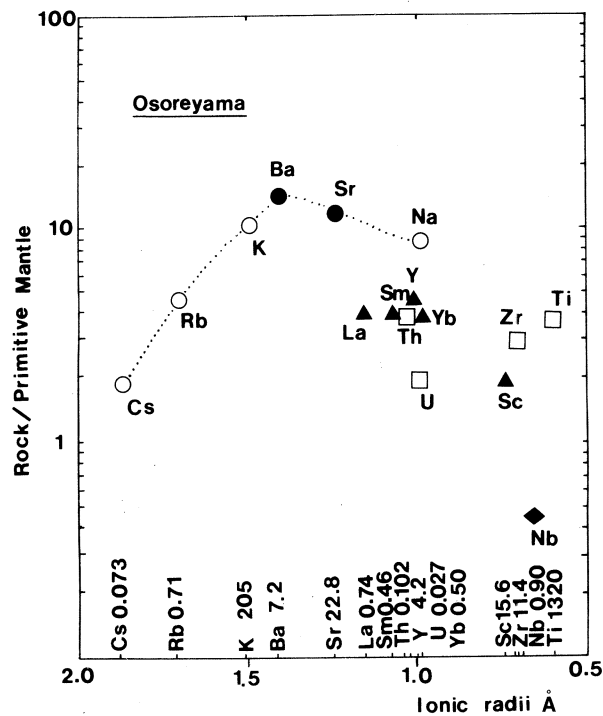
たとえば、スラブ汚染説には次のような難点がある。第一に、マリアナ¹⁷⁾やアリューシャン¹⁴⁾のようにRb, K, Ba, Srの濃度あるいは比において、また、SrやNd, Pbの同位体において大洋島の玄武岩と区別ができない島弧がある。スラブ汚染説では、スラブの変質、潜り込んだスラブの相変化、スラブからの流体の分離、流体とn-MORB sourceとの反応、汚染されたマンツルの部分熔融という複雑な過程を経て島弧のマグマが形成される。このように複雑な過程を受けた島弧のマグマと、受けていない大洋島のマグマのアルカリやアルカリ土類元素の濃度や比、SrやNd同位体を一致させるプロセスは明らかにされていない。

第二に、スラブによる汚染を受ける以前の島弧の下のマンツルがn-MORB sourceと同じ

である保証はない。n-MORB source を仮定した場合、Sr やBaのスパイク量は10～20倍にも及ぶ。ところが、最もスパイク量の多いはずの火山フロントにおける玄武岩のSrやBaの量はきわめて狭い範囲にはいる⁴⁾。マグマにおける組成の均一性は、源岩組成の均一性の反映である。多量のスパイクによってもなお均一なマントルを作るプロセスも明らかではない。

スラブ汚染説の有力な証拠として、Pb 同位体や¹⁰Be が力説されているが¹⁵⁾、これらは非常にわずかの堆積物の混入でも説明が可能¹⁶⁾で、島弧のマグマの組成を決定する上でスラブの果たす役割が大きいとは言えない。そこで以下においては、これらの成因とは別の可能性を探ることとする。

島弧ソレイトを始源マントルと比較すると顕著な特徴がある¹⁸⁾。第2図に、縦軸に恐山火山のうちで最も玄武岩質である岩石と始源マントルとの濃度比をとり、横軸にイオン半径をとり、イオンの価数ごとにプロットした図を示す。始源マントルの組成として用いた値を第2図



第2図 Primitive mantle normalized abundances of the trace elements for the basaltic andesite from Osoreyama Volcano versus ionic radii.

Symbols for different valency are shown in the diagram. Abundances (ppm) of the trace element in primitive mantle are shown in the lower part of the diagram.

下部に示した。この値は、Csを除くとSunら¹⁹⁾とはほぼ同様の値である。Csの値がSunら¹⁹⁾よりも高いのは、全地球のC1コンドライトに対するアルカリ元素の濃集度が一定である²⁰⁾としたためである。始源マントルのアルカリ元素の濃集度は、Rb/SrとSr同位体の変化から、C1コンドライトの0.25倍とした。

この図において、1価と2価のイオンは一連の山なりの曲線上にプロットされ、3価以上のイオンは、この曲線の下にプロットされている。Nbが極端に低いことを除くと、3価以上のイオンは始源マントルの2～5倍の価を示す。玄武岩質の岩石に限定すると、島弧ソレイトの多くが恐山と同様のパターンを示す。第2図において1価と2価のイオンが示すパターンを説明できるプロセスを以下に考察してみよう。

Cs, Rb, K, Baについて、マントルのレルゾライトとマグマの全岩分配係数は0.01より小さいと推定できる。このように小さな分配係数の元素相互で、分配係数の差により、マグマ中の濃度差が生ずる可能性としては、a) 1%以下の部分熔融、b) 流体あるいはマグマの分離により、枯渇したマントルの部分熔融が考えられる。c) 1%以上の部分熔融や、d) 90%以下の結晶分別作用では不可能である。

少量の部分熔融では、分配係数が小さい元素ほどマグマへの濃集度が高くなくてはならない。Cs, Rb, KやBaのように半径の大きいイオンは、マントルを構成するかんらん石、輝石、スピネル、ザクロ石などの正常な結晶構造に入ることは出来ず、粒間、格子欠陥などに存在していると考えられ、イオン半径が大きいほど分配係数が小さいと推定できる。そうであれば、島弧ソレイトのCs, Rb, K, Baがイオン半径が大きいほど濃度が低いことを少量の部分熔融で説明することは不可能である。また、1%以下の部分熔融では、島弧ソレイトにおけるこれらのイオンの始源マントルに対する濃集度の低さを説明できない。

以下に、残された可能性である枯渇マントルの部分熔融モデルを検討しよう。マントルの枯渇と、枯渇マントルの部分熔融がBatch meltingの式に従い、両過程で、分配係数が変化しないとすると、最終的に生ずるマグマの組成(C_{l2})と源岩(C_{s0})の比は次式によって表される。

$$\frac{C_{l2}}{C_{s0}} = \frac{D}{(F_1 + D(1 - F_1))(F_2 + D(1 - F_2))} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 D ; 全岩分配係数、

F_1 ; マントルの枯渇の程度、

F_2 ; 枯渇マントルの部分熔融の程度

である。

Cl_2/Cs_0 を縦軸に、 D を横軸にとると、 F_1 、 F_2 を変化させることにより、多様な山なりの曲線が得られる(第3図)。

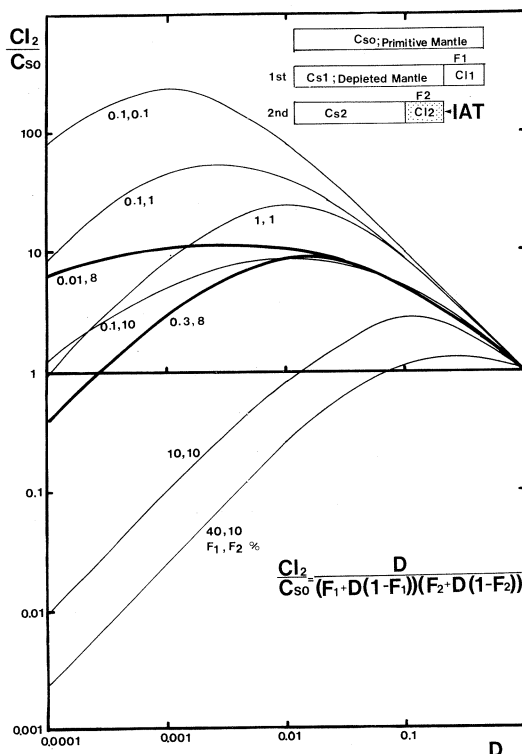
Baの分配係数を0.01とすれば、Baの岩石/始源マンツルの比が10で極大となる島弧ソレイトの1価と2価のイオンのパターンは、マンツルの枯渇度0.1% ($F_1 = 0.001$)、枯渇マンツルの部分溶融の程度8% ($F_2 = 0.08$)の曲線で説明できる。

島弧ソレイトのほとんどが1価と2価のイオンに関しては0.3%以下の程度に枯渇した始源マンツルの10%程度の部分溶融で説明が可能である。Baよりイオン半径が大きくなるにつれ、K、Rb、Csへと減少する程度(傾き)は、マンツルの枯渇の程度(F_1)に敏感である。一方、極大値を示すイオンの濃集度(ソレイトではBa、アルカリ岩ではKやRb)は、枯渇マンツルの部分溶融の程度(F_2)に大きく影響される。

NiやCrに乏しいことから明らかなように、島弧ソレイトの多くはかんらん石を主とする結晶分別を受けているが、かんらん石・輝石の結晶分別が30%あったとしても第2図のパターンは変化せず、濃度が30%増加するに過ぎず、上記の議論に大きくは影響しない。

この枯渇マンツルの部分溶融モデルによれば、島弧ソレイトの源岩のマンツルの枯渇度は非常にわずかであり、このような少量の枯渇は、マグマの分離よりはむしろ水を主とする流体の分離²¹⁾で行われた可能性が強い。

マグマ中の $Na_2O + K_2O$ 濃集へのマンツルの枯渇の影響は小さく、むしろ部分溶融の程度に



第3図 Primitive mantle normalized abundances of the trace elements for partial melting products from slightly depleted primitive mantle versus bulk distribution coefficient.

大きく依存している。従って、島弧の横断方向のアルカリ濃度の変化は、主として部分溶融の程度によると考えられる。

一方、マントル中のRb/Srは枯渇の程度がわずかであっても大きく影響を受ける。従って古い時代にマントルの枯渇が生ずればSr同位体比にも大きな影響を与えうる。

大洋島と類似の組成を持つ島弧のマグマの存在は、両者のマントルの枯渇の程度や部分溶融の程度が類似しているためと考えられる。

3価以上のイオンの挙動を説明するには、マントルの枯渇度や部分溶融の程度を変化させるだけでは説明できず、これらのイオンの全岩分配係数を変化せざるを得ない。チタン鉱物の役割が指摘されている¹⁶⁾が、実証されてはおらず、今後の課題である。

§ 6. まとめ

- 1) 島弧の低アルカリソレイト系列に属する恐山火山の代表的な岩石10個の微量元素を光量子放射化法をはじめとする複数の方法で定量した。
- 2) 異なる分析法による結果を比較することにより、低アルカリソレイトの組成変化範囲での光量子放射化法の測定精度を検討した。
- 3) 恐山火山は微量成分においても典型的な島弧ソレイトの性質を示す。
- 4) 恐山火山の初生マグマは、わずかに枯渇した始源マントルが8%程度部分溶融することにより形成されたというモデルを示した。

光量子放射化分析にあたり、東北大学核理研の八木益男氏、榎本和義氏ならびにライナックマングループの方々、東北大学サイクロトロンRIセンターの藤田稔氏、山寺亮氏ならびに職員の方々にご協力を賜った。また、本論を執筆するにあたり、東京大学の佐藤和郎氏と明治大学の佐藤純氏には γ 線スペクトロメトリーによるUとThについての未公表データの引用を、東北大学の石川賢一氏にはイオン電極法によるFの未公表データの引用を許可していただいた。また、茨城大学の故小沼直樹氏にはプラズマ発光法によりBaとSrの定量をしていただいた。蛍光X線法によるSr、Rbの測定法について地質調査所の後藤隼次氏と内海茂氏に、同位体希釈法によるRb、Baの測定法について同柴田賢氏、白波瀬輝夫氏と田中剛氏にご指導いただいた。地質調査所の宇都浩三氏には有益な討論をしていただいた。以上の方々に深く感謝いたします。なお、本研究の一部に文部省科学研究費（Nos. 59420015, 60121003）を使用した。

参 考 文 献

- 1) 富樫茂子：岩鋳 **72** (1977) 45.
- 2) T. Yoshida, H. Fujimaki and K. Aoki: Res. Rep. Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. **16** (1983) 160.
- 3) 服部 仁, 柴田 賢：地調月報 **20** (1969) 51.
- 4) 藤縄明彦, 小沼直樹, 田切美智雄：59年度科学研究費一般研究A報告書。
課題番号 58430009 (1985) p.1.
- 5) J. Sato and K. Sato: Geochem. J. **11** (1977) 261.
- 6) 蟹沢聰史：岩鋳 **73** (1978) 26.
- 7) T. Fujitani and A. Masuda: Geochem. J. **15** (1981) 269.
- 8) T. Yoshida and K. Aoki: Res. Rep. Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. **18** (1985) 336.
- 9) M. R. Perfit, D. A. Gust, A. E. Bence, R. J. Arculus and S. R. Taylor: Chem. Geol. **30** (1980) 227.
- 10) S. Togashi: Chem. Geol. **51** (1985) 41.
- 11) I. A. Nicholls and A. E. Ringwood: J. Geol. **81** (1973) 285.
- 12) E. Nakamura, I. H. Gampbell and S. S. Sun: Nature **316** (1985) 55.
- 13) R. J. Arculus and R. W. Johnson: Geochem. J. **15** (1981) 109.
- 14) J. D. Morris and S. R. Hart: Geochim. Cosmochim. Acta **47** (1983) 2015.
- 15) M. R. Perfit and R. W. Kay: Geochim. Cosmochim. Acta **50** (1986) 477.
- 16) J. D. Morris and S. R. Hart: Geochim. Cosmochim. Acta **50** (1986) 483.
- 17) R. J. Stern and E. Ito: J. Volcano. Geotherm. Res. **18** (1983) 461.
- 18) S. Togashi: Abst. Int. Volcanol. Congr. (1986) p.218.
- 19) S. S. Sun, R. W. Nesbitt and A. Y. Sharaskin: Earth Planet. Sci. Lett. **44** (1982) 119.
- 20) R. Ganapathy and E. Anders: Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 5, **2** (1974) 1181.
- 21) D. McKenzie: Earth Planet. Sci. Lett. **74** (1985) 81.

韓国，チュガ嶺アルカリ玄武岩の地球化学的研究

韓国江原大学校，理学部地学*

元 鍾寛・吉田武義*・金 允圭*

李 文遠・青木謙一郎*

§ 1. はじめに

チュガ嶺裂線帯は，韓半島の中部，元山—ソウルを結ぶNNE—SSW方向の線上に位置する。これは韓半島を南北に二分する地体構造上重要な構造線である。この断裂線のほぼ中央に位置するオリ(鴨)山及び680m高地から第四紀のアルカリ玄武岩溶岩が噴出している。この溶岩流は旧ハンタン江の流路に沿って流れ，その延長は98kmに及んでいる。本アルカリ玄武岩は済州島，鬱陵島，吉州—明川地溝帯，白頭山，新溪里溪谷等の第四紀火山岩類とともに環日本海新生代アルカリ岩石区¹⁾を構成している。この玄武岩のみからなる溶岩の噴出で特徴づけられるチュガ嶺裂線帯に分布する第四紀火山活動については，最近，多くの研究がなされている²⁻⁶⁾。

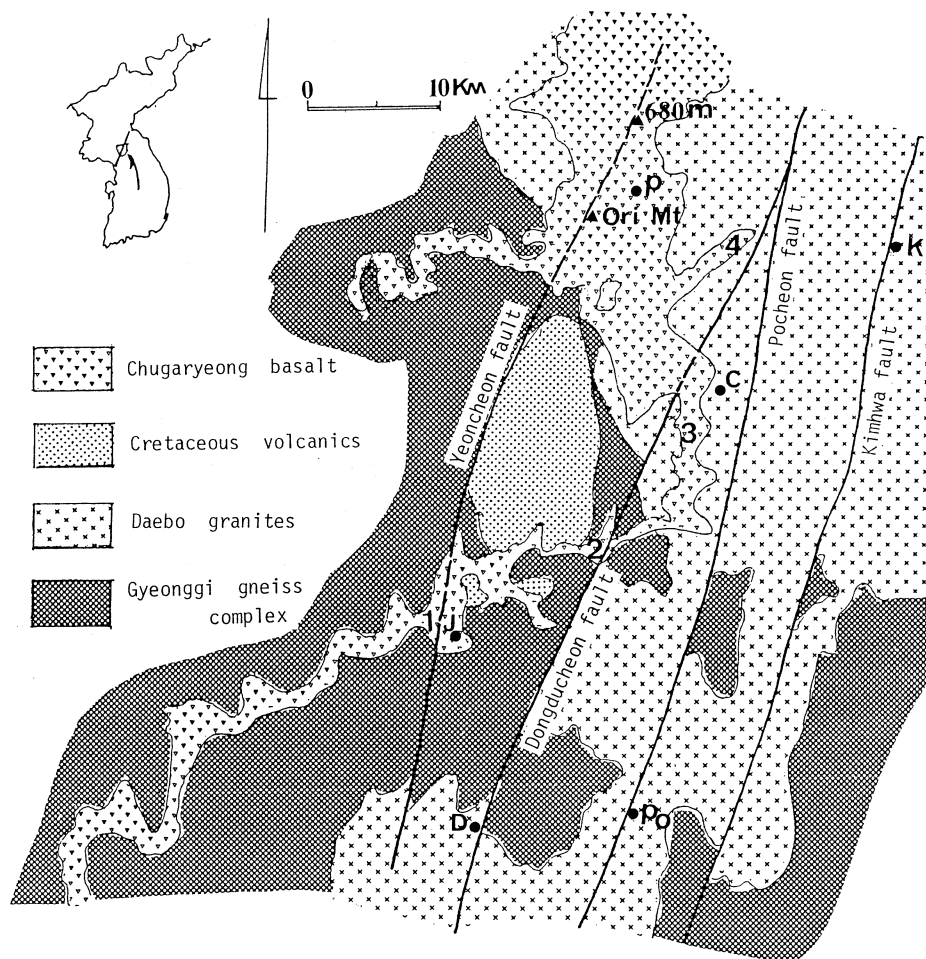
本論文ではこのチュガ嶺アルカリ玄武岩についてその産状と岩石学的特徴を述べた後，光量子放射化法等により得られた主要ならびに微量元素組成を示し，その地球化学的特徴と結晶分化解作用について論じる。

§ 2. チュガ嶺裂線帯の地質及び構造

チュガ嶺裂線帯は先カンブリア紀の京畿片麻岩コンプレックス及び祥原系を基盤とする地層から構成されている。基盤岩を覆って，カンブローオールドビス紀の朝鮮累層群，ジュラ紀末の大宝花崗岩類，白亜紀の火山岩類ならびに仏国寺花崗岩類，第四紀の玄武岩及び河成層が分布している。ここではチュガ嶺以南の地質の概要を記す。その地域の地質系統を第1表に，地質図を第1図に示す。先カンブリア紀に属する京畿片麻岩コンプレ

第1表 Stratigraphy of the Choogaryong belt.

	新期河成層
	……不整合……
第四紀	古期河成層
	……不整合……
	全谷里層
	チュガ嶺玄武岩
	白蟻里層
	……不整合……
白亜紀	石英安山岩質凝灰岩 及び溶結凝灰岩
	礫岩及び玄武岩
	……不整合……
ジュラ紀	大宝花崗岩類
	……貫入……
先カンブ リア紀	漣川系 京畿片麻岩コンプレックス



第1図 Geological map of the southern area of the Choogaryong belt.

1~4 : the locality of analyzed samples.

J : Jeongog, P : Pyeonggang, K : Kimhwa,

C : Cheolwon, Po : Pochcon, D : Dongducheon.

ックスは大宝花崗岩類に貫かれたり、漣川断層などの数条の断層によって切られ、断片的に分布するに過ぎない。この片麻岩コンプレックスは主に縞状片麻岩、花崗岩質片麻岩、花崗片麻岩及び雲母片岩等からなるが、珪岩や石英片岩、角閃岩、カルクシリケイト岩、結晶質石灰岩なども認められる。ジュラ紀の大宝花崗岩類は主に中粒ないし粗粒の黒雲母花崗岩である。この花崗岩体は元山-ソウル間、チュガ嶺裂線帯内でバソリスとして分布している。白亜紀の堆積岩および火山岩類が地蔵峰を中心として漣川断層と東豆川断層との間に小規模に分布する。その下部にみられる玄武岩は外見ならびに鉱物組成において慶尚盆地の鶴峰玄武岩と類似する。

ただし白亜紀火山岩類の大部分はデイサイトないし珪長質凝灰岩であり、後者はしばしば溶結している。この溶結凝灰岩類の絶対年代は $52 \pm 2 \text{ Ma}^{7)}$ である。これらの凝灰岩類の活動はおそらく慶尚盆地の雲門寺酸性火山岩に対比でき、従ってその少なくとも一部は古第三紀まで継続して活動していたと推定される。チュガ嶺玄武岩の下部には未固結の砂礫層が介在している。この旧ハンタン江の流路沿いの河岸あるいは河底に堆積した古期河成層を白蟻里層と呼んでいる。本層は到る所で認められ、時には分級の良い砂層をなす所もある。

チュガ嶺玄武岩はハンタン江河岸に沿って台地状に分布する。旧ハンタン江の流路と現在のハンタン江の流路はほぼ一致しているが、チュガ嶺玄武岩は旧ハンタン江に沿って流出した。この溶岩流が作る台地地形の河川による開析は主に溶岩流とその基盤岩との境界部から進行し、その結果、溶岩流の端部は一般に数10mの河蝕崖を形成していることが多い。開析が溶岩流内部から進行した場合はしばしば峡谷をなす。その結果、現在ハンタン江流域に特徴的に認められる地形が形づくられた。チュガ嶺玄武岩の絶対年代については、0.27 Maより若いという報告がなされている⁸⁾。チュガ嶺玄武岩が作る台地上には、台地形成直後に生じた氾濫源堆積層（全谷里層）が分布する。全谷付近の全谷里層からは10万年前以前の旧石器が発見されている。従って本玄武岩溶岩流の活動時期は0.10～0.27 Maと推定される。

チュガ嶺裂線帯は韓半島の中央部に位置し、韓半島を南北に二分する最も重要な地質構造である。この裂線帯を境にして南側は沃川帯の特徴的な構造に支配され、一方、北側は主に平南盆地および蓋馬陸塊から構成されている。鉄原—全谷および金化—抱川地域における調査によればチュガ嶺裂線帯は漣川断層、東豆川断層、抱川断層、金化断層などの数条の平行に配列する大断層によって構成されている。これらの断層群は新第三紀から白蟻里層堆積以前に起こった断層運動の産物ではあるけれども、そのような地殻の弱線帯は朝鮮系堆積以前から存在していたと考えられる。本裂線帯の成因を考える上で重要な点を述べると次の通りである。

1. 先カンブリア紀の祥原系および平南盆地の分布はこの裂線帯に規制されている。
2. 元山—ソウル間に分布するジュラ紀の大宝花崗岩底盤はこの裂線帯に沿って分布している。
3. 地蔵峰地域に分布する白亜紀～古第三紀の堆積岩および火山岩類は漣川断層と東豆川断層の間のみ分布しており、おそらく両断層の活動に伴って形成された陥没帯に堆積したものと考えられる。
4. 白蟻里層およびチュガ嶺玄武岩は漣川断層および東豆川断層を被覆している。

本構造については小藤⁹⁾によって初めてチュガ嶺地溝帯または裂谷と名付けられ、一般にはチュガ嶺地溝帯と通称されてきた。その後、高橋¹⁰⁾は元山～ソウル間において花崗岩のバソリス

とその周囲の古期地層間の差別侵食の結果形成された帯状の盆地と数条の大断層群を結びつけて裂線と呼んだ。本構造に沿っては、一部に白亜紀の地蔵峰陥没体のような局地的な地溝構造が認められることもあるが、その全体を大規模な地溝帯と考えることは困難である。従って、本論ではこの構造を“チュガ嶺裂線帯”と呼ぶことにした。

§ 3. チュガ嶺アルカリ玄武岩

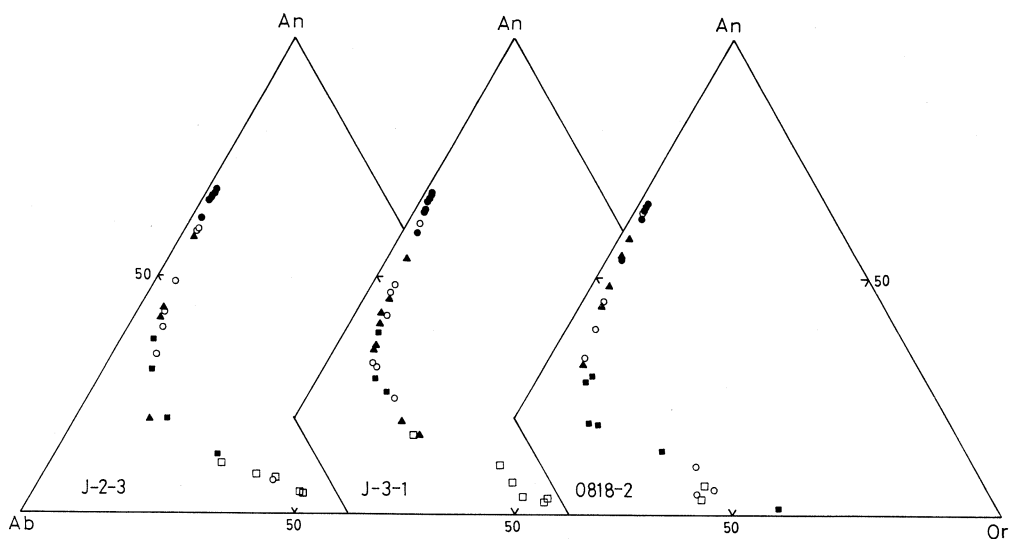
チュガ嶺裂線帯における第四紀火山活動は一本の断層線上に位置する二つの火口からの溶岩流出であり、アルカリ玄武岩のみからなる。その活動時期は 0.10～0.27 Ma と推定され、噴出物は裂線帯に沿った谷間盆地や谷底を埋め、広い溶岩台地を形成している。二つの噴出中心は漣川断層に沿っており、その位置は平康西南方 3km 地点に位置するオリ(鴨)山(452.2 m)とコンプラン駅北東 4km 地点に位置する 680 m 高地である。5 万分の 1 地形図および航空写真の解析から後者での噴出が前者におけるより早かったと推定される。680 m 高地はチュガ嶺の分水嶺上に位置しており、玄武岩溶岩流は低地または溪谷に沿って北あるいは南に流れた。この 680 m 高地は開析が進み、火山原地形の保存は悪い。オリ山噴出口は 680 m 高地から裂線に沿って西南方約 24 km に位置する。オリ山から噴出した溶岩は主に旧ハンタン江流路に沿って南流し、チュガ嶺を越える北流はない。オリ山火山体は盾状でその頂上には直径 400 m 程の噴火口がある。ここから噴出した玄武岩溶岩は付近の低地を埋め、広い平康-鉄原台地を形成している。溶岩流はオリ山南方 15 km の花地里付近から旧ハンタン江流路に沿って臨津江下流のムン山付近まで流下しており、その全長は約 95 km に達する。この溶岩流の下位に分布するものの中にはもっと遠くまで流下したものがあり、これはチュガ嶺玄武岩中最盛期のものである。ハンタン江上流、花地里東方 2 km の河蝕崖では、11 枚の流動単位が認められるが、下流に行くにつれてその枚数は減少し、全谷付近では 3～4 枚の溶岩流が認められるに過ぎない。これらの溶岩流の厚さは各々 4 m 以下であり、各溶岩流の間に火山碎屑物や堆積物は認められない。東松面陽地里付近においては溶岩流がハンタン江を逆流、宮坪里(全谷東方 4 km)においては永平川支流に逆流し、その先端部に枕状溶岩を生じている。

§ 4. 分析試料の岩石学的特徴

今回分析した試料の採取地点を第 1 図に示す。試料の採取は各溶岩流の中下部塊状部において行ない、各地点においては認められる溶岩流すべてについて試料を採取するよう努めた。地点 1 では下部：J-1-1、中部：J-1-2、上部：J-1-3、地点 2 では下部から J-2-1、

J-2-2, J-2-3, J-2-4, 地点3では同じく J-3-1 と J-3-4である。地点4には5枚の溶岩流が認められ, 0818-1は最下部, 0818-2は最上部溶岩流からの試料である。0818-2は13個の分析試料中, 層序上, 最上位に位置するものと考えられる。

これらの玄武岩溶岩の岩石学的特徴は次の通りである。斑晶鉱物としてはほとんどの場合, ピコタイトを包有するカンラン石が認められるのみであるが, 最も分化した岩石(0818-2)においてはカンラン石斑晶とともに普通輝石斑晶がみられる。石基は完晶質であり, 石基鉱物としてカンラン石, 普通輝石, 斜長石, アルカリ長石, 磁鉄鉱とチタン鉄鉱ならびにリン灰石が認められる。石基を構成する斜長石と単斜輝石はオフィティック組織を呈し, 前者の自形結晶を後者の填間状結晶が包有している。それらの粒間に填間状にアルカリ長石が分布する。これら比較的粗粒の石基鉱物の他に, 微細なカンラン石, 単斜輝石, アルカリ長石, チタン鉄鉱, チタン磁鉄鉱等からなるメソスタシスが認められ, その石基部分に占める量は岩石によって異なる。アルカリ玄武岩のうち, 代表的な試料3個を選んで主要造岩鉱物の化学組成をEPMAで測定した。長石のAn-Ab-Or分子比と, カンラン石と単斜輝石のCa-Mg-Fe原子比をそれぞれ第2図と第3図に示した。



第2図 EPMA analyses of feldspars in mole percent anorthite (An), albite (Ab) and orthoclase (Or).

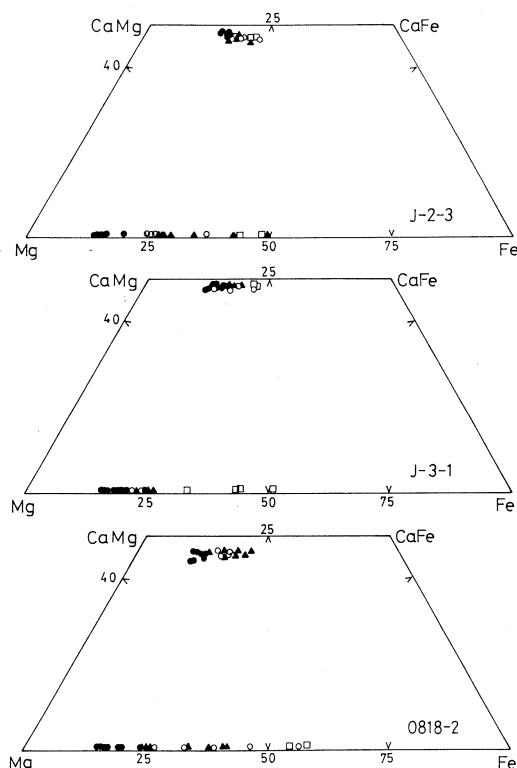
- : phenocryst/ophitic mineral core,
- : phenocryst/ophitic mineral rim,
- ▲ : groundmass,
- : interstitial,
- : mesostasis.

長石は広い組成範囲を持ち、calcic labradorite から sodic sanidine まで連続的に変化している。オフィティック組織を呈する結晶の中心部は An_{68-55} の斜長石、メソスタシス中の微晶が Or_{55-25} のアルカリ長石であり、両者の組成のギャップをオフィティック長石の周縁部と lath 状の結晶の組成あるいは填間状の長石の組成が埋めている。このような組成変化様式はスコットランドの *essexite*¹¹⁾ の長石に認められるものと同じである。

カンラン石は組成範囲が広く、 Fo_{86} から Fo_{42} まで変化する。斑晶の中心部と周縁部では著しい $Fo\%$ の差が認められ、中心部では Fo_{86-80} の間に集中しているが、周縁部は Fo_{78-44} の広い組成範囲を持っている。一方、メソスタシス中のカンラン石は著しく鉄に富み、その組成は Fo_{67-42} である。カンラン石においては、 $Mg/(Mg+Fe)$ が減るに従い、 MnO は 0.21 から 1.03% に、 CaO は 0.21 から 0.60% へと増加している。

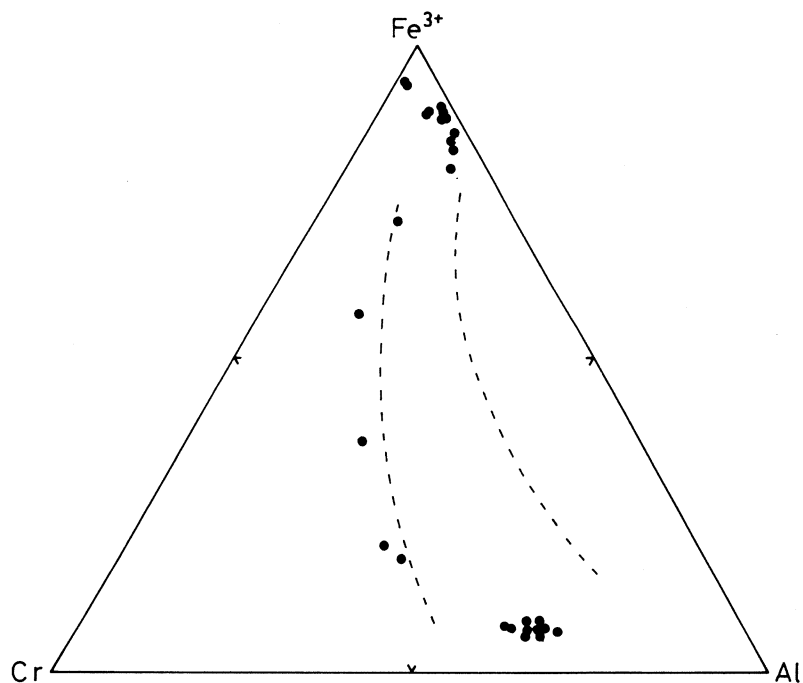
単斜輝石はすべてが Ca に富んだ Ti-普通輝石で、その組成範囲は $Ca_{46}Mg_{42}Fe_{12} \sim Ca_{48}Mg_{29}Fe_{23}$ (mg 値; 78-56) である。これらは斑晶の中心部 (0818-2) からオフィティック組織を呈する単斜輝石、メソスタシスの部分の順に、次第に鉄に富むようになる。斑晶の中心部の mg 値は 78-73 であってカンラン石 (Fo_{86-80}) よりかなり低い。単斜輝石は TiO_2 、 Al_2O_3 に富み、その最大値は TiO_2 が 5.2%、 Al_2O_3 が 7.2% である。

スピネルはカンラン石斑晶中の包有物および石基鉱物として産し、何れも自形を呈する。その組成を三朝のアルカリ玄武岩中のスピネル¹²⁾ とともに $Cr-Fe^{3+}-Al$ の三角図に示した (第 4 図)。スピネルは比較的組成範囲が広く、Al に富むものからやや Cr/Al 比を増しながら、



第 3 図 EPMA analyses of olivine and clinopyroxene in atomic percent Ca-Mg-Fe.

- : phenocryst/ophitic mineral core,
- : phenocryst/ophitic mineral rim,
- ▲ : groundmass,
- : mesostasis.



第4図 EPMA analyses of chromian spinels and titanomagnetite in atomic percent Cr-Al-Fe³⁺.

dotted line : compositional trend of spinels in the Misasa alkali basalts¹²⁾.

Fe³⁺に富む分化トレンドを示す。チュガ嶺アルカリ玄武岩中のスピネルは三朝のスピネルのトレンドとほぼ同様であるが、カンラン石の周縁部に包有されているものは三朝のものよりもややCr/Al比が高い。

§ 5. 試料の分析方法と分析結果

チュガ嶺玄武岩の代表的な試料13個について、蛍光X線ならびに湿式分析法により、主成分元素の定量を行った。さらにこの中から4試料を選び、光量子放射化法¹³⁾により、Sc, Cr, Co, Ni, Rb, Cs, Sr, Ba, Ce, Y, NbそしてZrの13微量元素の分析を行った。試料の放射化には、東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックを利用して、30 MeV 加速電子を用いた。分析結果を第2表に示す。主成分組成について横軸にSiO₂重量%, 縦軸に各酸化物をとった変化図を第5図に、微量元素の組成変化図を第6図に示す。

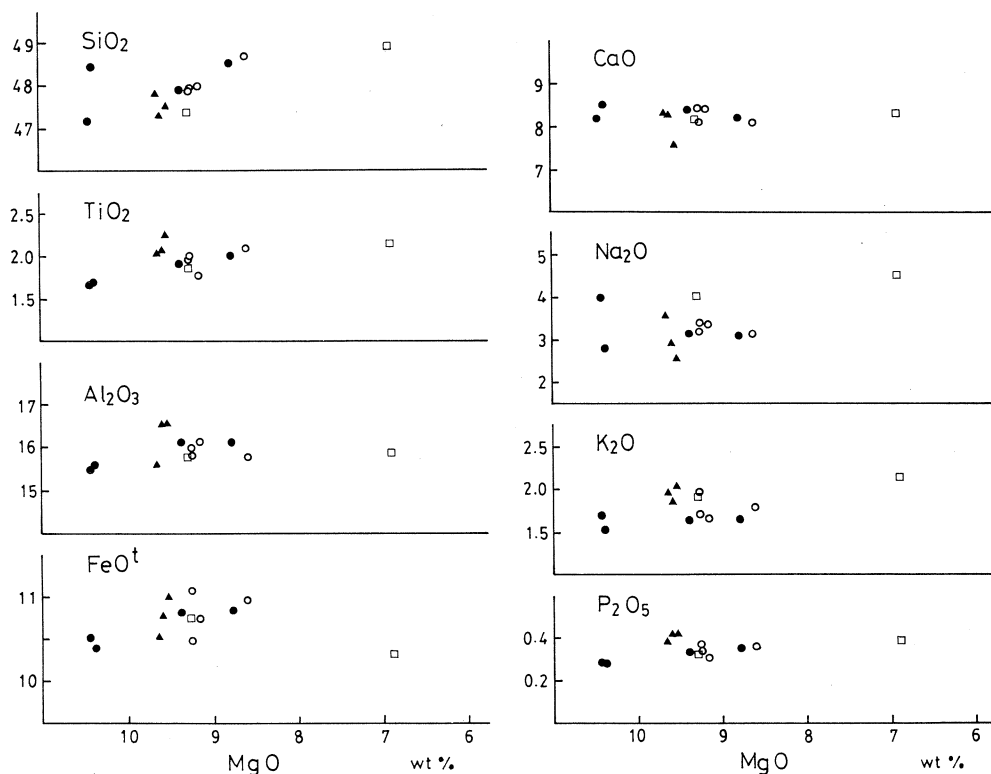
第2表 Major and trace element analyses of the Choogaryong alkali basalts.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sm. No.	J-1-1	J-1-2	J-1-3	J-2-1	J-2-2	J-2-3	J-2-4	J-3-1	J-3-2	J-3-3	J-3-4	0818-1	0818-2
wt. %													
SiO ₂	47.32	46.27	45.23	47.12	47.24	47.43	46.90	47.63	47.57	47.01	47.51	47.05	48.69
TiO ₂	2.00	2.02	2.16	1.94	1.88	1.66	1.65	2.04	1.97	1.93	1.75	1.85	2.15
Al ₂ O ₃	15.41	16.16	15.74	15.63	15.91	15.23	15.35	15.40	15.66	15.69	15.94	15.64	15.77
Fe ₂ O ₃	1.31	1.99	4.44	3.05	2.54	2.74	5.38	3.63	2.22	3.27	3.64	3.83	2.95
FeO	9.21	8.76	6.46	7.77	8.37	7.69	5.61	7.44	9.03	7.32	7.34	7.23	7.61
MnO	0.16	0.16	0.14	0.17	0.17	0.16	0.17	0.16	0.17	0.16	0.17	0.17	0.17
MgO	9.56	9.38	9.06	8.53	9.24	10.16	10.38	8.40	9.18	9.09	9.05	9.22	6.86
CaO	8.17	8.04	7.18	7.97	8.25	8.33	8.10	7.88	7.99	8.30	8.30	8.08	8.28
Na ₂ O	3.52	2.85	2.39	3.01	3.08	2.73	3.99	3.09	3.38	3.12	3.35	4.03	4.48
K ₂ O	1.92	1.80	1.93	1.58	1.60	1.50	1.68	1.76	1.69	1.91	1.64	1.90	2.14
H ₂ O+	0.43	0.99	2.96	1.39	0.43	1.01	0.18	0.86	0.08	0.68	0.16	0.16	0.29
H ₂ O-	0.59	1.17	1.91	1.52	0.97	1.09	0.34	1.36	0.71	1.16	0.85	0.53	0.22
P ₂ O ₅	0.39	0.41	0.40	0.34	0.33	0.27	0.28	0.35	0.34	0.36	0.30	0.33	0.39
Total	99.99	100.00	100.00	100.02	100.01	100.00	100.01	100.00	99.99	100.00	100.00	100.02	100.00
ppm													
Sc						23.4		25.9				20.9	18.3
Cr						252		180				200	157
Co						52.6		48.8				51.2	41.6
Ni						217		178				192	123
Zn						78		76				49	78
Rb						18.8		22.1				18.8	22.7
Cs						0.46		0.25				0.18	0.31
Sr						474		501				543	481
Ba						275		228				394	475
Ce						35.0		43.9				40.8	47.9
Y						20.7		26.3				25.0	28.1
Nb						21.9		30.9				29.9	30.4
Zr						137		172				167	181

§ 6. 考 察

6.1 チュガ嶺アルカリ玄武岩の結晶分化作用

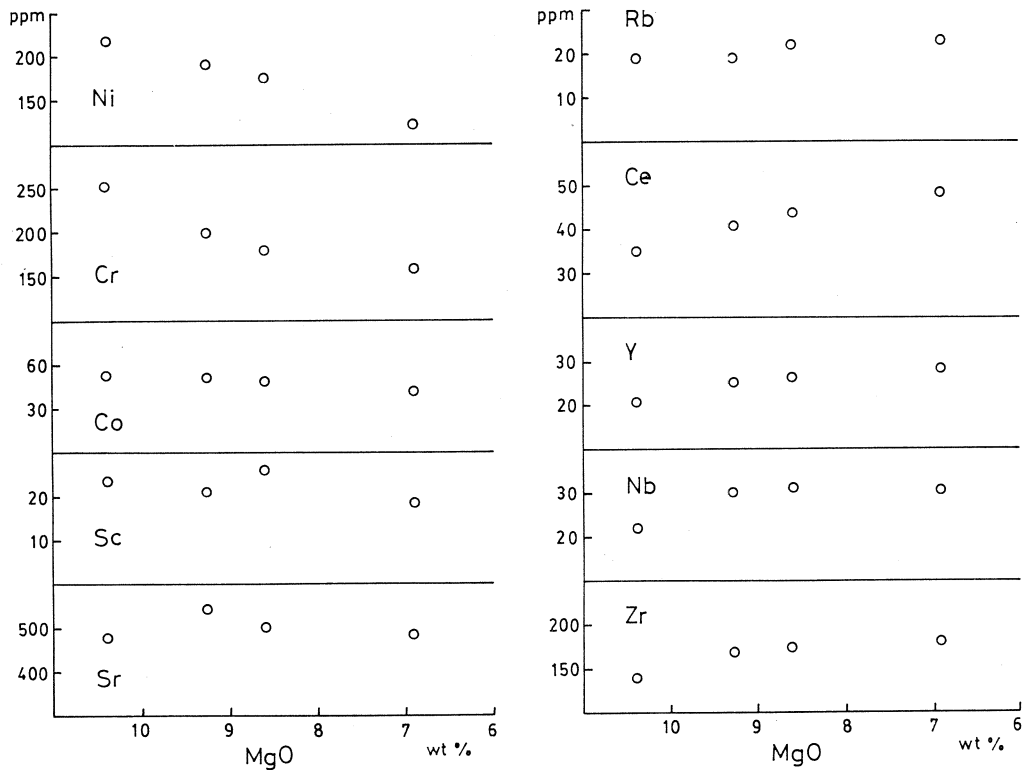
チュガ嶺アルカリ玄武岩は SiO₂ の変化範囲は比較的狭い (45.23 - 48.69 wt. %) が, MgO は 10.38 から 6.86 wt. % まで変化しており固化指数¹⁴⁾ の変化幅はかなり広い。主成分元素の挙動については以下に述べるが, 微量元素は MgO の減少に伴い概してスムーズな曲線を描いて変化している。MgO の減少に伴い, Ni, Cr, Co は減少し, Ce, Y, Rb は増加する。Zr, Nb, Sr は最初増加するが, 後, ほぼ一定あるいは減少する。このような微量成分元素が示す挙動はこれらの岩石が成因的に密接に関連したものであり, おそらく一連の分化生成物であることを強く示唆している。



第5図 MgO vs. some oxides variation diagrams of the Choogaryong alkali basalts.

▲ : Locality 1, ○ : Locality 3,
● : Locality 2, □ : Locality 4.

このように分析を行った岩石はすべて成因的に関連のあるものと考えられるが、その主成分化学組成の変化経路は必ずしも単調ではなく、かなり分散している。また、主成分化学組成をみる限り、各試料採取地点における溶岩の重なり順序に基づいて単純に異なる採取地点の溶岩流を対比することはできない。例えば、距離的に近い、地点1と2に産する溶岩の組成は K_2O 、 TiO_2 そして P_2O_5 の変化図上で異なる領域に点示される。また、アルカリの組成は、地点2と3で似ていることを除くと地点1、2と3、4でそれぞれ異なっている。このような事実は、各地点に産する玄武岩類がおのおの異なる溶岩流に由来している、あるいは溶岩流が流動中に結晶分別作用を行った可能性を示唆している。このことはまた同時に各露頭において重なっている溶岩流がほぼ一連の成因的関連をもった溶岩流の重なりである可能性を示唆している。



第6図 MgO vs. some trace elements variation diagrams of the Choogaryong alkali basalts.

各露頭における、溶岩流の重なる下部から上部への組成変化には、最上部が最も分化している場合と、最上部が最も苦鉄質な場合との両方が認められ、一様ではない。すでに述べたように、多くの場合、各露頭において重なっている一連の溶岩流は組成変化図(第5図)上において、それぞれ他の露頭からのものとは若干異なる一つの変化経路を辿り、それらが一連の分化物であることを示唆している。このような分化作用の性格を明らかにする目的で次のような組み合わせを選び、各組み合わせが示す主成分化学組成差を説明しうる分別結晶の種類とその量比を推定した¹⁵⁾。

- ① J-2-2 → J-2-1, ② J-2-3 → J-2-1, ③ J-3-4 → J-3-1, ④ 0818-1 → 0818-2

これらの組み合わせにおいて分化生成物と推定される後者は、前者に比較して SiO_2 , TiO_2 , K_2O , P_2O_5 が多く、 MgO と SI が減少している。 CaO は④を除いて前者から後者へと減少する。 Al_2O_3 と Na_2O は③を除いて一定か増加傾向を示す。全鉄も④を除いて一定か増加している。このような全岩化学組成の変化を斑晶鉱物であるピコタイトを包有したカンラン石の

第3表 Calculated fractional mineral assemblages and their ratios for the Choogaryong alkali basalts.

Parent Daughter	Liq.%	Pico.	Ol.	Pl.	Cpx.	Mt.
① J-2-2 → J-2-1	92.05	1.02	30.77	51.49	10.88	5.84
② J-2-3 → J-2-1	87.42	0.01	37.44	34.90	27.65	0.00
③ J-3-4 → J-3-1	89.73	3.83	25.22	56.29	10.29	4.37
④ 0818-1 → 0818-2	82.95	5.57	41.90	40.58	3.70	8.87

Liq.% : calculated percents of fractionated liquid,
 Pico. : picotite, Ol. : olivine, Pl. : plagioclase,
 Cpx. : clinopyroxene, Mt. : magnetite.

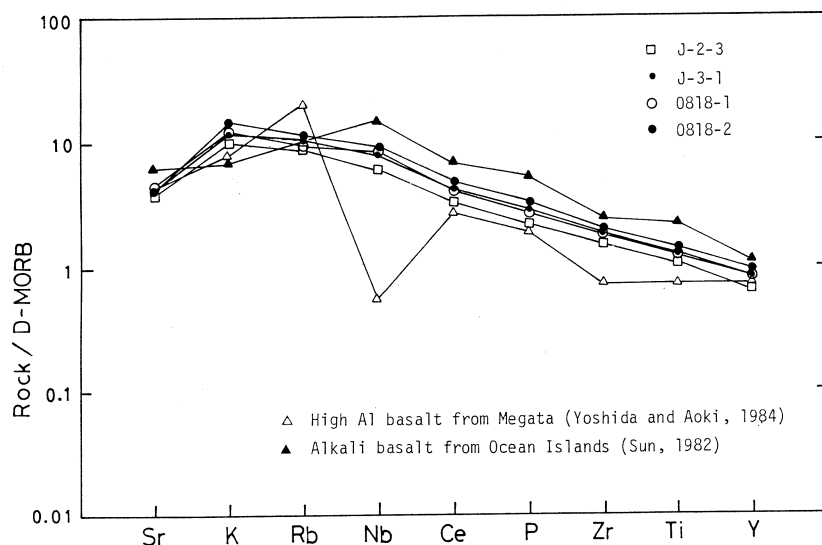
分別のみで説明することはできない。また、石基中におけるメソスタシスの量比が岩石毎に異なり、その存在量が主成分化学組成の変化に重要な役割を果たしていると予想されることから、分別結晶としては、ピコタイト、カンラン石の他に、多くの場合石基鉱物としてのみみられる斜長石、普通輝石、磁鉄鉱ならびにチタン鉄鉱も加えて計算を行った。その結果を第3表に示す。

この結果から明らかなように、チュガ嶺アルカリ玄武岩にみられる全岩組成変化には、斑晶鉱物であるピコタイトを含むカンラン石の他に、主に石基鉱物としてのみ認められる斜長石、普通輝石や磁鉄鉱が重要な役割を果たしていたと推定される。そのなかでも組織から判断して石基中で早期に晶出したと考えられる斜長石の分別が最も重要な役割を果たしていたと推定される。計算上算出されたカンラン石の一部はやはり石基を構成するカンラン石に由来するものであろう。以上に示した計算結果はチュガ嶺アルカリ玄武岩の石基において、カンラン石、斜長石、普通輝石そして磁鉄鉱の間の晶出関係が微妙に変化していたことを示している。分化傾向のうちで重要なことは分別鉱物として斜長石の役割が大きいときは全鉄やK/Naの増加と、CaOの減少が起り、一方カンラン石の量が多いときはMgOと全鉄が効果的に減少し、CaOは増加することである。これらの鉱物の間における相関係は揮発性成分を含めた液相の組成、マグマの温度や酸素分圧などに左右される。場合によってはマグマの冷却速度などの条件の違いによるダイナミックな過程に左右されたかもしれない。いずれにしても石基鉱物の分別によってかなり多様な全岩化学組成の変化が生じることが明らかとなった。

6.2 チュガ嶺アルカリ玄武岩の地球化学的特徴

異なるテクトニクスのもとで形成された火山岩の地球化学的性格を比較するにあたっては、その液相濃集元素含有量を MORB 組成で規格化したパターンがしばしば用いられる。第 7 図にチュガ嶺アルカリ玄武岩についての MORB 規格化パターンを示す。図には比較のために典型的な島弧である東北本州弧の縁海側に産する目潟高アルミナ玄武岩¹⁶⁾、ならびに典型的な海洋島であるハワイのアルカリ玄武岩¹⁷⁾についてのパターンを一緒に示してある。

目潟高アルミナ玄武岩のパターンに示されるように、島弧の火山岩類は、この液相濃集元素規格化パターンを用いて表現した場合、MORB に対して K, Rb, Ba と Sr が正異常を、Nb と Ti が負異常を示す¹⁸⁾。このような島弧火山岩類の MORB に対する組成の異常については現在、マントルウェッジに対する沈み込みスラブからの流体相による汚染の影響が考えられている¹⁹⁾。チュガ嶺アルカリ玄武岩が示すパターンは、ホットスポットに由来するとされている海洋島のアルカリ玄武岩が示すパターンと類似するものであり、島弧、特に東北本州弧に分布する玄武岩類のそれとは全く異なっている¹⁹⁾。このことは縁海である日本海の大陸側で活動したこのアルカリ玄武岩が沈み込みスラブの影響をほとんど受けていないものであることを良く示している。その MORB 規格化パターンが海洋島のものに類似することから、このアルカリ玄武岩は、大陸下に形成されたマントルブルームに由来するものと推定される。但し、チュガ嶺アルカリ玄武岩類が示す規格化パターンを見ると、その規格化値の最大値を示すのが、ハワイ



第 7 図 MORB-normalized abundance pattern diagrams¹⁸⁾.

においては Nb であるのに対して K であり、両者のパターンには明らかな違いが認められる。同じホットスポットに由来するものでも、海洋島産のアルカリ岩と、大陸産のものとはその地球化学的性格に違いがあるようである。

§ 7. ま と め

チュガ嶺裂線帯における第四紀火山活動は一本の断層線上に位置する二つの火口からの溶岩流出であり、アルカリ玄武岩のみからなる。その活動時期は 0.10~0.27 Ma と推定され、噴出物は裂線帯に沿った盆地や谷底を埋め、広い溶岩台地を形成している。このアルカリ玄武岩類が示す全岩組成変化は、斑晶鉱物として認められるピコタイトを包有したカンラン石のみの分別では説明出来ず、カンラン石の他に主に石基鉱物としてみられる斜長石、単斜輝石そして磁鉄鉱の分別を考慮することによって良く説明できることが明らかとなった。チュガ嶺アルカリ玄武岩が示す MORB 規格化パターンは、この火山が位置するテクトニクス場と調和的であり、その活動が沈み込みスラブの影響を全く受けていないホットスポットに由来するものであることを示している。但し、そのパターンは海洋島産のアルカリ玄武岩と全く同じではなく、両者には明瞭な違いが認められる。

東北大学理学部核理研、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方々、東北大学サイクロトロン RI センターの藤田稔教授、山寺亮博士をはじめとする職員の方々には、光量子放射化分析にあたり終始お世話になった。また、東北大学理学部岩鉱教室の藤巻宏和博士には試料の蛍光 X 線分析にあたってお世話になった。同岩鉱教室、大沼晃助助教授には貴重なご意見を頂いた。以上の方々には厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部に文部省科学研究費 (Nos. 59420015, 60121003) を使用した。

参 考 文 献

- 1) T. Tomita : J. Shanghai Sci. Inst., Sect. 11, **1** (1935) 227.
- 2) D. S. Lee : Abst. of 1981 IAVCEI Symp. - Arc Volcanism. (1981).
- 3) D. S. Lee, K. J. Ryu and G. H. Kim : J. Geol. Soc. Korea **19** (1983) 19.
- 4) C. K. Won : Report of Foundation of Science, Korea (1980).

- 5) C. K. Won : J. Geol. Soc. Korea **19** (1983) 159.
- 6) K. H. Kim, O. J. Kim, K. D. Min and Y. S. Lee : J. Mining Geol. Soc. Korea **17** (1984) 215.
- 7) T. Matsuda, Y. S. Lee, K. D. Min, S. Nishimura, S. Sasajima and H. Shibuya : Abst. Ann. Meeting of G. S. J. (1985) p. 388.
- 8) A. Takayanagi : Sci. Rep. Yamaguchi Univ. **13** (1981) 33.
- 9) B. Koto : Jpn. J. Geol. Geogr. **28** (1903) 179.
- 10) E. Takahashi : Sci. Rep. Yamaguchi Univ. **13** (1962) 33.
- 11) C. M. B. Henderson and F. G. F. Gibb : Contrib. Mineral. Petrol. **84** (1983) 355.
- 12) T. Nagao, M. Yamamoto and K. Onuma : J. Jpn. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. **75** (1980) 44.
- 13) T. Yoshida, H. Fujimaki and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III, **15** (1981) 101.
- 14) H. Kuno, K. Yamasaki, C. Iida and K. Nagashima : Jap. J. Geol. Geogr. **28** (1957) 179.
- 15) T. L. Wright and P. C. Doherty : Geol. Soc. Am. Bull. **81** (1970) 1995.
- 16) T. Yoshida and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III, **16** (1984) 1.
- 17) S. S. Sun : Geochim. Cosmochim. Acta **46** (1982) 179.
- 18) T. Yoshida and K. Aoki : Res. Rep. Lab. Nuc. Sci. Tohoku Univ. **18** (1985) 336.
- 19) E. Nakamura, I. H. Campbell and S. S. Sun : Nature **316** (1985) 55.

東北地方西部の後期白亜紀～中新世 火山岩類の地球化学的研究

理学部地学, 秋田大鉱山学部*, 国立科学博物館**

吉田武義・大口健志*・千葉とき子**・青木謙一郎

§ 1. 緒 言

火山岩の化学組成はそれが活動した場のテクトニクスと密接な関連を有しており、構造発達史を論ずる際に重要な役割を果たす。典型的な島弧海溝系の一つである東北本州弧における第三紀から現在に至る発達史を編むにあたっては、そこに分布する火山岩類の化学組成について、その空間的変化ならびに時間的変遷を明らかにする必要がある。そのような観点から、これまで多くの研究者によって東北本州弧における中新世火山岩類の化学組成についての研究がなされてきた。

大沢¹⁾は門前期から天徳寺期に至る火山岩類の組成の時間的変遷を示した。宮城²⁾はグリーン・タフ層においてアルカリ、カルク・アルカリ、ソレイト、サブアルカリそして高アルミナ岩の帯状分布を認めた。茅原³⁾は後期中新世の玄武岩質岩の産状ならびに岩石化学的特徴について論じている。また、中期中新世の東北本州弧におけるバイモーダル火山活動については今田⁴⁾が論じている。富樫^{5,6)}は主成分化学組成についての帯状分布とその時間的変遷を、Ebihara et al.⁷⁾はREE元素を主とする微量元素について、能田・Wasserburg⁸⁾はSr, Nd 同位体の、倉沢・今田⁹⁾はSr 同位体比の空間的・時間的変化について報告している。

大口^{10,11)}は東北地方西部(男鹿半島, 出羽丘陵および庄内盆地-朝日山地)に分布する後期白亜紀から前期中新世にいたる火山岩類の地質学的ならびに岩石学的検討を行い、それらを5つの火山岩グループに区分した。また、千葉・大口¹²⁾はそれらの火山岩類のうちから比較的新鮮な岩石15試料を選び出し、全岩湿式分析を行って、その主成分化学組成上の性格を明らかにした。本論では、彼等が分析した試料にさらに6試料を加えて行った、微量元素の光量子放射化法による分析結果を報告し、それらの地球化学的性格を論じる。

§ 2. 新生代東北本州弧における火成活動

大口^{10,11)}は出羽丘陵地域の下部グリーン・タフ層序をもとに東北本州弧西部の下部グリーン・タフの火山活動を総括している。彼は其中で東北本州弧西部地域(秋田-山形地域)の後期白

亜紀-中期中新世初期火山源岩類を5つの火山岩グループに区分した。各グループの特徴は次のとおりである。

I. 先第三紀陸域酸性火山活動：朝日山地の田川酸性岩類によって特徴づけられる，70～90Maの間に形成された陸上火砕岩。

II. 古第三紀火山活動：30～38MaのK-Ar年代を示す，男鹿半島の入道崎火成岩で代表される陸上火砕岩。

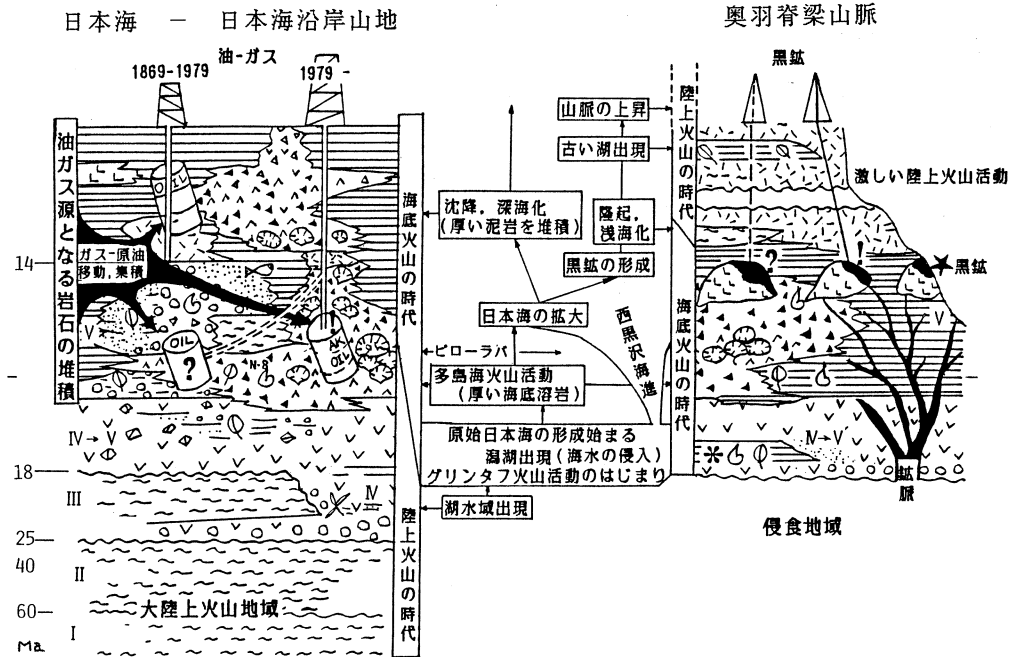
III. 初期中新世陸域酸性火山活動：雄勝川層や，朝日山地の北小国層で代表される。このグループに属する岩石から22～25MaのK-Ar年令が報告されている。グループIIIの火砕岩は，出羽山地や朝日山地ではNW-SE方向にのびる狭長な帯状分布を示す。

IV. 初期中新世陸～水域中性～塩基性火山活動：飯沢層や皿川層で代表され，安山岩類を主とする。形成期はグループIIIと重複する。阿仁合型植物化石を産出し，活動末期には，多くの場所が水域になった。

V. 中期中新世初期基性火山活動：大仙山層，畑村層などの玄武岩質火山岩類で特徴づけられ，中性～酸性火砕岩～火山岩を伴う。台島型植物化石，N-8～10の有孔虫化石を産出する，台島～西黒沢期火山岩類である。

後期白亜紀火山岩類（火山岩グループI）は，棚倉破砕帯北方延長以西の日本海域～日本海沿岸域に特徴的で，破砕帯以東の，阿武隈帯に属するグリーン・タフの基盤岩類とは異なっている。また，古第三紀～新第三紀初期にかけてのグループII，IIIの火山活動の場は，日本海沿岸山地（朝日～出羽山地）に限定され，この地域の火山活動史が脊梁地域のそれと異なっていたことを示している（第1図）¹³⁾。秋田県西部を含む，日本海沿岸山地～日本海域は，これら脊梁域には存在しない，グリーン・タフ以前の後期白亜紀，古第三紀火山活動（火山岩グループI，II）の存在によって特徴づけられ，さらに火山岩グループIIIの初期中新世陸域火山活動も，日本海沿岸山地を特徴づけている。

火山岩グループIVの火山活動の広がり，グループIIIと時間-空間的に重複する。その火山岩相は各所に浅い水域が出現したことを示している。この水域は，火山岩グループV形成期の海域に引継がれた。これまで西男鹿層群あるいは，門前層に対比され，グループIVに含められていた新庄盆地の地層のほとんど，ならびに奥羽脊梁山脈域に分布する大荒沢層準の地層は，広義の台島～西黒沢層（グループV）に対比されることが明らかになってきた（第1図：IV→V）¹³⁾。これらの地層が示す斉一的火山岩相は東北日本内帯全域におよんだ水中火山活動，あるいは入水溶岩によってもたらされたものと考えられている。



第1図 Diagrammatic cross-section of late Cretaceous to Miocene NE Honshu.¹³⁾

火山岩グループV（初期中新世後期～中期中新世前期）に入ると日本海側を中心に玄武岩の海底噴出を伴って広域的な沈降が進行した。この大量の玄武岩の噴出と日本海側での広域的な著しい沈降は日本海の拡大¹⁴⁾に対応している。

火山活動は前期中新世（中新世前半という意味で以後前期中新世とする。これに対して中新世後半を以下では後期中新世と呼ぶことにする）で激しく、後期中新世では弱まる。前期中新世グループVの形成期に海溝寄りに著しく張り出した火山フロントは後期中新世には奥羽脊梁山地の東縁、すなわち現在の火山フロント付近まで後退する¹⁵⁾。それ以後の火山岩類は局所に集中し、火山末端岩相や碎屑岩相が地質柱状の大半を占める地域が増える。

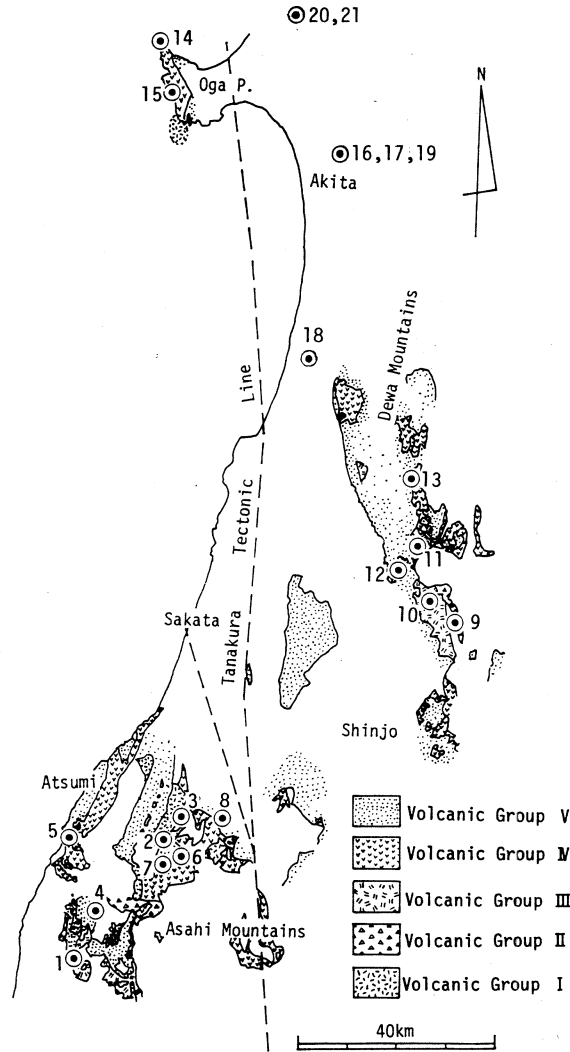
奥羽脊梁山脈は後期中新世半ばには離水する。その後、鮮新世末にいたるまで緩慢な隆起運動が進行し、この時期に脊梁山脈ではコールドロンが形成された¹⁶⁾。鮮新世末になると火山フロントの位置はほとんど現在と同じになり、これに沿って主に安山岩からなる第四紀成層火山が形成されている。

§ 3. 分析試料の岩石学的特徴

庄内盆地～朝日山地，出羽山地そして男鹿半島地域から21個の試料を選び，分析を行った。

各分析試料の採取地点は第2図に示したとおりである。

試料1, 2, 3は朝日山地の田川酸性岩類に代表されるカルクアルカリ岩系に属する陸上火砕岩(グループI)であり, 先第三紀陸域酸性火山活動の産物である。試料4, 9, 14は男鹿



第2図 Localities of chemically analysed rock samples and distribution of late Cretaceous to Miocene volcanic rocks^{10,11)}.

半島の入道崎火成岩で代表される陸上火砕岩(火山岩グループIIに属する)である。これらは古第三紀火山活動の産物である。試料4, ならびに試料9はそれぞれ高アルミナ玄武岩系¹⁷⁾に属する安山岩と玄武岩であり, 試料14はアルカリ岩系に属する。

試料 5, 10, 11 は初期中新世陸域酸性火山活動の産物（火山岩グループⅢ）である。試料 5 のアルカリ流紋岩は朝日山地の北小国層に属し、秋田県南部の出羽山地の雄勝川層から採集した medium-K¹⁸⁾ 組成のカルクアルカリ岩（試料 10）、high-K¹⁸⁾ 組成のカルクアルカリ岩（試料 11）は、いずれも高アルミナ玄武岩系に属する。

試料 6, 12, 15 は火山岩グループⅣの、陸域—水域で形成された初期中新世中性—塩基性火山活動に由来し、その形成期はグループⅢのそれと重複している。朝日山地からの試料 6 は高アルミナ玄武岩系に属する medium-K 組成のカルクアルカリ安山岩である。出羽山地から得た試料 12 のミュジァライトはソーディック系列に属するアルカリ玄武岩である。男鹿半島の真山流紋岩（試料 15）は high-K 組成で、アルカリ岩系と高アルミナ玄武岩系の境界に位置する。

朝日山地からの試料 7, 8 および、出羽山地からの試料 13, 20, 21 はいずれも、火山岩グループⅤに属する噴出岩、あるいは、その形成に引き続いて活動した貫入岩である。試料 7 は high-K 組成ではあるが TH 領域¹⁹⁾ にはいる安山岩である。試料 8 は粗粒玄武岩で、高アルミナ玄武岩系に属している。試料 13 は高アルミナ玄武岩系のかんらん石玄武岩である。秋田平野北端のボーリング・コア試料 20, 21 は、その上下を玄武岩質ハイアロクラスタイトに挟まれた岩床から得た岩石である。これらは、いずれも高アルミナ玄武岩系に属する粗粒玄武岩であるが、試料 20 ではかんらん石が濃集している。日本海沿岸山地におけるグループⅤの初期中新世後期—中期中新世前期（“台島—西黒沢期”）火山活動は、多量の玄武岩質火山岩類の噴出で特徴づけられ、中性—酸性火砕岩—火山岩を伴う。

試料 16, 17 は秋田市北部の俎山火山岩類、18 は本荘市の福山安山岩で後期中新世に活動した high-K ~ medium-K 組成の安山岩であり、高アルミナ玄武岩系に属している。試料 19 はこの俎山火山岩類に包有されていたアルカリ玄武岩質岩片である。これらの試料は可能な限り新鮮なものを選んだが、大部分の岩石において若干の変質はさけられなかった。

§ 4. 試料の分析方法と分析結果

東北本州弧西部の後期白亜紀～前期中新世火山岩類のうち、千葉・大口¹²⁾により、既に全岩湿式分析が報告されている試料に、新たに千葉により全岩湿式分析がなされた 6 試料を加えた 21 試料について、此の度、光量子放射化法²⁰⁾による微量元素の定量を実施した。分析元素は Sc, Rb, Cs, Sr, Ba, Ce, Y, Nb そして Zr の 9 元素である。試料の放射化には、東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックを利用し、30MeV 加速電子を用いた。分析結果を第 1 表に示す。

第1表 Major and trace element analyses of late Cretaceous to Miocene volcanic rocks from the western part of the NE Honshu.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	75.40	65.32	63.63	58.16	72.01	57.55	59.38	48.30	50.08	53.37	60.23
TiO ₂	tr	0.45	0.46	0.80	0.21	0.62	0.83	1.09	1.08	0.62	0.53
Al ₂ O ₃	12.04	15.99	16.86	19.17	13.96	18.16	19.90	17.42	20.77	17.30	20.32
Fe ₂ O ₃	1.54	1.94	1.50	2.12	1.09	4.73	0.96	2.73	5.82	4.91	2.36
FeO	1.09	2.85	3.79	4.59	0.52	1.49	4.11	5.15	3.79	3.36	1.25
MnO	0.03	0.06	0.09	0.13	0.03	0.09	0.10	0.14	0.19	0.17	0.05
MgO	tr	2.11	1.60	2.24	0.33	2.38	1.01	7.42	3.87	5.43	1.23
CaO	0.43	3.64	4.57	5.80	0.62	6.93	6.36	7.95	9.16	8.25	5.41
Na ₂ O	4.17	3.58	4.01	3.80	2.82	4.03	3.95	4.79	3.44	3.41	4.40
K ₂ O	5.02	3.11	2.67	1.81	6.74	1.48	2.19	0.99	0.41	1.30	2.47
H ₂ O+	0.67	0.69	0.73	1.49	1.00	0.87	1.36	2.62	1.52	0.69	0.81
H ₂ O-	0.08	0.64	tr	0.11	0.52	1.65	0.10	1.12	0.06	1.68	0.74
P ₂ O ₅	0.01	0.09	0.10	0.10	0.02	0.02	0.22	0.23	0.01	0.02	0.06
Total	100.48	100.47	100.01	100.32	99.87	100.00	100.47	99.95	100.20	100.51	99.86
ppm											
Sc	5.6	13.0	12.8	19.7	3.2	18.7	14.2	27.7	26.5	21.2	6.0
Zn	64	74	44	124	28	68	110	43	72	91	56
Rb	189	136	111	56.6	153	36.7	84.3	13.2	7.0	18.8	62.6
Cs	6.04	5.49	7.78	4.72	2.06	2.67	4.91	1.43	2.18	0.10	1.86
Sr	8.7	313	360	524	110	616	479	342	448	409	641
Ba	278	557	453	338	1363	164	520	129	223	236	652
Ce	74.6	42.4	48.8	41.4	71.7	26.0	45.9	18.3	13.3	23.3	27.1
Y	30.2	23.8	23.0	26.0	23.8	19.6	28.6	23.8	29.8	16.5	13.7
Nb	15.6	10.6	9.8	9.7	10.4	4.9	11.1	7.4	5.8	5.5	6.2
Zr	214	193	169	185	138	118	175	86.5	100	93.9	224

No.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO ₂	50.17	49.18	51.35	67.16	60.63	60.83	60.74	43.78	38.77	47.65
TiO ₂	1.16	1.03	1.57	0.20	0.63	0.67	0.59	1.56	0.42	1.13
Al ₂ O ₃	17.30	17.30	18.47	13.40	15.88	16.87	17.17	15.70	8.82	15.83
Fe ₂ O ₃	4.19	4.67	5.16	1.69	5.10	4.36	2.84	8.96	3.01	5.04
FeO	5.92	4.41	4.87	1.00	1.85	2.14	3.15	5.43	9.23	5.86
MnO	0.22	0.14	0.16	0.07	0.08	0.09	0.13	0.18	0.11	0.15
MgO	6.75	7.40	2.28	0.38	1.75	1.56	1.67	7.85	26.08	5.04
CaO	1.61	9.57	4.24	1.62	4.88	5.14	5.13	7.57	3.99	7.92
Na ₂ O	7.44	3.24	5.77	4.60	3.83	4.10	3.96	2.69	0.52	3.11
K ₂ O	0.09	0.50	2.54	3.06	2.46	2.54	2.19	1.15	0.40	0.45
H ₂ O+	4.48	1.27	3.32	5.81	0.44	0.32	1.32	1.34	7.49	6.14
H ₂ O-	0.41	0.82	0.07	0.62	1.85	1.49	1.04	3.70	1.18	1.28
P ₂ O ₅	0.15	0.08	0.33	0.04	0.05	0.06	0.03	0.03	0.06	0.20
Total	99.89	99.61	100.13	99.65	99.43	100.17	99.96	99.94	100.08	99.80
ppm										
Sc	30.4	27.3	25.0	1.6	4.1	13.5	8.2	31.0	16.1	33.1
Zn	29	74	34	51	65	58	10	45	156	31
Rb	1.5	5.5	56.3	88.7	56.3	62.5	87.8	11.3	7.4	5.1
Cs	0.08	—	0.40	5.39	0.88	0.68	6.17	0.20	2.08	0.46
Sr	73.8	314	375	281	376	387	380	341	122	245
Ba	—	137	777	830	673	696	433	119	243	65
Ce	20.0	15.8	51.9	63.1	44.4	43.1	32.4	23.2	5.5	17.6
Y	22.7	18.8	37.8	22.9	53.5	24.8	20.4	26.7	10.6	27.7
Nb	4.7	4.8	12.7	12.6	7.4	5.9	5.0	2.4	1.7	3.7
Zr	95.2	95.9	194	231	137	136	115	61.7	35.9	112

1. Biotite quartz porphyry. Post-Asahi Rhyolites. Kitaootaira, Asahi-mura, Niigata.
2. Biotite-hornblende granodiorite porphyry. Tagawa Acidic Rocks. Matsuzawa, Asahi-mura, Yamagata.
3. Hornblende-biotite granodiorite porphyry. Tagawa Acidic Rocks. Namezawa, Asahi-mura, Yamagata.
4. Hypersthene-augite andesitic welded tuff. Sumikawa Formation. Sumikawa, Sanpoku-machi, Niigata.
5. Biotite rhyolitic welded tuff. Kitaoguni Formation. Nezugaseki, Atsumi-machi, Yamagata.
6. Augite andesite. Wasadagawa Formation. Michiyukizawa, Asahi-mura, Yamagata.
7. Vitric hypersthene-augite andesite. Ecchuyama Member. Arasawa-dam, Asahi-mura, Yamagata.
8. Olivine-augite dolerite. Intrusive in Matsune Formation. Takajo-yama, Asahi-mura, Yamagata.
9. Aphanitic andesite. Yunosawagawa Formation, Usukunai, Ogachi-machi, Akita.
10. Hypersthene-augite andesite. Okachigawa Formation. Kurotaki-zawa, Ogachi-machi, Akita.
11. Hornblende-biotite andesitic welded tuff. Okachigawa Formation. Nishimonaigawa, Ugo-machi, Akita.
12. Mugearite, Saragawa Formation. Kuchiakazawa, Chokai-machi, Akita.
13. Olivine basalt. Hatamura Formation, Yokone-toge, Ugo-machi, Akita.
14. Mugearite. Akashima Lavas. Nyudozaki, Oga City, Akita.
15. Perlite. Shinzan Rhyolites. Kamoaoosa, Oga City, Akita.
16. Andesite. Manaitayama Volcanics, Komata-gawa, Akita City, Akita. (83050929)
17. Andesite. Manaitayama Volcanics, Komata-gawa, Akita City, Akita. (83050916)
18. Andesite. Fukuyama Andesite, Fukuyama, Honjo City, Akita. (83051206)
19. Inclusion in Manaitayama Volcanics, Komata-gawa, Akita City, Akita. (83050916X)
20. Dolerite (boring core : 1074.5 m), Tsukida, Yamamoto-machi, Akita.
21. Dolerite (boring core : 1209.25 m), Tsukida, Yamamoto-machi, Akita.

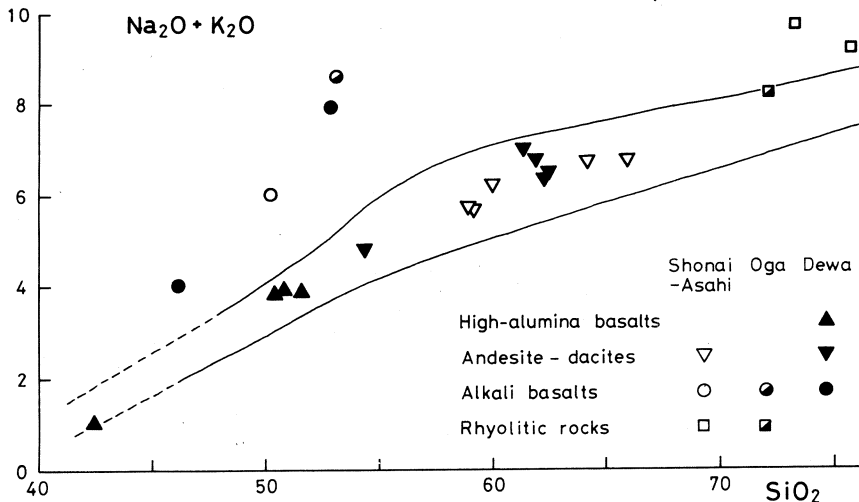
§ 5. 考 察

5.1 東北本州弧西部，後期白亜紀－中新世火山岩類の地球化学的特徴

男鹿半島，出羽丘陵および庄内盆地－朝日山地の後期白亜紀から後期中新世にわたる火山岩類を構成する岩石はかんらん石玄武岩から安山岩を経て流紋岩にいたる組成範囲のものである。SiO₂ 約53 wt. %以下と70 wt. %以上のものには明らかなアルカリ岩があるが，SiO₂ 53～70 wt. %の範囲の岩石ではアルカリ岩といえるものは少ない¹²⁾。第3図に(Na₂O+K₂O)－SiO₂図¹⁷⁾を示す。この図でアルカリ系列とソレイト系列の中間領域にプロットされる岩石の多くは，Al₂O₃ 含量も高く，高アルミナ玄武岩系列に属するものである¹²⁾。SiO₂ 70 wt. %以下の岩石ではK₂O/Na₂O比がいずれも1より小さく，ソーディックなアソシエーションを構成している¹²⁾。

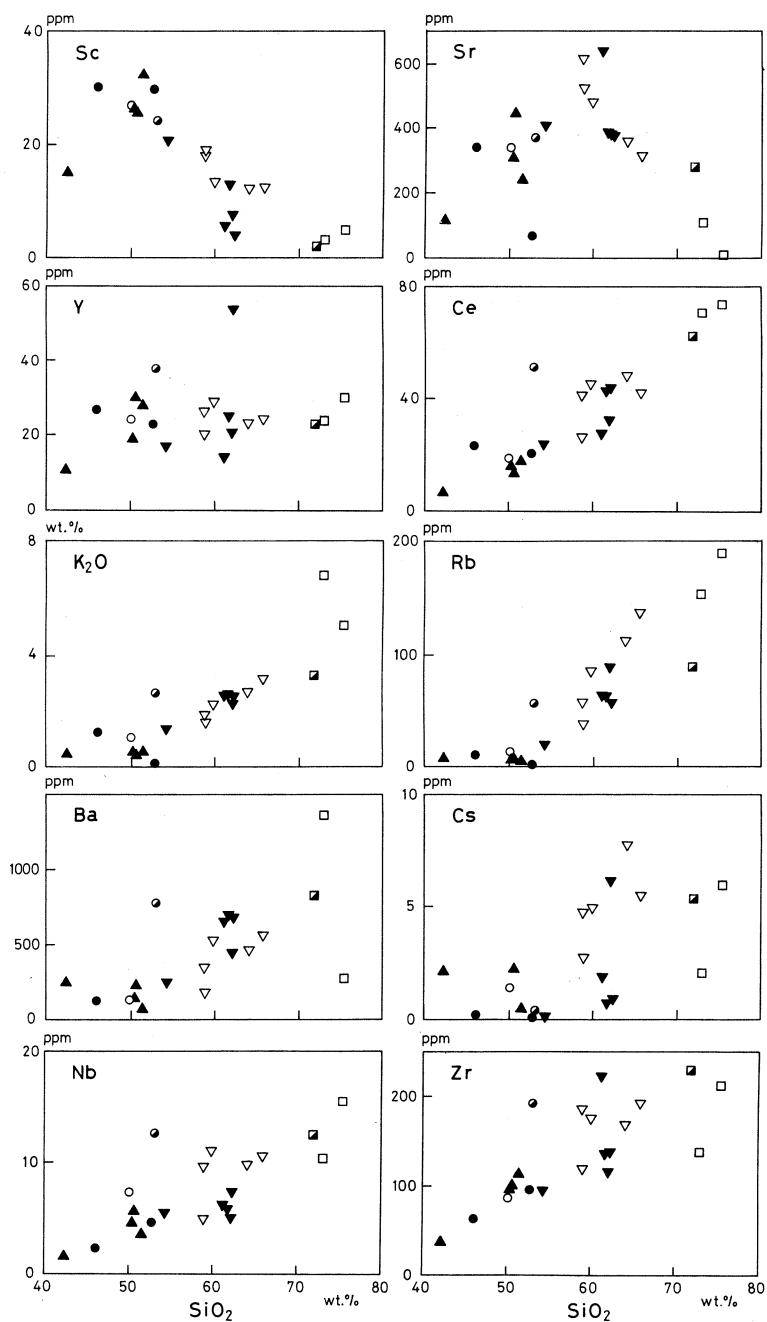
第3図から明らかなように、今回分析した男鹿，出羽，そして庄内-朝日地域の岩石は流紋岩類～アルカリ流紋岩類，アルカリ玄武岩類，ならびに高アルミナ玄武岩系列に属する玄武岩類および安山岩類に区分できる。今回分析した岩石中には明瞭な低アルカリソレイトは含まれない。第3図によって分類した岩型に従い， K_2O ならびに微量元素の組成変化図を作成した（第4図）。図中， SiO_2 の増加に伴い，Scが減少，Yがほぼ一定，そしてSrが一度増加し，後減少するのを除くと， K_2O ，Ce，Rb，Ba，Cs，NbそしてZrはほぼ直線的に増加している。

今回分析した岩石試料について，MORB（中央海嶺玄武岩）規格化パターン²¹⁾を作成した（第5図）。規格化パターンは第3図によって分類した岩型に従い，それぞれについて作成した。安山岩類については出羽地域(b)と庄内-朝日地域(c)についてそれぞれ区別して示した。各岩石グループに属する岩石は，アルカリ玄武岩を除き，互いに非常に似通ったパターンを示している。高アルミナ玄武岩類(a)は弱いNb負異常を示すが，非常にMORBに近いパターンを持つ。試料9は火山岩グループIIに属し，13，21は火山岩グループVに属する。安山岩類のパターンはいずれも似通っておりRbにおける極大値と，Nb，Tiの負異常を示している。そのパターンを第四紀背弧火山である目潟高アルミナ玄武岩のパターンと比較すると，Nb負異常が小さく，またTiが負異常を示すことを除くとほぼ平行である。従って，これらの安山岩類は島弧の背弧側，あるいは陸弧に特徴的なパターン²¹⁾を示していると言える。

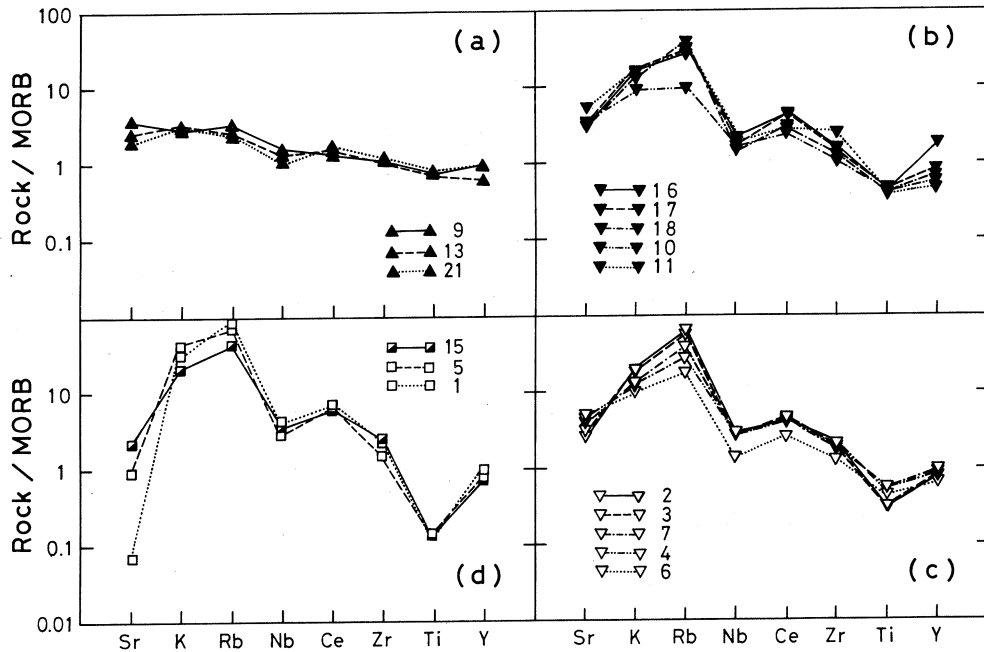


第3図 Total alkali-silica diagram from recalculated analyses on water-free basis.

Lines are Kunō's¹⁷⁾ boundaries between the fields for tholeiite (lower), high-alumina basalt (middle) and alkali rock (upper) series.



第4図 Trace elements-SiO₂ and K₂O-SiO₂ variation diagrams from recalculated analyses on water-free basis. Symbols are the same as Fig. 3.



第5図 Normalized abundance patterns for moderately to highly incompatible elements in high-alumina basalts from Dewa Mountains (a), in andesitic to dacitic rocks from Dewa Mountains (b) and Shonai Basin-Asahi Mountains (c), and rhyolitic rocks (d).

Elemental concentrations are normalized to the “depleted” MORB abundances²¹⁾.

安山岩類について、出羽地域のもの、庄内-朝日地域のものとを比較すると、両者は非常に似ているが、強いて言えば、後者の方がKに対してRbがより富んでいること、また概してNb、Zrに富んでいることを指摘できる。ここで重要なことは火山岩グループVに属する玄武岩の前後に活動した安山岩類が基本的には同じパターンを示していることである。従って、火山岩グループVに属する玄武岩類はその前後に活動した陸弧的な、あるいは島弧的な環境で活動した安山岩質マグマとは非常に異なる地球化学的特徴をもっていたことになる。この時期が日本海の拡大、形成期⁴⁾に一致しているということは興味深い。流紋岩のパターンは安山岩類のパターンの延長上にあり、相対的にSr、Tiに乏しくなっている。

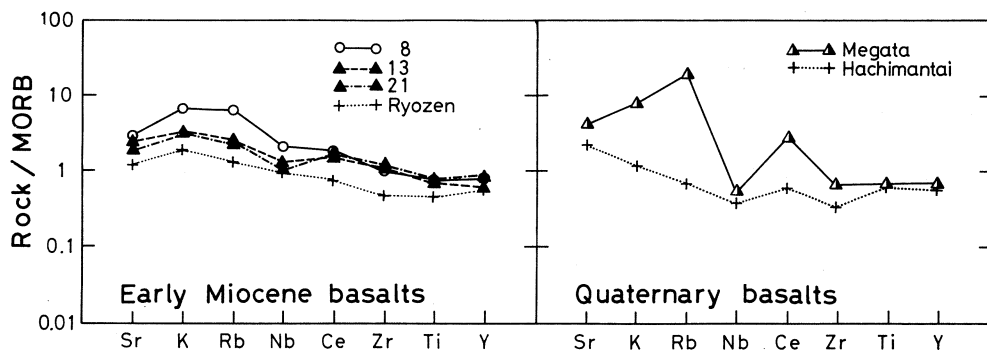
アルカリ玄武岩類についてのMORB規格化パターンを第6図に示す。比較のために大洋島のアルカリ玄武岩(OIAB)²²⁾のパターンを示してある。他の岩石グループが互いに似通ったパターンを示しているのに対してアルカリ玄武岩類が示すパターンは比較的变化に富んでいる。

パターンはフラットなタイプと左上がりのタイプの大きく二つに分けられる。左あがりのタイプはさらにNb負異常が大きいものと、はっきりしないものに分けられる。フラットなタイプとNb負異常が小さいタイプは前期中新世に属し、Nb負異常がはっきりしているものは古第三紀に属するものと後期中新世火山岩中に包有物として産するものがある。後者は第四紀東北本州弧における背弧

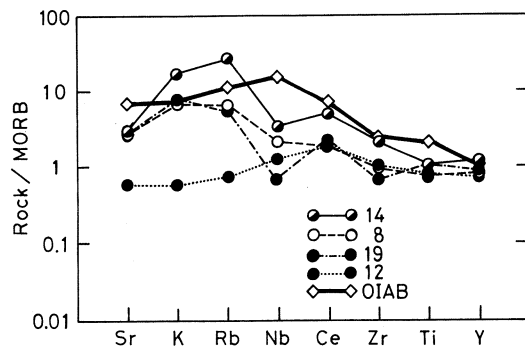
火山からの岩石が示すパターンと類似する。高アルミナ玄武岩系岩がMORB類似のパターンを示していた時代には、アルカリ玄武岩類も同様にMORBに近い組成を持っていたようである。大洋島のアルカリ玄武岩と特に島弧型のアルカリ玄武岩類との組成差は明瞭である。

5.2 東北本州弧, 前期中新世玄武岩組成のラテラル・バリエーション

火山岩グループVに属する前期中新世玄武岩類についてのMORB規格化パターンを第7図に示す。比較のため、ほぼ同時代の前期中新世火山フロントに位置する霊山地域の低アルカリソレライト²³⁾, 第四紀脊梁火山の八幡平低アルカリソレライト²⁴⁾, 同背弧火山の目湯高アルミナ玄武岩²⁴⁾についてのSiO₂ = 50 wt. %における規格化パターンも示してある。



第7図 Normalized abundance patterns for moderately to highly incompatible elements in early Miocene basalts and Quaternary basalts from NE Honshu.



第6図 Normalized abundance patterns for moderately to highly incompatible elements in Tertiary alkali basalts to mugearites and ocean island alkali basalt (OIAB)²²⁾.

火山岩グループVに属する前期中新世玄武岩類においては、霊山、出羽、朝日地域へといくつかの元素にラテラル・バリエーションが認められる。今後データを増やしてさらに検討する必要があるが、この時期に活動した玄武岩類にも第四紀と同様に元素組成のラテラル・バリエーションがあった可能性が強い。但し、その内容は第四紀において見られるものとはかなり様相を異にする。まず、第四紀の玄武岩類に顕著に認められるNbの負異常が前期中新世玄武岩類には認められないか、あるいは極めて弱い。また第四紀フロント火山で顕著に認められるSr正異常²⁵⁾が前期中新世火山フロントにおいては認められず、SrがKに対して低い規格化値を示している。さらに第四紀背弧火山にみられるSr、Kに対するRbの正異常が前期中新世背弧火山では、 $K = Rb$ あるいは $K > Rb$ となっていることなどである。

Ebihara *et al.*⁷⁾は東北地方第三紀火山岩類においてはREEなどの微量元素（正確には $(La/Yb)_{c1}$ ）の東西方向での系統的変化が認められないと述べているが、第7図に示されているように第四紀と第三紀では火山岩の示すラテラル・バリエーションのタイプが全く異なっているため、単純な比較は出来ない。前期中新世におけるラテラル・バリエーションは液相濃集元素の濃度が全体に増加するタイプであり、例えばCe/Yの値はそれほど変化しない。すなわち、火山フロント側でも、背弧側でもREEパターンが平らであるため、軽希土/重希土比はあまり変化しない。それに対して第四紀におけるラテラル・バリエーションはより複雑であり、HFS元素濃度がほとんど変化しないのに対してLIL元素濃度が増加するようなタイプである。その結果、火山フロント側から背弧側へと軽希土/重希土比が著しく増加することになる。前期中新世玄武岩類に見られるラテラル・バリエーションは単純に始源マントルにおける部分溶融度の変化²¹⁾で説明できるのに対して、第四紀東北本州弧玄武岩類にみられるラテラル・バリエーションはそれだけでは不十分で、例えばマントルメタゾマティズム等の機構を組み合わせる必要がある。したがって、島弧火山岩組成のラテラル・バリエーションには性格が全く異なる、少なくとも、ここに述べた東北本州弧前期中新世型と、東北本州弧第四紀型との二つがあると考えられる。

東北本州弧第四紀火山の玄武岩類が示す地球化学的特徴はいずれも島弧に特有のものであり、それと対照的な前期中新世玄武岩類にみられる特徴はそれらが東北本州弧第四紀玄武岩類と比較してよりMORB的な性格を持っていることを示している。特に霊山低アルカリソレアイト(カンラン石玄武岩)が示すMORB規格化パターンは1の線に非常に近く、前期中新世玄武岩類のなかでも最もMORBに近い組成を持つ。

5.3 東北本州弧、新生代火山岩組成の時間的変遷

富樫⁶⁾は中新世を3つのステージにわけ、各ステージにおけるアルカリ量の帯状分布とその

変遷を論じている。そして東北本州弧の火山フロント付近の岩石は中新世に高アルミナ玄武岩から低アルカリソレライトに変化しており、このような傾向は Gill²⁶⁾ や Jakšs and White²⁷⁾ が提唱した、時代とともに島弧性ソレライトからカルクアルカリ岩を経て、ショショナイトへと変化する傾向や、Miyashiro¹⁹⁾ によって示された CA/TH 比の増大の傾向とも異なっていると述べ、これはマグマ発生時の条件が、陸弧的環境（前期中新世）から島弧的環境（後期中新世）へと変化したためではないかと予想した。最近の研究に従えば、その間に日本海の拡大⁴⁾ という事件が起こったことになる。

能田・Wasserburg⁸⁾ は東北日本の新第三紀火山岩類についての Sr, Nd 同位体の研究から、マグマ発生域の組成が、時間とともに“大陸性”から“海洋性”へと変化したとしている。その変化について、彼等は、これが日本海の拡大・形成過程と関連しており、その原因として考えられる二つの可能性、1) 拡大ともなって地殻が薄化し、マグマへの地殻成分の混入率が減少した、2) 20 Ma 以降太平洋プレートの沈み込み角度が変化し、火山岩の Sr, Nd 同位体比を変化させた、のうち 2) がありうる過程であると結論している。

今回得られた前期中新世玄武岩類についての結果と、吉田ら²⁸⁾ の結果から判断して、新生代東北本州弧における玄武岩組成の MORB 規格化パターンにみられる時間的変遷については、現在のところ、日本海の拡大、形成ともなって古い陸弧～島弧下に沈み込みスラブによりあまり汚染されていない（あるいは枯渇していない²⁹⁾）MORB マントルが侵入し、それが時間とともに再び、汚染（枯渇）が進行し、現在に至った結果であるという仮説を立てることができる。

§ 6. まとめ

男鹿半島、出羽丘陵および庄内盆地—朝日山地の後期白亜紀から前期中新世にわたる火山岩類は 5 つの火山岩グループに区分される。この火山岩グループ I—V の岩石 17 試料、ならびに後期中新世火山岩類 4 試料について微量元素組成を分析した。これらの岩石はかんらん石玄武岩から安山岩を経て流紋岩にいたる組成範囲のものであり、主に高アルミナ玄武岩系列～アルカリ系列に属する。火山岩グループ V に属する前期中新世玄武岩類はその前後の陸弧的あるいは島弧的環境で活動した安山岩類とは明瞭に異なる、より MORB 組成に近い地球化学的特徴を持つ。

前期中新世玄武岩類が示すラテラル・バリエーションは東北本州弧において第四紀の玄武岩類が示すものとは全く異なり、おそらく単純に始源マントルにおける部分熔融度の変化のみで

説明しうる性質のものである。

新生代東北本州弧に分布する玄武岩類のMORB規格化パターンが示す時間的変遷は、日本海の拡大、形成にともない古い陸弧～島弧下に、沈み込みスラブによりあまり汚染されていない(あるいは枯渇していない)MORBマントルが侵入し、それが時間とともに再び、汚染(枯渇)が進行し、現在に至った結果であると考えられる。

東北大学理学部核理研、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、東北大学サイクロトロンRIセンターの藤田稔教授、山寺亮博士をはじめとする職員の方々には、光量子放射化分析にあたり終始お世話になった。また、東北大学理学部岩鉱教室の大沼晃助教授、藤巻宏和博士には貴重なご意見を頂いた。これらの方々に厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部に文部省科学研究費(No.60121003, 60460052)を使用した。

参 考 文 献

- 1) 大沢 穠 : 岩鉱学会誌 **50** (1963) 167.
- 2) 宮城一男 : 地質学雑誌 **70** (1964) 72.
- 3) 茅原一也 : 柴田教授退官記念論文集 (1967) 119.
- 4) 今田 正 : 地質学雑誌 **80** (1974) 81.
- 5) S. Togashi : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III **14** (1978) 1.
- 6) 富樫茂子 : 鉱山地質, 特別号 **11** (1983) 93.
- 7) M. Ebihara, Y. Nakamura, H. Wakita, H. Kurasawa and T. Konda : Geochem. J. **18** (1984) 287.
- 8) 能田 茂, G. J. Wasserburg : 日本地質学会第92年学術大会講演要旨(1985)p.308.
- 9) 倉沢 一, 今田 正 : 地質学雑誌 **92** (1986) 205.
- 10) 大口健志 : 国立科学博物館専報 **16** (1983) 13.
- 11) T. Ohguchi : J. Min. Coll. Akita Univ. Ser. A. **6** (1983) 189.
- 12) T. Tiba and T. Ohguchi : Mem. Natn. Sci. Mus., Tokyo, **17** (1984) 7.
- 13) 大口健志, 佐藤時幸, 馬場 敬 : 日本地質学会第92年学術大会講演要旨(1985)p. 133.
- 14) 鳥居雅之, 林田 明, 乙藤洋一郎 : 科学 **55** (1985) 47.

- 15) 大口健志：日本地質学会第93年学術大会講演要旨(1986) p. 50.
- 16) 佐藤比呂志：日本地質学会第93年学術大会講演要旨(1986) p. 39.
- 17) H. Kuno : J. Petrol. **6** (1965) 302.
- 18) J. B. Gill : *Orogenic Andesites and Plate Tectonics* (Springer-Verlag, 1981)
p. 390.
- 19) A. Miyashiro: Am. J. Sci. **274** (1974) 321.
- 20) T. Yoshida, H. Fujimaki and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III, **15**
(1981) 101.
- 21) J. A. Pearce : *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*, ed. C. J. Hawkesworth
and M. J. Norry (Shiva, 1983) p. 230.
- 22) S. S. Sun : Geochim. Cosmochim. Acta **46** (1982) 179.
- 23) 吉田武義, 阿部智彦, 青木謙一郎：核理研研究報告 **18** (1985) 203.
- 24) T. Yoshida and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III **16** (1984) 1.
- 25) 中川光弘, 霜鳥 洋, 吉田武義：岩鉱学会誌 **81** (1986) 146.
- 26) J. B. Gill : Contr. Mineral. Petrol. **27** (1970) 179.
- 27) P. Jakes and A. J. R. White : Tectonophysics **8** (1969) 223.
- 28) 吉田武義, 阿部智彦, 青木謙一郎：岩鉱学会誌 **81** (1986) 145.
- 29) 富樫茂子, 吉田武義, 青木謙一郎：核理研研究報告 **19** (1986) 139.

Ⅳ. 加 速 器 ・ 測 定 器

($e, e'\gamma$) 実験装置 (I)

核理研, 教養部*, 情教センター**

野村昌弘・川原英明・田中 陽

玉江忠明・菅原真澄・坪田博明*

宮瀬晴久*・川添良幸**

§ 1. はじめに

我々は、パルスビームストレッチャー (SSTR) より得られる連続電子線を利用した同時計数実験装置を製作してきた。

本実験装置は、散乱電子と核からの r 線との同時計数により、原子核の励起機構、励起状態の研究を目的とするものである。

ここでは、今期の実験により測定の可能性が見いだされたので、以下に報告する。

§ 2. ($e, e'r$) 実験

核理研では、ここ数年、SSTRから得られる連続ビームを使って、($e, e'p$) 実験が行なわれて来た。同時計数実験に於いては、弾性散乱からのラディエーションテイルは、自動的に取り除かれる事や、オフブレンまで拡張し、角度分布を測定する事により、縦成分のマトリックスと横成分のマトリックスとの干渉項が測定できる等、従来の電子散乱と比較して、色々な長所があげられる。

($e, e'r$) 実験では、これらの長所を、束縛状態に持ち込む事ができる。

(r, r) 実験と、($e, e'r$) 実験を比較して見ると、(r, r) 実験では、E1, M1の区別を、角度分布を測定する事により、決定するのは、不可能で、偏極した r 線を使用しなければならぬが、($e, e'r$) 実験では、散乱された電子の角度を前方に持って行く事で、横成分のマトリックスの干渉項により、E1, M1を区別する事ができる。

このように、($e, e'r$) 実験は、従来の実験に比べて、色々な利点が上げられる。

§ 3. 装置の概要

散乱電子の検出器、多線比例計数管 (MWPC)、データ収集系の詳細は、以前の核理研研究報告¹⁻²⁾ を参照されたい。ここでは、主に r 線検出について述べる。

ライナックからのパルスビームは、SSTRにより連続ビームとなり、ターゲットに照射され

る。

散乱電子は、大型電子線磁気スペクトロメーター (LDM)により、運動量分析され、三層のMWPCと二層のバックアップ用、プラスチックシンチレーターにより検出される。

一方、標的核からの r 線は、5"×6"のNaIシンチレーターにより検出される。今回の実験に於いて、最も重要な事は、 r 線検出器のシールドである。検出器及びシールドの配置を、第1図に示す。シールドを考えるに当たっては、速い中性子、熱中性子、 r 線を考慮し、速い中性子は、水とボロン入りパラフィン、熱中性子は、Cd板と炭酸リチウム、 r 線は鉛で止める様にした。NaIの前面は、4mmの鉛と、中性子用にボロン入りパラフィンを5cm

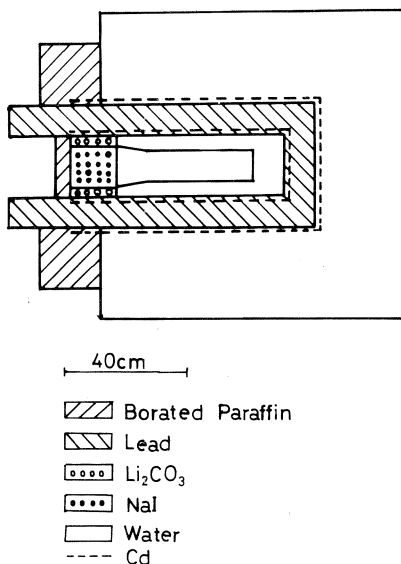
置いたが、これによる4.4 MeVの r 線の吸収は、10%程度である。NaIの周りの他に、SSTRとNaIの間に、50cmのコンクリートブロックを積み、遮蔽として置いた。

同時計数は、LDM検出器のバックアップ用プラスチックシンチレーターの信号と、NaIの信号との間で行なわれ、各事象毎に、MWPCのチャンネル、NaIの出力波高、散乱電子と放出 r 線との間の時間差が、データとして取り込まれている。更に今回は、実験中に、シングルアームの散乱電子のスペクトルを見られる様に改良した。これによって実験中にMWPCが正常に働いている事を確認できるようになり、実験に対する信頼度が数段上がった。

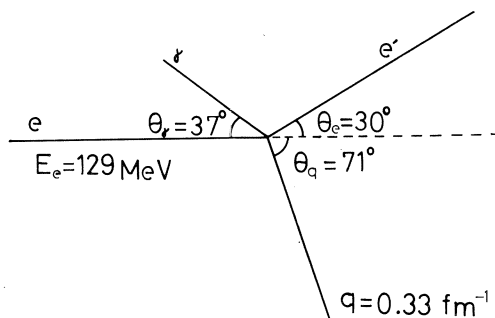
§ 4. 実験結果

テスト実験として、 ^{12}C の励起エネルギー4.4 MeV、 2^+ 準位を選んだ。これは唯一報告されている($e, e'r$)実験³⁾がこの準位であり、それを参考にする為である。

今回の実験条件を第2図に示す。ターゲットの厚さは、 202 mg/cm^2 、入射電子に対し 90° の角度を持たせてある。NaIの立体角は



第1図 NaI検出器のシールド。
NaIは5"×6"



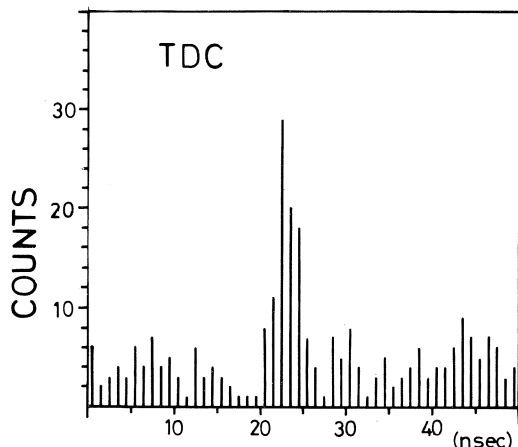
第2図 実験条件。

24msr, 平均電流は, 50 nA で行なった。

4.1 時間スペクトル

第3図に, TDC (Time to Digital Convertor) で測定した, 散乱電子- γ 線間の時間スペクトルを示す, 中央のピークの部分が真の事象, 裾の平らな部分が偶然事象である。

S/N比を真の事象と偶然事象の比と定義すると, 今回の場合(平均電流50 nA)では, S/N比は, 約5倍となる。又, ピークの半値幅から求めた時間分解能は, 約5 nsec である。

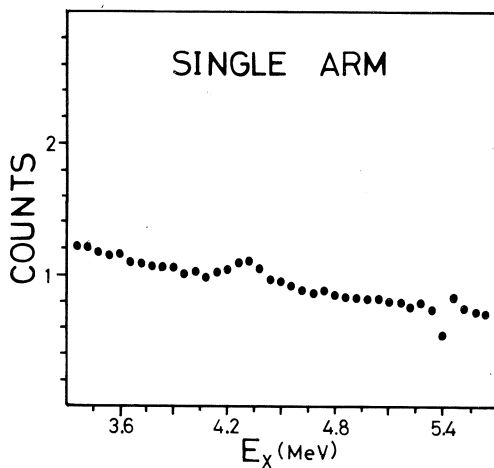


第3図 散乱電子と放出 γ 線の時間スペクトル。真の事象は約20~25 nsec のピークの部分。

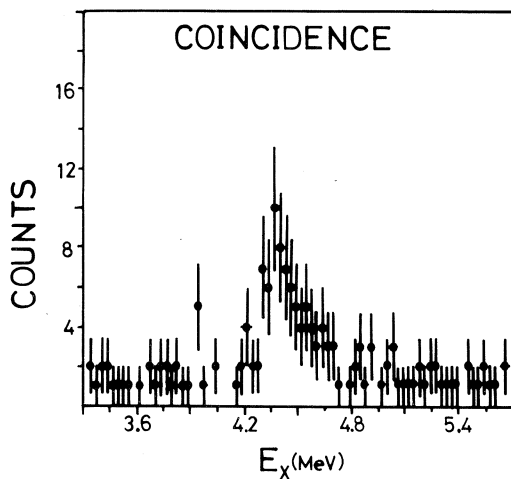
4.2 散乱電子スペクトル

第4図に, シングルアームの散乱電子のスペクトル, 第5図にコインシデンスした散乱電子のスペクトルを示す。

($\times 10^4$)



第4図 シングルアームの散乱電子のスペクトル。MWPC 3層目のデータ。



第5図 コインシデンスした散乱電子のスペクトル。MWPC 3層コインシデンスのデータ。

散乱電子は, MWPC 3層によって測定され, データとしては, 三層をコインシデンスした物を取り込んでいる。しかしシングルアームの場合, 三層コインシデンスを取ると, カウントに

バラつきが生じる為、シングルアームについては、三層目のデータを示してある。これは3層目には故障チャンネルもなく、各ワイヤー毎の相対効率も一定に近く、カウントのバラつきも少ないのでこれを採用した。

又一層目のMWPCは、故障しているチャンネルが、数チャンネルある。この場合には、故障チャンネルで計測されるべき散乱電子が、その両側のチャンネルで計測され、二個の散乱電子が来たように処理されると言う現象が起きる。そこで故障チャンネルの処理は、その両側のチャンネルのカウントで平均し、滑らかになるように処理した。コインシデンスした散乱電子のスペクトルに於いて、4.5 MeV近傍に、2チャンネル故障したチャンネルがあった為この処理を行なった。

弾性散乱は核を励起しないが散乱の際に制動放射によって r 線を放出し、いわゆるラディエーションテイルとなる。しかしこの r 線は電子線の入射方向と散乱方向に主に放出され、それからはずれた方向には殆んど放出されないので今回の測定角度では、ラディエーションテイルに附随する r 線は、ほとんど観測されない。実際に測定したスペクトルでもラディエーションテイルは落ちている事が分かる。

§ 5. まとめ

以上述べてきた様に、同時計数により、4.4 MeV 2^+ の準位が測定できる様になった。しかし今後に残された問題点も少なくない。

先づシールドに関してであるが、今回の様に比較的、低いエネルギーの r 線を測定する際には、今回のシールドはやや不足である。しかしながら r 線を測定する実験では、角度分布を測定しなければならず、今回より一回りシールドを大きくすると、測定可能な位置が非常に限られてしまう。そこで今後は、バックグラウンドとなる r 線や、中性子を発生しそうな場所を包み込み、バックグラウンドを、落として行く方式を考えて行かなければならない。

いずれにしても、今回よりも更に低いエネルギーの r 線を測定するのは、困難である。

次に、MWPCに関しては、先にも述べた様に、各層ごとのデータは、カウント数にバラつきもなく、最もらしい値が出るが、コインシデンスを取ると、カウント数にバラつきが生じてしまう。これははっきりとした原因は、分らないが、コインシデンスの取り方に問題があるようだ。更に1層目のMWPCは、かなり、カウントしない故障チャンネルが生じて来た。この様に、MWPCもかなり改良を必要とする。

その他、比較的励起エネルギーを扱う為、弾性散乱からのラディエーションテイルが大き

く、バックアップ用プラスチックシンチレーターのカウント数が非常に多く、これによる数え落としが多くなってしまいます。現在のプラスチックシンチレーターは約6 MeVのエネルギー幅をカバーするように作られているが。今後は、プラスチックシンチレーターのカバーするエネルギー幅を小さくして、プラスチックシンチレーターの光りすぎによる、数え落としを防がなければならぬ。

参 考 文 献

- 1) 日野 威他：核理研研究報告 17(1984)228.
- 2) 川原英明他：核理研研究報告 17(1984)427.
- 3) C. N. Papanicolas *et al* : Phys. Rev. Lett. 54(1985)26.

V. 加速器・データ処理装置稼働状況

昭和60年度マシン報告

核理研マシングループ

栗原 亮・高橋重伸・柴崎義信

武藤正勝・小山田正幸・浦澤茂一

概 況

パルス・ビーム・ストレッチャ（SSTR）を使用するグループが前年度より大幅に増加した。

実施状況

第1表に示す。

保守状況

マシン立上げ時の故障（主に真空リーク）を防ぐため、下記の装置を加えた。

1. ビームロスモニタ 加速ラインでのビームの落ちこぼれを表示。
2. ビームスクリーン ビームの形状、位置を表示。
3. ビーム加速の間引き。

尚、これらの装置は運転中も必要があれば随時動作させることが出来る。

○定期工事の主な内容

4月工事

ガンパルサ、ダミーロードの交換、空気源、運転制御の改造、ビームロスモニタ新設。

8月工事

クライストロン、冷却系清掃及び点検、加速管モード変換器、温調（A部の一部）

10月工事

クライストロンパルサ点検、冷却系点検。

12月工事

冷却系、BF系イオン交換樹脂の交換、ビームスクリーン、I系に取付。

昭和60年度マシンタイム実施状況。

課 題	前 期		後 期		昭和60年度		備 考
	割 当	実 施	割 当	実 施	割 当	実 施	
rπ (庄田)	16	16	10	6	26	22	4 シフト繰越
rπ (成)	0	0	10	9.5	10	9.5	0.5シフト繰越
rπ (山屋)	—	—	2	2	2	2	
es (斎藤)	4	4	0	0	4	4	
es (藤平)	5+3*	2	4	10	9+3*	12	
Tag p (寺沢)	10	9	19	20	29	29	
Tag n (Thompson)	13	13	4	4	17	17	
ee' p (菅原)	14+2*	16	—	—	14+2*	16	
ee' p (川添)	0	0	7	7	7	7	
ee' p (玉江)	—	—	8	8	8	8	
rp (宮瀬)	4	4	0	0	4	4	
rp (玉江)	4	4	1	1	5	5	
rp (上野)	4	4	—	—	4	4	
ND	23+3*	25	20	21	43+3*	46	
RI, 物性	22+2*	21	20	21	42+2*	42	1 シフト返上 1 シフト繰越
AIダクト	2+2*	3	2	3	4+2*	6	
MWPC	2	2	—	—	2	2	
SSD	2	2	—	—	2	2	
IS	3	0	—	—	3	0	3 シフト繰越
ee' r	2	2	4	4	6	6	
MWPC / MWDC	—	—	2	2	2	2	
POL	—	—	4	4	4	4	
ee' n	—	—	3	3	3	3	
合 計	130 +12*	127	120	125.5	250 +12*	252.5	8.5シフト繰越 1 シフト返上

* 前年度繰越分

データ処理装置稼動状況

核理研計測グループ

武藤正勝・小田島明美・小山田正幸

概 況

データ処理装置は大きなトラブルも無くこの一年間順調に稼動してきた。

オンライン・コンピュータについては、3月に原子核実験で使っているコンピュータのCPUをOKITAC-システム50/40からシステム50/60へ置き換えた。このシステム50/60は2年前までオフライン・コンピュータ(現在はOKITAC-50V)として使っていたもので、システム50/40に比べて演算速度で2~3倍速く、また記憶容量も256KWと倍になっている。OSは今のところシステム50/40のものをそのまま使っているが、これについてもシステム50/60専用のOSに変更する予定であり、使い勝手はかなり良くなるものと期待している。なお、OSの変更による実験プログラムへの影響はほとんど無い見込みである。

昨年度当りからSSTRを使った実験が大幅に増えてきている。この種の実験は今までの原子核実験に比べて発生するデータ量が多く、多量のデータを効率よく処理するための処理システムを早急に確立することが望まれていた。そうしたことからオフライン・コンピュータ(OKITAC-50V)に3月末、磁気テープ装置を2台設置した。これで多量の実験データの処理が容易になった他に、他の研究機関との間でのデータやプログラムの交換などもスムーズにおこなうことが出来るようになった。

核理研で長い間データ処理関係の仕事を担当して来た窪田健雄氏、佐藤正幸氏は昨年9月末日で退職した。核理研のデータ処理装置が開所以来ほとんどトラブルも無く順調に運用され、共同利用の発展に大きく貢献してきたのは両氏の努力の結果であり、ここで両氏に深く感謝します。

第1表 昭和60年度・用途別利用実績表。

(単位：時間)

機種 用途 月	OKITAC-4500				OKITAC-50/60				OKITAC-50V/60			
	データ 集積	データ 処理	保守 故障	合計	データ 集積	データ 処理	保守 故障	合計	会話数	利用 時間	CPU 時間	保守 故障
4	48	27	4	79	134	13	3	150	340	433	49	0
5	48	0	4	52	200	69	4	273	222	309	15	0
6	99	0	3	102	228	121	1	350	136	163	23	0
7	14	0	0	14	374	51	0	425	288	443	46	0
8	34	2	2	38	0	28	2	30	299	403	35	0
9	66	4	7	77	87	71	5	163	322	501	50	0
10	0	0	3	3	173	6	3	182	412	691	58	7
11	73	0	25	98	165	2	3	170	479	1,106	155	0
12	0	0	2	2	260	0	25	285	303	697	145	2
1	122	0	4	126	166	142	3	311	259	526	98	4
2	0	0	2	2	415	0	2	417	338	888	48	2
3	140	0	5	145	138	10	2	150	297	947	67	0
合計	644	33	61	738	2,340	513	53	2,906	3,695	7,107	789	15
月平均	54	3	5	62	195	43	4	242	308	592	66	1

Ⅵ. 論 文 リ ス ト

論文リスト

核理研共同利用の成果を核理研研究報告以外の学術雑誌に掲載された論文(1985年1月～12月)の題目を集録しました。

I. 原子核物理

1. π^+ Photoproduction from ^{28}Si Leaving Low-Lying Residual States.
K.Shoda, M.Torikoshi, M.Yamazaki, O.Sasaki and H.Tsubota: Nucl. Phys.
A 439(1985) 669.
2. Photoexcitation Mechanisms and the Fission Process of ^{209}Bi from Threshold to the Δ Region.
J.A.Arruda-Neto, M.Sugawara, T.Tamae, O.Sasaki, H.Ogino, H.Miyase and
K.Abe: Phys. Rev. C **31**(1985) 2321.
3. Angular Distribution of π^- Produced from $^{13}\text{C}(\gamma, \pi^-)^{13}\text{N}$ g.s. by 163 MeV Electron.
K.Shoda, A.Kagaya, O.Sasaki, S.Toyoma, T.Kobayashi and H.Tsubota:
Abstracts of the Invited Talks and Contributed Papers on Nuclear Physics with Electromagnetic Probes, Paris, 1985, p. 202.
4. Systematics of π^+ Spectra by (e, π^+) Reaction on ^7Li , ^{28}Si , ^{51}V and ^{93}Nb at $E_e = 200$ MeV.
K.Shoda, S.Toyama, M.Torikoshi, O.Sasaki and T.Kobayashi: *ibid.* p. 212.
5. Isovector Spin Flip Electric Dipole Resonances Studied by (e, π^+) Reactions on ^{12}C and ^6Li .
K.Shoda, M.Torikoshi, O.Sasaki, H.Tsubota, S.Toyama, T.Kobayashi and
A.Kagaya: *ibid.* p. 214.
6. $^{58}\text{Ni}(e, e' p)$ Measurement in the Giant Dipole Resonance Region.
H.Kawahara, T.Hino, A.Tanaka, T.Tamae and M.Sugawara: *ibid.* p. 238.

II. 放射化学

1. A Rapid preparation Method for ^{39}Cl -Labelled Alkyl Chlorides.
M. Yagi, Y. Murano, G. Izawa and K. Masumoto: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **36**(1985) 69.
2. Stable-Isotope Dilution Activation Analysis for Special Samples in which the Self-Shielding Effect is Negligible. Determination of Strontium in Biological Materials by Means of Photon Activation.
M. Yagi and K. Masumoto: *J. Radioanal. Nucl. Chem. A* **90**(1985) 91.
3. Evaluation of the Liquid-Liquid Partition Coefficient of Bis (acetyl acetonato) Copper (II): Contribution of Specific Solute-Solvent Interaction.
H. Imura and N. Suzuki: *J. Radioanal. Nucl. Chem. A* **88**(1985) 63.
4. Solvent Effect on the Synergic Extraction of Thulium (III) with Acetylacetone and 1,10-Phenanthroline.
S. Nakamura, H. Imura and N. Suzuki: *Inorg. Chim. Acta* **109**(1985) 157.
5. Solvent Effect on the Liquid-Liquid Partition Coefficients of Copper (II) Chelates with Some β -Diketones.
H. Imura and N. Suzuki: *Talanta* **32** (1985) 785.
6. Synergic Extraction of Thulium (III) with Thenoiltrifluoroacetone and Neutral Unidentate and Bidentate Heterocyclic Amines.
S. Nakamura, H. Imura and N. Suzuki: *Inorg. Chim. Acta* **110**(1985) 101.
7. Determination of Trace Elements in Boron by Instrumental Photon Activation Analysis.
T. Kato, K. Nagase and H. Yokobayashi: *Anal. Sci.* **1**(1985) 307.
8. Extraction of Uranium by a Supported Liquid Membrane Containing Mobile Carrier.
K. Akiba and H. Hashimoto: *Talanta* **32**(1985) 824.
9. Petrology and Geochemistry of the Nyamuragira Volcano, Zaire.
K. Aoki, T. Yoshida, K. Yusa and Y. Nakamura: *J. Volcano. Geotherm. Res.* **25**(1985) 1.

10. Petrology of Chokai Volcano, Northeastern Japan.
S.Hayashi: Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III, **16**(1985) 269.
11. 森吉火山の岩石学 — カルデラ形成後に主として活動した混合マグマ—.
中川光弘, 青木謙一郎: 岩鉱学会誌 **80**(1985) 136.
12. 山形県温海町住吉崎アルカリドレライト岩床の岩石学的研究.
徐 紅: 岩鉱学会誌 **80**(1985) 206.
13. 紀伊半島中部, 大峯地域の中新世 I タイプおよび S タイプ花崗岩質岩の微量化学組成.
村田 守, 吉田武義: 岩鉱学会誌 **80**(1985) 227.

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 研 究 報 告 第 19 卷 第 1 号

1986年6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 022-245-2151 (代)

印刷所 株式会社 東北プリント
 仙台市立町24番24号
 TEL (263) 1166 (代)

RESEARCH REPORT OF
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE
TOHOKU UNIVERSITY

Volume 19 Number 1 June 1986

Laboratory of Nuclear Science,
Tohoku University,
1-2-1, Mikamine, Sendai 982, Japan